

На правах рукописи

КУЛИКОВ ПАВЕЛ НИКОЛАЕВИЧ

**ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НОРМИРУЕМЫХ АНИОНОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УФ- И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО
ДЕТЕКТИРОВАНИЯ**

02.00.02 – аналитическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2013

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Сергеев Геннадий Михайлович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Занозина Валентина Федоровна
кандидат химических наук, зав. лабораторией прикладной химии и экологии (НИИ Химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород)

Арбатский Анатолий Петрович
доктор химических наук, профессор
(Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», г. Саранск

Защита состоится « » июня 2013 г. в « » часов на заседании диссертационного совета 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Ионная хроматография является безальтернативным способом контроля нормируемых анионов в питьевой воде. Однако отсутствует описание методики ионохроматографического анализа питьевой воды различного солевого состава на содержание более десяти примесных и матричных анионов в режиме изократического элюирования с использованием многоканального детектирования. Для развития теории, объясняющей селективность сорбции с современных позиций специфической гидратации ионов, и для использования метода ионной хроматографии необходимо установление соответствующих корреляционных зависимостей. Взаимосвязь параметров удерживания анионов с физико-химическими характеристиками сорбатов важна, поскольку она расширяет представления о механизмах сорбции анионов и позволяет оптимизировать условия разделения.

Цели и задачи работы. Целью диссертационного исследования являлась оптимизация селективности разделения и увеличение числа определяемых нормируемых анионов в питьевой воде методом ионной хроматографии с одновременным УФ- и кондуктометрическим детектированием. В соответствие с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- установление взаимосвязей параметров удерживания анионов на сорбентах различной природы в карбонатных и аминокислотных растворах от молярной массы, ионного радиуса, поляризуемости, энтальпии и энтропии гидратации сорбатов, позволяющих прогнозировать возможности их хроматографического разделения;
- нахождение оптимальных условий микроэкстракционного концентрирования перхлоратов как высокотоксичных загрязнителей питьевой воды и последующего ионохроматографического анализа концентрата;

- разработка унифицированной методики ионохроматографического определения низких концентраций большого числа нормируемых анионов с одновременным УФ- и кондуктометрическим детектированием;
- проведение экологического мониторинга содержания анионных форм нормируемых макро- и микрокомпонентов в питьевой воде различных водоемких объектов лесопарковых, промышленных зон и сельскохозяйственных территорий Нижегородского региона.

Научная новизна. Впервые сформулированы теоретические положения, объясняющие особенности селективности анионного обмена в карбонатных и аминокислотных растворах на сорбентах различной природы и обменной емкости с позиций специфических процессов гидратации разделяемых ионов и «матричного» эффекта ионообменников.

Установлены корреляционные зависимости фактора удерживания от молярной массы, ионного радиуса, поляризуемости, энтальпии и энтропии гидратации кислотообразующих форм анионогенных элементов и органических ионов. В их число входят: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HS^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , CH_2ClCOO^- , $CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^- .

Предложен новый способ микроэкстракционного концентрирования перхлоратов и последующего ионохроматографического анализа концентрата.

Разработана методология использования жидкостного хроматографа «LC-20 AD SP» фирмы «Shimadzu» для решения поставленных задач экологического контроля питьевой воды на содержание большого числа миграционных форм анионогенных элементов с одновременным УФ- и кондуктометрическим детектированием.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретически обоснованы корреляционные зависимости фактора удерживания анионов на ионообменниках различной природы от некоторых физико-химических параметров разделяемых ионов. Изучены возможности и условия

микроэкстракционного концентрирования перхлорат- ионов с использованием солей четвертичных аммониевых оснований и различных экстрагентов.

На базе жидкостного хроматографа «LC-20 AD SP» создана методика ионохроматографического определения с УФ- и кондуктометрическим детектированием нормируемых анионов макро (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-})- и микро (F^- , ClO_2^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HS^- , HCOO^- , CH_3COO^-) компонентов в питьевой обеззараженной и очищенной воде (централизованное водоснабжение, бутилированная вода) и в природных источниках (артезианские скважины, родники) различных территорий Нижегородского региона (лесопарковые, промышленные и сельскохозяйственные зоны). В работе приводятся результаты экологического мониторинга (2010-2012 гг.) анионного состава контролируемых водоисточников.

Правильность полученных данных устанавливали сравнением с результатами независимых методов анализа (другие хроматографические системы, экстракционная фотометрия), а также введением добавки искомого вещества и способом варьирования навески.

Установлены: специфика химического состава некоторых водоисточников, их соответствие нормативным показателям; анионные «маркеры» природного и антропогенного загрязнения подземной питьевой воды на территории Нижегородского региона.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объектами исследования (анализа) в данной работе являлись водоисточники питьевой воды различного солевого состава и степени очистки. В их число входит: питьевая обеззараженная или дополнительно очищенная вода (централизованное водоснабжение, бутилированная вода местных месторождений). Кроме этого- вода природных источников Нижегородского региона, отличающаяся по геохимическому типу и влиянию антропогенных факторов (артезианские скважины и родники).

Методология и методы исследования. В качестве методов исследования использовали ионную хроматографию с одновременным УФ- и

кондуктометрическим детектированием анионов (применяли анионообменники с гидрофильной и гидрофобной матрицами, карбонатные и аминокислотные элюенты), а также метод экстракционной фотометрии окрашенных ионных ассоциатов.

Степень достоверности полученных результатов. В работе автором использован современный комплекс хроматографического оборудования-многофункциональный жидкостной хроматограф «LC-20 AD SP», снабженный системой мембранного подавления фонового сигнала, вакуумным дегазатором элюента и двумя последовательно соединенными детекторами: кондуктометрическим и УФ-светодиодной матрицы, обеспечивающих достоверность идентификации анионов и высокую чувствительность ионохроматографического анализа. Правильность результатов подтверждается сопоставлением данных, полученных в различных хроматографических системах (разные аниониты, элюенты и детекторы), а также способами добавок и варьирования навески.

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 2011» (Архангельск, 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011); XIII Международной конференции "Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов" (Воронеж, 2011); 16-й Нижегородской сессии молодых ученых (естественные науки, Нижний Новгород, 2011); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); 17-й Нижегородской сессии молодых ученых (естественные науки, Нижний Новгород, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в Российских журналах, рекомендуемых ВАК РФ и тезисы 7 докладов на международной, всероссийских и региональных научных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы: от постановки задач, подготовки и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления результатов. Все представленные в диссертации экспериментальные данные получены автором самостоятельно.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 146 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 128 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В диссертации содержится 17 рисунков и 47 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», а также п. 12 «Анализ объектов окружающей среды» паспорта специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор.

В данной главе с привлечением большого числа отечественных и зарубежных публикаций рассмотрены следующие вопросы: классификация и особенности химического состава природной и питьевой воды; нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды; анионная хроматография как современный инструмент анализа воды; особенности УФ- и кондуктометрического детектирования анионов; способ микроэкстракционного концентрирования для снижения пределов обнаружения высокотоксичных перхлорат- ионов.

Констатируется, что для питьевой воды различного солевого состава и степени очистки имеются проблемы, связанные с недостаточной

чувствительностью применяемых методик ионохроматографического анализа и влиянием матричных компонентов. Не используется одновременное УФ- и кондуктометрическое детектирование, что существенно увеличило бы достоверность идентификации и число определяемых анионов с низкими пределами обнаружения.

Обсуждаются новые теоретические подходы к вопросу селективности анионного обмена гидрофобных и гидрофильных ионов на сорбентах различной природы. Делается вывод о том, что особенности сольватации ионов и их различная сорбция на анионитах, отличающихся обменной емкостью и природой матрицы, могут быть использованы для прогнозирования фактора удерживания сорбатов, что представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Большая роль в решении проблемных задач анионной хроматографии отводится «малофоновым» элюентам с различной элюирующей способностью. Особое место среди них занимают карбонатный и аминокислотный элюенты.

Таким образом, перспективным направлением научных и прикладных исследований является повышение избирательности и снижение пределов обнаружения анионных форм токсичных микрокомпонентов в питьевой воде методом ионной хроматографии с одновременным УФ- и кондуктометрическим детектированием.

Глава II. Экспериментальная часть.

В этом разделе диссертации изложен материал, посвященный объектам анализа, определяемым компонентам, аппаратным возможностям используемых хроматографических приборов (тип ионного хроматографа, детекторы, элюенты, аналитические колонки) и другого оборудования. Кроме этого, приводится перечень применяемых реактивов и описание методик эксперимента. Выполнены расчеты погрешности ионохроматографических определений контролируемых показателей качества питьевой воды.

Объектами анализа являлись питьевая очищенная и/или обеззараженная вода (централизованное водоснабжение – 12 «точек» отбора из разводящих сетей Нижнего Новгорода и бутилированная вода местных месторождений – 7 наименований). Кроме этого – вода природных источников (общее число 25), отличающаяся по геохимическому типу и влиянию антропогенных факторов (артезианские скважины и родники), различных территорий Нижегородского региона (лесопарковые, промышленные и сельскохозяйственные зоны).

Экологический мониторинг (2010 – 2012 гг.) осуществляли с периодичностью контроля не реже 6 раз/ год, анализировали не менее трех партий воды одного источника (наименования) и трех проб из каждой партии.

Аналитами являлись четырнадцать нормируемых анионов в питьевой воде различного солевого состава и степени очистки. В их число входят: F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , HS^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , ClO_2^- , ClO_4^- , HCO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- (в отличие от «стандартной» смеси шести анионов - F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , определяемых по методике ГОСТ). Анионными «маркерами» природного или антропогенного загрязнения воды служили: Br^- (прекурсор высокотоксичных BrO_3^- -ионов); $HCOO^-$, CH_3COO^- (торфяные воды); HS^- , SO_3^{2-} (снеготалая вода); HCO_3^- (устойчивость воды к закислению); ClO_2^- и ClO_4^- (продукты дезинфекции воды); F^- и NO_3^- (фторидный и нитратный «факторы»). Приводятся характеристики используемых жидкостных хроматографов и описание их важнейших конструктивных элементов, предопределяющих возможности контроля анионного состава воды.

К аппаратным достоинствам хроматографа «LC-20 AD SP» следует отнести двухканальную систему детектирования и мембранный способ подавления фонового сигнала элюента, что существенно повышает достоверность идентификации, селективность и чувствительность определения анионов. Вместе с тем, использование карбонатных растворов в качестве подвижной фазы и высокогидрофильного сорбента аналитической колонки, предназначенной для работы лишь с таким элюентом, не позволяет определять сильноудерживаемые ионы (в том числе перхлорат). Универсальная

комплектация хроматографа «Цвет-3006» позволяет применять аниониты «широкого спектра действия» и разнообразные элюенты, включая аминокислотные с высокой элюирующей способностью.

Для исследования влияния специфических эффектов гидратации анионов, а также природы матрицы и обменной емкости (ОЕ) сорбентов на величину фактора удерживания аналитов в качестве анионообменников использовали полиметакрилатные поверхностно-привитые («ANIEKS-N») и объемно-пористые («ХИКС», «ОКА») аниониты (ОЕ = 0,1 – 0,01 мг-экв/г), а также стиролдивинилбензолный центрально-привитой анионит «КАНК-Аст» («Цвет-3006», аминокислотный элюент: 1 мМ раствор тирозина, pH = 11; скорость подачи элюента 3 мл/мин). Аналитические колонки 100×6 мм, подавляющая колонка («КУ-2×8») 250×6 мм. Концентрацию аналитов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_2ClCOO^- , $CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-) в стандартных растворах изменяли от 0,05 до 50 мг/л. Объем пробы 50 мкл (петля-дозатор).

Высокогидрофильный анионообменник колонки «IC SI-90 4E» 250×4 мм («LC-20 AD SP», карбонатный элюент) представлял собой гель поливинилового спирта с химически связанными группами четвертичного аммониевого основания. Применяли карбонатные элюенты различного состава, содержащие 12 мМ $NaHCO_3$; 1,8 мМ Na_2CO_3 /1,7 мМ $NaHCO_3$ и 1 мМ Na_2CO_3 /4 мМ $NaHCO_3$. Первый из вышеуказанных элюентов являлся оптимальным (при 32 °С) для разделения большинства ионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , HS^- , SO_3^{2-} , ClO_2^- , $HCOO^-$, CH_3COO^-). Вторым (40 °С) – для SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Скорость подачи потока подвижной фазы 1 мл/мин. Концентрацию искомых анионов в рабочих стандартных растворах варьировали в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ – 20 мг/л. Объем пробы 20 мкл.

При использовании УФ-детектора регистрировали трехмерные спектры поглощения для проверки хроматографических пиков на «однородность» (рабочая длина волны 194 нм). Для приготовления растворов аналитов и элюентов применяли деионированную воду, пропущенную через картридж

«SGS-18», с удельной электропроводностью менее $2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ и имеющей оптическую плотность не более $1 \cdot 10^{-3}$ ед. (190 – 240 нм).

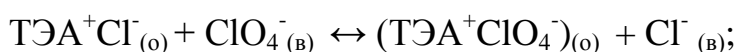
Содержание искомых анионов в используемом растворителе меньше пределов их обнаружения (3s-критерий). Применяемые реактивы имели квалификацию х.ч. или ос.ч. В ряде случаев кроме внутрिलाбораторных стандартных растворов аналитов использовали государственные стандартные образцы.

Для исследованных проб питьевой воды пределы обнаружения анионов методом ионной хроматографии с карбонатным элюентом и кондуктометрическим и/или УФ-детектированием изменяются от $3 \cdot 10^{-3}$ (F⁻) до 1-2 мг/л (НСОО⁻, СН₃СОО⁻). По сравнению с ионохроматографической методикой ГОСТ Р 52181-2003 полученные значения в 5 – 50 раз меньше, что позволяет контролировать «фоновое» содержание токсикантов и, тем самым, экологическую ситуацию вдали от критической. Перечень аналитов расширен с шести до четырнадцати нормируемых ионов. Относительная погрешность при определении анионов на уровне ($5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$) мг/л составила 20 – 25 %; в диапазоне ($1 \cdot 10^{-1}$ – 20) мг/л: 5 – 10%, что ниже нормативных значений (30 – 40%).

С целью повышения чувствительности ионохроматографического определения ClO_4^- - ионов в питьевой воде («Цвет-3006») применяли способ микроэкстракционного концентрирования в каплю экстрагента. Последовательность аналитических процедур при подготовке пробы к анализу приведена ниже:

1. Предварительное концентрирование способом дистилляции (100 мл пробы/5 мл концентрата).

2. Микроэкстракционное концентрирование:



ТЭАСl - хлорид тетраэтиламмония;

экстрагент – циклогексан ($V_{(o)} = 1$ мкл); $V_{(в)} = 5$ мл;

степень извлечения $R = (20 \pm 2)\%$; $K_{\text{конц.}} = 1400 \pm 150$.

3. Замена органической матрицы на водную (испарение экстрагента, ИК-лампа; $(TЭA^+ClO_4^-)$ /элюент (10 мкл).
4. Ввод пробы в хроматограф «Цвет-3006»
(аналитическая колонка «ОКА», 50×3 мм; подавляющая колонка «КУ-2×8», 200×6 мм; аминокислотный элюент, кондуктометрический детектор).

Принимая во внимание термостабильность перхлората, способ дистилляции позволяет получить оптимальный объем образца для проведения микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов. После замены органической матрицы на водную, в последней, за счет избытка ион-парного реагента ($TЭACl$) по отношению к перхлорату, присутствуют хлорид-ионы. Хроматографическое разделение хлорида и перхлорат-ионов не вызывает затруднений, поскольку фактор разрешения хроматографических сигналов (R_s) указанной пары ионов равен трем (при минимально необходимом значении $R_s = 1$). Такой методологический подход обеспечивал достоверные результаты, что подтверждается методом добавок.

Для образования экстрагируемой ионной пары в качестве «катионного» реагента использовали хлоридные соли различных четвертичных аммониевых оснований. Оптимальным реагентом являлся хлорид тетраэтиламмония, экстрагентом – циклогексан. После проведения микроэкстракционного концентрирования с применением красителя бриллиантового зеленого (БЗ) методом экстракционной фотометрии определяли остаточное содержание перхлорат-ионов в водной фазе. Продукт фотометрической реакции – ионный ассоциат ($БЗ^+ClO_4^-$) экстрагировали толуолом и фотометрировали при 640 нм (спектрофотометр СФ-46, $l = 1$ см). Предел обнаружения перхлорат-ионов при использовании методики микроэкстракционного концентрирования составил $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Другие оксоанионы хлора (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^-), характеризующиеся меньшей гидрофобностью, не мешают определению перхлората. Относительная погрешность для содержаний ClO_4^- - ионов на уровне

$(2 - 200) \cdot 10^{-3}$ мг/л не превышает 15 – 20%. Полученные результаты не уступают зарубежным методикам масс-спектрометрического определения перхлората.

Глава III. Результаты эксперимента и их обсуждение.

В данной главе представлены данные по изучению процессов сорбции и элюирования анионов в различных хроматографических системах; оценена роль специфических эффектов сольватации ионов; сопоставлены возможности кондуктометрического и УФ-детектирования; приводятся результаты ионохроматографического анализа контролируемых водисточников.

Аниониты с различными матрицами и обменной емкостью по разному удерживают гидрофильные и гидрофобные ионы.

Для объемно-пористых анионитов «ОКА» и «ХИКС» (в отличие от «ANIEKS-N») уменьшается время удерживания большого числа анионов за счет более короткого диффузионного пути сорбатов. У гелевого гидрофобного анионообменника «КАНК-Аст» наблюдается повышенное сродство к таким ионам как NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Рассчитаны хроматографические параметры для определения анионов с использованием высокогидрофильного анионообменника колонки «IC SI-90 4E» и карбонатного элюента («LC-20 AD SP»). Полученные величины факторов удерживания (k), разделения (α) и разрешения (R_s) близки к оптимальным значениям: $0,7 \leq k \leq 6,2$; $1,2 \leq \alpha \leq 1,4$; $1,2 \leq R_s \leq 2,8$, что свидетельствует об удовлетворительных характеристиках хроматографического процесса разделения большого числа ионов. Максимальные факторы разрешения наблюдаются для следующих пар ионов: $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$ (1,7); $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ (1,9); $\text{NO}_2^-/\text{HS}^-$ (1,6); $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$ (1,5); $\text{NO}_3^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (2,8); $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ (1,4), раздельное определение которых ранее представляло особую сложность.

Устойчивость ионных пар между ионогенными группами анионита и хроматографируемыми анионами зависит от степени гидратации сорбата. В ряду структуроразрушающих ионов: $\text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{HS}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ увеличивается энтальпия гидратации анионов ($\Delta H^\circ_{\text{гидр}}$). ClO_2^- , F^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и CO_3^{2-} - ионы

упрочняют структуру воды за пределами первого гидратного слоя («положительная» гидратация). Известно, что энтропийные характеристики гидратации ($\Delta S^\circ_{\text{гидр.}}$) характеризуют структурные изменения воды при взаимодействии ее молекул с ионами электролита. В этих процессах принимают участие матрицы анионитов, гидрофобность которых оказывает влияние на гидратацию ионогенных групп. Сольватационная оболочка последних претерпевает структурные изменения под влиянием того или иного гидратированного аниона.

На рис. 1 и 2 показано влияние энтальпии и энтропии гидратации одно- и двухзарядных анионов в карбонатных растворах на величину фактора удерживания. Каких либо отклонений от «поведения» ионов, «предсказанного» энтальпийным и энтропийным факторами, не наблюдается.

На основании полученных корреляций ($r = 0,97-0,99$) представляется возможным прогнозируемое использование изученных хроматографических систем для решения конкретных прикладных задач ионной хроматографии анионов.

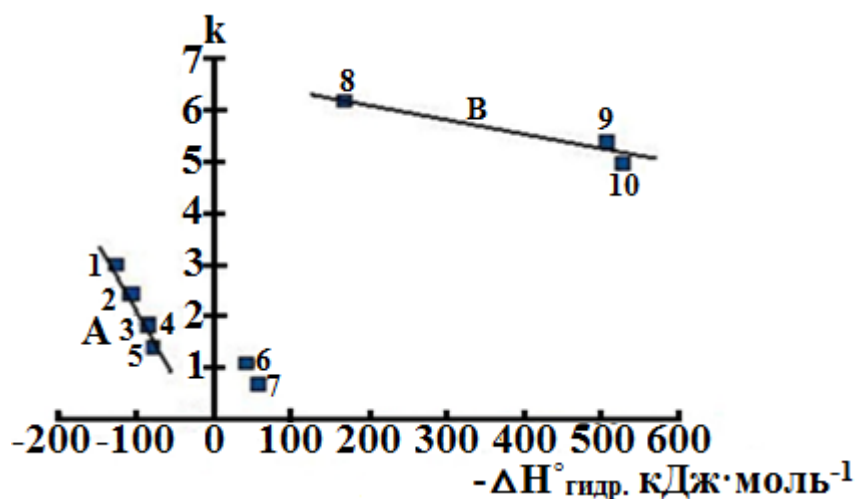


Рис. 1. Влияние энтальпии гидратации $\Delta H^\circ_{\text{гидр.}}$ * (кДж·моль⁻¹) на величину фактора удерживания k.

А (однозарядные структуроразрушающие ионы): 1 – NO_3^- , 2 – Br^- , 3 – HS^- , 4 – NO_2^- , 5 – Cl^- ; однозарядные структурообразующие ионы: 6 – ClO_2^- , 7 – F^-
 В (двухзарядные структурообразующие ионы): 8 – SO_4^{2-} , 9 – SO_3^{2-} , 10 – CO_3^{2-} .

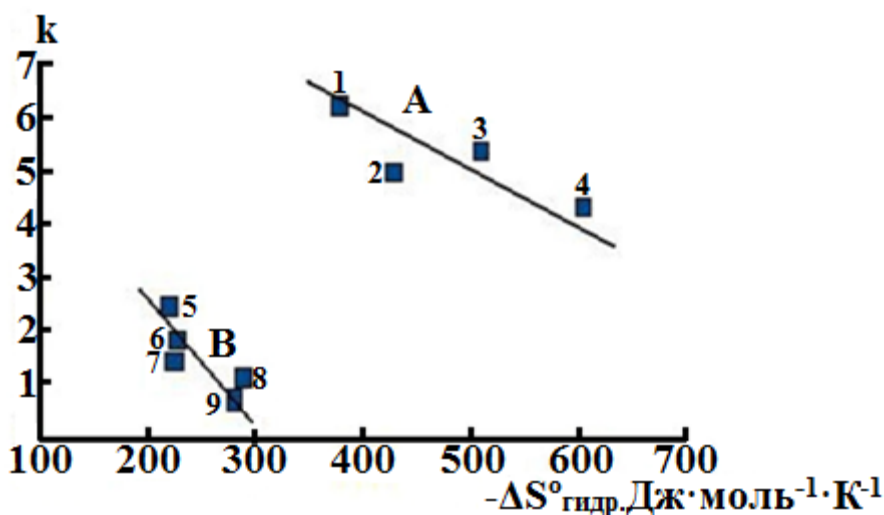


Рис. 2. Влияние энтропии гидратации $\Delta S^{\circ}_{\text{гидр.}}*$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) двухзарядных (А) и однозарядных (В) анионов на величину фактора удерживания k .

А: 1 – SO_4^{2-} , 2 – SO_3^{2-} , 3 – CO_3^{2-} , 4 – HPO_4^{2-} ;

В: 5 – Br^- , 6 – NO_2^- , 7 – Cl^- , 8 – ClO_2^- , 9 – F^- .

* - цит. по Крестову Г.А.: $-\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}}(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$ кДж·моль⁻¹;

$S^{\circ}_{\text{гидр.}}(\text{H}_3\text{O}^+) = -8,8$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

В табл. 1 представлены относительные коэффициенты чувствительности ($a \pm \Delta a$), диапазоны измерения массовых концентраций и пределы обнаружения анионов при использовании кондуктометрического и УФ- (194 нм) детектирования. Следует отметить, что значения пределов обнаружения большинства ионов с применением указанных детекторов одного порядка, за исключением Cl^- , NO_3^- и NO_2^- . Поэтому «априори» отдать предпочтение одному из вышеназванных способов детектирования не представляется возможным. Вместе с тем, одновременное использование кондуктометрического детектора и УФ-светодиодной матрицы позволяет увеличить избирательность анализа. Это объясняется тем, что не все близко расположенные на хроматограмме анионы поглощают в УФ-области спектра.

На практике в ионной хроматографии реализуется множество задач, среди которых возможны две ситуации - когда искомый «i» - ион (микрокомпонент)

Относительные коэффициенты чувствительности ($a \pm \Delta a$), диапазоны измерений массовых концентраций и пределы обнаружения анионов

(КД-кондуктометрическое и УФ – детектирование); $n = 5$; $P = 0,95$

Анионы	Относит. коэффициенты чувствительности		Диапазоны измерений, мг/л		Пределы обнаружения, мг/л	
	КД*	УФ**	КД	УФ	КД	УФ
F ⁻	950±20	-	5·10 ⁻³ -10	-	3·10 ⁻³	-
CH ₃ COO ⁻	55±4	3,4±0,3	1-20	1-20	5·10 ⁻¹	5·10 ⁻¹
HCOO ⁻	32±1	3,8±0,3	4-20	2-20	2	1
ClO ₂ ⁻	227±7	45±1	6·10 ⁻² -10	1·10 ⁻¹ -10	3·10 ⁻²	5·10 ⁻²
Cl ⁻	683±15	89±3	8·10 ⁻³ -10	5·10 ⁻² -10	5·10 ⁻³	2·10 ⁻²
NO ₂ ⁻	454±14	50±2	1·10 ⁻² -10	1·10 ⁻¹ -10	7·10 ⁻³	5·10 ⁻²
HS ⁻	316±10	10,0±0,4	1-10	2-10	3·10 ⁻¹	5·10 ⁻¹
Br ⁻	306±10	155±5	4·10 ⁻² -20	2·10 ⁻² -20	2·10 ⁻²	1·10 ⁻²
NO ₃ ⁻	345±10	25,0±0,8	2·10 ⁻² -20	2·10 ⁻¹ -20	1·10 ⁻²	1·10 ⁻¹
HPO ₄ ²⁻	103±5	-	1-20	-	3·10 ⁻¹	-
SO ₃ ²⁻	667±20	18,0±0,6	3·10 ⁻¹ -20	1-20	1·10 ⁻¹	4·10 ⁻¹
CO ₃ ^{2-•}	441±13	-	5·10 ⁻¹ -5	-	3·10 ⁻¹	-
SO ₄ ^{2-•}	400±17	-	5·10 ⁻² -20	-	2·10 ⁻²	-

Примечания:

* $S, \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с} = (a \pm \Delta a) \cdot C$;

** $S, \text{ А} \cdot 10^{-3} \cdot \text{с} = (a \pm \Delta a) \cdot C$; где S – площадь хроматографического пика; удельная электропроводность в ед. $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$; время в секундах; $\text{А} \cdot 10^{-3}$ – тысячная доля ед. оптической плотности (194 нм)

• Состав элюента: 1,8 мМ Na₂CO₃/1,7 мМ NaHCO₃; для остальных ионов – 12 мМ NaHCO₃.

элюируется перед макрокомпонентом («i+1»), и вторая, - после макрокомпонента. Первая из названных ситуаций благоприятнее для обработки хроматограммы, так как хроматографическая зона, как правило, размыта в «тыловой части», а не во «фронтальной».

В табл. 2 приведены отношения коэффициентов чувствительности при УФ- и кондуктометрическом детектировании для нескольких пар хроматографируемых ионов.

Таблица 2

Отношения коэффициентов чувствительности ($K = a \pm \Delta a$) при УФ- и кондуктометрическом (КД) детектировании для нескольких пар хроматографируемых ионов; $n=5$; $P=0.95$

Аналитическая задача	Детектор	Номера хроматографических зон*						
		1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8
Искомый ион «i» в присутствии «(i+1)» иона; (K_i/K_{i+1})	УФ	0.9	0.08	0.5	1.8	5.0	0.06	7.4
	КД	1.7	0.14	0.33	1.5	30	0.05	0.9
Искомый ион «(i+1)» в присутствии «i» иона (K_{i+1}/K_i)	УФ	1.0	12	2	0.6	0.2	16	0.2
	КД	0.6	7	3	0.7	0.04	19	1.1

Примечания:

* Сорбционный ряд для УФ-поглощающих ионов (номера хроматографических зон $i, i+1, \dots$):

CH_3COO^- (1) < HCOO^- (2) < ClO_2^- (3) < Cl^- (4) < NO_2^- (5) < HS^- (6) < Br^- (7) < NO_3^- (8). Выделенные величины относятся к оптимальному детектору.

Как следует из представленных данных, для каждой пары ионов сорбционного ряда, выбор того или иного детектора определяется конкретной задачей (перечнем аналитов в многокомпонентной смеси), порядком элюирования ионов и соотношением их концентраций. Поэтому при анализе сложных смесей неизвестного состава следует одновременно использовать оба детектора.

Изучены возможности микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов с использованием солей четвертичных аммониевых оснований различной гидрофобности и экстрагентов, отличающихся параметром растворимости Гильдебранда, величинами поверхностного натяжения и специфической «Льюисовой кислотности» E_T . Максимальный коэффициент концентрирования (1400 ± 150) в каплю циклогексана достигнут при использовании хлорида тетраэтиламмония (мольное отношение к перхлорату 5:1). Степень извлечения ClO_4^- - ионов составляет $(20 \pm 2)\%$ и сохраняется неизменной при варьировании концентрации перхлората.

Содержание перхлорат-ионов в некоторых образцах питьевой воды и в растворах дезинфектанта – гипохлорита кальция, определенное методами ионной хроматографии и экстракционной фотометрии, приведено в табл. 3.

Результаты ионохроматографического определения нормируемых анионов в некоторых подземных водоемностях, воде централизованного водоснабжения и бутилированной воде (Н.Новгород и Нижегородская область) представлены в табл. 4. Для большинства исследованных образцов воды изменение концентраций анионных форм макро- и микрокомпонентов за период наблюдений варьируется в пределах от 5 до 20% от среднего значения и носит случайный характер.

Содержание ClO_4^- - ионов (средние значения, мг/л) в питьевой воде и в растворах дезинфектанта - гипохлорита кальция, определенное методами ионной хроматографии (ИХ) и экстракционной фотометрии (ЭФ);

$n = 6; P = 0,95$

Номера проб	Содержание ClO_4^- - ионов (мг/л)	
	ИХ	ЭФ
Промышленные зоны и сельскохозяйственные территории (родники)		
1	0,6±0,1	0,6±0,1
2	0,40±0,08	0,35±0,07
Централизованные системы водоснабжения (Н. Новгород)		
1	$(8,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(9,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$
2	$(7,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$
Растворы гипохлорита кальция (2% активного хлора)		
1	2,1±0,2	1,9±0,2
2	1,8±0,2	2,0±0,2

Проверка правильности определения некоторых анионов в питьевой воде приведена в табл. 5.

В большинстве случаев наблюдается фоновое содержание F^- , Br^- и ClO_2^- - ионов. Однако последние обнаружены в разводящих сетях 4-х районов централизованных систем водоснабжения Н.Новгорода, причем в одном из них – на уровне ПДК (0,2 мг/л). Необходимо отметить, что согласно нормативной документации соответствующими службами контроля предусмотрено проведение регулярного анализа на содержание так называемого «активного» (хлорноватистая кислота, гипохлорит-ионы, свободный хлор) и «связанного» (присутствующего в виде хлораминов) хлора. Наличие хлоритов (так же как и перхлоратов) – продуктов обеззараживания воды, к сожалению, не контролируется.

Таблица 4

Содержание нормируемых анионов (мг/л) в некоторых подземных водоисточниках, воде централизованного водоснабжения и бутилированной воде (Н. Новгород и Нижегородская область; 2010-2012 гг.); n = 6-9; P = 0,95

Номера проб	Содержание, мг/л						
	F ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₄ ⁻	HCOO ⁻
	Подземные источники (артезианские скважины, родники)						
1	0,25±0,03	(8,0±1,6)·10 ⁻²	8,4±0,8	<7·10 ⁻³	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	<1
2	0,16±0,01	0,15±0,02	5,3±0,4	(6±2)·10 ⁻²	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	<1
3	0,36±0,02	(9±2)·10 ⁻²	5,6±0,4	<7·10 ⁻³	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	<1
4	0,11±0,02	(8±2)·10 ⁻²	90±5	0,13±0,02	(6,0±2,0)·10 ⁻²	0,40±0,08*	<1
5	(5,0±0,5)10 ⁻²	0,13±0,03	143±7	<7·10 ⁻³	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	2,2±0,6
6	(2,0±0,2)10 ⁻²	(7±0,8)·10 ⁻²	50±4	<7·10 ⁻³	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	<1
7	(4,7±0,5)10 ⁻²	(9,0±0,8)·10 ⁻²	59±3	(4±1)·10 ⁻²	(6,0±2,0)10 ⁻²	0,6±0,1*	2,5±0,7
Вода централизованного водоснабжения (р-ны Н. Новгорода)							
1-8	0,1-0,4	7·10 ⁻² -1·10 ⁻¹	3-14	4·10 ⁻² -5·10 ⁻¹	<3·10 ⁻² - 2·10⁻¹	(7-8)·10^{-3*}	<1
Бутилированная вода (столовая, минеральная)							
1-7	4·10 ⁻² -1,6	<2·10 ⁻² -1·10 ⁻¹	<1·10 ⁻² -16	<7·10 ⁻³	<3·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴	<1

Примечания: 1-3 (лесопарковые зоны); 4-7 (промышленные зоны и территории сельскохозяйственных предприятий).

Выделенные значения – критическая ситуация (* - по международным стандартам).

Проверка правильности определения некоторых анионов (мг/л)
в питьевой воде (подземные источники, проба №5) методом добавок;

$n=6$; $P=0.95$

Аналит	Найдено	Введено	Определена сумма	s_r
NO_3^-	143±7	100	240±12	0.04
		150	300±15	0.03
		200	345±17	0.03
HCOO^-	2.2±0.6	2	4.0±1.2	0.24
		4	6.5±1.3	0.16
		6	8.5±1.2	0.11

Нами установлено, что присутствие ClO_2^- - ионов имеет место в разводящих сетях в весенний период, когда увеличивают дозы хлорирующих реагентов. Не для всех образцов воды выполняется требование по нитратам (не более 45 мг/л). В некоторых источниках (глубина 10 – 12 м), по-видимому, в «зоне действия» слабокислых торфяных вод выявлено присутствие формиат-ионов (2,0 – 2,5 мг/л); величина ПДК – 3 мг/л. В целом, за редким исключением, количественные характеристики качества подземной воды существенно лучше для водоисточников лесопарковых зон.

Величины ПДК для некоторых нормируемых анионов в питьевой воде (принятые в России, США и Всемирной организацией здравоохранения) и диапазоны определяемых концентраций методом ионной хроматографии (нормативы ГОСТ и рекомендуемая нами методика) приведены в табл. 6. Из представленных данных следует, что более чем в 2 раза расширен перечень нормируемых анионов, определяемых с большей чувствительностью (пределы обнаружения уменьшены в 5 – 50 раз). Представляется возможным выявить динамику изменения содержания большого числа анионных форм токсичных веществ от фоновых значений до наступления критической ситуации.

Таблица 6

Величины ПДК для некоторых нормируемых анионов в питьевой воде и диапазоны определяемых концентраций методом ионной хроматографии (ГОСТ Р 52181-2003 и рекомендуемая методика)

Анионы	ПДК, мг/л			Диапазоны концентраций, мг/л	
	СанПиН (Россия)	ЕРА (США)	ВОЗ	Нормативы ГОСТ	Рекомендуемая методика
F ⁻	1,5	-	1,5	0,3-20	5·10 ⁻³ -10
NO ₃ ⁻	45	25	25	0,5-50	2·10 ⁻² -20
NO ₂ ⁻	3,0	1,0	3,0	0,5-50	1·10 ⁻² -10
HPO ₄ ²⁻	3,5	-	-	0,5-20	1-20
Br ⁻	0,2	0,2	0,2	-	2·10 ⁻² -20**
HS ⁻	3,0	-	-	-	1-10
ClO ₂ ⁻	0,2	0,7	0,7	-	6·10 ⁻² -10
ClO ₄ ⁻	5,0	0,01	-	-	(2-200)·10 ⁻³ *
HCOO ⁻	3,5	-	-	-	2-20**
CH ₃ COO ⁻	1,0	-	-	-	1-20

Примечание: прочерк – в нормативных документах значения не приводятся;

* - с предварительным микроэкстракционным концентрированием;

** - УФ детектирование.

Таким образом, основным итогом выполненной работы является оптимизация селективности разделения и увеличение числа определяемых нормируемых анионов в питьевой воде методом ионной хроматографии с одновременным УФ- и кондуктометрическим детектированием.

ВЫВОДЫ

1. С позиций специфических эффектов гидратации анионов в рамках модели ион-парных взаимодействий «сорбат-сорбент» установлена возможность прогнозирования параметров удерживания аналитов в различных хроматографических системах.
2. Для снижения предела обнаружения перхлоратов как высокотоксичных загрязнителей питьевой воды рекомендован высокоэффективный способ микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов с последующим ионохроматографическим определением.
3. Разработаны методики ионохроматографического определения неорганических и органических ионов в питьевой воде различного солевого состава и степени очистки. По сравнению с аналитическими характеристиками ионохроматографической методики ГОСТ Р 52181-2003 достигнутые пределы обнаружения большинства аналитов уменьшены в 5-50 раз, а их перечень с шести аналитов расширен до четырнадцати нормируемых анионов, определяемых с высокой избирательностью и относительной погрешностью не более 20-25%, что ниже нормативных величин (30-40%).
4. Рекомендуемые методологические подходы и способы проведения ионохроматографического анализа с улучшенными параметрами избирательности и точности позволили осуществить экологический мониторинг (2010-2012 гг.) макро- и микрокомпонентного анионного состава питьевой воды различных источников водопользования (около 45) на территории Нижегородского региона.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Куликов, П.Н.** Ионохроматографическое определение некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах / П.Н. Куликов, Е.В. Елипашева, Т.В. Максимова, Г.М. Сергеев // Вода: химия и экология. - 2011. - № 1. - С. 61-65.

2. Елипашева, Е.В. Нелинейность градуировочных зависимостей в двухколоночной ионной хроматографии анионов с аминокислотным элюентом и кондуктометрическим детектированием / Е.В. Елипашева, **П.Н. Куликов**, Г.М. Сергеев // Вестник ННГУ. - 2011. - № 6(1). - С. 115-118.
3. **Куликов, П.Н.** Микроэкстракционное концентрирование перхлорат-ионов / П.Н. Куликов, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев // Аналитика и контроль. - 2012. - Т. 16, №1. - С. 84-90.
4. Максимова, Т.В. Селективность анионного обмена. Исследование сорбентов с различными матрицами для разделения оксоанионов хлора и хлоруксусных кислот / Т.В. Максимова, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева, Е.В. Елипашева, **П.Н. Куликов** // Журн. прикладн. химии. - 2012. - Т. 85, №3. - С. 375-382.
5. **Куликов, П.Н.** Сравнительная оценка кондуктометрического и УФ-детектирования некоторых анионов в методе ионной хроматографии с карбонатным элюентом / П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева, Е.В. Наянова // Аналитика и контроль. - 2012. - Т. 16, №4. - С. 388-393.
6. **Куликов, П.Н.** Закономерности сорбции анионов при использовании в ионной хроматографии высокогидрофильного сорбента и карбонатного элюента / П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева, Е.В. Елипашева, Е.В. Наянова // Вестник ННГУ. - 2013. - №1(1). - С. 105-108.
7. **Куликов, П.Н.** Ионохроматографическое определение в питьевых водах анионных форм токсичных веществ и макрокомпонентов с использованием высокогидрофильного сорбента и двухканальной системы детектирования / П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева, Е.В. Наянова // Вестник ННГУ. - 2013. - №2. - С. 77-80.