



М И И И И И

П. Нестеренко
Ф. Джонс
Б. Полл

Высокоэффективная
комплексобразовательная
хроматография ионов металлов

Перевод с английского Е.П. Нестеренко
под ред. П.Н. Нестеренко

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2013

УДК 544.6

ББК 24.57

Н56

Н 56 Нестеренко П., Джонс Ф., Полл Б.

**Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография
ионов металлов**

Москва: Техносфера, 2013. – 312 с. ISBN 978-5-94836-355-4

В этой монографии детально описана широта и разнообразие применения комплексообразующих ионообменных материалов для высокоэффективного разделения ионов металлов.

Данная монография предлагает читателю детальное описание фундаментальной теории комплексообразовательного обменного механизма, влияния термодинамических и кинетических параметров на этот процесс, физических и химических требований для эффективного хроматографического разделения ионов металлов и селективности, предлагаемой широким и разнообразным диапазоном комплексообразующих лигандов, применяемых в данном варианте ионной хроматографии.

Авторы этой монографии на протяжении более чем двух десятилетий работали как вместе, так и по отдельности над разработкой материалов для комплексообразующих неподвижных фаз и их хроматографическим применением и опубликовали значительное количество совместных работ по данной теме.

УДК 544.6

ББК 24.57

*High Performance Chelation Ion
Chromatography*

Pavel N. Nesterenko
*International Centre for Research on Separation Science (ICROSS), University of
Tasmania, Hobart, Tasmania, Australia*

Phil Jones
*School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Plymouth,
Plymouth Devon, UK*

Brett Poll
*Irish Separative Science Cluster (ISSC), National Centre for Sensor Research,
Dublin City University, Dublin, Ireland*

RSC Publishing

© The Royal Society of Chemistry 2011

All rights reserved

© 2013, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление.

ISBN 978-5-94836-355-4

ISBN 978-1-84973-041-9 (англ.)

Содержание

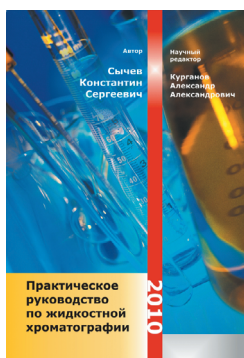
Предисловие	10
Глава 1. Комплексообразование и его роль в современной жидкостной хроматографии	12
1.1. Основные принципы хроматографии	12
1.2. Использование комплексообразования для изменения селективности разделения металлов	14
1.3. Терминология и определения	16
1.4. История возникновения и развития метода	17
1.5. Эволюция комплексообразующих неподвижных фаз	21
1.6. Современное состояние ВЭКХИ	23
Литература	25
Глава 2. Механизм удерживания и теория комплексообразования	27
2.1. Введение	27
2.2. Комплексообразование в растворе и на поверхности сорбентов	27
2.2.1. Кинетика комплексообразования	28
2.3. Равновесия на поверхности комплексообразующего сорбента	33
2.3.1. Коэффициент распределения при смешанном механизме разделения	35
2.3.2. Селективность разделения в кислых элюентах в отсутствие комплексообразования	36
2.3.3. Вторичные взаимодействия в подвижной фазе	39
2.4. Температурные эффекты в ВЭКХИ	39
2.4.1. Термодинамические эффекты	40
2.4.2. Кинетические эффекты	41
2.5. Влияние кислотности элюентов на разделение	42
2.6. Влияние добавок органических растворителей в элюент	44
Литература	45
Глава 3. Комплексообразующие неподвижные фазы для ВЭКЖХ	47
3.1. Введение	47
3.2. Типы и свойства комплексообразующих ионогенных лигандов	48
3.2.1. Адсорбция ионов металлов	48
3.2.2. Химическая стабильность лигандов	49
3.2.3. Структура координационных центров	49
3.2.4. Селективность функциональных групп	50
3.2.5. Кисотно-основные свойства и заряд поверхности сорбентов	53
3.3. Комплексообразующие сорбенты с ковалентно закрепленными группами	54
3.3.1. Типы комплексообразующих сорбентов и способы их получения	54
3.3.2. Комплексообразующие органополимерные сорбенты	58
3.3.3. Комплексообразующие химически модифицированные кремнеземы	65

3.3.4. Промышленно выпускаемые комплексообразующие сорбенты для хроматографии	77
3.4. Влияние матрицы комплексообразующих сорбентов	82
3.4.1. Распределение ковалентно закрепленных лигандов на поверхности неподвижной фазы	83
3.4.2. Пористость сорбентов	86
3.4.3. Структура привитого слоя	88
3.4.4. Комплексообразующие монолитные пористые колонки	90
3.5. Динамически модифицированные и импрегнированные сорбенты	92
3.5.1. Сорбенты, импрегнированные металлохромными лигандами	94
3.5.2. Динамически модифицированные сорбенты	108
Литература	121
Глава 4. Элюирование	126
4.1. Параметры элюентов, определяющие удерживание и селективность разделения металлов в ВЭХХИ	126
4.1.1. Ионная сила элюента	126
4.1.2. Температура колонки	133
4.1.3. pH элюента	139
4.1.4. Добавки органических растворителей	141
4.1.5. Добавление окислительных/восстановительных реагентов	143
4.2. Варианты элюирования	144
4.2.1. Изократическое элюирование	144
4.2.2. Градиентное элюирование	157
Литература	164
Глава 5. Методы распределительной комплексообразовательной хроматографии	167
5.1. Высокоскоростная противоточная хроматография ионов металлов	167
5.1.1. Экстрагенты и их селективность к ионам металлов	170
5.1.2. Эффективность разделения металлов в планетарно-центрифужной противоточной хроматографии	176
5.1.3. Области применения	179
5.2. Высокоэффективная экстракционная хроматография	183
5.2.1. Неподвижные фазы	184
5.2.2. Стабильность нанесенных фаз и механизм удерживания	187
5.2.3. Типы экстрагентов	187
5.2.4. Области применения	194
Литература	200
Глава 6. Детектирование	202
6.1. Основные принципы	202
6.2. Послеколоночные реакции для спектрофотометрического детектирования ионов металлов	203
6.2.1. Устройство послеколоночных реакторов	204
6.2.2. Реагенты для послеколоночной дериватизации	210

6.2.3. Последние достижения в области высокочувствительных послеколоночных реакций	225
6.3. Практические подходы для снижения пределов обнаружения в жидкостной хроматографии	229
6.3.1. Предел обнаружения	229
6.3.2. Типы шумов базовой линии	232
6.3.3. Методы снижения соотношения сигнал/шум	233
6.4. Другие методы детектирования с использованием послеколоночных реакций	239
6.4.1. Реакции замещения	239
6.4.2. Флуоресцентное детектирование	240
6.4.3. Хемилюминесцентное детектирование	241
6.5. Комбинированные методы	243
Литература	244
Глава 7. Практическое применение	248
7.1. Области применения ВЭКХИ	248
7.2. Преимущества ВЭКХИ	249
7.3. Пресная и питьевая вода	255
7.4. Воды с повышенным солевым фоном	263
7.4.1. Морская вода и вода эстуариев	263
7.4.2. Рассолы	269
7.4.3. Промышленные продукты и химически чистые реактивы	273
7.5. Твердые образцы	280
7.5.1. Осадочные породы, почвы и минералы	280
7.5.2. Биологические образцы и пищевые продукты	285
7.5.3. Другие образцы	288
Литература	290
Предметный указатель	292
Монографии по РКК Хроматографии	311



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГИ:



Сычев К.С.

Практическое руководство по жидкостной хроматографии
Москва: Техносфера, 2010. – 272 с., ISBN 978-5-94836-238-0

Книга написана как практическое руководство для того, чтобы помочь начинающим специалистам в освоении хроматографической техники, а специалистам более опытным – посодействовать в разработке аналитических методик. Несколько необычным может показаться читателю стиль книги, максимально приближенный к диалогу (например, разговору друзей по лаборатории). Идея состояла в том, что, в отличие от академического стиля, при такой подаче материала знания станут значительно легче

применять на практике. Задача-максимум состояла в том, чтобы практическое руководство позволяло не просто получать знания, а тренировать навыки работы.

Автор книги давно и успешно работает в области жидкостной хроматографии, и приводимый в книге материал основан, прежде всего, на его личном опыте. Несомненно, книга представит интерес как для тех, кто только еще собирается вступить на путь применения хроматографического анализа, так и для тех, кто уже давно и хорошо знаком с этим методом. Читатели первой группы найдут в книге подробное объяснение устройства жидкостного хроматографа и общую методику проведения хроматографического разделения. Здесь отмечены наиболее часто встречающиеся ошибки и пути по их устранению. Читателям второй группы будут интересны общетеоретические вопросы и вопросы номенклатуры и определений в жидкостной хроматографии. Представляется, что эта часть книги вызовет определенную дискуссию в кругах хроматографистов, которая послужит делу дальнейшего углубления и расширения наших представлений о хроматографической науке.

Автор надеется, что руководство поможет специалисту с любым уровнем подготовки пройти путь до квалифицированного аналитика и исследователя, способного разрабатывать методики самой высокой сложности.



ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ: www.technosphaera.ru

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91

По факсу: (495) 956-33-46

E-mail: knigi@technosphaera.ru

sales@technosphaera.ru

Предисловие

Ионообменная хроматография является принципиально важным вариантом жидкостной хроматографии и лежит в основе многих современных аналитических методов: от твердофазной экстракции и препаративной очистки образцов, до современной высокоэффективной ионной хроматографии. По каждому из методов, использующих в том или ином виде ионный обмен, опубликовано немало обзоров и монографий, охватывающих и детально описывающих различные аспекты ионообменного равновесия, методологию применения, а также разнообразные лабораторные и промышленные применения. Традиционно ионный обмен рассматривается как метод, основанный на обмене ионов между неподвижной и подвижной фазами, когда удерживание в неподвижной фазе происходит преимущественно за счет электростатических взаимодействий. Нередко в случае ионной хроматографии металлов наблюдают значительные отклонения от обычного ионного обмена, и удерживание катионов металлов за счет электростатических взаимодействий перестает доминировать, а вместо этого определяется способностью функциональных групп адсорбента координировать металлы с образованием поверхностных комплексов. В этом случае селективность и механизм разделения подчиняются другим закономерностям, что позволяет расширить круг решаемых аналитических задач. В настоящее время комплексообразующие сорбенты приобретают все большую популярность при использовании в различных вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В монографии подробно рассмотрено разнообразие применений комплексообразующих сорбентов или, более правильно, неподвижных фаз для высокоэффективных и селективных разделений металлов. Поскольку термин «ионная хроматография» естественным образом трансформировался в собирательное название для высокоэффективных вариантов разделения ионов, то в данной работе под названием «высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов» или ВЭКХИ подразумеваются все методы, использующие комплексообразующие неподвижные фазы для ВЭЖХ разделения ионов металлов. Понятие ВЭКХИ не включает значительный объем работ по использованию комплексообразующих неподвижных фаз для экстракции, адсорбции металлов в статических условиях, концентрирования в динамических условиях и в колоночной хроматографии низкого давления, описание которых может быть найдено в иных источниках. Данная монография предлагает читателю детальное описание теории комплексообразовательного обменного механизма хроматографического разделения, влияния различных термодинамических и кинетических параметров на этот процесс, рассматривает совокупность физических и химических требований для получения высокоэффективных хроматографических разделений ионов металлов, а также различные аспекты селективности разделения при использовании различных иммобилизованных комплексообразующих лигандов, применяемых в данном варианте хроматографии.

Монография представляет обобщенное мнение авторов, которые на протяжении двух десятилетий работали, как вместе, так и по отдельности, над разработкой и характеристикой комплексообразующих неподвижных фаз, примене-



нием ВЭХИ для решения разнообразных аналитических задач и опубликовали значительное количество совместных работ по теме. Несомненно, книга является полезным пособием для всех химиков-аналитиков, биоаналитиков, химиков-технологов и хроматографистов, сталкивающихся с проблемами разделения и определения ионов металлов в сложных по составу объектах.

Русское издание книги в отличие от исходной, англоязычной версии, опубликованной по инициативе и при поддержке Королевского химического общества Великобритании, содержит существенное количество уточнений и исправлений. Также авторы хотели поблагодарить кандидата химических наук Е.П. Нестеренко за большую помощь при подготовке исходного издания монографии и за ее перевод с английского языка.

*Павел Н. Нестеренко,
Фил Джонс,
Бретт Полл*

ГЛАВА I

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ЕГО РОЛЬ В СОВРЕМЕННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.1. Основные принципы хроматографии

Производительность любой хроматографической системы зависит от двух основных параметров: эффективности и селективности. Как правило, высокая эффективность разделения, оцениваемая по числу теоретических тарелок (ЧТТ), достигается за счет оптимизации размеров хроматографической колонки, структуры адсорбента и физико-химических параметров неподвижной фазы. В случае жидкостной колоночной хроматографии таковыми являются длина (L) и внутренний диаметр хроматографической колонки, размер частиц (d_p) и пористая структура фазы, толщина привитого слоя и др. Также повышение эффективности разделения достигается за счет оптимизации условий разделения, таких как температура колонки, рабочее давление, вязкость подвижной фазы (η) и др. В то же время достижение более высокой или альтернативной селективности разделения является существенно более сложной задачей, поскольку селективность связана непосредственно с механизмом адсорбции, который, в свою очередь, зависит от химических свойств адсорбата и адсорбента.

Для достижения максимальной селективности разделения (α) в современной *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ) используются все возможные комбинации специфических и неспецифических взаимодействий между разделяемыми адсорбатами (молекулами или ионами) и различными адсорбентами или неподвижными фазами. Хроматографические методы, основанные на неспецифических, обычно слабых взаимодействиях (силы Ван-дер-Ваальса, поляризуемости и дисперсионных, индукционных и др.), на протяжении многих лет известны как обращенно-фазовый (ОФ) и нормально-фазовый (НФ) варианты ВЭЖХ (табл. 1.1). Однако специфические взаимодействия, такие как образование водородных связей, π - π -взаимодействия, координационные связи и др., могут обеспечить существенно более высокую селективность разделения. Примером тому может служить применение сорбентов с привитым β -циклодекстрином для так называемой инклюзионной или «хозяин — гость» хроматографии, а также в качестве сорбента для биоаффинной хроматографии. Таким образом, в развитии современной жидкостной хроматографии сложилась тенденция к поиску новых и более селективных материалов или неподвижных фаз для использования в новых, интенсивно развивающихся вариантах ВЭЖХ, таких как хиральная, цвиттерсионная хроматография, хроматография с координацией неопределенных соединений относительно адсорбированных ионов серебра и др.

Таблица 1.1. Основные типы взаимодействий, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии

Тип взаимодействия	Энергия, кДж/моль	Описание	НФ-ВЭЖХ	ОФ-ВЭЖХ	ИОХ	ВЭКХИ
Неспецифические (слабые) взаимодействия						
Ван-дер-Ваальса взаимодействия:						
Дисперсионные силы (Пондона)	0,05–40	Индукцированный диполь – индуцированный диполь	x	x		
Индукционные (поляризационные) силы	2–10	Постоянный диполь и соответствующий индуцированный диполь	x	x		
Специфические (сильные) взаимодействия						
Водородные связи	10–40	Формирование совместной электронной плотности между электроотрицательным атомом и атомом водорода	x ^a			
Ароматические или π-π-взаимодействия	0–50	Межмолекулярное перекрывание p-орбиталей в π-сопряженных системах		x ^a		
Электростатические взаимодействия:						
Ион – индуцированный диполь	3–15	Ион – поляризуемое электронное облако			x	x
Диполь – диполь	5–25	Между постоянными диполями	x			
Ион – диполь	50–200	Ион – диполь			x	x
Ион – ион	100–350	Притяжение противоположно заряженных и отталкивание одноименно заряженных ионов			x	x
Связи						
Координационные связи (дативные или донорно-акцепторные)	150–1100	Слабые обратимые ковалентные связи с электронной парой от одного из атомов				x

a – для особых типов определяемых веществ и фаз.

Образование внутрикомплексных соединений (ВКС) или хелатов является отдельной категорией специфических взаимодействий между ионами металлов и лигандами. Такие взаимодействия давно используются для оптимизации селективности хроматографического разделения в ионообменной или ионной хроматографии за счет добавок различных комплексообразующих реагентов в подвижную фазу. Однако получение необходимой селективности разделения за счет образования комплексов на поверхности адсорбента, где комплексообразование является доминирующим или единственным механизмом взаимодействия адсорбат–адсорбент, до недавнего времени не получило широкого распространения в жидкостной хроматографии. Исторически это связано со сложностью синтеза высокоэффективных комплексообразующих сорбентов, а также с кинетическими особенностями обратимого связывания ионов металлов с большинством комплексообразующих лигандов и, соответственно, комплексообразующих адсорбентов. К настоящему моменту эти затруднения хорошо изучены и поняты, что привело к существенному прогрессу в области создания новых адсорбентов, и обусловило формирование метода высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии ионов металлов (ВЭКХИ), основанной на образовании комплексов (или комплексообразовательном ионном обмене) на поверхности адсорбентов. В настоящей монографии отражено развитие данного метода, причем особое внимание уделено различным методам получения комплексообразующих неподвижных фаз, их свойствам и селективности. В книге подробно рассмотрены теоретические аспекты взаимодействия ионов металлов с функциональными группами на поверхности адсорбентов, особенности их хроматографического удерживания и разделения, инструментальное оформление метода, а также различные аспекты практического применения комплексообразующих неподвижных фаз для разделения и определения металлов.

1.2. Использование комплексообразования для изменения селективности разделения металлов

Как ранее отмечено, селективность хроматографического разделения может быть улучшена или изменена за счет одновременного использования нескольких взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом или многоточечной координации адсорбата относительно функциональных групп адсорбента. Комплексообразование является ярким примером таких взаимодействий, когда происходит формирование двух и более ковалентных связей, разделенных в пространстве, между полидентатным лигандом и центральным ионом металла. Соответствующий термодинамический «хелатный эффект» выражается в резком увеличении сродства полидентатного лиганда к определенным ионам металлов. По этой причине комплексообразование на поверхности адсорбента является важным механизмом повышения селективности разделения в различных вариантах жидкостной хроматографии, таких как лигандообменная хроматография, *аффинная хроматография с иммобилизованными ионами металлов (Immobilised-Metal Affinity Chromatography, IMAC)* и некоторых других.

Для хроматографического разделения ионов металлов известны методы, использующие комплексообразование в подвижной фазе и одновременно в элюенте и на поверхности адсорбента. Хроматографические системы, использующие комплексообразование только в подвижной фазе, значительно проще для теоретического рассмотрения и практического применения. Добавки различных комплексообразующих реагентов в элюент широко используются для регулирования селективности разделения ионов металлов в ионной хроматографии, а также в ОФ ВЭЖХ, где устойчивые комплексы металлов с лигандами могут быть разделены за счет различий в гидрофобности соответствующих комплексов или различий в их зарядах при использовании ион-парных реагентов, повышающие роль электростатических взаимодействий в ОФ ВЭЖХ.

Ионообменная хроматография (ИОХ) основана на электростатических взаимодействиях между ионообменником и сольватированными противоположно заряженными ионами. Подобные взаимодействия включают ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с энергией взаимодействия 100–350 кДж/моль, 50–200 кДж/моль и 5–25 кДж/моль соответственно (табл. 1.1). В ряде случаев взаимодействия между катионами и π -орбиталями с энергией порядка 5–80 кДж/моль также могут влиять на удерживание металлов в ИОХ. В случае хелатного эффекта при образовании комплексов на поверхности комплексообразующей неподвижной фазы в оптимальных условиях энергия образующейся донорно-акцепторной связи будет значительно выше. В зависимости от природы лиганда и способа его закрепления на поверхности носителя результирующая комплексообразующая неподвижная фаза может быть незаряженной или нейтральной (например с привитыми группами β -дикетона), положительно заряженной (сорбенты с закрепленным 8-оксихинолином, различными аминами) или отрицательно заряженной (сорбенты с привитой иминодиуксусной кислотой, различными кислотами). Несомненно, в этом случае механизм удерживания на подобных сорбентах будет смешанным, включающим комплексообразование и электростатические взаимодействия, соотношение которых зависит от свойств сольватированного иона металла. В этом случае, когда удерживание двух типов взаимодействия и однозначное доминирование одного из них невозможно, более уместным представляется использовать термин «комплексообразующий ионный обмен», чем просто «комплексообразование». Известно, что при одновременном наличии нескольких типов взаимодействий в ВЭЖХ в подавляющем большинстве случаев сложно добиться высокой эффективности разделения. Таким образом, для комплексообразовательной хроматографии это возможно, но при условии, что комплексообразование является доминирующим механизмом удерживания металлов. Такое условие может быть достигнуто за счет искусственного подавления электростатических взаимодействий между сольватированными ионами металлов и заряженными группами неподвижной фазы. Простым и эффективным средством подавления электростатических взаимодействий в хроматографии является увеличение ионной силы элюента за счет использования добавок солей щелочных металлов.

1.3. Терминология и определения

В подавляющем большинстве случаев методы жидкостной хроматографии получили свои названия в соответствии с природой доминирующего взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Исключениями из этого правила являются *хиральная хроматография* (*Chiral Chromatography*) и *хроматография на искусственных иммобилизованных мембранах* (*Immobilised artificial-membrane chromatography*), получившие свое название от природы неподвижных фаз, а также ионная хроматография (ИХ), которая имеет более строгое, но не очень распространенное название — «высокоэффективная ионообменная хроматография» (ВЭИОХ).

Непростая ситуация сложилась относительно происхождения названия метода высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии ионов металлов (ВЭКХИ). Формально разделение катионов металлов на комплексообразующих сорбентах можно рассматривать как разновидность ионообменной хроматографии. Однако если в этом случае образование комплексов на поверхности адсорбента является основным типом взаимодействий, определяющим их разделение в хроматографической колонке, то следует говорить о новом варианте хроматографии. В первую очередь это связано с тем, что термин «ионный обмен» не может быть использован для описания данного вида взаимодействий, поскольку это противоречит рекомендации ИЮПАК [1], где ионный обмен определен как

«эквивалентный обмен ионов между двумя и более ионизированными формами, расположенными в различных фазах, по крайней мере одна из которых является ионообменником, без образования новых типов химической связи».

Наиболее близким к ВЭКХИ по принципу является метод адсорбционно-комплексообразовательной хроматографии, который предложили советские ученые Гурвич и Гапон в 1957 году [2]. Для разделения металлов авторы использовали сорбенты на основе активированного угля, максимально насыщенного комплексообразующими органическими реагентами. Было доказано, что удерживание металлов в колонке пропорционально устойчивости комплексов металлов с реагентами, однако в большинстве случаев реагент быстро вымывался из колонки, а металлы элюировались с колонки в виде комплексов. Связанная с этим неопределенность и слабая изученность механизма удерживания металлов в предложенном методе не позволяют использовать это название для описания процесса разделения, в основе которого лежит образование комплексов металлов с функциональными группами сорбента. Более подробно особенности этого метода рассмотрены в разд. 1.4 данной главы.

Логичным продолжением данного направления в хроматографии явилась разработка более стабильных комплексообразующих сорбентов, что в свою очередь позволило изучать механизм разделения на новом уровне. Так, в работе 1979 года [3] для этой цели авторы использовали химическое закрепление 8-оксихинолина на поверхности силикагеля и назвали метод разделения металлов на полученном сорбенте *металл-ионной комплексообразующей хроматографией* (*Metal-Ion Chelation Chromatography*). Однако этот термин не прижился, поскольку он не отделяет разработанный высокоэффективный хроматографический метод от его малоэффективных аналогов, основанных на использовании комплексообразующих смол для

разделения ионов металлов. Таким образом, из-за отсутствия подходящего названия и в соответствии с правилами терминологии было предложено отметить в названии метода и доминирующую роль комплексообразования для разделения металлов, и высокую эффективность хроматографической системы.

Похожий термин, а именно «*комплексационная ионная хроматография*» (*Complexation ion chromatography*) был предложен Тимербаевым и Бонном [4]. Этот термин включает все возможные варианты разделения, в которых комплексообразование протекает как в элюенте, так и на поверхности сорбентов. Очевидно, что подобная интерпретация является слишком обширной и охватывает разношерстные подходы в различных областях жидкостной хроматографии, поэтому комплексационную ионную хроматографию сложно назвать однозначным методом разделения. Еще один термин «*координационная ионная хроматография*» (*coordination ion chromatography*), предложенный авторами, тоже охватывает слишком широкую область возможных взаимодействий в хроматографии и способен ввести в заблуждение читателей.

Другой причиной запутанной ситуации с терминологией явилась разработка компанией Dionex Corporation аналитической системы с названием «*хелатная ионная хроматография*» (*Chelation ion chromatography*). Продукт представляет собой сложную автоматизированную систему ИХ-анализа с функцией переключения клапанов, которая позволяет использовать небольшие комплексообразующие колонки для концентрирования ионов металлов с последующим их разделением на последовательно соединенных катионообменных колонках [5]. Очевидно, что правильным названием такой системы была бы «ионная хроматография металлов с автоматизированным концентрированием следовых количеств металлов», поскольку комплексообразующий адсорбент не задействован в хроматографическом разделении.

В названии «*высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов*» (*High-performance Chelation Ion Chromatography*), или в сокращенном виде ВЭКХИ, есть указание как на тип взаимодействия адсорбат-адсорбент, так и на природу адсорбата как такового. Также в этом названии отражено, что метод является высокоэффективным и разновидностью более общего метода ИХ, применяемого для описания любого варианта жидкостной хроматографии ионов металлов, чтобы отличать его от других методов, использующих комплексообразующие сорбенты для концентрирования ионов металлов с малоэффективными сорбентами с диаметром частиц 0,2–0,3 мм.

1.4. История возникновения и развития метода

Основные принципы координационной химии были заложены более 120 лет назад швейцарским химиком Альфредом Вернером [6], который стал первым ученым, получившим Нобелевскую премию в области химии. Термин «*внутрикомплексное соединение*» или «*хелат*» был предложен позднее в 1920 году [7] Морганом и Дрю, которые дали четкое описание особому типу комплексов, образующемуся между ионами металлов и полидентатными (то есть имеющими несколько донорных центров) лигандами. Само слово «*хелат*» происходит от латинского «*chelate*» — клешня, таким образом, указывая на расположение в этих соединениях функци-

ональных групп, которые подобно щипцам захватывают и удерживают центральный атом с образованием устойчивых гетероциклов. Устойчивость таких комплексов описывается «правилом циклов» Льва Чугаева [8], который обнаружил, что внутрикомплексные соединения, имеющие структуру пяти- или шестичленных циклов, обычно более устойчивы. Эти ранние работы положили начало интенсивным исследованиям по разработке высокоселективных методов анализа, основанных на хелатном эффекте, включая хроматографию.

В хроматографических методах, использующих в том или ином виде образование хелатов, особое внимание уделяется выбору селективных реагентов, способу иммобилизации сложных по строению, по сравнению с простыми ионообменными группами, лигандов и структуре комплексообразующих сорбентов. *Осадочная хроматография*, предложенная Эрленмейером и Даном в 1938 г. [9], явилась одним из первых хроматографических методов, использовавшихся для разделения комплексообразования в неподвижной фазе. Авторы использовали микрокристаллический порошок 8-оксихинолина в качестве комплексообразующего наполнителя хроматографической колонки, исключая необходимость иммобилизации реагента на носителе. Авторы полагали, что различия в произведении растворимости (ПР) 8-оксихинолинатов являются основной причиной разделения металлов на такой колонке. Однако, принимая во внимание высокую степень корреляции ПР 8-оксихинолинатов металлов с соответствующими константами устойчивости и образование комплексов металлов в фазе сорбента, можно предположить, что в этом случае комплексообразование играет первостепенную роль и данная работа является первым примером комплексообразовательной жидкостной хроматографии. Основы и дальнейшее развитие осадочной хроматографии изложены в монографии [10] и обзоре [11]. Очевидно, что использование хроматографических колонок, заполненных чистыми, дорогостоящими и частично растворимыми в элюентах органическими реагентами крайне непрактично, поэтому впоследствии развитие метода было связано с внедрением импрегнированных или адсорбционно-модифицированных реагентами носителей. В качестве носителей использовали пористые оксиды алюминия, титана, кремния, карбоната кальция, различные ионообменники и другие материалы. Использование бумаги, импрегнированной органическими реагентами, такими как тиоцианаты, 8-оксихинолин, диметилглиоксим и другими, быстро получило распространение в осадочной хроматографии из-за простоты использования метода и более высокой чувствительности, связанной с наличием окрашенных хроматографических полос [12]. Одно из немногих доступных изображений осадочной хроматограммы представлено на рис. 1.1.

Большинство осадков, образующихся во время разделения металлов методом осадочной хроматографии, сами по себе способны удерживаться носителем. С учетом этого взаимодействия Гурвич и Гапон в 1954 г. [13] предложили новый способ разделения металлов, получивший название *адсорбционно-комплексообразовательной хроматографии*. Данный способ разделения основан на различиях в удерживании реагента и его комплекса или ассоциата с ионом, а также на различиях в устойчивости образующихся комплексов. Методически способ похож на осадочную хроматографию с той разницей, что в этом случае не происходит формирования нерастворимых осадков. Следует отметить, что приготовление комплексооб-

разующей неподвижной фазы зачастую включает иммобилизацию лигандов на поверхность носителя путем адсорбционного нанесения или пропитки. Этот подход до сих пор широко используется для разделения или отделения металлов, особенно в тех случаях, когда селективный реагент не может быть ковалентно иммобилизован на поверхности носителя.

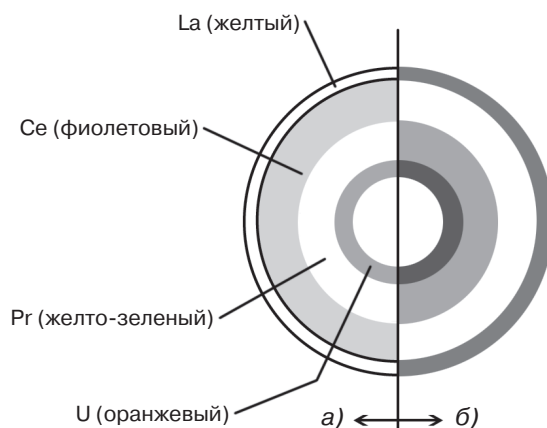


Рис. 1.1. Разделение лантанидов и урана методом бумажной осадочной хроматографии с 8-оксихинолином (а) и радиограмма (б), полученная после облучения хроматограммы нейтронами с последующей экспозицией на фотографическую пластину. Воспроизведено с разрешения Нагаи [12]. Copyright (1964) The Chemical Society of Japan

Серьезным недостатком адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии является постепенное вымывание комплексобразующего реагента с поверхности носителя. Как решение этой проблемы был предложен альтернативный способ разделения металлов, основанный на распределительной хроматографии между двумя несмешивающимися жидкостями. *Экстракционная хроматография*, основанная на этом принципе, быстро получила признание после появления работы Секерский и Фиделиса в 1960 году по разделению лантанидов [14] (рис. 1.2). Неподвижной фазой в экстракционной хроматографии является иммобилизованный слой жидкости, содержащей органический комплексобразующий лиганд с объемными гидрофобными радикалами, не растворимый в воде и обеспечивающий требуемую селективность разделения. Этот метод широко применяется и сегодня для разделения и выделения радионуклидов и тяжелых металлов [15, 16]. Похожий принцип используется в *противоточной хроматографии* или *хроматографии со свободной неподвижной фазой* для разделения ионов металлов [17–19]. Для достижения селективности разделения в обоих методах используется комплексобразование на границе раздела фаз несмешивающихся жидкостей подобно многократной жидкостной экстракции. Конечно, большой объем накопленных экспериментальных данных по жидкостной экстракции ионов металлов различными органическими реагентами обеспечивает хорошую базу для выбора условий разделения металлов как в экстракционной, так и в противоточной хроматографии.

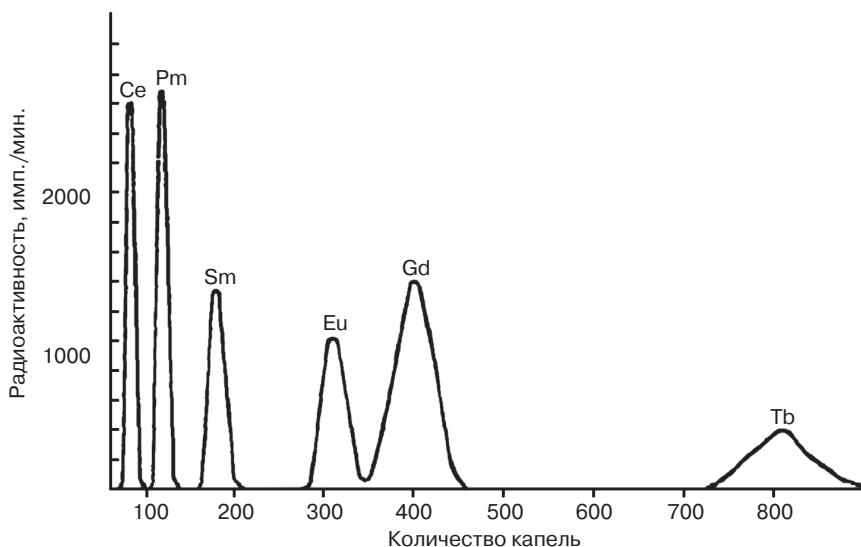


Рис. 1.2. Разделения лантанидов методом экстракционной хроматографии. Колонка длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм, сорбент — кизельгур с размером частиц 80 мкм, обработанный диметилдихлорсиланом, с нанесенным слоем трибутилфосфата. Элюент: 15,1 М азотная кислота. Воспроизведено с разрешения Секерский и Фиделиса [14]. Copyright (1960) Elsevier

Развитие жидкостной колоночной хроматографии неразрывно связано с совершенствованием комплексообразующих сорбентов. Появление в 1960-х различных полимерных сорбентов с ковалентно привитыми комплексообразующими группами ускорило развитие методов, основанных на механизме комплексообразования, и расширило круг возможных применений. Эти материалы использовались не только для разделения металлов, но, что немаловажно, и для разделения биологических макромолекул. Так, в 1961 г. Гельферих [20] предложил новый способ разделения органических молекул, способных координироваться относительно ионов металлов или лигандов, получивший название «*лигандообменная хроматография*», который позднее был усовершенствован Поратом и др. [21, 22], и его разновидностью, известной как *аффинная хроматография с иммобилизованными ионами металлов*. В обоих методах используется предварительное насыщение поверхностных комплексообразующих или ионообменных групп неподвижной фазы ионами различных металлов (медь, никель и др.). Разделение на подобных сорбентах происходит за счет координации биомолекул относительно адсорбированных ионов металлов и различия в силе подобных взаимодействий. В настоящее время этот метод широко используется для селективного разделения полярных органических молекул, таких как амины, аминокислоты, фенолы, аминокислоты, углеводы, пептиды и белки. Однако некоторые из промышленно выпускаемых сорбентов с поверхностными функциональными группами в исходной (ненасыщенной металлами) форме также могут быть использованы в ВЭКХИ.

Как было упомянуто ранее, терминология, описывающая хроматографические методы, в идеале должна отражать механизм, по которому происходит раз-

деление. Однако в некоторых случаях сложно как определить, так и описать единственный доминирующий тип взаимодействий. Следующий метод, который часто упоминается как *комплексообразовательная хроматография* или, что более правильно, как *хроматография с применением ионов серебра (silver ion or argentation chromatography)*, является тому подтверждением. Этот метод был впервые предложен Моррисом [23] в 1962 г. и основан на высокоспецифичном взаимодействии, основанном на образовании комплексов с переносом заряда, между ионами серебра, которыми насыщен адсорбент, и двойными связями органических молекул, таких как непредельные кислоты, липиды и др. Координация молекул происходит непосредственно в фазе адсорбента, однако в данном случае отсутствует необходимость в использовании комплексообразующих ионообменников для насыщения ионами серебра, поскольку в данном варианте хроматографии используется неполярный элюент, что исключает элюирование серебра с поверхности сульфокатионообменника, силикагеля или оксида алюминия, применяемых для этой цели.

1.5. Эволюция комплексообразующих неподвижных фаз

Разделение сложных по составу смесей ионов металлов невозможно без варьирования селективности хроматографической системы с использованием в том или ином виде комплексообразующих или хелатообразующих лигандов. Долгое время проблема решалась в ИОХ или ОФ ВЭЖХ путем добавок различных лигандов в элюент, и значительно меньше внимания уделялось использованию комплексообразующих сорбентов. Появление ВЭКХИ как альтернативного по селективности подхода к разделению ионов металлов привело к расширению возможностей хроматографического анализа и стало отдельным важным направлением. Основной задачей данной монографии является обобщение работ в этой области, рассмотрение основных принципов метода и закономерностей удерживания металлов, получения и различных вариантов использования комплексообразующих неподвижных фаз, а также применение метода для разделения и определения ионов металлов в различных объектах анализа.

Развитие ВЭКХИ было бы невозможно без интенсивных исследований в области получения и химии поверхности хелатообразующих сорбентов с разнообразными функциональными группами. Значительные успехи в этой области на ранних стадиях исследований были связаны с появлением обычных ионообменных смол и с попытками варьирования их селективности к группам металлов или их отдельным представителям. Так, первичные и вторичные аминогруппы слабоосновных анионообменников и карбоксильные группы слабокислотных катионообменников обладают выраженными комплексообразующими свойствами, что более подробно рассмотрено в гл. 2. Неудивительно, что вскоре после первой публикации Адамса и Холмса в 1935 г. [24] по получению фенолформальдегидных ионообменных смол появилась работа Гриссбаха [25] по изучению их комплексообразующих свойств. Гриссбах использовал колонку, заполненную слабым катионообменником Wofatit C,

полученным поликонденсацией формальдегида и 3,5-диоксибензойной кислоты и содержащим фенольные и карбоксильные функциональные группы в соседних ароматических кольцах (рис. 1.3а). Очевидно, что эти группы, разделенные пятью атомами углерода, способны образовывать множественные связи с координируемым ионом металла с возможным хелатным эффектом при образовании восьмичленного цикла. Позже, в 1948 г. Скогсейд [26] получил ионообменник с дипикриламино-группами (рис. 1.3б), селективный к ионам калия. Однако настоящий бум в этой области начался в 1950-х после публикации Грегора и др. [27], синтезировавших ионообменник на основе *m*-фенилендиглицина, обладавшего повышенной селективностью к ионам тяжелых металлов. Нужно отметить, что авторы этой публикации специально идентифицировали полученный сорбент как комплексообразующий ионообменник, тем самым подчеркивая двойственную природу его взаимодействия с ионами металлов.

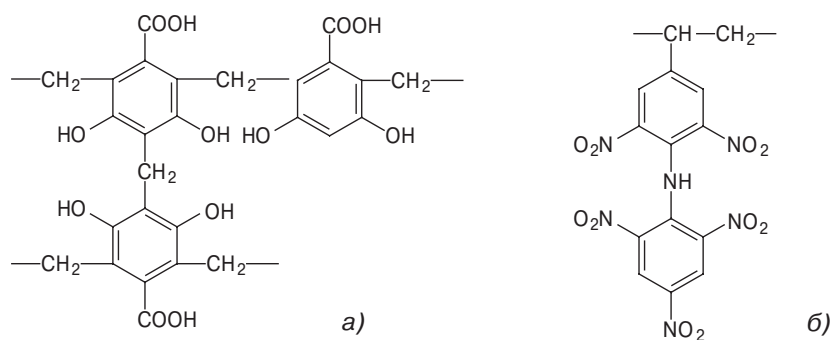


Рис. 1.3. Структуры карбоксильной катионообменной смолы Wofatit C (а) и селективного к калию ионообменника Скогсейда (б)

В 1956 году был получен, пожалуй, самый удачный на сегодняшний день тип хелатообразующих сорбентов. Комплексообразующий сорбент с группами иминодиуксусной кислоты (ИДК) был получен путем реакции хлорметилированного полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) с иминодиацетонитрилом с последующим гидролизом нитрильных групп [28]. Благодаря этой пионерской работе ионообменные смолы с закрепленными группами ИДК стали доступны в промышленных масштабах с конца 1950-х гг. и с тех пор широко применяются в аналитической практике. Успех этого сорбента ускорил разработку и получение адсорбентов с другими типами хелатообразующих групп, таких как фосфоновая и мышьяковая кислоты, полиамины, 8-оксихинолин, амидоксим, аминокарбоксильные лиганды и др. Краткая хронология развития комплексообразующих сорбентов и наиболее важных практических применений приведена в монографии Херинга [29] и позднее дополнена Сахни с соавторами [30]. Важно, что Херинг впервые объединил сорбенты с закрепленными группами ИДК, ее аналогами, аминокислотами в отдельный класс хелатообразующих ионообменников. Синтез, свойства и области применения различных комплексообразующих ионообменников, произведенных в основном в СССР, подробно описаны в монографии Копыловой и

Салдадзе [31], а также в более поздней обзорной статье Копыловой [32]. В этих работах авторы рассмотрели и классифицировали различные механизмы хроматографического разделения металлов на колонках с вышеупомянутыми сорбентами. Полезная информация о комплексообразующих сорбентах содержится в обзорах Мясоедовой и Саввина [33] и Бильба с соавт. [34] по их использованию для селективного концентрирования следовых количеств различных металлов. Кроме того, дополнительная информация о характеристиках и применении комплексообразующих ионообменников в аналитической химии может быть найдена в монографии Мархола [35].

Обычные ионообменные и комплексообразующие смолы характеризуются трехмерным распределением лигандов по объему органополимерных частиц, что существенно ограничивает их использование в колоночной жидкостной хроматографии из-за проблем, связанных с изменениями их объемов в различных растворах, а также в связи с низкими коэффициентами диффузии ионов внутри частиц. Получение и использование сорбентов с комплексообразующими группами, находящимися исключительно на поверхности химически инертных и механически устойчивых носителей, является очевидным решением данной проблемы. Подобные материалы, полученные за счет адсорбционного модифицирования поверхности разнообразных нейтральных или заряженных субстратов органическими реагентами, в настоящее время широко доступны, поскольку ранее прототипы таких сорбентов успешно использовались в осадочной хроматографии [36], адсорбционно-комплексообразовательной хроматографии [2, 13] и в экстракционной хроматографии.

1.6. Современное состояние ВЭКХИ

На раннем этапе развития хроматографические разделения на комплексообразующих сорбентах проводили на колонках при низких давлениях, когда элюент протекал через колонку под силой гравитации, поэтому получить эффективные разделения было невозможно. В связи с этим в комплексообразовательной хроматографии (как, впрочем, и во всех других вариантах жидкостной хроматографии) основные усилия в исследованиях на протяжении последних трех десятилетий были сконцентрированы на разработке высокоэффективных адсорбентов для ВЭКХИ. Открытие ионной хроматографии в 1975 г. [37] стимулировало интенсивность исследований в области синтеза комплексообразующих сорбентов на основе полимеров с повышенной механической прочностью, определяемой степенью сшивки сополимеров, и диаметром частиц порядка нескольких микрон. Так, в 1977 г. Фритц и Мойерс [38] использовали короткую набивную колонку, заполненную 44–56 мкм сферическими частицами ПС-ДВБ с ковалентно привитыми группами пропилендиаминотетрауксусной кислоты. Пример одного из полученных разделений представлен на рис. 1.4. Важно отметить, что в своей работе авторы использовали хроматографический насос высокого давления для подачи элюента и фотометрическое детектирование металлов в виде окрашенных комплексов после реакции с металлохромными индикаторами арсеназо III, или арсеназо I, или 4-(2-пиридилазорезорцином) (ПАР) в проточном реакторе. Таким об-

разом, эта работа, по-видимому, может считаться первым примером использования ВЭКХИ. Химически модифицированные кремнеземы с ковалентно закрепленными комплексообразующими функциональными группами представляют еще один класс эффективных адсорбентов для ВЭКХИ, привлечших внимание исследователей в то время [3].

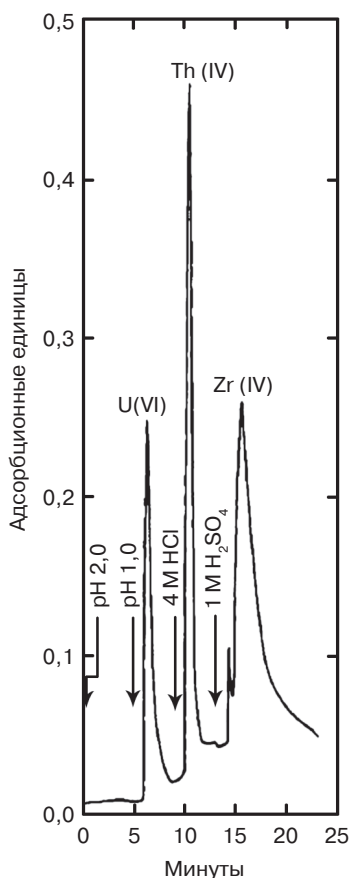


Рис. 1.4. Разделение модельной смеси металлов на колонке 28×6 мм внутр. диам., заполненной частицами ПС-ДВБ размером 44–56 мкм с привитыми группами пропилендиаминотетрауксусной кислоты. Скорость потока 2 мл/мин. Объем пробы 214 мкл. Состав пробы 1,2 мМ U(VI), 4 мМ Th(IV) и 4 мМ Zr(IV). Фотометрическое детектирование после ПКР с арсеназо III при 635 нм. Воспроизведено с разрешения Мойерс и Фритц [38]. Copyright (1977) American Chemical Society

Безусловно, также как и обычная ионообменная хроматография, ВЭКХИ нуждается в высокочувствительных методах детектирования разделяемых металлов, что на первом этапе достигалось за счет использования постколоночных реакций (ПКР) с различными реагентами [38, 39]. Впервые металлохромные реагенты были использованы в ПКР в 1971 г. Сикафузом [39] для фотометрического детектиро-

вания металлов, и эта работа явилась важным этапом в развитии ВЭКХИ. Действительно, согласно обзору о применении ПКР в хроматографических методах анализа [40] по популярности детектирование металлов с ПКР находится на втором месте после определения аминокислот с использованием ПКР с нингидрином. С учетом этого факта в данной монографии особое внимание будет уделено развитию и достижениям в области ПКР для детектирования металлов после хроматографического разделения.

В настоящее время развитие ВЭКХИ ориентировано на одновременное улучшение эффективности и селективности хроматографических разделений, а также устойчивое расширение областей применения метода с особенной востребованностью ВЭКХИ для разделения и определения ионов металлов в сложных по составу образцах, как морская вода или технологические рассолы. В настоящее время продолжают исследования по улучшению эффективности комплексообразующих ионообменников за счет использования длинных капиллярных колонок, пористых монокристаллических колонок или колонок, наполненных сорбентами с диаметром частиц 1–2 мкм. Все это указывает на то, что данный метод востребован и продолжает динамично развиваться в соответствии с новыми возможностями. В последнее время больше внимания уделяется изучению возможности варьирования селективности разделения за счет использования комплексообразующих добавок в элюент, чем только за счет выбора и оптимизации структуры привитых комплексообразующих групп сорбента. Очевидно, что использование системы «*комплексообразующий сорбент — комплексообразующий элюент*» дает больше степеней свободы для варьирования селективности в конкретных применениях, однако в то же время это приводит к заметному усложнению механизма разделения металлов. В заключение следует отметить, что детектирование металлов в ВЭКХИ становится все более чувствительным за счет использования ПКР в сочетании с флуоресцентным или хемилюминесцентным детектированием и применением электронных систем подавления шума [41], а также за счет сопряжения ВЭКХИ с высокочувствительными спектроскопическими методами анализа, например масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Литература

1. R. Harjula, J. Lehto, *React. Funct. Polym.*, 1995, 27, 147–153.
2. А.М. Гурвич, Т.Б. Гапон. *Завод. лаб. СССР*, 1957, 23, 1037–1042.
3. J.R. Jezorek, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 366–373.
4. A.R. Timerbaev, G.K. Bonn, *J. Chromatogr.*, 1993, 640, 195–206.
5. A. Siriraks, H.M. Kingston, J.M. Riviello, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 1185–1193.
6. A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 1893, 3, 267–330.
7. G.T. Morgan, H.D.K. Drew, *J. Chem. Soc. Trans.*, 1920, 117, 1456–1465.
8. L. Tschugaeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1906, 39, 3190–3209.
9. H. Erlenmeyer, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1369–1371.
10. К.М. Олышанова, В.Д. Копылова, Н.М. Морозова. *Осадочная хроматография*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1963, 104 с.
11. А.А. Лурье. *Успехи Химии*, 1968, 37, 104–129.
12. H. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1964, 37, 1076–1078.

13. Т.Б. Гапон, Л.С. Александрова, К.В. Чмутов. *Успехи химии*, 1971, 40, 1892–1911.
14. S. Siekierski, I. Fidelis, *J. Chromatogr.*, 1960, 4, 60–64.
15. M.L. Dietz, E.P. Horwitz, A.H. Bond, Extraction Chromatography: Progress and Opportunities, in *Metal-ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities*, ed. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers, American Chemical Society, Washington, 1999, Chapter 16.
16. С. Секерский, И. Фиделис. Экстракционная хроматография лантаноидов. *Экстракционная хроматография* (под ред. Т. Брауна, Г. Гарсени). М.: Мир. 1978. С. 294–327.
17. A. Berthod, T. Maryutina, B. Spivakov, O. Shpigun, I.A. Sutherland, *Pure Appl. Chem.*, 2009, 81, 355–387.
18. B.Y. Spivakov, T.A. Maryutina, P.S. Fedotov, S.N. Ignatova, Different two-phase liquid systems for inorganic separations by counter current chromatography, in *Metal-ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities*, ed. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers, American Chemical Society, Washington, 1999, Chapter 21.
19. S. Muralidharan, H. Freiser, Fundamental aspects of metal-ion separations by centrifugal partition chromatography, in *Metal-ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunity*, ed. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers, American Chemical Society, Washington, 1999, Chapter 22.
20. F. Helfferich, *Nature*, 1961, 189, 1001–1002.
21. J. Porath, J. Carlsson, I. Olsson, G. Belfrage, *Nature*, 1975, 258, 598–599.
22. В.А. Даванков, Д. Навратил, Х. Уолтон. Лигандообменная хроматография, М.: Мир. 1989. 294 с.
23. L.J. Morris, *Chem. Ind.*, 1962, 1238–1240.
24. B.A. Adams, E.L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1935, 1–6T.
25. R. Griessbach, *Angew. Chem.*, 1939, 52, 215–219.
26. A. Skogseid, *Norges Techniske Hopkole. Trondheim*, 1948.
27. H.P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E.I. Becker, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 2834–2839.
28. S.L.S. Thomas, *Chem. Eng. News*, 1954, 32, 1896.
29. Р. Херинг. Хелатообразующие ионообменники, М.: Мир. 1967. 279 с.
30. S.K. Sahni, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 59, 1–139.
31. К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, Москва, 1980, 336 с.
32. V.E. Kopylova, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1998, 16, 267–343.
33. G.V. Myasoedova, S.B. Savvin, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1986, 17, 1–63.
34. D. Bilba, D. Bejan, L. Tofan, *Croat. Chem. Acta*, 1998, 71, 155–178.
35. М. Мархол. Ионообменники в аналитической химии: Свойства и применение в неорганической химии, М.: Мир, 1985, в 2 томах.
36. Т.Б. Гапон, Е.Н. Гапон. Докл. Акад. Наук СССР, 1948, 60, 401–404.
37. H. Small, T.S. Stevens, W.S. Bauman. *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1801–1810.
38. E.M. Moyers, J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 418–423.
39. J.P. Sickafoose, Inorganic separation and analysis by high speed liquid chromatography, PhD thesis, Iowa State University, Ames, IA, 1971.
40. P.K. Dasgupta, *J. Chromatogr. Sci.*, 1989, 27, 422–448.
41. P. Jones, *Analyst*, 2000, 125, 803–806.

ГЛАВА 2

МЕХАНИЗМ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕОРИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

2.1. Введение

Разделение ионов металлов методом ИХ основано на электростатических взаимодействиях между катионами металлов в свободной или частично связанной форме и отрицательно заряженными функциональными группами на поверхности катионообменника. Другой возможностью является разделение металлов в виде отрицательно заряженных комплексов металлов на анионообменниках с положительно заряженными функциональными группами [1–3]. И наконец, разделение металлов можно осуществлять, используя способность комплексообразующих ионообменников образовывать кинетически лабильные поверхностные комплексы с ионами металлов. В этом случае относительное удерживание последних зависит от устойчивости соответствующих комплексов. Этот метод, высокоэффективным вариантом которого является ВЭКХИ, обладает альтернативной, по сравнению с обычной ИХ, селективностью разделения двух- и трехвалентных катионов металлов.

2.2. Комплексообразование в растворе и на поверхности сорбентов

Основные различия в комплексообразовании в растворе и на поверхности комплексообразующего ионообменника связаны с ограниченной подвижностью иммобилизованных лигандов и их доступностью для взаимодействия. Считается, что состав поверхностных комплексов составляет $M:L$, за исключением тех случаев, когда сорбент модифицирован относительно небольшими по размеру лигандами, что обеспечивает высокую плотность прививки функциональных групп к поверхности (см. гл. 3) и возможность координации иона металла по двум закрепленным лигандам. Типичным примером образования комплексов состава ML_2 является координация иона Cu^{2+} по двум аминопропильным группам на поверхности 3-аминопропилсиликагеля с высокой концентрацией привитых функциональных групп [4]. Безусловно, стехиометрия поверхностных комплексов зависит от различных параметров, в том числе от длины линкера или связующего звена между комплексообразующей функциональной группой и поверхностью сорбента, структуры привитого слоя (монослой или полислой), характера заполнения поверхности функциональными группами и др. В любом случае при рассмотрении процесса комплексообразования, определяющего механизм разделения в ВЭКХИ, исходят из предположения об образовании на поверхности только ком-

плексов состава 1:1, что значительно облегчает описание равновесия в гетерогенных системах.

2.2.1. Кинетика комплексообразования

Основным фактором, ограничивающим эффективность разделения в ВЭКХИ, является скорость комплексообразования. Различные аспекты кинетики быстрых реакций комплексообразования в растворах подробно рассмотрены в обзоре [5]. Скорость образования комплексов зависит от многих параметров, включая заряд и дентатность лиганда, устойчивость образующихся комплексов, сольватирующей способности растворителя, скорости диффузии катиона металла и лиганда и многих других. Следует отметить, что кинетика образования комплексов в гетерогенных реакциях с привитыми функциональными группами сорбентов может существенно отличаться от таковой для гомогенных систем в растворах.

Иммобилизация лигандов на поверхности комплексообразующего ионообменника обеспечивает их локальную избыточную концентрацию в сравнительно небольшом по объему привитом слое, для взаимодействия с которым ионы металлов должны диффундировать из объема раствора. Согласно данным работы [6], в гетерогенных системах процесс диффузии происходит быстрее для макропористых сорбентов с небольшим размером частиц и низкой концентрацией ковалентно закрепленных функциональных групп. Например, коэффициенты диффузии Co^{2+} и Hg^{2+} для силикагелей с привитыми 3-аминопропильными и 3-меркаптопропильными группами оказались примерно в 1000–10 000 раз ниже по сравнению с аналогичными реакциями в растворах. Более подробно влияние размера пор на эффективность комплексообразующих сорбентов обсуждено в гл. 3.

Коэффициенты диффузии для металлов, мигрирующих к поверхности или в объеме сорбента, в некоторой степени различаются для комплексообразующих сорбентов, обладающих либо только отрицательно заряженными (кислотными), либо только положительно заряженными или основными группами. Это обусловлено различиями в электростатических взаимодействиях на большом расстоянии между катионами металлов и заряженными группами на поверхности (схема 2.1). Собственно образование поверхностного соединения между катионом металла и иммобилизованным лигандом происходит на коротком расстоянии, которое возникает после диффузии металла вследствие электростатического притяжения (если лиганд заряжен отрицательно) из раствора к центру связывания. Понятно, что электростатическое отталкивание катионов металлов от положительно заряженного лиганда на поверхности, например, протонированного 8-оксихинолина приводит к снижению скорости комплексообразования и к снижению эффективности разделения в соответствующей хроматографической системе.

Кинетика комплексообразования на поверхности сорбента должна быть максимально быстрой для получения высокоэффективного разделения в ВЭКХИ. Несомненно, скорость комплексообразования зависит от химической природы как закрепленных лигандов, так и самих ионов металлов. В общем случае реакция комплексообразования рассматривается как трехступенчатый процесс [5], в ко-

тором скорость определяющей стадией будет являться реакция замещения лигандов. В начальный момент в растворе происходит образование слабых ионных ассоциатов между гидратированным ионом металла $M^{y+}aq$ и отрицательно заряженным лигандом (для упрощения описания равновесия в уравнениях использован однозарядный лиганд L^{-aq}) за счет электростатических взаимодействий:

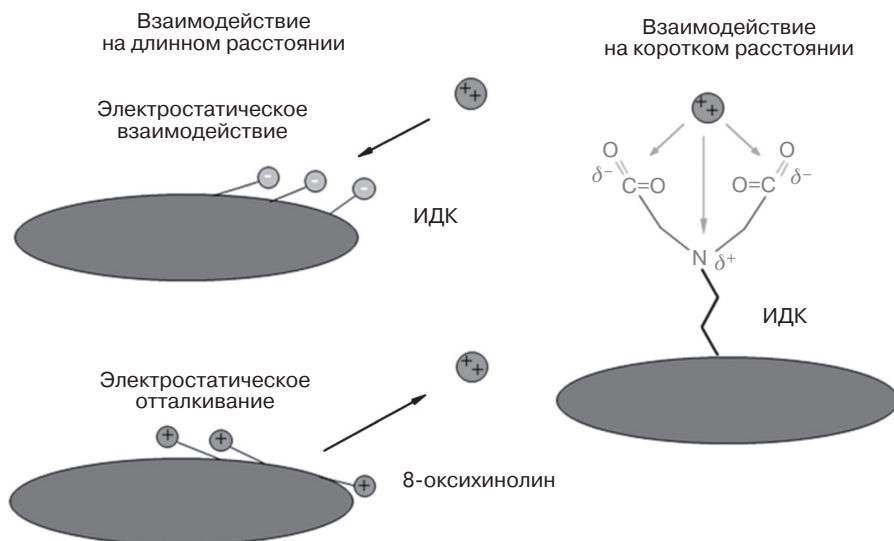
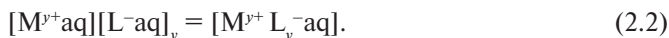


Схема 2.1. Двухступенчатый механизм образования комплексов на поверхности хелатообразующих ионообменников

Затем происходит переход лиганда из внешней сферы во внутреннюю:



Образование комплекса завершается вытеснением определенного числа молекул воды из ближней координационной сферы:



Такая схема реакции описывает комплексообразование в гомогенной среде, где реагент и катион металла находятся в растворе. С некоторыми видоизменениями данный механизм применим к описанию кинетики комплексообразования в гетерогенной системе в ВЭКХИ. Как упомянуто выше, основное отличие между комплексообразованием в гомогенной и гетерогенной средах связано с ограниченной подвижностью иммобилизованных лигандов, что в большинстве случаев делает невозможным образование любых комплексов, кроме состава ML .

Стадией, лимитирующей образования слабо ассоциированных ионных пар $[M^{y+}aq][L^{-aq}]$ или внешнесферных комплексов (ур. 2.2), является диффузия ка-

тионов металла к поверхности. В случае ВЭКХИ диффузия катионов металла к привитым функциональным группам или внутри привитого слоя на поверхности адсорбента играет очень важную роль. Возможные эффекты, оказывающие влияние на диффузию металлов, такие как пористая структура сорбента, способ модифицирования поверхности, плотность прививки лиганда, рассмотрены в гл. 3. Константа скорости образования первичных слабовнешнесферных ассоциированных пар $[M^{y+}aq][L^{-}aq]$ согласно ур. 2.1 и последующего образования внутрисферных ионных пар $[M^{y+}L^{-}aq]$ (ур. 2.2) определяется зарядом иммобилизованных функциональных групп, поскольку именно от силы электростатических взаимодействий зависит координация ионов металлов лигандами на большом расстоянии (см. схему 2.1). В данном случае взаимодействие описывается кинетикой классического ионного обмена для поверхностно модифицированных ионообменников. На схеме 2.2 I представлено образование внешнесферных ионных ассоциатов между закрепленной группой иминодиуксусной кислоты (ИДК) и двухвалентным катионом металла.

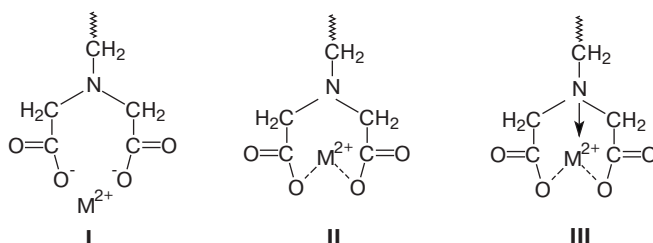


Схема 2.2. Поэтапное взаимодействие привитых групп ИДК с двухвалентным катионом металла

Именно неудовлетворительная кинетика образования внешнесферных ионных ассоциатов при комплексообразовании объясняет низкую эффективность хроматографических разделений металлов на ранних этапах развития ВЭКХИ, когда в качестве привитого к силикагелю лиганда использовали 8-оксихинолин [7, 8]. Очевидно, что отталкивание катионов металлов от протонированного атома азота в иммобилизованном 8-оксихинолине существенно замедляет образование соответствующих ионных ассоциатов. Косвенным подтверждением анионообменной способности этого адсорбента может служить работа [9] по использованию сорбента с 8-оксихинолином, иммобилизованным на поверхности частиц пористого стекла, для концентрирования ряда органических анионов. В другой работе аналогичный адсорбент использовали для ВЭЖХ-разделения органических кислот [10], причем эффективность разделения оказалась невысокой. Таким образом, отталкивание катионов от привитых протонированных лигандов ни в коей мере не обеспечивает благоприятных условий для получения высокоэффективного разделения металлов в ВЭКХИ.

Стадией, лимитирующей скорость образования комплексов на поверхности, является переход из внешнесферного комплекса (структура II на схеме 2.2) во внутрисферный (структура III на схеме 2.2) с выделением молекул воды согласно ур. 2.3.

В зависимости от индивидуальных свойств иона металла, таких как степень заполнения d -орбиталей атома металла электронами [5], константы скорости реакции могут сильно различаться. Для косвенной оценки скорости этой стадии реакции можно использовать значения констант скорости замещения молекул воды из внутренней сферы гидратированных катионов металлов [11]. Соответствующая диаграмма для ряда металлов представлена на рис. 2.1, из которой следует высокая вероятность низкой хроматографической эффективности в ВЭХИ для Al(III) , Cr(III) , Be(II) и V(II) . Тем не менее увеличение кислотности элюента, его ионной силы, а также температуры хроматографической колонки может привести к разрушению гидратированной сферы катиона металла, увеличению констант скорости реакции и улучшению формы пиков в ВЭХИ.

Влияние строения лиганда на кинетику комплексообразования может быть показано на примере реакции Fe(III) с представителями группы аминокислотных комплексообразующих реагентов, включая ИДК, нитрилтриуксусную (НТА), этилендиамин- N,N',N',N' -тетрауксусную (ЭДТА) и диэтилентриамин- N,N,N',N'',N'' -пентауксусную кислоты (ДТПА) [12]. Скорость реакции гидратированного катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ с каждым из вышеперечисленных лигандов была измерена в кислых растворах с $\text{pH} = 1,3\text{--}2,0$ при ионной силе $I = 1,0$. Полученные значения констант скорости увеличивались в ряду $\text{ИДК} < \text{НТА} < \text{ЭДТА} < \text{ДТПА}$. Очевидно, что в этом случае константы скорости были выше для анионных форм лигандов. Исходя из этого, авторы делают вывод, что стадией, определяющей скорость реакции, является вытеснение молекулы воды из координационной сферы Fe(III) , а не образование хелатного цикла.

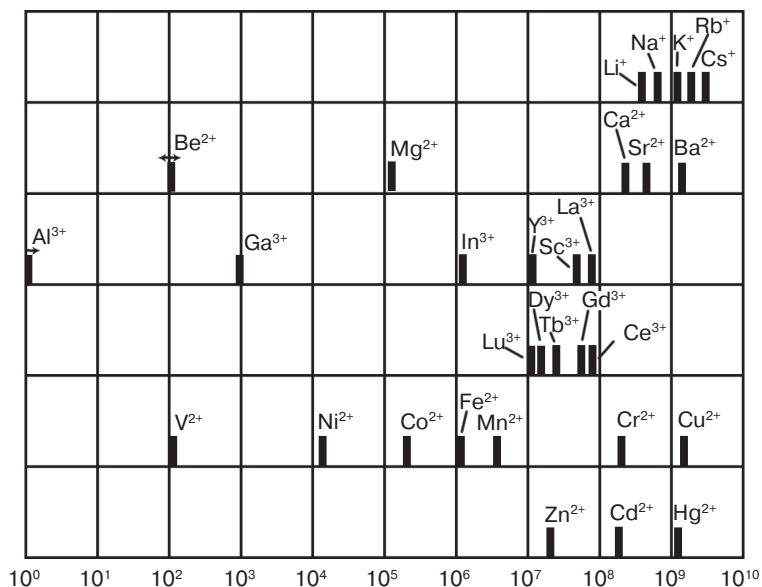


Рис. 2.1. Константы скорости (сек^{-1}) реакции замещения молекул воды из внутренней координационной сферы гидратированных катионов. Воспроизведено с разрешения из работы [11]