

УДК 543.544.5.068.7

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ ГЕНЕРАТОР ГИДРОКСИДНОГО ЭЛЮЕНТА ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.С. Гурский¹, О.Ю. Куртова²

¹ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова»
188540, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.

gurskyvs@yandex.ru

²ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26

Поступила в редакцию 12 ноября 2012 г.,
после исправлений - 28 января 2013 г.

Разработан электродиализный генератор щелочного элюента для ионной хроматографии с использованием мембранно-электродных блоков. Применение разработанного устройства позволяет генерировать в гидравлической линии хроматографа стабильный по составу гидроксидный элюент, не содержащий карбонат-ионов, и более чем в 5 раз улучшить предел определения анионов по сравнению с методиками, использующими стандартные элюенты. Разработанный генератор устанавливается в линии высокого давления хроматографа и не требует установки специального дегазатора для удаления электролизных газов.

Ключевые слова: ионная хроматография, электродиализный генератор элюента, анионный анализ.

Гурский Владимир Сергеевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела химико-технологических исследований ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова.

Область научных интересов – разработка и совершенствование ионохроматографического анализа водных сред атомной энергетики.

Автор более 60 научных трудов.

Куртова Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, ведущий инженер ресурсно-образовательного центра по направлению химия СПбГУ.

Область научных интересов – хроматографические методы анализа.

Автор 8 научных трудов.

Введение

Ионная хроматография является одним из наиболее эффективных методов контроля анионного состава водных сред. В большинстве случаев ее практического применения в качестве элюента используется раствор смеси карбоната и бикарбоната натрия. Это связано с тем, что элюирующая сила и селективность таких элюентов определяются исключительно отношением концентраций этих двух соединений. Варьирование соотношения карбонат-/бикарбонат-ионов в элюенте позволяет разделять многие неорганические и органические анионы. Угольная кислота, образующаяся в элюате в результате подавления фоновой проводимости (двухколоночная ионная хроматография) слабо диссоциирует, так что фоновый сигнал при кондуктометрическом детектировании сравнительно низок. Это позволяет определять анионный состав водных сред с концентрациями анионов на уровне 0.1 мг/дм³ без предварительного концентрирования проб. Факторы, влияющие на эффективность раз-

деления ионов с карбонат-бикарбонатными элюентами, детально рассмотрены в ряде работ [1, 2].

В случае использования в качестве элюента чистых гидроксидов натрия или калия детектирование анионов после подавления осуществляется на фоне чистой воды, то есть при существенно меньшей проводимости. В результате соотношение пик/фоновый сигнал растет, что приводит к соответствующему росту чувствительности метода, что особенно важно при определении микроконцентраций аналитов. Использование гидроксидного элюента позволяет снизить предел определения анионов до долей мкг/дм³ без проведения стадии предварительного концентрирования [3]. Основным недостатком гидроксидных элюентов является интенсивное поглощение ими углекислого газа из воздуха. В результате малейшее присутствие карбонат-ионов в гидроксидном элюенте приводит к резкому изменению его элюирующей силы и, соответственно, к изменению времен выхода аналитов на хроматограмме. В принципе существуют возможности для приготовления гидроксидного

элюента, не содержащего карбонат-ионов. Для этого элюент готовят из 40-50 % раствора гидроксида натрия высокой чистоты разбавлением водой высокой чистоты, не содержащей растворенного углекислого газа. Далее элюент хранят в инертной атмосфере или обеспечивают отсутствие прямого контакта с воздухом с использованием твердых поглотителей углекислого газа, типа аскарита, Sodalime и т.п. Тем не менее, лишь немногие лаборатории готовы пойти на такие усложнения при подготовке ионохроматографического анализа, включающего дополнительно алкалиметрическое титрование для контроля качества элюента.

Для практической реализации достаточно очевидной идеи использования гидроксидного элюента; помимо разработки щелочустойчивых сорбентов потребовалось решить проблему непрерывного генерирования гидроксидного элюента непосредственно в линии ионного хроматографа. В работе [4] впервые предложена система, в которой гидроксидный элюент образуется в результате электродиализного переноса в камеру генерации элюента ионов щелочных металлов из анодной камеры (через катионообменную мембрану) и гидроксид-ионов из катодной камеры (через анионообменную мембрану). В работе [5] был предложен генератор элюента с биполярной мембраной, в патенте [6] – работающий при высоких гидравлических давлениях. В последнем случае процесс получения гидроксидного элюента осложняется интенсивным выделением в фазу элюента электролизных газов, что требует специального дегазатора в линии высокого давления.

Цель работы – разработка и исследование характеристик электродиализного генератора элюента на основе мембранно-электродных блоков.

Экспериментальная часть

Для генерации щелочного элюента в линии высокого давления хроматографа в настоящей работе использовали электродиализ с мембранно-электродными блоками (МЭБ). Такие блоки представляют собой ионообменную мембрану, одна из поверхностей которой покрыта пористым электропроводящим слоем платины. Структура МЭБ позволяет, с одной стороны, осуществлять токоотвод с поверхности мембраны (электронная проводимость поверхности) и, с другой стороны, не препятствует протеканию на границе раздела мембрана/пористый металл как электродных реакций, так и процессов ионного переноса через эту границу. Такие МЭБ нашли практическое применение при производстве топливных элементов на основе ионообменных мембран [7].

На рис. 1 приведена схема генерации элюента с мембранно-электродными блоками. В проточную камеру, образованную двумя МЭБ, подается вода. Верхний МЭБ представляет собой гомогенную катионообменную мембрану МФ4 СК (ОАО Пласт-

полимер, Санкт-Петербург) в виде диска, внешняя поверхность которого (по отношению к камере генерации элюента) покрыта пористым электропроводящим слоем платины. К платинированной поверхности мембраны поджигается диск из пористого титана, поверхность которого также покрыта платиной. Платинированная поверхность катионного МЭБ совместно с титановым диском образуют анод системы. Одновременно диск из пористого титана выполняет роль подложки мембраны, обеспечивающей ее механическую устойчивость при высоких давлениях в камере генерации. К внешней поверхности пористого титана подводится концентрат элюента – раствор гидроксида калия с концентрацией 5 моль/л.

Нижний МЭБ формируется аналогичным способом с использованием гомогенных анионообменных мембран Fumasep FAA (Fumatex, Германия). Пористость электродного слоя на мембране со стороны подложки из пористого титана позволяет осуществить реакцию разряда ионов водорода из воды, содержащейся в фазе мембраны, непосредственно в газовую фазу. Пополнение фазы мембраны водой осуществляется со стороны водной фазы за счет достаточно высокой проницаемости воды. Для стабилизации геометрии элюентной камеры в последнюю вкладывали полиэтиленовую сетку, толщина которой соответствовала толщине камеры. Все элементы конструкции устанавливали в разборный корпус из инертного полимера и стягивали винтами. Разработанная конструкция [8] обеспечивала герметичность камеры генерации элюента при давлениях в линии элюента по меньшей мере до 140 атм., что достаточно для ее использования в сочетании со всеми аналитическими колонками для ионной хроматографии.

Исследования разработанного генератора элюента проводились в составе ионного хроматографа «Стайер» с кондуктометрическим детектором (ЗАО Аквилон). Исходная деионизованная

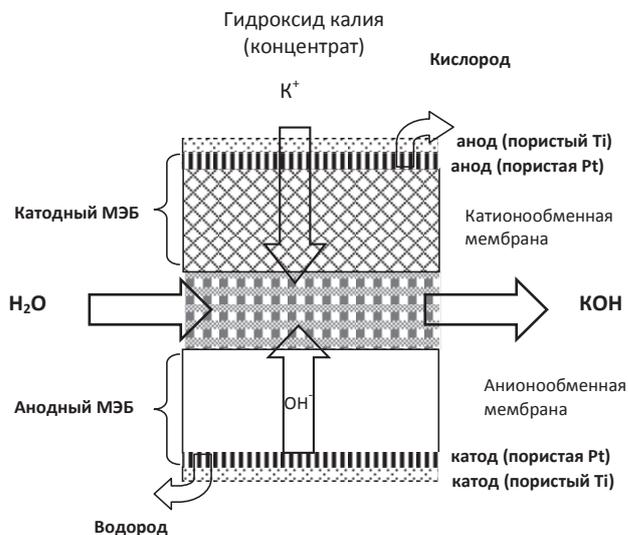


Рис. 1. Схема генерации щелочного элюента с мембранно-электродными блоками

вода с использованием штатного насоса высокого давления хроматографа подавалась на вход генератора элюента. Образующийся в генераторе элюент направлялся в гидравлический тракт ионного хроматографа, включающий петлевой кран-дозатор, аналитическую колонку, систему подавления фоновой проводимости элюента и кондуктометрический детектор. В качестве аналитической использовали колонку IC Sep AN2 250x4,6 мм (Transgenomic, США). Подавление фоновой проводимости элюента осуществляли с использованием капиллярного подавителя АМП-01 (ЗАО Аквилон, Москва).

Экспериментальная часть

В соответствии с законом Фарадея, поток гидроксид-ионов, поступающих в элюентную камеру генератора, элюента определяется формулой:

$$J = \frac{M}{n} \times \frac{I}{F},$$

где J – поток катионов, поступающих в элюентную камеру в результате электродиализного переноса, г/с; $\frac{M}{n}$ – молярная масса эквивалента; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль; I – ток в системе, А.

Концентрация гидроксид-ионов на выходе из генератора элюента определяется величиной тока, скоростью потока воды в соответствии с уравнением (с учетом согласования единиц измерения)

$$C = 0,662 \frac{I}{V},$$

где C – концентрация гидроксил-ионов, мМоль/л; I – ток электродиализа, мА; V – скорость потока воды, мл/мин.

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость концентрации гидроксидного элюента от силы тока на генераторе при постоянной скорости потока 1.1 мл/мин. Сравнение экспериментальных результатов с расчетными показывает, что реальное содержание гидроксид-ионов в получаемом элюенте составляет 95-98 % от теоретически

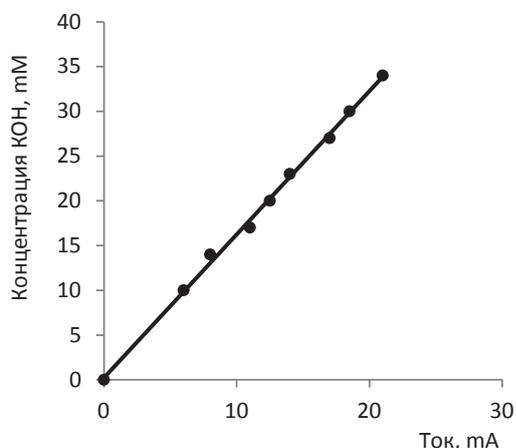


Рис. 2. Зависимость концентрации генерируемого элюента от силы тока. Скорость потока воды 1.1 мл/мин

рассчитанного. Это, несомненно, связано с неидеальностью ионообменных мембран.

При эксплуатации генератора элюента весьма важной является динамическая характеристика установления концентрации элюента при изменении тока. Как показали эксперименты, после включения тока в цепи за время менее 1 мин концентрация элюента достигает 90-95 % от стационарной. При выключении тока за время 2-3 мин концентрация элюента снижается более чем в 10 раз. Быстрый выход концентрации элюента на задаваемые значения свидетельствует о возможности реализации градиентного элюирования при программируемом изменении тока в период хроматографического разделения без использования специальных градиентных насосов. В настоящей работе для разделения аналитов градиентное элюирование не применялось и генератор использовался в непрерывном режиме работы.

Для установления основных характеристик ионохроматографического разделения ионов с использованием гидроксидного элюента для колонки IC Sep AN2 были определены зависимости времен удерживания ряда наиболее распространенных анионов от концентрации элюента. Результаты приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, во всем исследованном диапазоне концентрации гидроксидного элюента наблюдается достаточно большие различия во временах удерживания анионов, обеспечивающие их уверенное разделение.

На рис. 4 представлен пример хроматограммы, полученной с использованием разработанного электродиализного генератора элюента (б). Для сравнения приведена аналогичная хроматограмма с использованием карбонат-бикарбонатного элюента (а).

Как следует из данного рисунка, при прочих равных условиях площадь пиков аналитов при

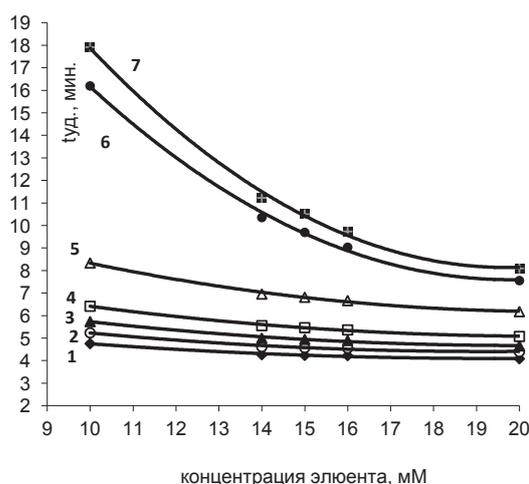


Рис. 3. Зависимости времен удерживания анионов от концентрации гидроксидного элюента. Условия элюирования: колонка IC Sep AN2 250x4.6 мм, расход элюента - 1.5 мл/мин, объем нанесения - 100 мкл. Аналиты: 1 - фторид; 2 – ацетат, 3 - хлорид; 4 - нитрит; 5 - нитрат, 6 - сульфат, 7 - оксалат

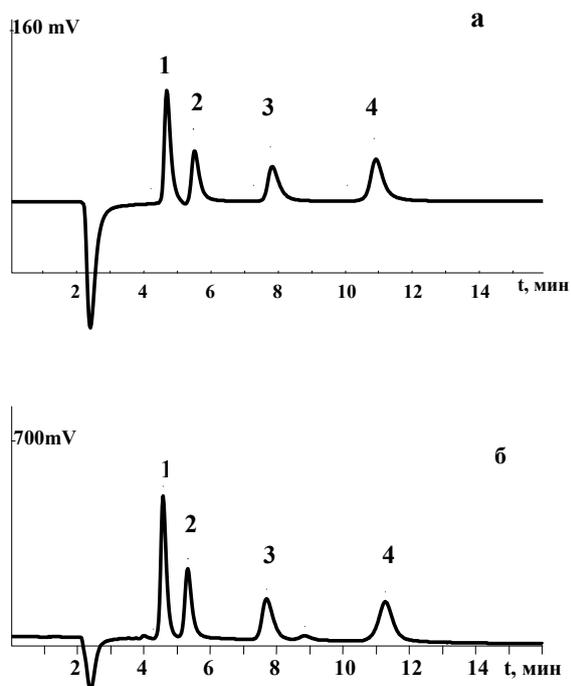


Рис. 4. Хроматограммы смеси анионов, полученные с использованием: а - карбонат-бикарбонатного элюента (1.7 мМ Na₂CO₃ + 1.8 мМ NaHCO₃); б - гидроксидного элюента (генератор элюента) (15 мМоль/л NaOH). Колонка IC Sep AN 2 250x4.6 мм. Расход элюента - 1.2 мл/мин. Петля 100 мкл. Аналиты – по 300 ррб: 1 - фторид; 2 - хлорид; 3 - нитрат; 4 - сульфат

использовании гидроксидного элюента более чем в 5 раз превосходит площадь пиков аналитов с использованием карбонат/бикарбонатного элюента. Это позволяет существенно улучшить нижний предел определения анионов и использовать разработанный генератор элюента, в том числе и для анализа анионных микрокомпонентов на фоне высокого содержания матричных анионов.

Наиболее эффективно, на наш взгляд, применение генератора щелочного элюента для проведения анализа воды высокой степени чистоты, в частности, при контроле анионного состава воды на тепловых и атомных электростанциях. Существенное снижение предела определения аналитов приводит к возможности их аналитического определения с прямым вводом проб, исключив

при этом трудоемкую и не всегда воспроизводимую стадию предварительного концентрирования проб большого объема. Метрологические характеристики разработанной методики приведены в таблице (условия анализа: аналитическая колонка IC Sep AN2 250x4.6 мм, элюент – 15 мМоль/л NaOH (генератор элюента), расход элюента – 1.2 мл/мин, объем нанесения пробы – 1000 мкл). Показатели точности разработанной методики измерений удовлетворяют нормам ведения водно-химического режима атомных электростанций.

Выводы

Разработан электродиализный генератор щелочного элюента с использованием мембранно-электродных блоков. Особенностью устройства является возможность его установки в линии высокого давления без использования дополнительных дегазаторов. Применение генератора элюента позволяет осуществлять определение микроконцентраций аналитов без проведения стадии предварительного концентрирования пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. Ed.3. Weinheim: Wiley-VCH. 2005. 931 p.
2. Обрезков О.Н., Рубинштейн Р.Н., Шпигун О.А. Ионная хроматография анионов. Априорный расчет времени удерживания // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 5. С. 504-507.
3. Пирогов А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2005.Т. XLIX, № 2 С.32-40.
4. Electrolytic Eluent Production and Gradient Generation in Ion Chromatography / L. Douglas et [al.] // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 480-486.
5. Электрохимические характеристики генератора гидроксида натрия для ионной хроматографии / В.И. Заболоцкий и [др.] // Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы»: Тез.докл. Москва, 2004. С. 48.
6. Large capacity acid or base generator and method of use / Y. Lui, H. Small, N. Avdalonvic // Патент США № 6 225 129. 1998.

Таблица

Значение характеристик погрешности измерения массовой концентрации анионов при P = 0.95

| Диапазон измерений, мкг/дм ³ (фториды, хлориды, нитраты, нитриты, сульфаты) | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) s _r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) s _R , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0.95 ± d, %) |
|--|---|---|---|
| От 0.5 до 1 вкл. | 20 | 23 | 50 |
| Св. 1 до 10 вкл. | 16 | 20 | 42 |
| Св. 10 до 100 вкл. | 14 | 17 | 35 |
| Св. 100 до 200 вкл. | 11 | 14 | 30 |

7. Багоцкий В.С., Осетрова Н.В., Скундин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 9. С. 1027-1045.

8. Электродиализный генератор элюента для ионной хроматографии / В.С.Гурский, А.А. Приданцев, И.А.Шаталов // Патент РФ № RU 2229325. 2003. European patent application № EP 1 685 887 A1. 2006

ELECTRODIALYTIC GENERATOR OF HYDROXYDE ELUENT IN ION CHROMATOGRAPHY

V. Gursky¹, O. Kurtova²

*¹Federal Unitary Enterprise, Scientific Research Technological Institute "NITI imeni Alexandrova"
188540, Russia, Sosnovy Bor, Leningrad Region*

*²Saint-Petersburg State University, Department Of Chemistry
198504, Russia, Saint-Petersburg, Peterhof, 26 Universitetsky pr.*

The electro dialysis alkaline eluent generator with membrane-electrode assemblies was invented. Using this generator allows to generate a stable-content hydroxide carbonate-ions free eluent in the flow line of chromatograph and raise the limit of anions determination in more than 5 times, comparing to methods, using standard eluents (carbonate / bicarbonate, borate, etc.).

Keywords: ion chromatography, hydroxide eluent generator, anion analysis.