

УДК 543.544

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА УРОВНЕ 10^{-9} – $10^{-8}\%$

Е.Н. Капинус, И.А. Ревельский, В.О. Улогов, Ю.А. Леликов

Изучена возможность одновременного определения следовых содержаний фторида, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, фосфата и сульфата методом ионной хроматографии с использованием предварительного концентрирования и удаления воды из концентрационной колонки. Показано, что при объеме пробы 10 мл пределы обнаружения для этих анионов составили от 10^{-9} до $10^{-8}\%$ в зависимости от аниона.

Определение следовых содержаний анионов в водах высокой чистоты – одна из актуальных задач аналитического контроля. В настоящее время наиболее чувствительным, высокоселективным и экспрессным методом определения анионов в воде является метод ионной хроматографии (ИХ). При прямом анализе вод этот метод позволяет проводить определение анионов на уровне 10^{-6} – $10^{-4}\%$ в зависимости от аниона, объема пробы и прибора [1, 2]. Наиболее низких пределов обнаружения можно достичь при использовании двухколоночного варианта ИХ с подавлением фона элюента.

В работах [3, 4] использовали ИХ с подавлением фона элюента для определения хлорида, нитрата, фосфата и сульфата. При прямом анализе пробы объемом 100 мкл в зависимости от аниона пределы обнаружения составили $(3-6)\times 10^{-7}$ [3] и $(1-10)\times 10^{-7}\%$ [4].

Однако прямой анализ вод методом ИХ не может обеспечить необходимую чувствительность в случае особо чистой воды, поэтому необходимо предварительное концентрирование на колонке, присоединенной к крану-дозатору хроматографа вместо петли.

В работе [5] использовали концентрирующую и разделительную колонки, заполненные ионообменником ХИКС. В качестве элюента был использован раствор 2,2 мМ Na_2CO_3 – 2,7 мМ $NaHCO_3$. Пределы обнаружения фторида, хлорида, нитрата, сульфата и фосфата составляли 0,5–1,5 мкг/л при объеме пробы 10 мл и промежуточной промывке концентрирующей колонки элюентом перед вводом образца в аналитическую колонку. Такая промежуточная промывка была необходима для уменьше-

ния влияния водного пика на пики слабоудерживаемых анионов (фторида, хлорида). Заданный объем пробы наносили на концентрирующую колонку и прокачивали через нее небольшой объем элюента в направлении нанесения пробы. Затем переносили анализируемые ионы с концентрирующей колонки на аналитическую. Однако на приведенных хроматограммах показано, что пики фторида и воды совпадают, т.е. полностью отделить фторид от воды не удалось.

В работе [6] использовали предколонку “*Excelpac ICS-ANC*” для концентрирования анионов из пробы воды объемом 20 мл. Была также использована разделительная колонка “*Excelpac ICS-A44*”. Для подавления фона элюента использовали систему “*HPS-SAI*”. Все колонки и система подавления были изготовлены фирмой “*Yokogawa Analytical Systems*”. В качестве элюента был использован раствор 4,0 мМ Na_2CO_3 –4,0 мМ $NaHCO_3$. Пределы обнаружения для хлорида, нитрата и сульфата находились на уровне 1 нг/л. Однако анализ приведенных в статье хроматограмм смеси анионов на уровне 8–70 нг/л показывает, что и на этом уровне приведенные данные не соответствуют заявленным (на двух хроматограммах, полученных в одних и тех же условиях, пики имеют разную высоту, хотя содержание ионов в обоих случаях одинаково).

Кроме того, в упомянутых выше работах отсутствуют результаты холостого опыта при вводе больших объемов проб. В них также не рассматривалось определение анионов F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} на следовом уровне при их совместном присутствии в смеси.

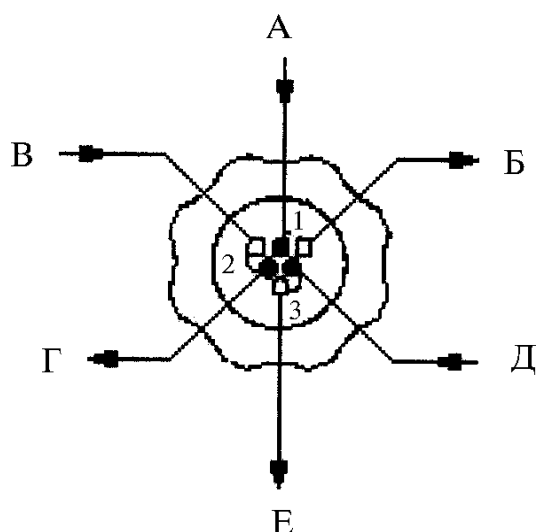


Рис. 1. Схема системы подавления элюента «Metrohm Suppressor Module MSM» (Metrohm, Швейцария) 1, 2, 3 – подавительные колонки; А – проба с элюентом; Б – слив; В – H_2SO_4 ; Г – слив; Д – H_2O ; Е – слив

В связи с этим цель настоящей работы состояла в изучении возможности одновременного определения ультраследовых содержаний указанных анионов в водных растворах с использованием предварительного концентрирования и ионной хроматографии.

Экспериментальная часть

Работу проводили при использовании ионного хроматографа модели «761 Compact IC» фирмы «Metrohm» с кондуктометрическим детектором. Использовали двухколоночный вариант ионной хроматографии. Система подавления «Metrohm Suppressor Module MSM» состояла из трех подавительных элементов, регенируемых серной кислотой и промываемых водой (рис. 1). Во время работы прибора через одну подавительную колонку идет поток элюента с пробой, через вторую – поток серной кислоты, а третья промывается водой. Перед проведением следующего анализа колонки переключаются. В качестве разделительной использовали колонку «Star-Ion-A300» (100×4,60 мм) фирмы «Phenomenex», а в качестве концентрационной – предколонку «Metrosep A PCC 1 HC» (12,5×4,0 мм) фирмы «Metrohm».

В работе была использована петля объемом 20 мкл. Пробу водного раствора затягивали в петлю или в предколонку с помощью шприцевого насоса.

Был использован шприц объемом 5 мл фирмы «Becton Dickinson».

Для приготовления стандартных растворов в диапазоне концентраций 5×10^{-5} – 5×10^{-9} г/мл использовали соли соответствующих анионов (все использованные соли имели квалификацию «ч.д.а.»). Для приготовления раствора элюента использовали соли Na_2CO_3 (квалификации «ч.д.а.») и $NaHCO_3$ (квалификации «х.ч.») в различных соотношениях. Регенирующий раствор (20 мМ серная кислота) для подавительной системы готовили из концентрированной серной кислоты (квалификации «ос.ч.»). Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду, полученную на установке «Milli-Q» с сопротивлением 18,2 МОм. Для хранения деионизованной воды и стандартных растворов использовали кварцевую посуду.

Результаты и их обсуждение

Для определения пределов детектирования анионов по массе пробу раствора вводили в хроматограф с помощью крана-дозатора, объем петли которого составлял 20 мкл. Была изучена зависимость предела детектирования по массе от состава элюента и от скорости потока подвижной фазы. Оптимальными были результаты, полученные при использовании элюента состава 3,6 мМ $NaHCO_3$ /3,75 мМ Na_2CO_3 и при скорости потока элюента 0,5 мл/мин. Во всем

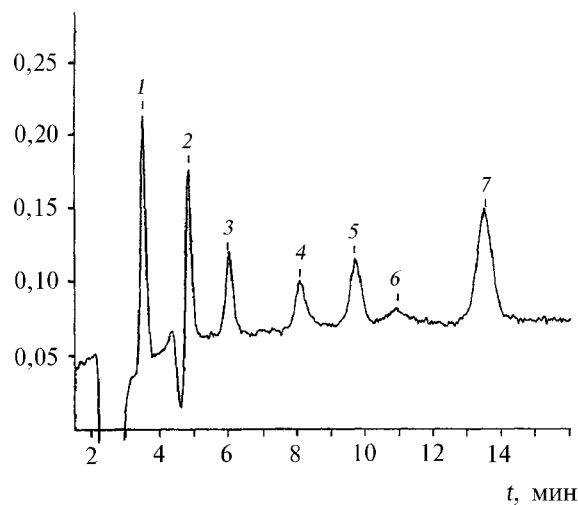


Рис. 2. Хроматограмма, полученная при прямом вводе раствора анионов (элюент 3,6 мМ $NaHCO_3$ /3,75 мМ Na_2CO_3 , скорость потока 0,5 мл/мин, объем пробы 20 мкл). 1 – фторид (1,0 нг), 2 – хлорид (1,2 нг), 3 – нитрит (1,46 нг), 4 – бромид (1,34 нг), 5 – нитрат (1,48 нг), 6 – фосфат (1,38 нг), 7 – сульфат (2,20 нг)

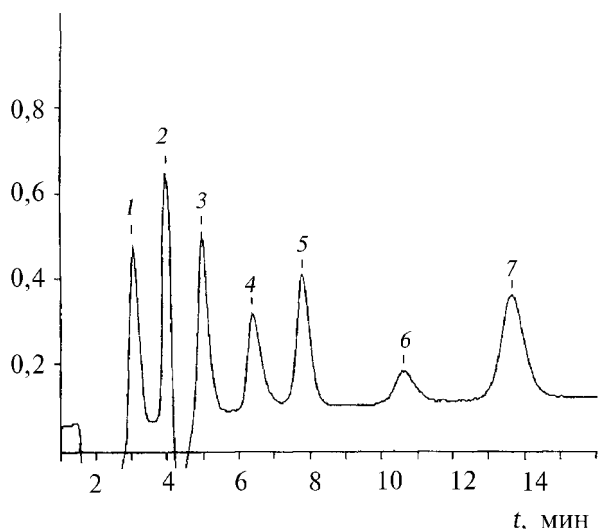


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при вводе 10 мл образца анионов при использовании концентрирования без предварительного удаления воды из предколонки (элюент 3,6 мМ $\text{NaHCO}_3/3,75$ мМ Na_2CO_3 , скорость потока 0,5 мл/мин): 1 – фторид ($2,7 \times 10^{-10}$ г/мл), 2 – хлорид ($0,6 \times 10^{-9}$ г/мл), 3 – нитрит ($1,0 \times 10^{-9}$ г/мл), 4 – бромид ($0,8 \times 10^{-9}$ г/мл), 5 – нитрат ($0,9 \times 10^{-9}$ г/мл), 6 – фосфат ($1,2 \times 10^{-9}$ г/мл), 7 – сульфат ($0,9 \times 10^{-9}$ г/мл)

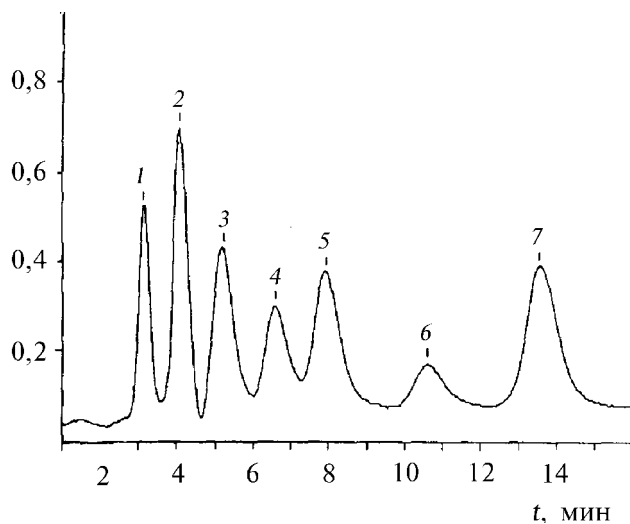


Рис. 4. Хроматограмма, полученная при вводе 10 мл образца анионов с использованием предварительного удаления воды из предколонки (элюент 3,6 мМ $\text{NaHCO}_3/3,75$ мМ Na_2CO_3 , скорость потока 0,5 мл/мин). Концентрации всех анионов такие же, как на рис. 3

диапазоне концентраций зависимость высоты пика от концентрации соответствующего аниона была линейной. Пределы детектирования по массе (г) в оптимальных условиях составляли $7,0 \times 10^{-11}$ (F^-); $1,2 \times 10^{-10}$ (Cl^-); $3,5 \times 10^{-10}$ (NO_2^-); $4,9 \times 10^{-10}$ (Br^-); $4,0 \times 10^{-10}$ (NO_3^-); $1,6 \times 10^{-9}$ (HPO_4^{2-}); $2,3 \times 10^{-10}$

Оценка правильности определения анионов в водном растворе методом “введено-найдено” ($n = 3, P = 0,95$)

Анион	Введено, $\times 10^{-7}$ г/мл	Найдено, $\times 10^{-7}$ г/мл
F^-	0,50	$0,48 \pm 0,07$
Cl^-	0,60	$0,61 \pm 0,08$
NO_2^-	0,71	$0,68 \pm 0,09$
Br^-	0,67	$0,65 \pm 0,09$
NO_3^-	0,74	$0,74 \pm 0,10$
HPO_4^{2-}	0,68	$0,70 \pm 0,11$
SO_4^{2-}	1,10	$1,00 \pm 0,19$

(SO_4^{2-}). Стандартное отклонение не превышало 20% ($n = 3; P = 0,95$). Хроматограмма, полученная при вводе пробы, содержащей количества анионов на уровне нг, приведена на рис. 2.

Для изучения возможности снижения пределов обнаружения анионов и ввода больших по объему проб водных растворов была исследована возможность предварительного концентрирования анионов с использованием короткой колонки ($12,5 \times 4,0$ мм), заполненной анионообменником, и подсоединенной к крану-дозатору вместо петли.

Анализ пробы деионизованной воды объемом 10 мл, хранящейся в полиэтиленовой таре, показал, что содержание в ней хлорид-иона составляет $\sim 5 \times 10^{-9}$ г/мл, а сульфат-иона – 2×10^{-9} г/мл.

В пробе деионизованной воды, хранящейся в кварцевой таре, содержание хлорид-иона составляло около $0,5 \times 10^{-9}$ г/мл. На уровне предела обнаружения пики остальных анионов не были зарегистрированы. Хроматограмма, полученная при анализе 10 мл стандартного раствора анионов, приведена на рис. 3. Как видно из представленной хроматограммы, пик воды мешает определению фторида и хлорида. Для того чтобы избежать этого влияния, перед анализом через предколонку пропускали элюент в направлении нанесения пробы. Оптимальный объем элюента в нашем случае составил

500 мкл. Хроматограмма, полученная после удаления воды, представлена на рис. 4.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучена возможность одновременного определения следовых содержаний фторида, хлорида, нитрита, бромид, нитрата, фосфата и сульфата с использованием предварительного концентрирования. Расчетные пределы обнаружения составили (%) $0,8 \times 10^{-9}$ (фторид); $1,4 \times 10^{-9}$ (хлорид); $0,4 \times 10^{-8}$

(нитрит); $0,5 \times 10^{-8}$ (бромид); $0,6 \times 10^{-8}$ (нитрат); $1,4 \times 10^{-8}$ (фосфат); $0,3 \times 10^{-8}$ (сульфат) при анализе 10 мл водного раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. При этом следует отметить, что нижняя граница определяемых содержаний хлорид-иона в деионизованной воде составляет $5,0 \times 10^{-8}\%$.

Данные, характеризующие правильность определения, приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curran M., Palmer A. // J. Chromatogr. A 2001. **919**. P. 107.
2. Weiss J., Reinhard S., Pohl C., Saini C., Narayanan L. // J. Chromatogr. A 1995. **706**. P. 81.
3. Salas-Auvert R., Colmenarez J., Ledo H., Colina M. // J. Chromatogr. A 1995. **706**. P. 183.
4. Waterworth J.P. // J. Chromatogr. A 1997. **770**. P. 99.
5. Епимахова Л.В., Воронина Н.В. // ЖАХ. 1997. **52**. № 7. P. 737.
6. Kumagai H., Sakai T., Matsumoto K., Hanaoka Y. // J. Chromatogr. A 1994. **671**. P. 15.

Поступила в редакцию 26.02.04

DETERMINATION OF F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} IN AQUEOUS SOLUTIONS AT 10^{-9} – $10^{-8}\%$ LEVEL BY ION CHROMATOGRAPHY

E.N. Kapinus, I.A. Revelsky, V.O. Ulogov, Yu.A. Lelikov

(Division of Analytical Chemistry)

The possibility of simultaneous determination of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} ions on trace level by IC using preliminary concentration and water removal from concentrating column was investigated. Detection limits were 10^{-9} – $10^{-8}\%$ for sample volume 10 ml depending on the anion.