

На правах рукописи

РГБ ОА

27 ДЕК 2000

ПИСКУНОВА Марина Сергеевна

**АНИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И
ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород, 2000

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Гурьев И.А.
кандидат химических наук, доцент Сергеев Г.М.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Арбатский А.П.
доктор химических наук, профессор Пахомов Л.Г.

Ведущая организация:

Воронежская государственная технологическая академия,
кафедра аналитической химии
(г. Воронеж)

Защита состоится 30 ноября 2000 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 063.77.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603600, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2. ННГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета.

Автореферат разослан 26 октября 2000 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Лизунова Г.М.

Г461.132-6,0
Г И М А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из актуальных проблем аналитической химии является определение микрограммовых содержаний различных форм сильных и слабых электролитов в сложных по составу водных и органических средах с помощью высокочувствительных и селективных методов анализа. Среди них важное место занимают потоковые методы, в том числе ионная хроматография и проточно-инжекционный анализ, возможности которых реализованы не полностью. Перспективным направлением развития указанных методов является исследование и применение кислотно-основных взаимодействий с участием специфических реагентов: четвертичного аммониевого основания – в анионной хроматографии и аминокислоты – в проточно-инжекционном титровании.

Цель работы.

1. Теоретическое обоснование и новое применение кислотно-основных взаимодействий с участием четвертичного аммониевого основания или аминокислоты соответственно в методах анионной хроматографии (ИХ) и проточно-инжекционного анализа (ПИА), направленных на повышение чувствительности и избирательности по отношению к широкому кругу электролитов.

2. Выбор оптимальных условий проведения эксперимента, изучение возможностей применения рекомендуемых взаимодействий для определения микрограммовых содержаний различных форм сильных и слабых электролитов в водных и органических средах.

3. Нахождение корреляционных зависимостей для прогнозирования содержания различных форм примесей некоторых карбоновых кислот в органических растворителях (спиртах, эфирах, кетонах и др.) с учетом их сольватирующей способности.

Научная новизна. Впервые проведены систематические исследования кислотно-основных взаимодействий в системах: «аминокислота – протолит» и «четвертичное аммониевое основание – карбоксилаты», служащие основой развития новых направлений потоковых методов анализа: проточно-инжекционного аминокислотного титрования и анионной ион-парной хроматографии. Рассчитаны константы равновесия доминирующих реакций цвиттер-ионов аминокислот как высокочувствительных реагентов по отношению к большому числу органических и неорганических протолитов различной силы. Осуществлен неизвестный ранее вариант ион-парной нормально-фазной хроматографии некоторых карбоксилатов. Сочетание указанных методов анализа дает возможность получить информацию не только о содержании, но и форме нахождения электролитов в анализируемом объекте. Впервые установлены линейные корреля-

ционные зависимости, позволяющие прогнозировать содержание примесей карбоновых кислот на основе эмпирического параметра полярности E_T органических растворителей различных классов.

Практическая значимость. Поточковая титриметрия с использованием аминокислот позволяет определять низкие концентрации слабых органических и неорганических протолитов в различных по составу средах без дополнительной пробоподготовки. Предлагаемый вариант ион-парной анионной хроматографии имеет лучшие аналитические характеристики, по сравнению с известными, для одновременного определения малых масс карбоновых кислот (от муравьиной до каприловой) и неорганических солей (хлоридов, нитратов, карбонатов) как в водных растворах, так и в органических растворителях. Рекомендуемые способы анализа реализованы в единой блочной схеме жидкостного хроматографа «Цвет-3006» и унифицированы по способу кондуктометрического детектирования.

Новый принцип функционирования предложенных систем впервые позволил получить данные о содержании кислотных примесей, находящихся в органических растворителях: в диссоциированных (методом ПИА) и любых формах существования (методом ИХ после замены органической матрицы на водную). Выполнен анализ и получены неизвестные ранее сведения о концентрации примесей некоторых карбоновых кислот и неорганических солей в 50-ти органических растворителях различных классов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- систематические исследования взаимодействий: «аминокислота – протонодонор (протоноакцептор)», а также «катион четвертичного аммониевого основания – карбоксилат-анион», являющихся основой потокового аминокислотного титрования и анионной ион-парной хроматографии;
- данные проточно-инжекционного аминокислотного титрования низких концентраций большого числа сильных и слабых протолитов в водных растворах или кислотных примесей в органических растворителях различных классов;
- результаты применения анионной хроматографии с использованием гидроксида тетрабутиламмония и отечественных ионитов для определения малых масс карбоновых кислот (от муравьиной до каприловой) и неорганических солей (хлоридов, нитратов, карбонатов) в водных и органических средах (спиртах, эфирах, кетонах и других растворителях);
- прогнозирование на основе линейных корреляционных зависимостей суммарного содержания некоторых карбоновых кислот в растворителях одного

класса и гомологического ряда с учетом сольватирующей способности последних.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались или были представлены на следующих съездах, симпозиумах и конференциях: XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 25-29 мая 1998), VII International Conference "The problems of solvation and complex formation in solutions" (Ivanovo, June 29 – July 2, 1998), 22-nd International Symposium on Chromatography (Roma, Sept. 13-18, 1998), III Всероссийском симпозиуме по химии поверхности, адсорбции и хроматографии "SCAC'99" (Москва, 12-16 апреля 1999), Четвертой и Пятой Нижегородской сессии молодых ученых (Нижепий Новгород, 18-23 апреля 1999 и 23-28 апреля 2000), XII Международной конференции «Реактив-99» (Уфа-Москва, 7-9 сентября 1999), V Всероссийской конференции «Электрохимические методы анализа ЭМА-99» (Москва, 6-8 декабря 1999), Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» (Москва, 16-21 апреля 2000).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 11-ти статьях и 8-ми тезисах докладов Международных и Всероссийских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методик эксперимента, предварительных исследований, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 142 страницах текста, содержит 4 схемы, 34 рисунка и 40 таблиц, в списке цитируемой литературы 151 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Литературный обзор (глава 1) по современному состоянию анионной хроматографии и проточно-инжекционного анализа водных и органических растворов электролитов показал, что высокая чувствительность и хорошая воспроизводимость результатов позволяют решать многие проблемы, связанные с определением следовых количеств различных веществ в объектах окружающей среды и промышленных образцах, имеющих сложный состав. Следует отметить малочисленность работ, посвященных унифицированному способу кондуктометрического детектирования, особенно для определения низких концентраций слабых протолитов. Специфические кислотно-основные реагенты, позволяющие повысить избирательность и снизить предел обнаружения электролитов, в указанных методах анализа используются достаточно редко. Практически полностью отсутствует информация о применении метода ПИА для анализа орга-

нических растворителей на содержание кислотных примесей, что представляет собой важную аналитическую задачу. Анионная хроматография используется для разделения и определения, главным образом, низших монокарбоксилатов, а также большого числа слабо- и сильноудерживаемых анионов неорганических солей. Однако данные по раздельному определению малых масс карбоновых кислот в смеси с другими анионами, отличающимися низкой сорбционной активностью, ограничиваются единичными работами, а результаты получены с применением малодоступных сорбентов.

Экспериментальная часть

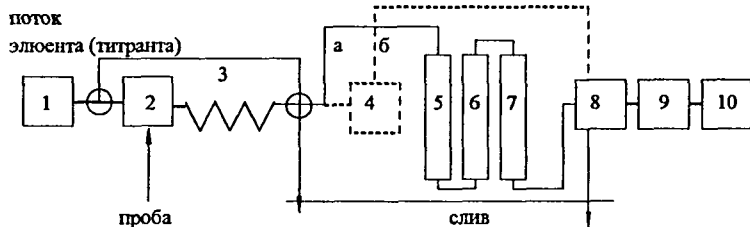
Во 2-ой главе приведены основные характеристики применяемых реагентов, объектов определения и анализа, используемой аппаратуры и методики проведения эксперимента. Описаны предварительные исследования, а также выполнена оценка погрешностей ионохроматографического и проточно-инжекционного анализа.

Работа проводилась с использованием жидкостного ионного хроматографа «Цвет-3006», снабженного кондуктометрической ячейкой (рис. 1). Реализация в едином аппаратурном комплексе двух методов (ПИА и ИХ) позволяет сравнить возможности последних при анализе одних и тех же объектов с кондуктометрическим детектированием продуктов соответствующих реакций.

В качестве высокочувствительных и селективных кислотно-основных реагентов предлагается использовать моноаминомонокарбоновые кислоты - АК (в методе ПИА) и гидроксид тетрабутиламмония - ЧАО (в анионной хроматографии) – табл. 1.

На схеме 1 представлены кислотно-основные равновесия с участием цвиттер-ионов глицина как простейшей моноаминомонокарбоновой кислоты. В литературе отсутствуют сведения об использовании аминокислот в качестве протолитических реагентов в титриметрии. Указанное обстоятельство объясняется тем, что как кислотные, так и основные свойства цвиттер-ионов слабо выражены. С другой стороны, рассчитанные нами константы равновесия доминирующих реакций в системах: «аминокислота – протонодонор» и «аминокислота – протоноакцептор» свидетельствуют о принципиальной возможности их практического применения.

Расчет констант равновесий ($\gamma_{\pm} \approx 1$, $C_{\text{реаг.}} = 10^{-6} - 10^{-5}$ М) кислотно-основных взаимодействий глицина с различными по силе протолитами в водных растворах позволил установить доминирующие реакции в системах «глицин – одноосновный протонодонор», «глицин - однокислотный протоноакцептор» (схема 2).

**ИХ (а)**

Элюент:

p-р эквимольной (5×10^{-4} M)
смеси КОН и $(C_4H_9)_4NOH$

6 мл/мин

(0.2 - 1) мл

5. Конц. колонка (50×6 мм;
«КАНК-Аст», ОН-форма)6. Разд. колонка (200×6 мм;
«КАНК-Аст», ОН-форма)7. Подавл. колонка (50×6 мм;
«КУ-2×8», Н-форма)

8. КД - ячейка

9. Кондуктометр

10. Самописец

ПИА (б)

Титрант:

 1×10^{-5} M p-р АК

2 мл/мин

200 мкл

4. Смеситель
(50×6 мм)

Рис. 1. Блок-схема хроматографа «Цвет-3006» для ионохроматографического (а) и проточно-инжекционного (б) анализа.

Для сравнения приведено взаимодействие (5) с участием щелочи; реакция титрования основания кислотой совпадает с (4). Реакцию автопротолиза воды ($K_p = 3 \times 10^{17}$) в суммарный процесс не включали, полагая, что равновесные концентрации гидроксида и гидроксония (10^{-7} M) за счет диссоциации воды на 1-2 порядка меньше концентраций реагентов.

Сравнительная оценка возможностей определения слабых протолитов с применением бифункциональной аминокислоты (на примере глицина) и общепринятых титрантов (щелочи или сильной кислоты) представлена в табл. 2. Выполненные расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что использование моноаминомонокарбоновых кислот как реагентов в кислотно-основных взаимодействиях более предпочтительно, главным образом, для определения слабых кислот.

Метод анализа	
Ионная хроматография анионов (ИХ)	Проточно-инжекционное титрование (ПИА)
Объекты анализа	
Водные растворы и органические растворители (спирты, эфиры, кетоны и др.)	
Определяемые компоненты	
Молекулярные и ионные формы карбоновых кислот (НСООН- C ₇ H ₁₅ COOH); хлориды, нитраты, карбонаты	Неорганические и органические кислоты или основания (рК≤12-14); гидролизующиеся соли
Пробоподготовка	
Замена органической матрицы на водную	Замена органической матрицы не требуется
Концентрирование и разделение электролитов	
Аниониты малой обменной емкости	Отсутствует; имеется возможность раздельного титрования кислот в смеси (ΔрК≥1-2)
Кислотно-основные реакции	
Образование ионных пар (ИП) карбоксилатов с ЧАО элюента; взаимодействие ионов и ИП с противоионами анионо(катионо)обменников	Взаимодействие ионных форм аминокислот (АК) с протонодонорами (ил протоноакцепторами)
Кондуктометрическое детектирование продуктов реакций	
Диссоциированные формы соответствующих кислот	Избыток ионов ОН ⁻ (АК ⁻) или Н ₃ О ⁺ (АК), а также соответствующие катионы и анионы
Способ выполнения анализа	
Методы абсолютной градуировки и добавок	Метод добавок
Область определяемых концентраций	
10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴ г/л (δ _{отн} =30-50%) 10 ⁻⁴ -10 ⁻² г/л (δ _{отн} =10-20%)	10 ⁻⁴ -10 ⁻² г/л (δ _{отн} =10-20%)

Схема 1.

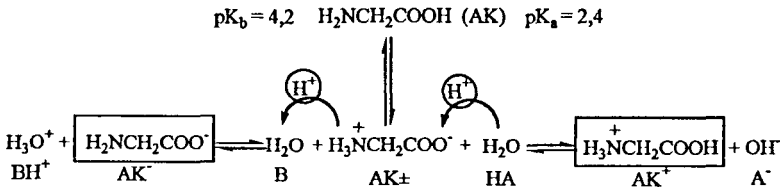


Схема 2.

I. Глицин – одноосновный протоподонор (НА).

- $H_3N^+CH_2COOH + A^- \rightleftharpoons H_2NCH_2COOH + HA$; $K_{p(1)} = \frac{1}{K_a(HA) \cdot K_b'(AK^\pm) \cdot K_z}$.
(1a. $H_2NCH_2COOH \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COOH + OH^-$).
- $H_2NCH_2COO^- + HA \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COO^- + A^-$; $K_{p(2)} = \frac{K_a(HA)}{K_a'(AK^\pm)}$.
(2a. $H_3N^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_2NCH_2COO^- + H_3O^+$).

II. Глицин – однокислотный протонакцептор (В).

- $H_3N^+CH_2COOH + B \rightleftharpoons H_2NCH_2COOH + BH^+$; $K_{p(3)} = \frac{K_b(B)}{K_b'(AK^\pm) \cdot K_z \cdot K_w}$.
(3a. $H_2NCH_2COOH \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3N^+CH_2COOH + OH^-$).
- $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$; $K_{p(4)} = \frac{K_b(B) \cdot [H_2O]}{K_w}$.

III. Щелочь – одноосновный протондонор (НА).

- $HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$; $K_p = \frac{K_a(HA) \cdot [H_2O]}{K_w}$.

Здесь: $K_a(HA)$ – константа кислотности НА; $K_b(B)$ – константа основности В; $K_a'(AK^\pm)$ и $K_b'(AK^\pm)$ – константы кислотности ($-NH_3^+$) и основности ($-COO^-$) цвиттер-ионной формы аминокислоты AK^\pm , соответственно $1,6 \times 10^{-10}$ и $2,5 \times 10^{-12}$; K_w – константа автопротолиза воды; K_z – константа образования цвиттер-иона аминокислоты ($2,6 \times 10^5$).

Необходимо отметить, что выбор аминокислоты для анализа водных растворов протолитов не ограничен строгими условиями. Алифатические моноаминомонокарбоновые кислоты имеют близкие значения как pK_a , так и pK_b ; сравнительно доступны и удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к исходным веществам в титриметрии. Для проточно-инжекционного анализа малополярных органических растворителей применяли экстрагируемые аминокислоты (β -аланил- β -аланин, антралиловую кислоту и некоторые другие).

Важнейшими параметрами системы ПИА при выполнении аналитических измерений являются концентрация и расход реагента, объемы вводимой пробы, потокового детектора и реакционного смесителя. Показано, что при концентрации титранта 1×10^{-5} М и скорости потока последнего 2 мл/мин, объема дозируемой пробы 200 мкл, ячейки детектора 5 мкл и оптимальных размеров смесителя (50×6 мм) реакция проходит количественно.

Таблица 2.

Константы равновесий доминирующих реакций глицина с некоторыми протонодонорами и протоноакцепторами.

Реагент (реакция)	C_6H_5OH ($pK_a=10$)	CH_3COOH ($pK_a=4.75$)	HNO_3 ($pK_a^*=-1.64$)	HCl ($pK_a^*=-7$)
AK^+ (1)	2×10^{16}	1×10^{11}	4×10^4	0.2
AK^- (2)	0.6	1×10^5	3×10^{11}	6×10^{16}
OH^- (5)	6×10^5	1×10^{11}	2×10^{17}	6×10^{22}
	Мочевина ($pK_b=13.82$)	1-Нафтиламин ($pK_b=10.08$)	NH_4OH ($pK_b=4.75$)	$NaOH$ ($pK_b^*=-1.7$)
AK^+ (3)	2×10^6	1×10^{10}	3×10^{15}	8×10^{21}
H_3O^+ (4)	8×10^1	5×10^5	1×10^{11}	3×10^{17}

* - условные величины.

Методика установления стехиометрии реакций и оценка возможностей определения протолитов заключалась в обратном титровании серии стандартных растворов кислот или оснований различной концентрации. По кондуктограмме находили концентрацию определяемого протолита, соответствующую точке пересечения двух ветвей кондуктограммы, и сопоставляли ее с концентрацией титранта. В случаях однокислотных (одноосновных) протолитов мольная стехиометрия реакций отвечала отношению 1:1.

Предполагаемый нами механизм кислотно-основных взаимодействий подтвержден изучением сорбционных равновесий с использованием модифицированных глицином ионообменных смол, а также методами pH-метрии и спектрофотометрии.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В главе 3-й приводятся данные проточно-инжекционного и ионохроматографического анализа как водных, так и органических растворов некоторых электролитов.

Установлено, что в режиме потокового титрования в водных растворах аминокислот возможно определение протолитов с величинами $pK \leq 14$ (табл. 3) на уровне 10^{-4} - 10^{-2} г/л.

Таблица 3.

Протолиты и область определяемых содержаний (ПИА)

Протолиты	Диапазон определяемых содержаний, г/л
<u>Кислоты:</u>	
Соляная, азотная, серная, фосфорная.	$10^{-3} - 10^{-2}$
Муравьиная, уксусная, моно- и трихлоруксусная, щавелевая, малоновая, янтарная, лимонная, бензойная, салициловая кислоты.	$10^{-4} - 10^{-2}$
Фенол, хлор- и нитрофенолы, сахароза, маннит.	$10^{-4} - 10^{-2}$
<u>Основания:</u>	
Гидроксиды натрия, калия, бария и аммония.	$10^{-4} - 10^{-3}$
1-Нафтиламин, мочевины.	$10^{-3} - 10^{-2}$
<u>Гидролизующиеся соли:</u>	
Карбонаты, формиаты, ацетаты, оксалаты натрия (калия).	$10^{-3} - 10^{-2}$

На рис. 2. представлены кондуктограммы титрования различных по силе кислот, которые показывают возможности и преимущества проточно-инжекционного аминокислотного титрования по сравнению с классическим способом.

Установлено, что при концентрации раствора глицина 10^{-5} М наблюдается точка пересечения двух ветвей кондуктограммы не только для уксусной, но и для более слабых кислот (рис. 2). Например, оттитровать фенол в потоке 10^{-5} М раствора щелочи не представляется возможным (рис. 2, прямая 6), что согласуется с литературными данными. В потоке 10^{-5} М раствора глицина на кондуктограмме имеется характерная точка эквивалентности (рис. 2, кривая 3). Как и следовало ожидать, кривые обратного кондуктометрического титрования в потоке не отличались от известных в статическом режиме.

Существенное преимущество аминокислотного титрования иллюстрирует определение многоосновных кислот. В этих случаях наблюдается титрование по всем ступеням, что не удастся достичь в классическом варианте. Например, для традиционного метода характерно, что серная или салициловая кислоты оттитровываются щелочью суммарно по двум ступеням, а при титровании фос-

формной кислоты наблюдается только одна точка пересечения ветвей кондуктограммы. В потоке раствора глицина можно «растритровать» по всем ступеням не только серную и фосфорную кислоты, но и такие слабые протонодоноры, как салициловую кислоту и многоатомный спирт маннит (рис. 2).

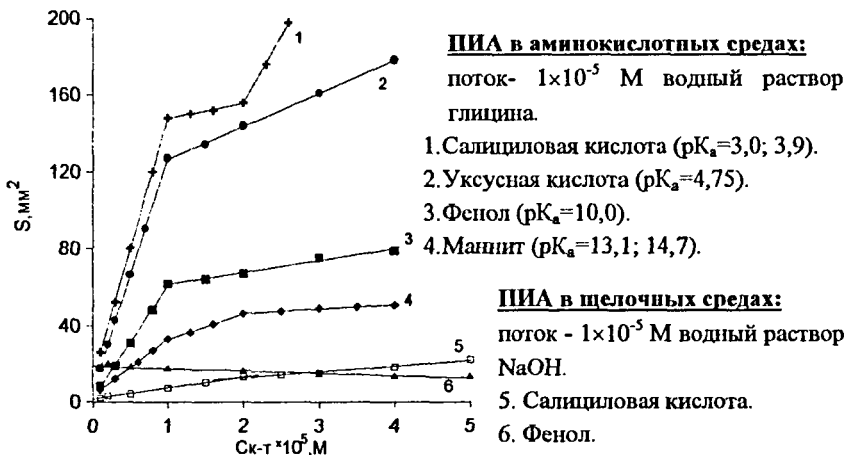


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала при проточно-инжекционном титровании различных по силе кислот.

В качестве способа проведения анализа использовали общепринятый метод добавок. Правильность определения протолитов устанавливали способом варьирования навесок, а также для сильных кислот (оснований) сопоставлением результатов с данными кондуктометрического анализа или pH-метрии с применением общепринятых кислотно-основных титрангов. Результаты определения некоторых протолитов в водных растворах представлены в табл. 4.

Одним из преимуществ предлагаемого способа проточно-инжекционной кондуктометрии является дифференцированное титрование многоосновных кислот. Последние можно рассматривать как смесь нескольких одноосновных кислот с различными величинами pK . Таким образом, представляется возможным раздельное определение кислот в их смесях.

Нами изучены возможности анализа смесей некоторых кислот с близкими величинами констант диссоциации, например, муравьиной и уксусной (ΔpK 1). На кривых 1 и 2 (рис. 3) имеются две точки эквивалентности, соответствующие нейтрализации каждой из кислот. Установлено, что при добавлении к указанной смеси более сильной кислоты (в данном случае – муравьиной), отрезок, отсекаемый первой прямой на оси абсцисс, отвечает содержанию этой кислоты.

Таблица 4.

Результаты определения некоторых протолитов в водных растворах
($n = 5$, $P = 0,95$)

Протолит	Содержание, г/л		S_r
	Введено	Найдено	
Серная кислота	$1,0 \times 10^{-3}$	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	0,18
	$1,0 \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	0,07
Уксусная кислота	$2,5 \times 10^{-4}$	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	0,15
	$4,0 \times 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	0,04
Щавелевая кислота	$1,0 \times 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	0,15
	$1,0 \times 10^{-3}$	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	0,09
Фенол	$4,5 \times 10^{-4}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-4}$	0,16
	$6,0 \times 10^{-3}$	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	0,08
1-Нафтиламин	$1,0 \times 10^{-3}$	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	0,18
	$1,0 \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	0,07
Карбонат натрия	$1,0 \times 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	0,20
	$1,0 \times 10^{-2}$	$(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	0,09

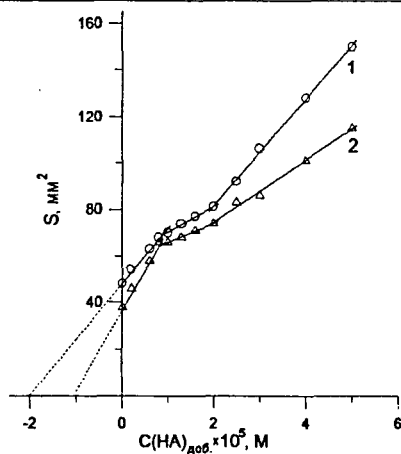


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала при титровании раствора смеси муравьиной (2×10^{-5} М) и уксусной (1×10^{-5} М) кислот.

1 и 2 – добавки муравьиной и уксусной кислот соответственно.

Если в качестве добавки используется уксусная кислота, возможен расчет концентрации более слабой кислоты. Классические кондуктограммы титрования смесей слабых протонодоноров (с различием в рК менее 4 единиц) в вод-

ных растворах имеют одну точку перегиба, соответствующую нейтрализации обеих кислот.

Аналогичным образом получены диаграммы дифференцированного титрования некоторых смесей сильных, а также сильной и слабой кислот.

Ограничения метода потоковой титриметрии обусловлены кислотно-основными свойствами и солевым фоном анализируемого раствора. Экспериментально установлено, что допустимое массовое отношение определяемого протолита и сопутствующих негидролизующихся солей составляет 10:1 при относительной погрешности анализа не превышающей 20-25%.

Таким образом, изучены возможности проточно-инжекционной аминокислотной кондуктометрии для определения протолитов различной силы в водных растворах. Установлено, что глицин является универсальным реагентом по отношению к кислотам и основаниям, причем впервые представляется возможным титриметрическое определение в водных растворах микрограммовых количеств слабых кислот или оснований (рК 10-14).

Заменяя реакционный смеситель системой колонок в том же аппаратурном комплексе возможно проведение ионохроматографического анализа.

Известно применение солей четвертичных аммониевых оснований для модификации поверхности сорбента в обращенно-фазном варианте сорбции. Использование гидроксида тетрабутиламмония с целью разделения карбоновых кислот $R-COOH$ ($R = H, \dots, C_7H_{15}$) в смеси с хлоридом, нитратом и карбонатом ранее не предлагалось. Катион тетрабутиламмония (ТБА) (схема 3) образует с некоторыми карбоксилатами достаточно устойчивую ионную пару (ИП), сорбционная активность и процессы диссоциации которой зависят от степени участия в таких равновесиях сорбентов аналитической и подавляющей колонок.

Интересно отметить тот факт, что ионные пары образуют только формиат- и ацетат-ионы, что подтверждается как литературными, так и экспериментальными данными (рис.4).

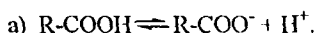
Это обстоятельство объясняется тем, что для формиат-иона характерна наибольшая нуклеофильность в ряду карбоксилатов. Особенности поведения ацетат-иона заключаются в том, что, согласно литературным данным, он имеет эффективный ионный радиус, не вызывающий стерических затруднений при образовании ионного ассоциата с катионом ТБА.

Для водных растворов элюентов в присутствии солей тетрабутиламмония удержание формиат- и ацетат-ионов осуществляется по механизму динамического ионного обмена, который сопровождается процессами взаимодействия ионного ассоциата с противоионами и матрицей катионообменника (схема 3).

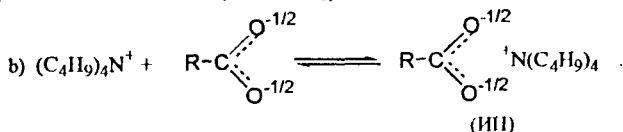
Как и следовало ожидать, разделение остальных карбоксилатов и неорганических анионов (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} и др.) проходит с участием анионита аналитической колонки по обычному механизму ионного обмена, не осложненному конкурирующими реакциям.

Схема 3.

1. Равновесия в подвижной фазе:

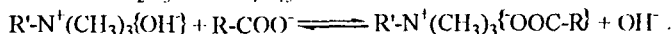


Для карбоксилатов R-COO^- ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$):



2. В фазе анионита – сорбция III не наблюдается.

Для карбоксилатов $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ - $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$:



3. В фазе катионита ($\text{R}'\text{-SO}_3\text{H}^+$):

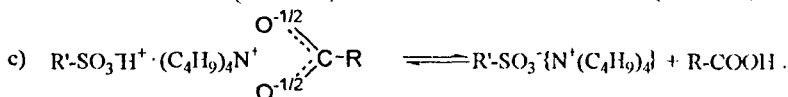
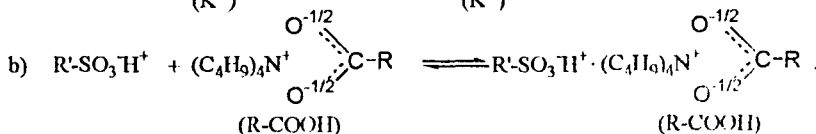


Рис. 4. Хроматограмма анионов некоторых карбоновых кислот (одноколоночный вариант).

1- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ (10); 2- $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$ (10);
3- $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ (8); 4- HCOO^- (10);
5- CH_3COO^- (1 мкг).

Разд. колонка (200×6 мм, «КАНК-Аст»).
Элюент — раствор эквимольной (5×10^{-4} М) смеси KOH и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (6 мл/мин).

Результаты по расчету угловых коэффициентов градуировочных графиков и величины нижней границы определяемых содержаний (с учетом колебаний уровня фона, $P=0.95$, $n=7$) для анионов 8-ми карбоновых кислот и некоторых неорганических солей с применением смешанного элюента (раствора гидроксидов калия и тетрабутиламмония) и анионита «КАНК-Аст» представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Время удерживания и угловые коэффициенты градуировочных зависимостей, значения S_n для карбоксилатов и некоторых неорганических анионов; элюент: раствор эквимолярной (5×10^{-4} М) смеси КОН и $(C_4H_9)_4NOH$*

Анионы	Время удерживания, мин	Угловой коэффициент $a \pm \epsilon_a$	$S_n \times 10^6$,** г/л
Cl ⁻	1,8	41±1	3
HCO ₃ ⁻	5,0	52±2	3
NO ₃ ⁻	7,2	48±1	3
C ₂ H ₃ COO ⁻	11,6	123±4	2
C ₃ H ₇ COO ⁻	13,5	82±3	2
C ₄ H ₉ COO ⁻	16,5	91±3	2
HCOO ⁻	18,0	240±10	1
C ₅ H ₁₁ COO ⁻	20,0	47±2	3
C ₆ H ₁₃ COO ⁻	23,0	30±1	5
C ₇ H ₁₅ COO ⁻	26,0	29±1	5
CH ₃ COO ⁻	32,8	35300±140	0,04
CO ₃ ²⁻	45,0	9,6±0,5	10

*- $S=a \times m$, где S – площадь пика, мм²; a – угловой коэффициент; m – масса ионов в 1 мл пробы, мкг. ** – с учетом коэффициента концентрирования 20.

Таким образом, экспериментально установлены и теоретически обоснованы оптимальные параметры предлагаемой хроматографической системы, позволяющей концентрировать, разделять и определять анионы карбоновых кислот (от муравьиной до каприловой), а также хлориды, нитраты и карбонаты.

Показано практическое использование рекомендуемых кислотно-основных взаимодействий для определения малых масс некоторых электролитов в органических растворителях.

Следует отметить, что поведение электролитов в органической среде существенно отличается от поведения в водном растворе. С этой точки зрения необходимо сопоставление результатов анализа одних и тех же объектов двумя

независимыми методами – проточно-инжекционного и ионохроматографического анализа. Данные первого из них характеризуют содержание только диссоциированных форм электролита, присутствующих в растворе. Анионная жидкостная хроматография позволяет определять «анионную составляющую» карбоновых кислот (ионогенов) или неорганических солей (ионофоров) во всех формах их существования в данном растворителе.

Такая задача является актуальной как для выбора оптимального способа очистки, так и целевого использования растворителей в современных технологиях и научных исследованиях.

Выполнен анализ около 50 органических растворителей различных классов в основном квалификации х.ч. и ч.д.а. на содержание примесей некоторых карбоновых кислот и неорганических солей. Для каждого из растворителей использовали от 8 до 10 образцов, отличающихся номерами партий отечественных и зарубежных заводов изготовителей. Время и условия хранения образцов соответствовали действующим нормативным документам. Правильность результатов ионохроматографического анализа проверяли сопоставлением данных, полученных способами абсолютной градуировки и добавок.

В качестве примера на рис. 5 приведена хроматограмма анионных примесей в этаноле квалификации х.ч. Рис. 6 иллюстрирует определение содержания (в расчете на уксусную кислоту согласно требованиям ГОСТ) диссоциированных форм кислотных примесей в этаноле (х.ч.) предлагаемым способом потенциометрической титриметрии.

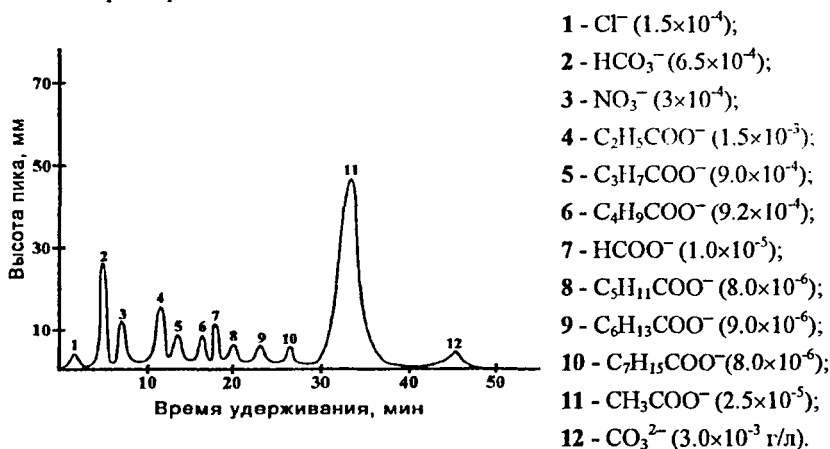


Рис. 5. Хроматограмма анионных примесей в этаноле (х.ч.)

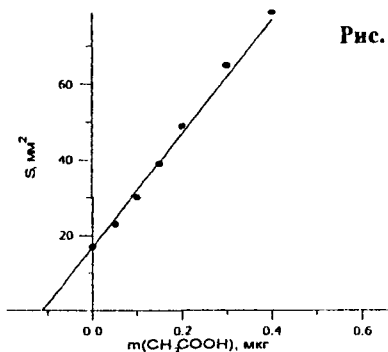


Рис. 6. Зависимость величины аналитического сигнала от массы добавки уксусной кислоты для системы: этанол (х.ч.) - глицин.

Аналогичным образом получены данные о концентрации примесей кислот и в других органических растворителях (табл. 6).

Как и следовало ожидать, большее содержание примесей карбоновых кислот по данным метода ИХ, объясняется особенностями предварительной пробоподготовки (замена органической матрицы на водную), в результате которой все молекулярные формы карбоновых кислот переходят в солевые, т.е. из не детектируемых кондуктометрически в детектируемые.

Известно, что растворимость, обусловленная сольватацией электролитов, определяется не только диэлектрической проницаемостью, но и донорно-акцепторными взаимодействиями растворенного вещества с тем или иным ионизирующим растворителем.

По результатам ионохроматографического анализа построены корреляционные зависимости содержания примесей карбоновых кислот от функции специфической полярности органических растворителей. Как и следовало ожидать, с увеличением функции полярности ($\lg E_t$), например, спиртов (рис. 7), которые склонны к образованию водородных связей при специфической сольватации, закономерно уменьшается содержание примесей карбоксилатов в ряду от высших к низшим спиртам.

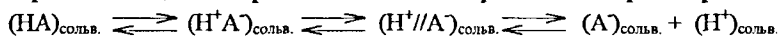
Подобного рода зависимости, полученные по данным, как анионной хроматографии, так и проточно-инжекционного анализа, предлагаются нами и для остальных растворителей.

Таблица 6.

Результаты анализа органических растворителей различных классов на содержание примесей карбоновых кислот (г/л) методами проточной инъекционной анализа (ПИА) и анионной жидкостной хроматографии (ИХ)

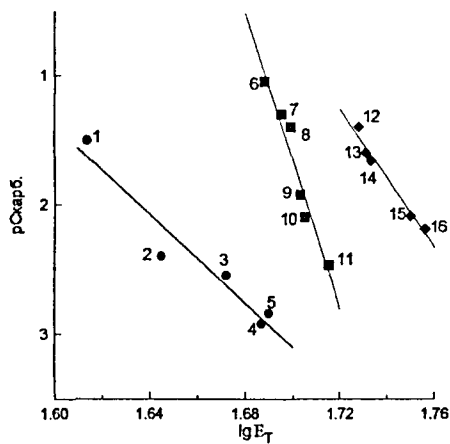
Органические растворители (изучено в данном классе)	Содержание карбоновых кислот, г/л	
	ИХ	ПИА
Одноатомные спирты -норм. строения (7)	$(0.3 - 16) \times 10^{-2}$	$(0.3 - 2) \times 10^{-3}$
-с разв. структ. (5)	$(0.1 - 3) \times 10^{-2}$	$(0.1 - 2) \times 10^{-3}$
Многоатомные спирты (5)	$(0.6 - 8) \times 10^{-2}$	$(0.4 - 6) \times 10^{-2}$
Простые эфиры (7)	$(0.05 - 50) \times 10^{-3}$	$(0.6 - 3) \times 10^{-3}$
Сложные эфиры (8)	$(0.2 - 2) \times 10^{-3}$	$(1 - 4) \times 10^{-3}$
Кетоны (9)	$(0.01 - 90) \times 10^{-2}$	$(0.01 - 30) \times 10^{-2}$
Некоторые диполярные апротон. растворители (5)	$(8 - 10) \times 10^{-2}$	$(3 - 6) \times 10^{-2}$

Формы нахождения карбоновых кислот в органических растворителях



ИХ

ПИА



- - одноатомные спирты с разв. структурой: 1-трет.-пентанол, 2-трет.-бутанол, 3-изопентанол, 4-изопропанол, 5-изобутанол;
- - одноатомные спирты норм. строения: 6-н.-гептанол, 7-н.-пентанол, 8-н.-гексанол, 9-н.-бутанол, 10-н.-пропанол, 11-этанол;
- ▲ - многоатомные спирты: 12-триэтиленгликоль, 13-диэтиленгликоль, 14-пропиленгликоль, 15-этиленгликоль, 16-глицерин.

Рис. 7. Изменение содержания карбоновых кислот от функции полярности спиртов (метод ИХ).

Корреляционные уравнения позволяют прогнозировать содержание примесей карбоновых кислот в органических растворителях одного класса и гомологического ряда в зависимости от параметра специфической полярности E_t растворителей. Причем различия между экспериментальными и расчетными данными для растворителей, не включенных в корреляционные зависимости, достаточно хорошо согласуются (табл. 7).

Таблица 7.

Сопоставление экспериментальных данных и рассчитанного содержания примесей карбоновых кислот (г/л) в некоторых органических растворителях (n=7, R=0,95)

Растворитель	ПИА		ИХ	
	определено	рассчитано	определено	рассчитано
н.-октанол (ч.д.а.)	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,8) \times 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
вт.-пентанол (ч.)	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
тетраэтилен- гликоль (ч.)	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(8,8 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(8,7 \pm 0,8) \times 10^{-2}$
метилпро- пилкетон (ч.д.а.)	$(4,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(5,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(6,5 \pm 1,6) \times 10^{-3}$
циклопента- нон (ч.)	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,9) \times 10^{-3}$

ВЫВОДЫ:

1. Проведены систематические исследования и впервые показано новое аналитическое применение кислотно-основных взаимодействий в системах: «аминокислота – протонодонор (протоноакцептор)» и «катион четвертичного аммониевого основания – карбоксилат-анион», являющихся основой проточной инжекционного титрования (ПИА) и анионной жидкостной ион-парной хроматографии (ИХ).
2. Выполнена оптимизация аппаратного обеспечения рекомендуемых способов ПИА и ИХ, реализуемых в единой блочной схеме жидкостного хроматографа «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектированием продуктов соответствующих реакций.

3. Предложена и подтверждена экспериментально теоретическая модель неизвестного ранее варианта ион-парной анионной хроматографии некоторых карбоксилатов, образующих ионные ассоциаты с катионом тетрабутиламмония, проявляющих различную сорбционную активность по сравнению с другими сорбатами в предлагаемой ионохроматографической системе.
4. Применение рекомендуемого способа анионной жидкостной хроматографии с заменой органической матрицы на водную и использование отечественных ионитов позволило выполнить определение 10^{-6} - 10^{-4} г/л примесей карбоновых кислот (от муравьиной до каприловой) и неорганических солей (хлоридов, нитратов, карбонатов) в водных и органических средах: спиртах, эфирах, кетонах и других растворителях различной квалификации.
5. Изучены и рассчитаны константы равновесия доминирующих реакций цвиттер-ионов моноаминомонокарбоновых кислот (на примере глицина) как высокочувствительных реагентов по отношению к органическим и неорганическим протолитам различной силы.
6. Получена и теоретически обоснована совокупность данных проточно-инжекционного аминокислотного титрования 10^{-4} - 10^{-2} г/л сильных и слабых кислот и оснований ($pK \leq 12-14$; $\Delta pK \geq 1-2$) в водных растворах, а также кислотных примесей в органических растворителях различных классов.
7. Проведено сопоставление результатов определений примесей некоторых электролитов в органических растворителях методами проточно-инжекционного анализа и анионной хроматографии, отличающихся информативностью сведений о вкладе ионных (ПИА), а также молекулярных составляющих (ИХ) в общую концентрацию электролитов.
8. Установлены линейные корреляционные зависимости, позволяющие прогнозировать суммарное содержание кислотных примесей в органических растворителях одного класса и гомологического ряда в зависимости от эмпирического параметра специфической полярности (E_r), характеризующего сольватирующую способность растворителей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Блинова М.С., Сергеев Г.М., Гурьев И.А. Определение низких содержаний уксусной кислоты и фенола методом проточно-инжекционной кондуктометрии.// «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». Серия Химия. 1998. Вып. 1. С. 48-54.
2. Блинова М.С., Сергеев Г.М., Гурьев И.А. Проточно-инжекционная кондуктометрия кислотных примесей в органических растворителях.// «Вестник

- Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». Серия Химия. 1998. Вып. 1. С. 54-59.
3. Сергеев Г.М., Блинова М.С., Лапшина Г.Н., Калачева С.В. Ионная хроматография примесей карбоновых кислот в апротонных растворителях.// Журн. «Изв. вузов. Химия и хим. технология». 1999. Т.42. Вып.2. С. 61-64.
 4. Sergeev G.M., Blinova M.S. Ion-chromatography of impurities in organic solvents.// Journal of Chromatography A. 1999. V.847. N 1-2. P. 345-349.
 5. Сергеев Г.М., Блинова М.С., Калина Л.А. Использование модифицированных сорбентов для изучения механизма взаимодействия уксусной кислоты и фенола с биполярными ионами глицина. / Межвузовский сборник научных трудов «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж. 1999. Вып. 24. С. 107-108.
 6. Сергеев Г.М., Блинова М.С., Меркулова О.В., Лапшина Г.Н. Ионная хроматография и закономерности распределения примесей электролитов в алифатических спиртах.// Журн. прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 9. С. 1459-1465.
 7. Сергеев Г.М., Пискунова М.С., Меркулова О.В. Ионная хроматография алифатических монокарбоксилатов. / Межвузовский сборник научных трудов «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж. 1999. Вып. 25. С. 142-145.
 8. Сергеев Г.М., Блинова М.С. Проточные методы анализа технологических сред: кислотные примеси в органических растворителях, содержание и закономерности распределения. Тез. докл. «XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». Москва, 25-29 мая 1998. С. 230-231.
 9. Пискунова М.С., Сергеев Г.М. Определение низких содержаний протолитов методом потоковой кондуктометрии в аминокислотных средах.// Журн. «Изв. вузов. Химия и хим. технология». 1999. Т.42. Вып. 6. С. 117-121.
 10. G.M. Sergeev, T.N. Vas'kina, M.S. Blinova. Protolytic reactions of amino acid bi- ion forms in aqueous and non-aqueous mediums. Abstracts VII International Conference «The Problems of solvation and complex formation in solutions». Ivanovo, Russia. 22 june - 2 july. 1998. P. 232.
 11. G.M. Sergeev, M.S. Blinova Ion-chromatography of impurities in organic solvents. 22-nd International Symposium on Chromatography. Roma, september 13-18. 1998. Abstr. 419.
 12. Сергеев Г.М., Блинова М.С., Лапшина Г.Н., Калачева С.В. Анионная жидкостная хроматография примесей электролитов в спиртах, эфирах и кетонах. Тез. докл. III Всеросс. симпозиума по химии поверхности, адсорбции и хроматографии «SCAC' 99». Москва. 12-16 апреля 1999. С.238.
 13. Лапшина Г.Н., Пискунова М.С., Сергеев Г.М. Четвертичные аммониевые основания в ионной хроматографии примесей карбоновых кислот: новые

- возможности анализа органических растворителей. Тез. докл. XII Международной конф. по производству и применению химических реактивов и реагентов «Реактив -99». Уфа – Москва. 7-9 сентября 1999. С. 163-164.
14. Пискунова М.С., Дударь Г.И., Сергеев Г.М. Достижения и перспективы использования аминокислот как высокочувствительных реагентов в современных методах проточно-инжекционной титриметрии. Тез. докл. XII Международной конф. по производству и применению химических реактивов и реагентов «Реактив -99». Уфа – Москва. 7-9 сентября 1999. С. 164-165.
15. Пискунова М.С., Сергеев Г.М. Достижения и перспективы использования проточно-инжекционной кондуктометрии в аминокислотных средах. Тез. докл. Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа «ЭМА -99». 6-8 декабря 1999. Москва. С. 176-177.
16. Пискунова М.С., Сергеев Г.М., Дряхлова А.Ю. Новые кислотно-основные взаимодействия в потоковых методах химического анализа водных сред и органических растворителей. Тез. докл. Всеросс. конф. «Химический анализ веществ и материалов». 16-21 апреля 2000. Москва. С. 337.
17. Пискунова М.С., Сергеев Г.М. Протолитические реакции моноаминомонокарбоновых кислот с основаниями. // «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». Серия Химия. 1999. Вып. 2. (в печати).
18. Сергеев Г.М., Пискунова М.С., Лапшина Г.Н. Закономерности сорбции некоторых анионов на ионитах малой обменной емкости. / Межвузовский сборник научных трудов «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж. 2000. Вып. 26. (в печати).
19. Пискунова М.С., Сергеев Г.М. Возможности использования проточно-инжекционной кондуктометрии сильных и слабых протолитов в средах, содержащих аминокислоты. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. Вып. 4. (в печати).

