

Ионная хроматография

Вебинар

(Часть I)

Scanlab 

Декабрь 2020 г.

I. Введение

Аналиты (определяемые вещества)

- *Неорганические ионы (анионов и катионов)*
- *Органические ионы*
- *Углеводы*
- *Гликопротеины и др.*

I. Введение

Отрасли

- *Экологический контроль (природные и сточные воды, метеорологический контроль, контроль промышленных выбросов и т.д.)*
- *Водоподготовка (питьевая вода)*
- *Энергетика (технологические среды)*
- *Пищевая промышленность*
- *Сельское хозяйство*
- *Фармацевтика*
- *Производство полупроводников*
- *Нефтепереработка и т.д.*

I. Введение

Особенности метода

- *В основе - стехиометрический ионный обмен*
- *Сорбенты (неподвижная фаза) – ионообменники разной силы невысокой ёмкости*
- *Элюенты – растворы электролитов – солей, кислот и оснований*
- *Режим подачи растворителей - изократический*

I. Введение

Особенности метода (плюсы)

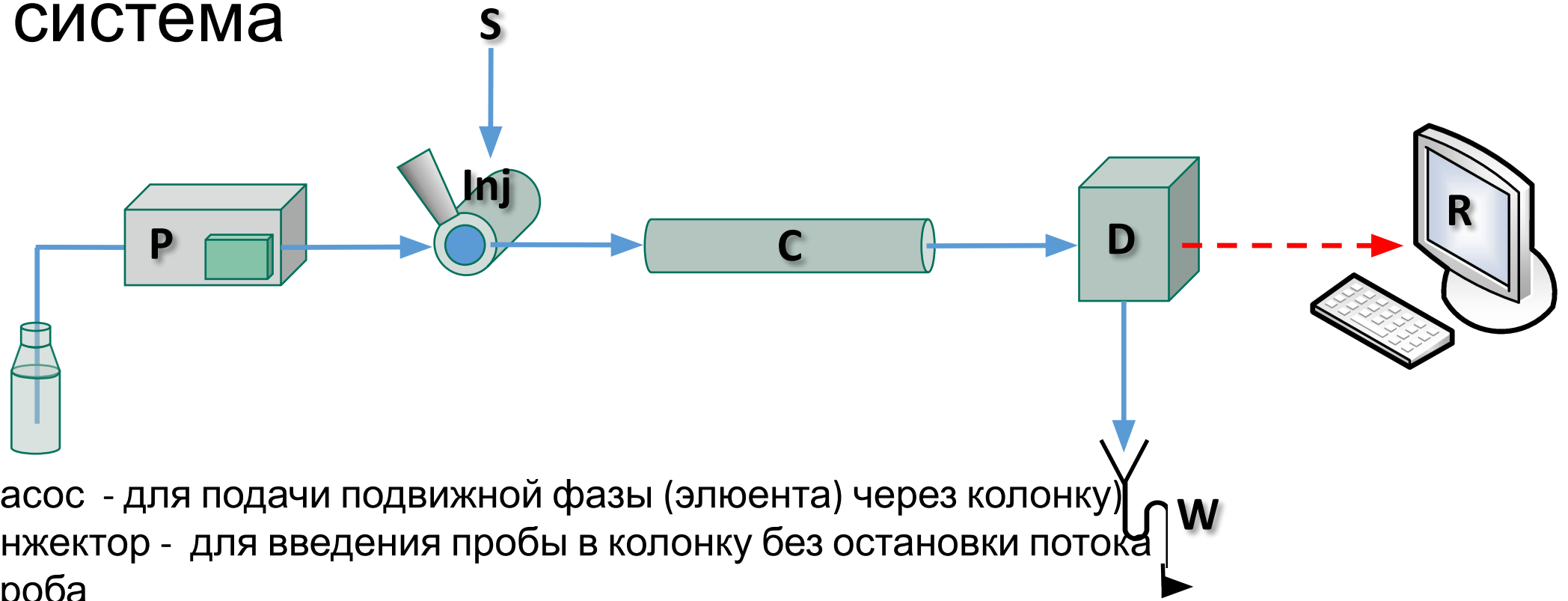
- + Возможность определять количественно сразу несколько компонентов*
- + Экспрессность*
- + Высокая чувствительность (до 10^{-9} г/мл без концентрирования)*
- + Возможность частичной или полной автоматизации*
- + Часто, отсутствие пробоподготовки*

I. Введение

Особенности метода (минусы)

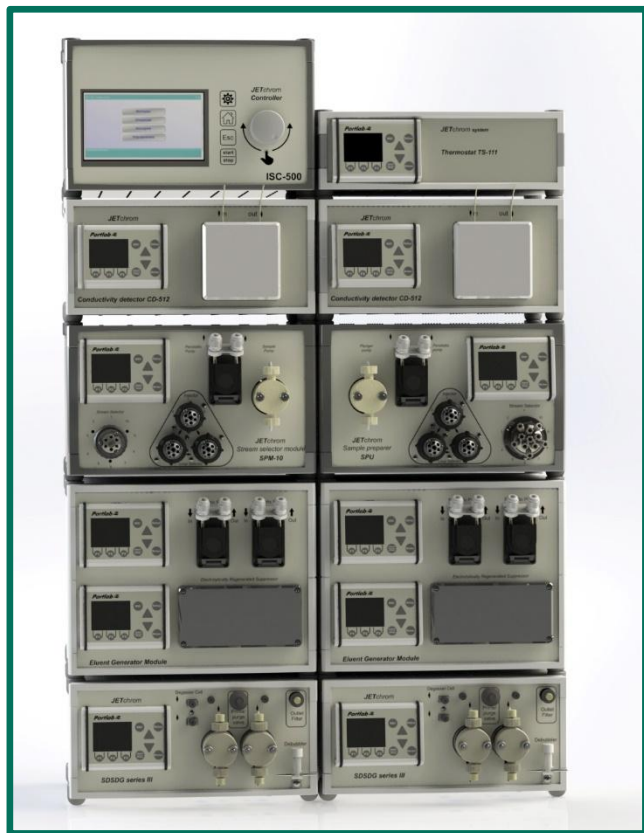
- *Сложность синтеза ионообменных сорбентов*
- *Эффективность разделения хуже, чем в стандартной обращенофазной ВЭЖХ*
- *Сильно коррозионная среда*
- *Чувствительность ионообменников к органическим загрязнениям*

I. ИХ система

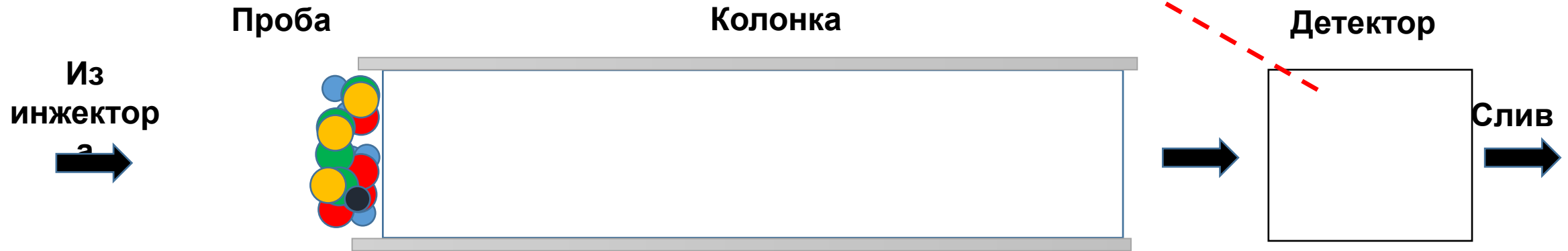
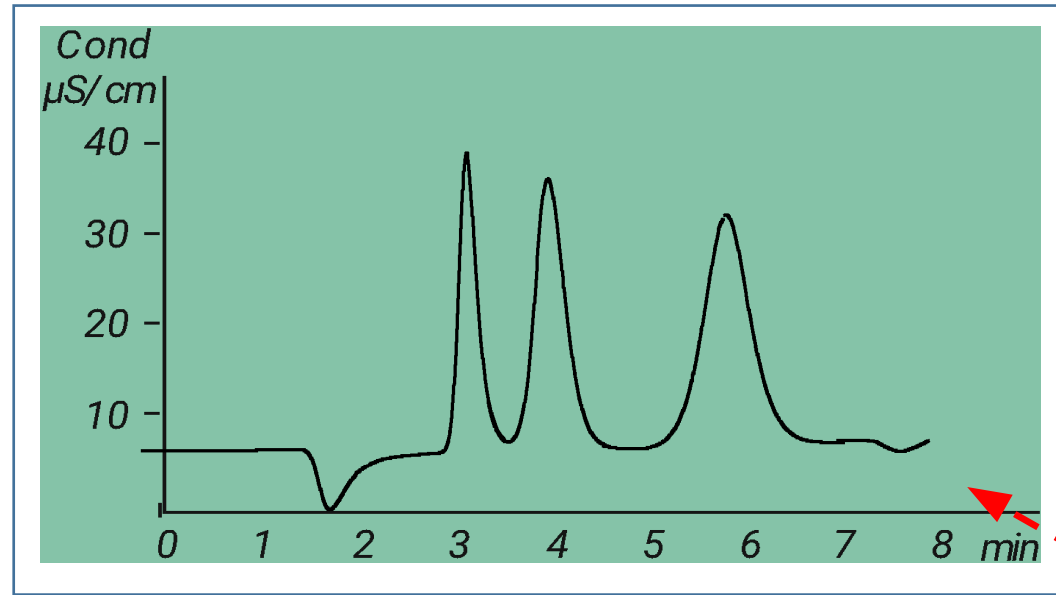


- P – насос - для подачи подвижной фазы (элюента) через колонку)
- I – инжектор - для введения пробы в колонку без остановки потока
- S – проба
- C – разделительная колонка
- D – детектор - устройство для получения аналитического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента
- R – регистратор - для преобразования аналитического сигнала в форму, необходимую для автоматического управления и расчета концентрации искомого аналита
- W - слив

I. Введение



I. Процесс разделения на колонке

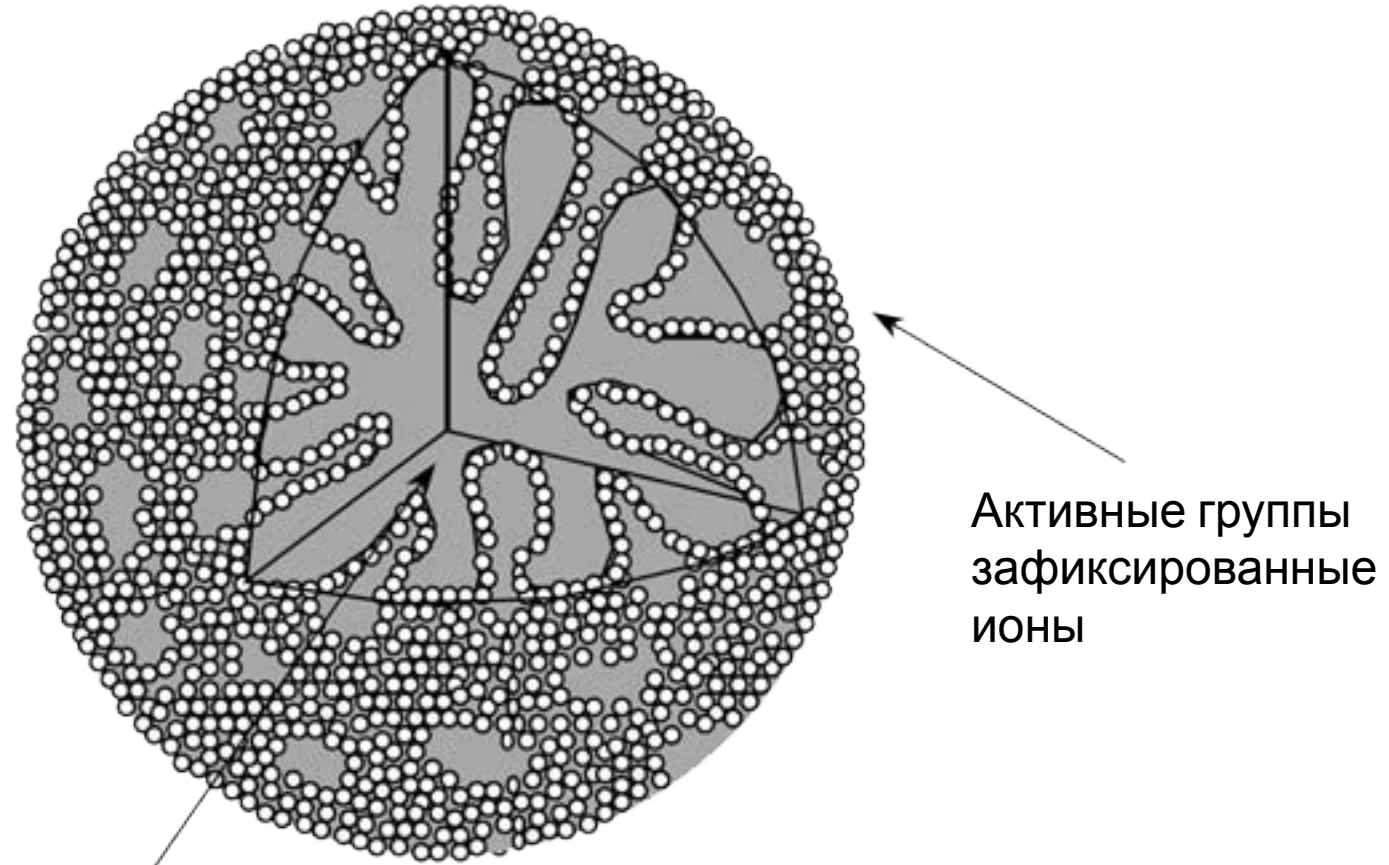


I. Введение

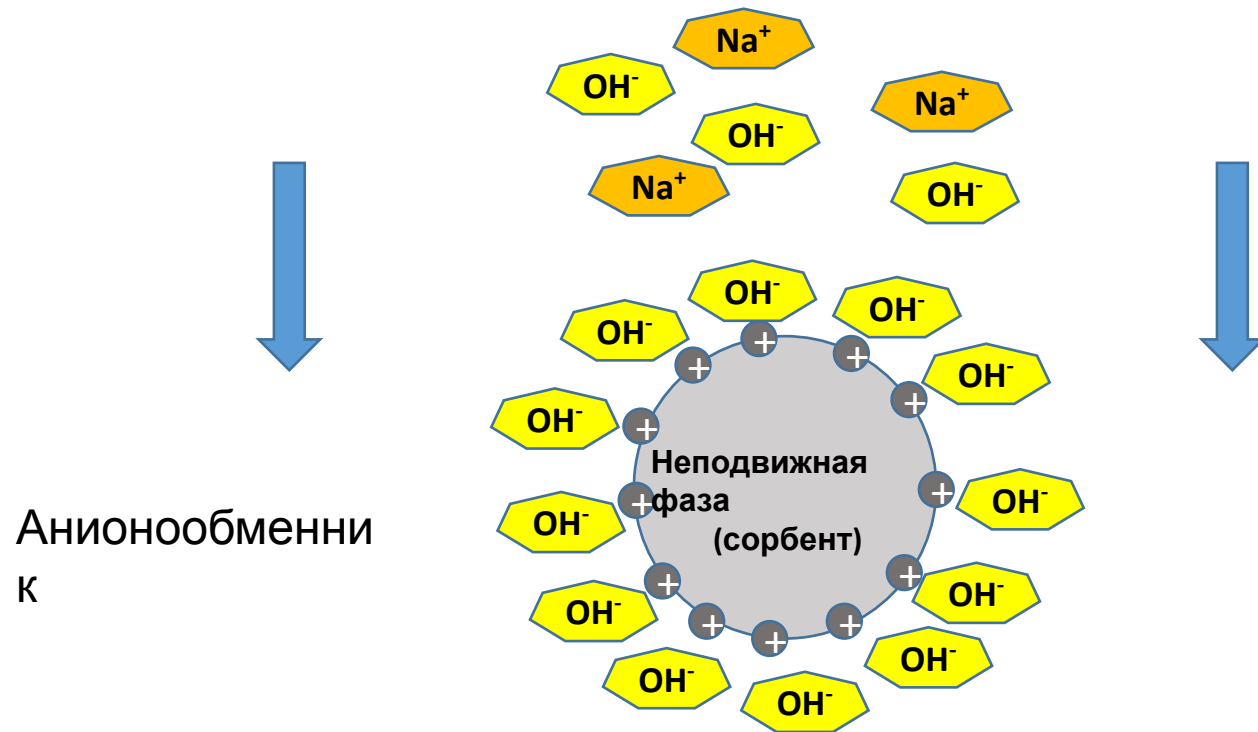
Основные характеристики «типичного» ИХ метода

Параметр	Величина
Размер частиц сорбента	3 – 7 мкм
Длина колонки	50 – 250 мм
Внутренний диаметр колонки	2 – 5 мм
Эффективность (число теоретических тарелок)	10 – 20 тыс
Расход элюента	0,1 – 2 мл/мин
Рабочее давление	50 – 200 бар (атм)
Продолжительность анализа	10 – 20 мин

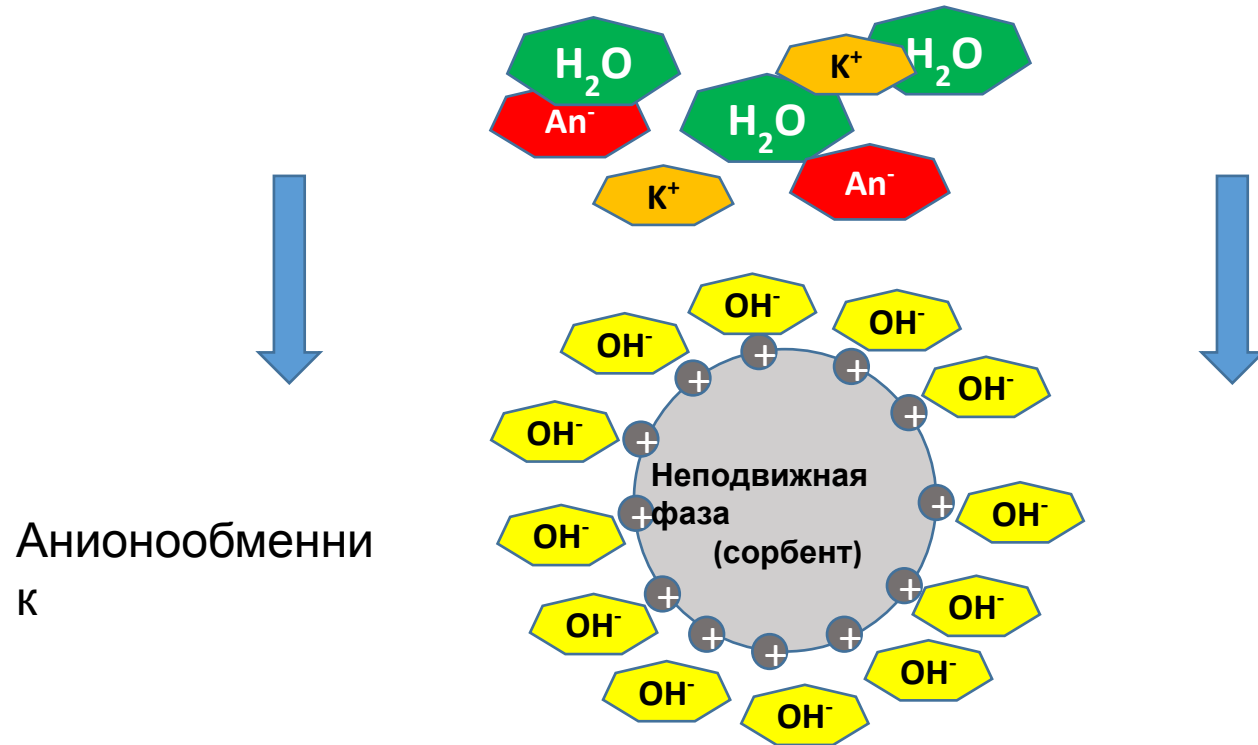
I.1. Ионный обмен



I.1. Схема ионного обмена



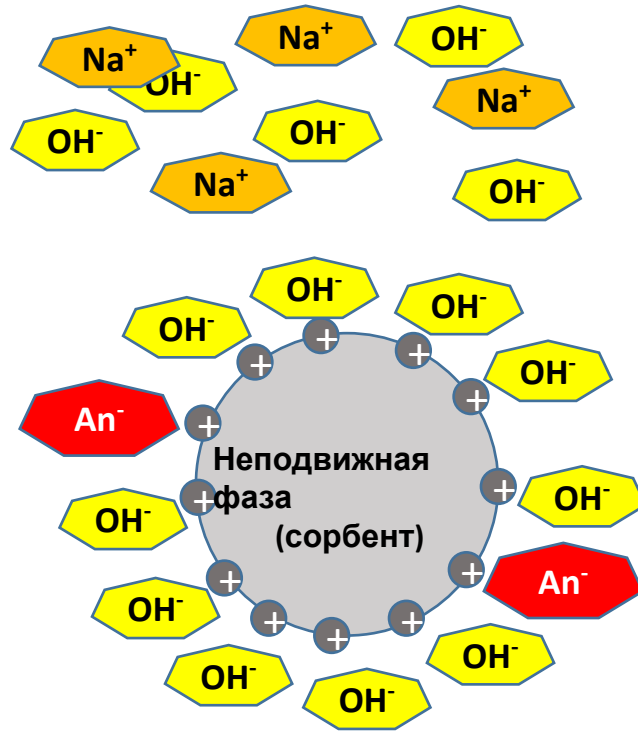
I.1. Схема ионного обмена



I.1. Схема ионного обмена

Разделение
анионов

Анионообменник



I.1. Схема ионного обмена

Кристаллографические

радиусы

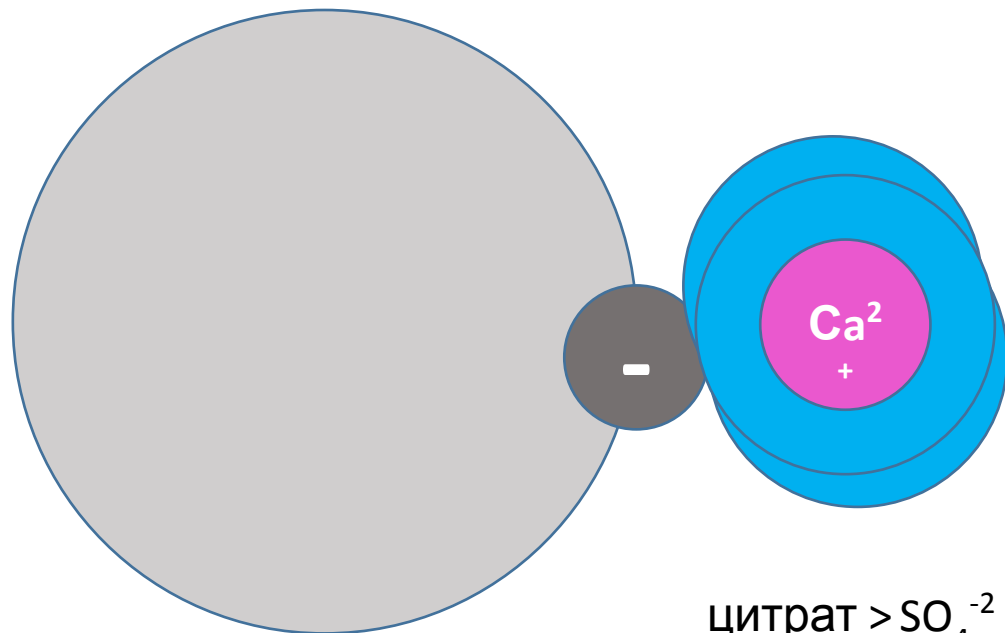
Group 1A	Group 2A	Group 3A	Group 6A	Group 7A
Li^+ Li 0.68 1.34	Be^{2+} Be 0.31 0.90	B^{3+} B 0.23 0.82	O O^{2-} 0.73 1.40	F F^- 0.71 1.33
Na^+ Na 0.97 1.54	Mg^{2+} Mg 0.66 1.30	Al^{3+} Al 0.51 1.18	S S^{2-} 1.02 1.84	Cl Cl^- 0.99 1.81
K^+ K 1.33 1.96	Ca^{2+} Ca 0.99 1.74	Ga^{3+} Ga 0.62 1.26	Se Se^{2-} 1.16 1.98	Br Br^- 1.14 1.96
Rb^+ Rb 1.47 2.11	Sr^{2+} Sr 1.13 1.92	In^{3+} In 0.81 1.44	Te Te^{2-} 1.35 2.21	I I^- 1.33 2.20

Гидратированные ионы

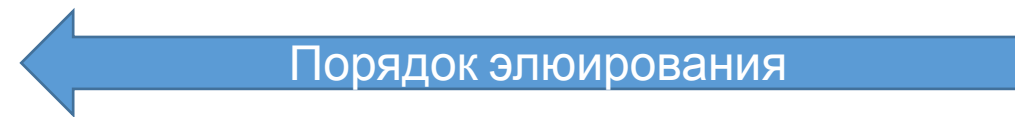
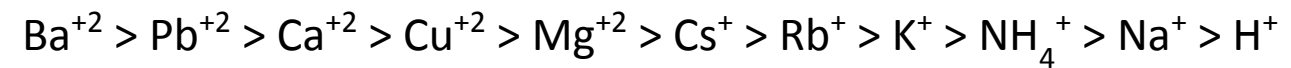
(в таком виде существуют в водных растворах)



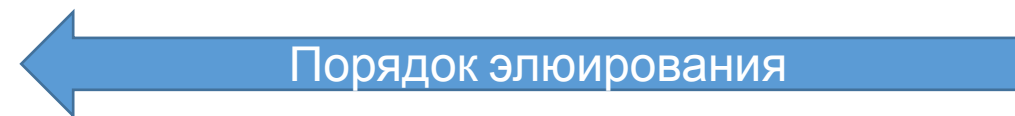
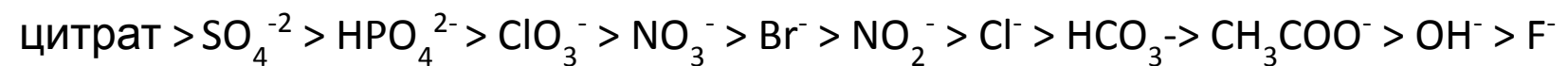
I.1. Схема ионного обмена



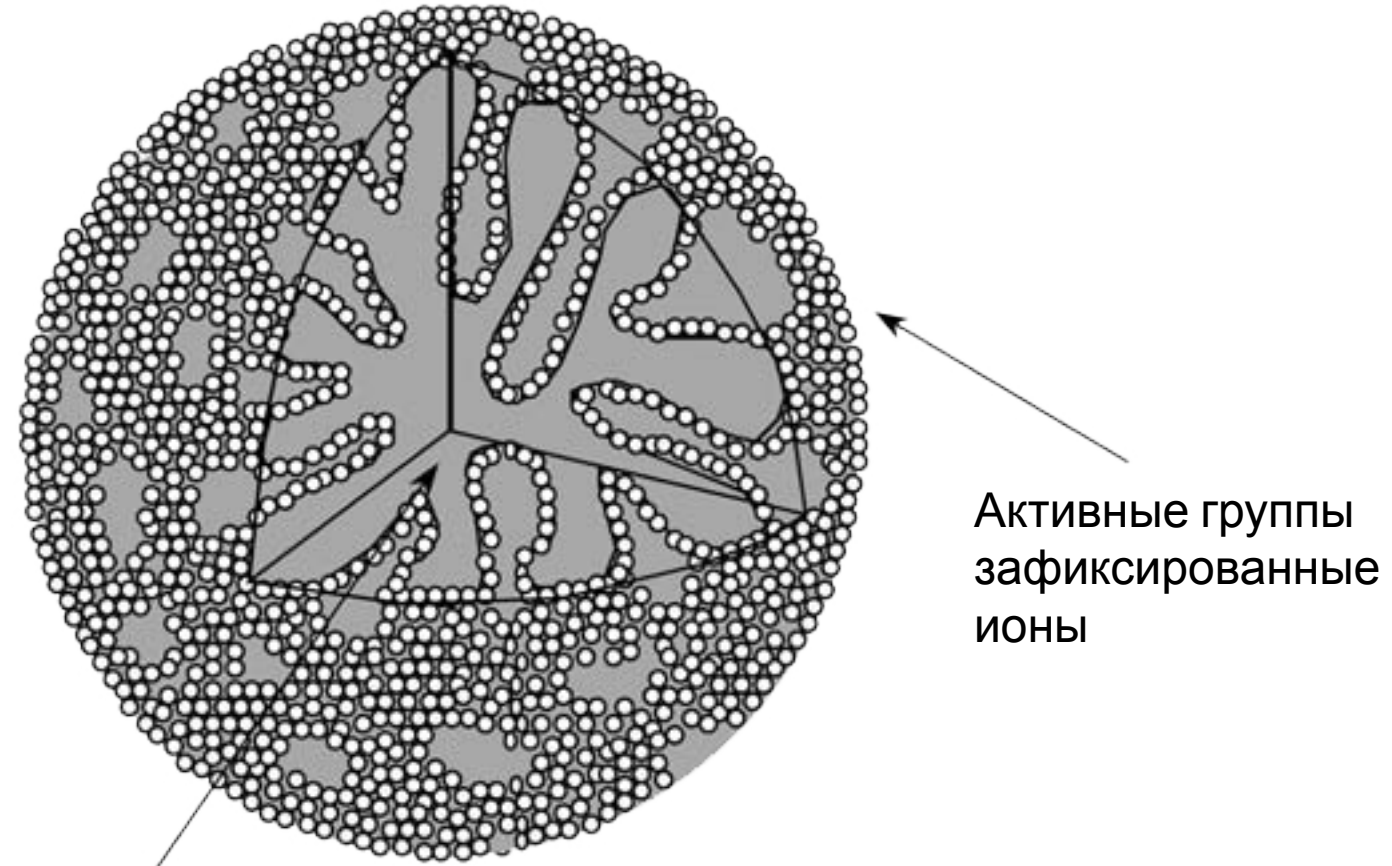
Сорбционный ряд катионов:



Сорбционный ряд анионов:



2. Ионообменные сорбенты



1.2. Ионообменные сорбенты

1.2 Требования к сорбентам

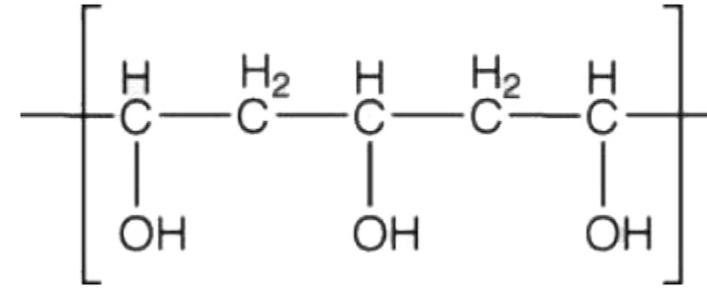
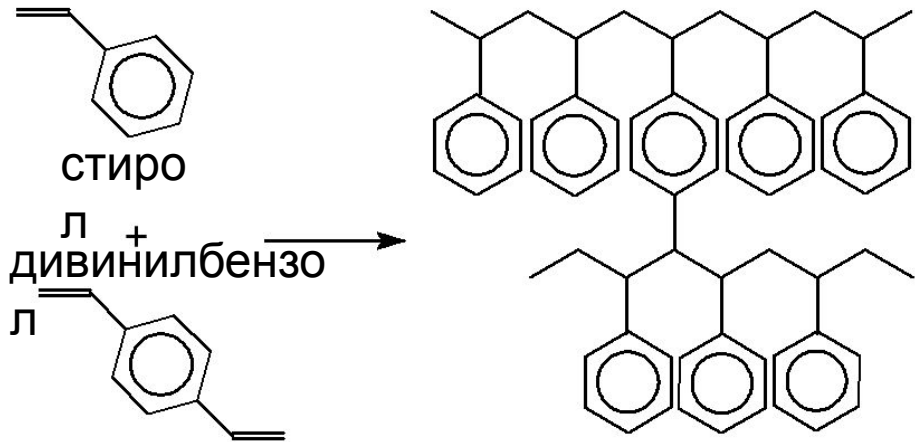
- Сорбент должен иметь низкую ионообменную ёмкость (ограниченное количество активных центров):

Катиониты : 4 – 4,5 ммоль экв./г

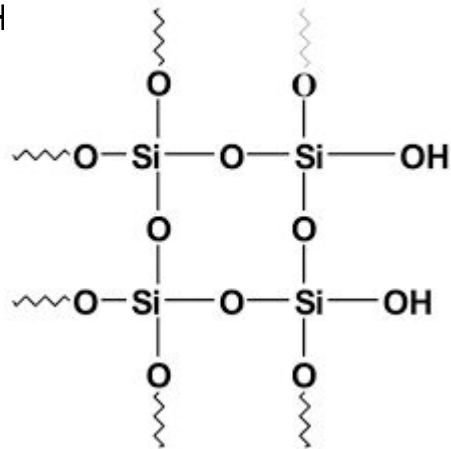
Аниониты: 3,5-4 ммоль экв./г

- Диаметр зерен сорбента не должен превышать 20 мкм, чтобы добиться необходимого разрешения
- Зерна сорбента должны обладать высокой механической прочностью и устойчивостью к давлению
- Сорбент должен обладать высокой химической устойчивостью по отношению к подвижной фазе (элюенту)

1.2. Ионообменные сорбенты. Матрицы

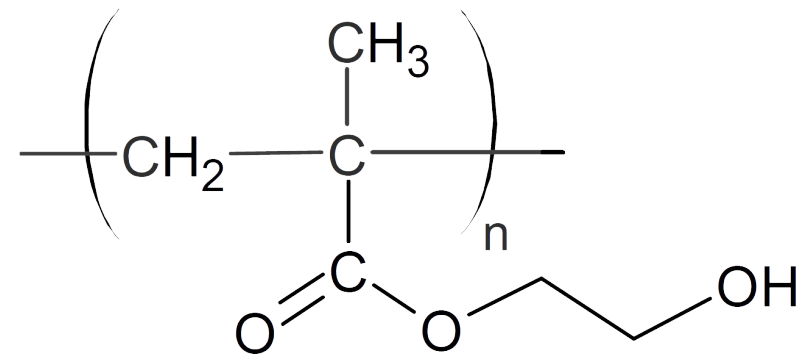


Поливиниловый спирт



Силикагель

ь



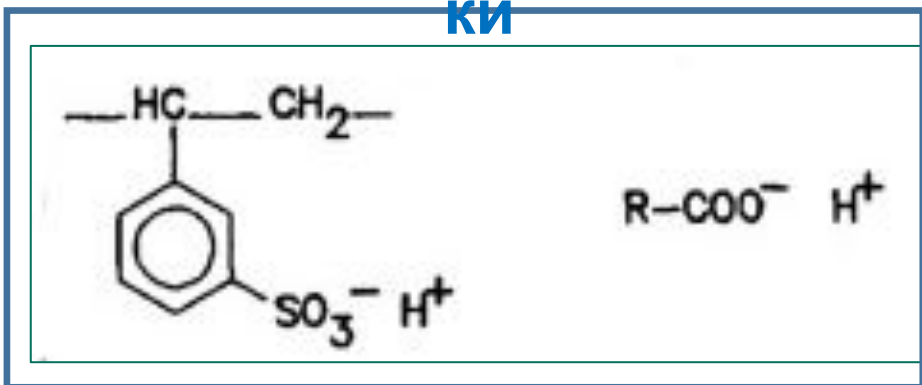
Полигидроксиметакрилат

ат

1.2. Ионообменные сорбенты . Активные группы

Катионообменники

КИ

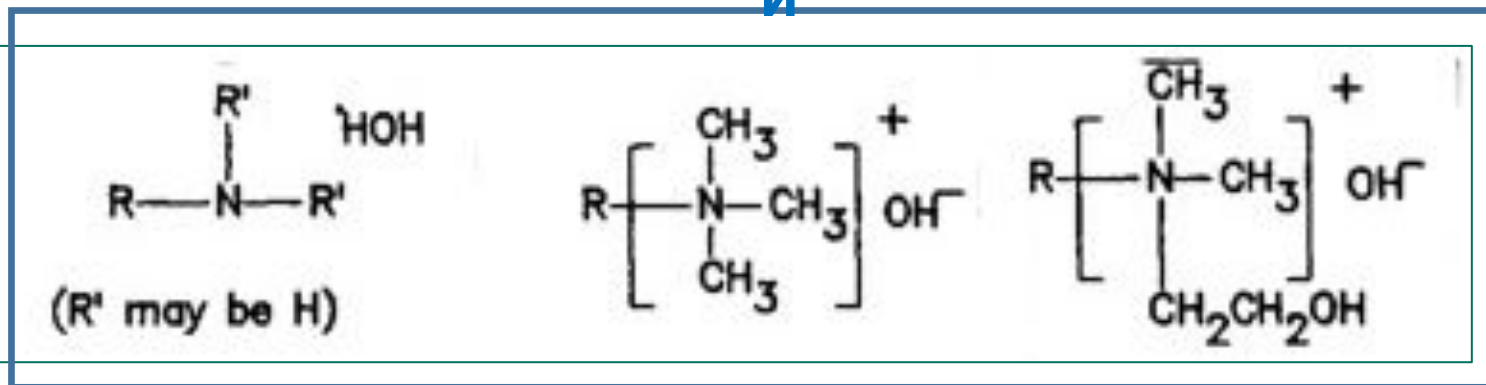


Сульфо-группа
Сильный

Карбоксильная-
группа
Слабый

Анионообменники

И



Вторичные или
третичные
амино-группы
Слабый

Четвертичная
амино-группы
Сильный

Четвертичная
амино-группы
Сильный

1.3. Подвижные фазы

Особенности подвижных фаз

- *Практически всегда – водные растворы электролитов – солей, кислот и оснований*
- *Низкие концентрации (чтобы уменьшить фоновый сигнал)*
- *Элюирующая сила меняется с изменением состава и концентраций*
- *Сильное влияние pH*
- *Элюирующий ион*

1.3. Подвижные фазы

Для анионного анализа

Наиболее распространенными элюентами в ионной хроматографии анионов являются разбавленные растворы солей слабых кислот. Эти элюенты используют для определения анионов сильных кислот, рК которых ниже 5.

Элюент	Элюирующий иона	Элюирующая способность
NaOH	OH ⁻	низкая
Na ₂ B ₄ O ₇	BO ₃ ⁻	Очень низкая
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	средняя
NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	средняя
Na ₂ CO ₃ / NaOH	CO ₃ ²⁻ , OH ⁻	высокая

1.3. Подвижные фазы

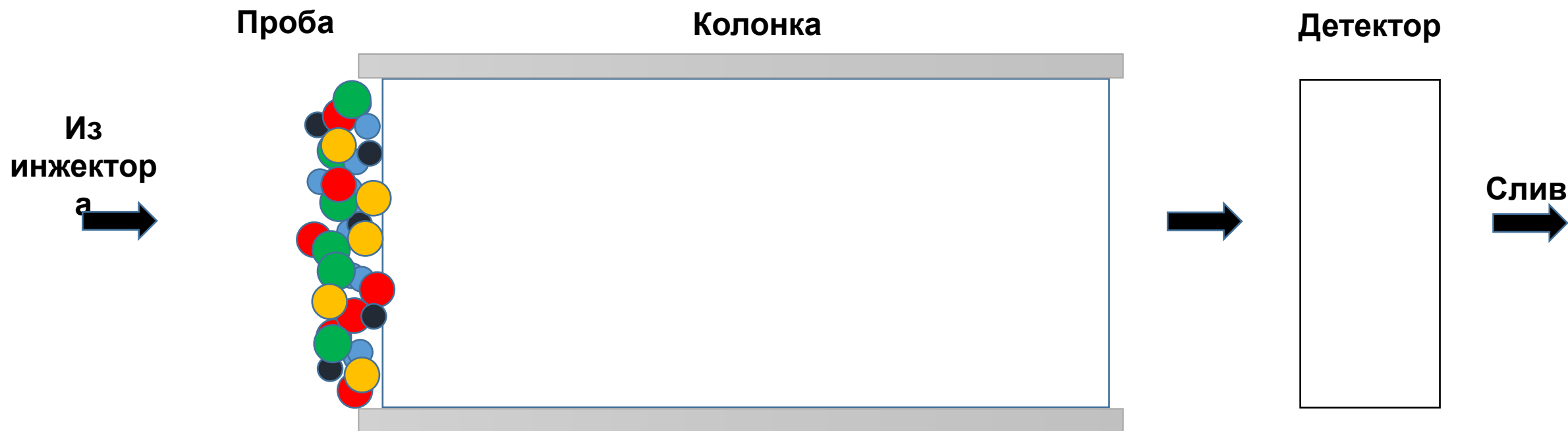
Для катионного анализа

Наиболее распространенными элюентами в ионной хроматографии анионов являются разбавленные растворы

солей слабых кислот. Эти элюенты используют для определения анионов сильных кислот

Элюент	Элюирующий иона	Элюирующая способность
HNO ₃	H ⁺	низкая
AgNO ₃	Ag ⁺	средняя
HCl	H ⁺	низкая
Метансульфоновая кислота	H ⁺	средняя

2.1 Разделение в колонке и детектирование



Аналит (то, что мы ищем в пробах, например: анионы или катионы)



Загрязняющие примеси

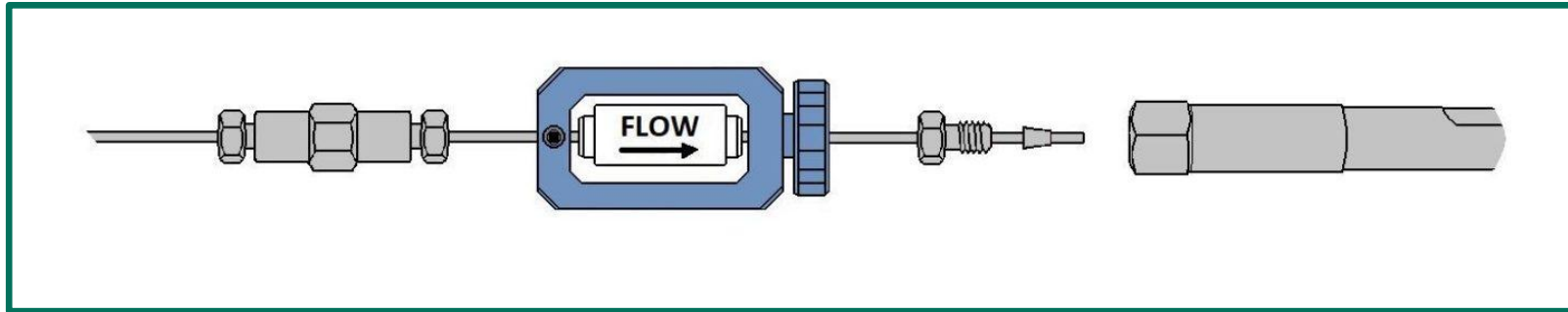
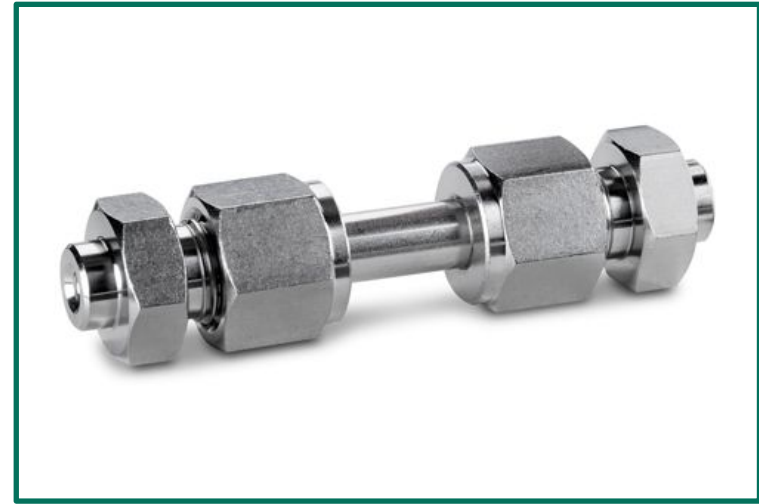


Неудерживаемые компоненты, в т.ч. растворитель пробы. Например: вода в ИХ

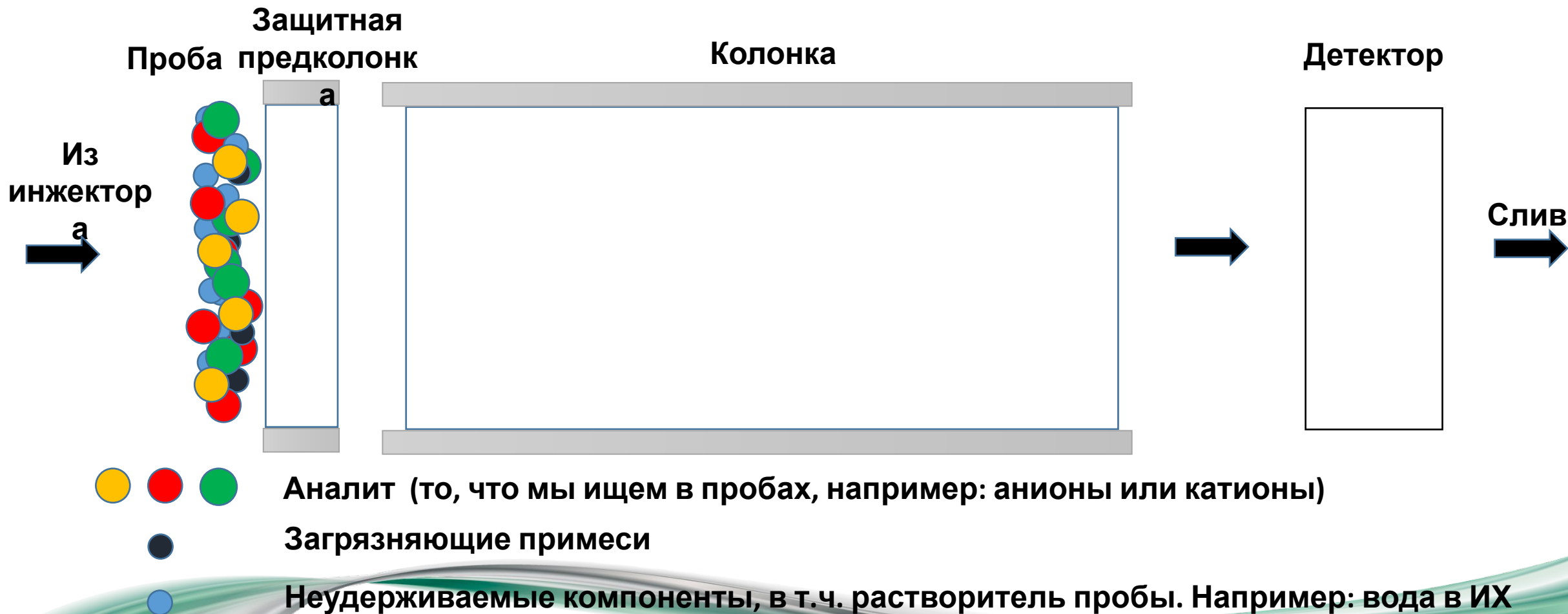
2.1 Разделение в колонке и детектирование



2.1 Защитные предколонки

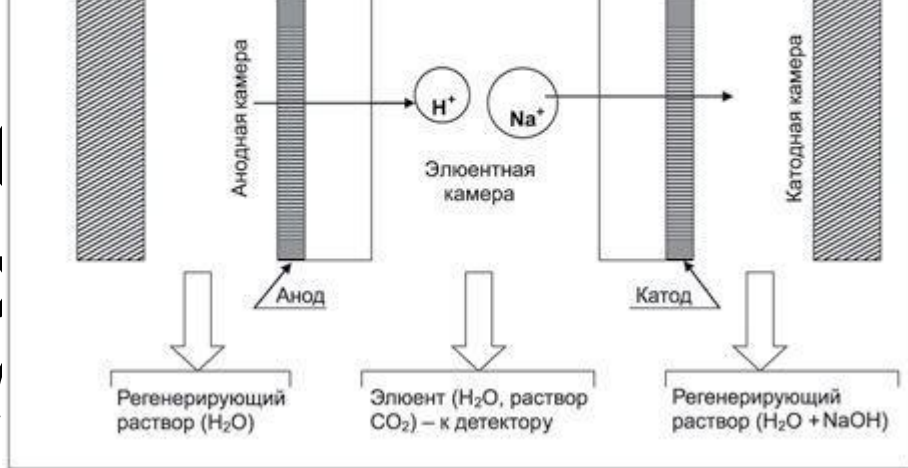


2.1 Защитные предколонки



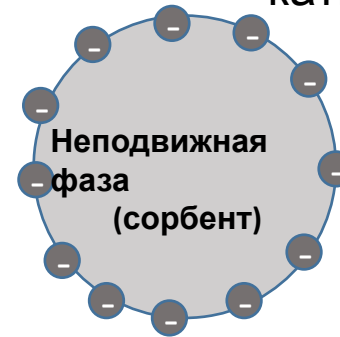
Спасибо за внимание!

Scanlab 



ДКОСТНОГО

разделение
КАТИОНОВ



Спасибо за внимание!