

УДК 543.544

Юло ХАЛДНА, Ирина ЯКОВЛЕВА, Рейн ПАЛЬВАДРЕ, Райво ЮГА

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С КАРБОНАТНЫМИ ЭЛЮЕНТАМИ: ОПИСАНИЕ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

(Представила У. Курсо)

Ионохроматографические времена удерживания элюируемых ионов в некотором приближении могут быть описаны уравнением Никольского для статики ионного обмена [1]. В работах, где такой подход применялся [2, 3], допущены некоторые приближения: не учтены кинетические факторы, доннановское удерживание и коэффициенты активности разделяемых ионов. Несмотря на указанные приближения, выведенные уравнения, описывающие времена удерживания ионов, оказались громоздкими, к тому же они содержат ряд параметров, численные значения которых могут быть рассчитаны лишь на основе специального эксперимента. В связи с вышеизложенным программа для расчета времен удерживания ионов в ионной хроматографии на ЭВМ пока еще не создана.

В настоящей работе предлагается принципиально иной, формализованный путь к описанию времен удерживания ионов в ионной хроматографии, — метод абстрактного факторного анализа (метод главных компонент). Сущность этого метода состоит в том, что матрица исходных данных (т. е. таблица с временами удерживания рассматриваемого иона) $[D]$ разлагается на ряд произведений векторов:

$$[D] = \sum_{k=1}^{k=NF} R_k \cdot C_k, \quad (1)$$

где R_k и C_k — строчные и столбцовые векторы соответственно. В ряд (1) добавляются новые произведения $R_k \cdot C_k$ до тех пор, пока не будет достигнуто воспроизведение исходных данных $[D]$ с точностью эксперимента. Векторы R_k и C_k вычисляются так, чтобы их произведение покрывало максимальную долю изменений в исходных данных на выполняемом шагу. Следует подчеркнуть, что метод абстрактного факторного анализа не требует никаких дополнительных математических соотношений, относящихся к существу исходных данных.

Экспериментальная часть

Измеряли времена удерживания четырех ионов (Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-}) с 25-ю элюентами, содержащими $NaHCO_3$ (ч.д.а.) и Na_2CO_3 (х.ч.), варьируя сумму $\Sigma C = C_{NaHCO_3} + C_{Na_2CO_3}$ и соотношение $Z = C_{NaHCO_3} / C_{Na_2CO_3}$ компонентов. Применяли пять значений ΣC (2, 4, 6, 8 и 12 мМ) и Z (3,0, 1,0, 0,50, 0,33 и 0,00). Времена удерживания ионов определяли, используя стандартный раствор, содержащий 4 мг Cl^- /л, 10 мг NO_3^- /л, 40 мг HPO_4^{2-} /л и 20 мг SO_4^{2-} /л. В случаях, когда нитрат- и фосфат-ионы плохо разделялись, их времена удерживания определяли путем введения растворов, содержащих лишь один компонент (10 мг NO_3^- /л или 40 мг HPO_4^{2-} /л). Измерения проводили на ионном хроматографе IVK-1

Времена удерживания $t_{i,j}$ хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в зависимости от состава элюента, с

$Z = \frac{C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$	Ион	$\Sigma C = C_{\text{NaHCO}_3} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мМ				
		2	4	6	8	12
3,00	Cl ⁻	287	220	198	180	158
	NO ₃ ⁻	583	400	350	305	238
	HPO ₄ ²⁻	1400	635	425	330	248
	SO ₄ ²⁻	4700	1500	1000	860	700
1,00	Cl ⁻	225	187	165	150	135
	NO ₃ ⁻	485	340	280	244	184
	HPO ₄ ²⁻	1180	459	290	242	198
	SO ₄ ²⁻	2644	846	520	450	360
0,50	Cl ⁻	198	177	159	143	130
	NO ₃ ⁻	408	310	267	235	174
	HPO ₄ ²⁻	975	400	276	231	182
	SO ₄ ²⁻	1650	630	420	350	275
0,33	Cl ⁻	190	174	158	144	130
	NO ₃ ⁻	393	298	260	228	172
	HPO ₄ ²⁻	920	380	270	223	177
	SO ₄ ²⁻	1425	600	400	330	250
0,00	Cl ⁻	205	180	165	152	140
	NO ₃ ⁻	378	287	256	222	165
	HPO ₄ ²⁻	810	337	265	215	160
	SO ₄ ²⁻	1240	530	372	280	215

(СКБ АН Эстонии), снабженном кондуктометрическим детектором. Использовали двухколоночную схему ионного хроматографа с временем удерживания несорбируемого компонента $t_0=98$ с при скорости подачи элюента 1,50 мл/мин. Объем вводимой пробы был 100 мкл. Разделяющая колонка 3×200 мм содержала сорбент ХИКС-1 («Хийу Қа-лур», Таллинн) емкостью 0,022 мг-экв/см³. В подавляющей колонке (4×250 мм) был катионит КУ-2, фракция 0,06—0,10 мм. Измеренные времена удерживания ионов приведены в табл. 1.

Математические процедуры

Времена удерживания $t_{i,j}$ (табл. 1) обрабатывались отдельно для каждого иона. Матрицы имели размеры 5 строк \times 5 столбцов. Прежде чем приступить к абстрактному факторному анализу, исходные данные в каждой матрице подвергались нормированию: вычислялись средние значения по столбцам $\bar{t}_j = (\sum_i t_{i,j})/n$ и среднеквадратичные отклонения

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_i (t_{i,j} - \bar{t}_j)^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где индекс i относится к разным значениям соотношения Z , а j — к разным суммам ΣC . Нормированные исходные данные получены по уравнению

$$d_{i,j} = \frac{t_{i,j} - \bar{t}_j}{s_j}. \quad (3)$$

Вышеуказанное нормирование исходных данных проводилось в целях присвоения всем временам удерживания равного статистического веса. Без этой процедуры сравнительно небольшие значения $t_{i,j}$ фосфат- и сульфат-ионов воспроизводились бы с относительно большими погрешностями. Следует также иметь в виду, что в уравнении (3) сокращается время удерживания несорбируемого компонента (t_0).

Матрица, состоящая из $d_{i,j}$, подвергалась абстрактному факторному анализу с использованием алгоритма Малиновского [4]. Соответствующая программа написана на языке Фортран IV. Вычисления выполнялись на ЭВМ ЕС 1052.

Результаты абстрактного факторного анализа и их обсуждение

Приступая к расчетам по уравнению (1), сначала необходимо установить значение NF , т.е. определить сколько факторов (произведений $R_k \cdot C_k$) надо учесть, чтобы описать исходные данные с точностью эксперимента. Нами найдено, что для Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} ионов $NF=1$, т.е. для воспроизведения матрицы [D] достаточно уравнения

$$[D] = R_1 \cdot C_1. \quad (4)$$

Исходные значения $d_{i,j}$ воспроизводятся по уравнению (4) с относительными среднеквадратичными ошибками: Cl^- — 1,6%, NO_3^- — 1,8%, HPO_4^{2-} — 3,4% и SO_4^{2-} — 3,4%, что не превышает ошибок эксперимента.

В табл. 2 и 3 приведены вычисленные значения \bar{t}_j , s_j , C_1 и R_1 .

Из уравнений (3) и (4) следует, что практически

$$r_{i,1} \cdot c_{1,j} = \frac{t_{i,j} - \bar{t}_j}{s_j}, \quad (5)$$

откуда

$$t_{i,j} = r_{i,1} \cdot c_{1,j} \cdot s_j + \bar{t}_j. \quad (6)$$

Нельзя не отметить, что для рассмотренных ионов $c_{1,j} = \text{const}$ (среднее для всех указанных ионов значение $c_{1,j} = 0,447 \pm 0,007$ на уровне $P=0,95$ [5]).

Уравнение (6) позволяет предсказать значения $t_{i,j}$ для Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} ионов на разделяющей колонке, заполненной ХИКС-1 (0,022 мг-экв/см³), с применением элюентов, содержащих $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 . Необходимые для такого расчета значения $r_{i,1}$, s_j и \bar{t}_j могут быть найдены путем интерполяции соответствующих значений из табл. 2 и 3 на основе ΣC и Z рассматриваемого элюента. Если время удерживания несорбируемого компонента t_0 , линейная скорость элюента в колонке v (при расчете на пустую колонку) и длина колонки L не совпадают с соответствующими значениями, принятыми в настоящей работе ($t_{0,1} = 98$ с, $v_1 = 0,353$ см/с и $L_1 = 20$ см), то необходимо внести коррективы:

$$t_{i,j,2} = t_{0,2} + \frac{v_1 L_2}{v_2 L_1} (t_{i,j,1} - t_{0,1}), \quad (7)$$

где индексы 1 и 2 относятся к условиям настоящей работы и к выбранным условиям соответственно.

Таблица 2

Значения \bar{t}_j , s_j и $c_{1,j}$ в зависимости от суммарной концентрации элюентов (ΣC)

Параметр	Ион	$\Sigma C = C_{\text{NaHCO}_3} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мМ				
		2	4	6	8	12
$\bar{t}_j = \frac{1}{n} \sum_i t_{i,j}$	Cl ⁻	221,0	187,6	169,0	153,8	138,6
	NO ₃ ⁻	449,4	327,0	282,6	246,8	186,6
	HPO ₄ ²⁻	1057,0	442,2	305,2	248,2	193,0
	SO ₄ ²⁻	2331,8	821,2	542,4	454,0	360,0
s_j (2)	Cl ⁻	39,11	18,74	16,54	15,14	11,61
	NO ₃ ⁻	85,31	45,35	38,77	33,55	29,53
	HPO ₄ ²⁻	234,1	116,4	67,62	46,80	33,60
	SO ₄ ²⁻	1430,5	397,4	261,8	235,2	197,5
$c_{1,j}$ (4)	Cl ⁻	0,445	0,448	0,450	0,450	0,443
	NO ₃ ⁻	0,443	0,448	0,449	0,449	0,448
	HPO ₄ ²⁻	0,438	0,453	0,443	0,449	0,452
	SO ₄ ²⁻	0,446	0,448	0,447	0,448	0,448

Таблица 3

Первые строчные векторы R_1 в зависимости от соотношения концентраций NaHCO₃ и Na₂CO₃ в элюентах

$Z = \frac{C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$	Ион			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
3,00	3,834	3,753	3,703	3,828
1,00	-0,328	0,206	0,204	0,079
0,50	-1,436	-0,912	-0,822	-1,028
0,33	-1,597	-1,314	-1,186	-1,260
0,00	-0,473	-1,733	-1,898	-1,619

Сорбент ХИКС-1 выпускается с относительно постоянной емкостью Q , однако не исключено, что в ходе работы колонки с ХИКС-1 Q меняется. В таком случае вычисленное по (7) $t_{i,j,2}$ нуждается еще в одном уточнении:

$$t_{i,j,3} = t_{0,2} + (t_{i,j,2} - t_{0,2}) \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)^{y/x}; \quad (8)$$

где x — заряд аниона элюента, y — заряд определяемого иона, к которому относится $t_{i,j,3}$. Вопрос об эффективном значении x карбонатных элюентов рассматривался в [2, 6]. Соотношение y/x может быть вычислено также из данных, приведенных в табл. 1 [7].

Уравнения (7) и (8) имеют приближенный характер, так как они базируются на уравнении Никольского для статики ионного обмена [1].

Выводы

На примере четырех ионов (Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , и SO_4^{2-}) и 25 карбонатных элюентов показана применимость метода главных компонент для описания времен удерживания ионов. Установлено, что для описания вышеуказанных времен удерживания после их нормирования по элюентам с одинаковой суммой концентраций бикарбоната и карбоната натрия достаточно учесть лишь один фактор (произведение векторов $R_1 \cdot C_1$); при этом все компоненты вектора C_1 равны между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором // Успехи химии, 1939, 8, № 10, 1535—1565.
2. Обрезков О. Н. Расчет равновесий и определение неорганических анионов в двух-колоночной ионной хроматографии. Канд. дис., М., 1987, 103.
3. Долгоносов А. М. Ионхроматографическое разделение смесей анионов с использованием центрально-привитых ионитов. Канд. дис., М., 1988.
4. Malinowski, E. R., Howery, D. G. Factor Analysis in Chemistry. New York et. al., 1980, 100.
5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии, 111. М., 1969.
6. Архипов С. М., Вулик А. И. Термодинамика ионного обмена. Минск, 1968, 207.
7. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984, 126.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
31/V 1989

Ülo HALDNA, Irina JAKOVLEVA, Rein PALVADRE, Raivo JUGA

IOONIKROMATOGRAAFIA KARBONAATSETE ELUENTIDEGA: RETENSIOONIAEGADE KIRJELDAMINE PEAKKOMPONENTIDE MEETODI ABIL

Mõõdeti Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} ja SO_4^{2-} -ioonide retensiooniajad 25 eluendiga, mis sisaldasid NaHCO_3 ja Na_2CO_3 . Mõõdetud retensiooniaegade kvantitatiivseks kirjeldamiseks kasutati peakomponentide meetodit. Selgus, et iga üritud aniooni korral piisab, kui võtta arvesse ainult üks faktor. See lähendus lubab reprodutseerida mõõdetud retensiooni-aegu katsevea piires ($\pm 3\%$).

Ülo HALDNA, Irina YAKOVLEVA, Rein PALVADRE, Raivo JUGA

CARBONATE ELUENTS IN ION CHROMATOGRAPHY: APPLICATION OF THE PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR DESCRIPTION OF RETENTION TIMES

Ionchromatographic retention times of four ions (chloride, nitrate, phosphate and sulfate) have been determined with 25 eluents prepared from NaHCO_3 and Na_2CO_3 . Principal component analysis has been applied in order to describe the retention times quantitatively. It has been found that only one factor was necessary to describe the retention times of every ion studied. This enables to reproduce the retention times measured within the experimental error ($\pm 3\%$ relat.).