УДК 546.145:543.544.6

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

© А. В. Колесников, Е. В. Ковалев, А. Ю. Ковалева[1]

Статья поступила 8 сентября 2014 г.

Проведены исследования по оптимизации работы хроматографа модели 850 Professional IC (Metrohm) применительно к анализу питьевых и сточных вод на анионы хлора, фтора, нитритов, нитратов и сульфатов, а также на катионы калия, натрия и аммония. Показано, что коэффициент корреляции градуировочных графиков, построенных с использованием объединенного стандартного раствора, ближе к единице, чем в случае построенных с применением отдельных растворов ГСО. Для каждого иона выбраны оптимальные условия градуировки. Определены оптимальные продолжительность прохождения образца через аналитическую колонку и дозировка пробы. По оптимизированной методике получены хроматограммы стандартных растворов, а также питьевых и сточных вод, показавшие удовлетворительные воспроизводимость и точность анализа, а также значительное сокращение трудозатрат с высокой оперативностью получения данных.

Ключевые слова: ионы; хроматография; оптимизация; методика; катионы; анионы; питьевые и сточные воды.

В практике аналитического контроля сточных вод предприятий и питьевой воды [1, 2] все более широкое применение находит ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием. Существенным преимуществом ионообменной хроматографии является возможность одновременного определения как анионов, так и катионов [3, 4]. Повышенные требования к охране окружающей среды и питьевым источникам приводят к необходимости увеличения частоты и качества анализа с использованием современных жидкостных хроматографов, снабженных высокочувствительными детекторами. При применении в заводских условиях современных хроматографов с новым интеллектуальным программным обеспечением возникает необходимость поиска оптимального температурного режима работы хроматографа, выбора стандартных растворов и скорости их дозирования для решения конкретных аналитических задач. Использование в приборе 850 Professional IC насосов нового поколения, термостатов с доступной температурой от 0 до 80 °С, высокочувствительного детектора и компьютерной обработки данных позволяет широко варьировать условия выполнения анализа с целью их оптимизации.

Целью работы является нахождение оптимальных условий определения катионов и анионов в заводских сточных водах и питьевой воде с использованием хроматографа 850 Professional IC (Metrohm).

Первоначально были проведены исследования по выбору температуры работы хроматографических колонок. Показано, что изменение температуры от 40 до 50 °С незначительно влияет на полученные данные и продолжительность проведения анализа. Оптимальная температура колонок составляла 45 °С.

При определении анионов элюентом служил раствор Na_2CO_3, концентрация которого составляла 3,6 ммоль/л, что связано с достижением минимального времени проведения анализа.

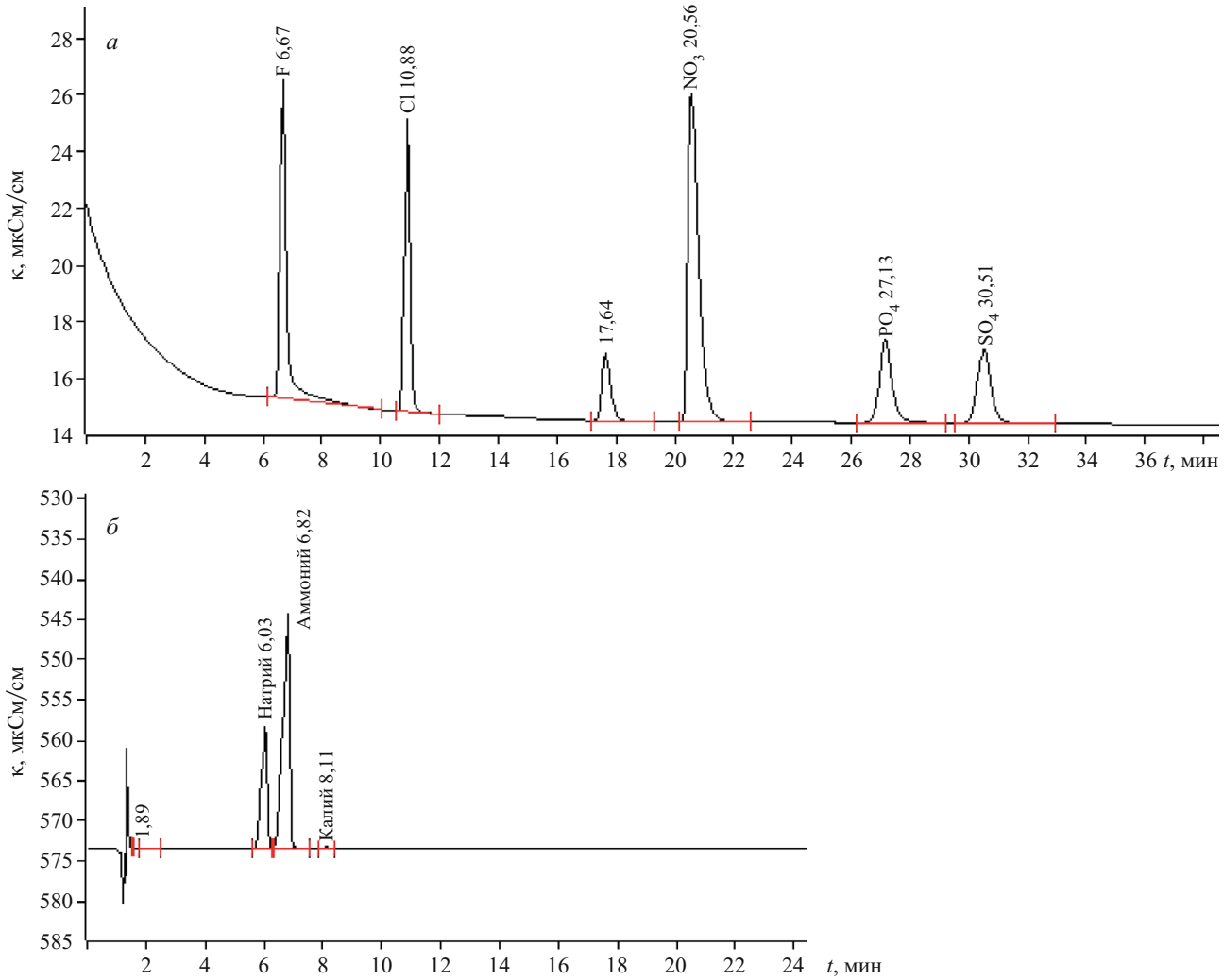
При определении катионов в качестве элюента использовали растворы соляной и азотной кислот. Установлено, что применение раствора HNO_3 с концентрацией 1,7 ммоль/л позволило сократить продолжительность регенерации анионообменника.

При определении катионов в разделительной колонке использовали сорбент — силикагель с карбоксильными группами, а при определении анионов — поливиниловый спирт с четвертичными аммониевыми группами. Размер частиц в обоих случаях составлял 5 мкм.

С целью идентификации анионов и катионов в сточных и питьевых водах установили время их удерживания в колонке (см. рисунок). Для построения градуировочных графиков готовили растворы с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0 мг/дм^3 ГСО: Cl^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, K^+, Na^+, NH_4^+-ионов.

При сравнении коэффициентов корреляции построенных с применением объединенного стандартного раствора и отдельных растворов ГСО градуировочных графиков для определения данных анионов и катионов обнаружили, что в первом случае коэффициент корреляции ближе к единице, чего не отмечалось в ранее проведенных работах. По коэффициентам кор-

[1] Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия; e-mail: odou@csu.ru



Хроматограммы стандартных растворов анионов (*а*) и катионов (*б*) при подаче автоматическим дозатором 20 мл раствора

реляции этих графиков (табл. 1) провели выбор оптимальных условий градуировки для каждого из ионов.

Результаты определения катионов и анионов при различной дозировке исходного раствора пробы (10 или 20 мл) приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, ошибки в определении концентрации ионов меньше при дозировке 10 мл раствора (по средним данным): точность определения ±0,117 против ±0,134 мг/л; относительное стандартное отклонение 1,82 против 1,94 %.

Таблица 1. Выбранные параметры градуировки

Компонент	Тип отклика	Вид градуировочной кривой
Фторид	Площадь	Квадратичная
Хлорид	Площадь	Квадратичная
Нитрит	Высота/площадь	Квадратичная
Нитрат	Высота	Квадратичная
Фосфат	Высота	Квадратичная
Сульфат	Высота	Квадратичная
Калий	Площадь	Квадратичная/линейная
Натрий	Площадь	Квадратичная/линейная
Аммоний	Площадь	Квадратичная/линейная

Оптимизировали также продолжительность прохождения образца через аналитическую колонку (табл. 3). При выбранном времени прохождения 40 мин точность составляет (по средним данным) ±0,0087 мг/л против ±0,110 и ±0,102 мг/л, а относительное стандартное отклонение — 1,43 против 1,81 и 1,67 %.

Таблица 2. Результаты определения катионов и анионов при подаче автоматическим дозатором 10 и 20 мл раствора пробы ($n = 10$, $P = 0,95$)

Определяемый компонент	$V = 10$ мл		$V = 20$ мл	
	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %
K^+	8,564 ± 0,084	1,38	8,328 ± 0,161	2,70
Na^+	3,435 ± 0,087	1,28	10,706 ± 0,106	1,38
NH_4^+	7,523 ± 0,080	1,49	21,076	1,06
F^-	7,721 ± 0,227	4,11	8,233 ± 0,160	2,51
Cl^-	9,935 ± 0,113	1,58	9,920 ± 0,081	1,14
NO_2^-	10,180 ± 0,042	0,58	7,202 ± 0,176	3,43
NO_3^-	9,762 ± 0,131	1,87	9,517 ± 0,084	1,23
PO_4^{3-}	9,544 ± 0,166	2,34	9,536 ± 0,186	2,73
SO_4^{2-}	10,370 ± 0,127	1,71	10,217 ± 0,093	1,27

Таблица 3. Результаты определения катионов при различном времени прохождении пробы через колонку (n = 10; P = 0,95)

Определяемый компонент	t = 30 мин		t = 40 мин		t = 60 мин	
	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %
K^+	8,495 ± 0,101	1,66	8,564 ± 0,084	1,38	8,562 ± 0,097	1,59
Na^+	9,578 ± 0,114	1,66	9,426 ± 0,096	1,41	9,339 ± 0,106	1,58
NH_4^+	7,678 ± 0,116	2,11	7,523 ± 0,080	1,49	7,889 ± 0,104	1,85

Таблица 4. Результаты определения анионов в стандартных растворах с концентрацией 10 и 25 мг/л при выбранных условиях (n = 10; P = 0,95)

Определяемый компонент	c = 10 мг/л		c = 25 мг/л	
	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %	$\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r, %
F^-	10,047 ± 0,035	0,46	25,105 ± 0,092	0,48
Cl^-	10,066 ± 0,087	1,12	25,036 ± 0,033	0,18
NO_3^-	9,892 ± 0,258	3,39	25,018 ± 0,027	0,15
PO_4^{3-}	10,078 ± 0,114	1,47	24,985 ± 0,05	0,03
SO_4^{2-}	10,019 ± 0,035	0,46	25,000 ± 0,013	0,08

При выбранных оптимальных условиях работы хроматографа проанализировали стандартные растворы анионов с концентрацией 10 и 25 мг/л (табл. 4). Статистическая обработка данных показала возрастание точности определения с повышением концентрации и более низкие ошибки определения концентрации при работе хроматографа и обработке данных в выбранных оптимальных условиях.

При выбранных условиях проведения анализа определили концентрации ионов Cl^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2^- в бутилированной минеральной воде. При этом отбирали по пять проб из каждой бутыли и выполняли по два измерения для каждой пробы (табл. 5).

Оптимизированная методика работы на хроматографе 850 Professional IC (Metrohm) и построенные градуировочные графики позволили также провести анализ заводских сточных вод, результаты которого приведены ниже:

Определяемый компонент	Концентрация, мг/л
Na^+	151,2 ± 2,5
NH_4^+	1,7 ± 0,1
Cl^-	145,3 ± 5,2
NO_2^-	7,2 ± 0,5
NO_3^-	9,5 ± 0,9
SO_4^{2-}	135 ± 6

Для повышения точности определения ионов натрия, хлора и сульфатов пробу десятикратно разбавляли дистиллированной водой. Данные анализа минеральных и сточных вод другими методами подтвердили правильность результатов ионохроматографического анализа при определенных нами оптимальных условиях.

Таким образом, проведен научный поиск оптимального режима работы хроматографа модели 850 Professional IC при анализе питьевых и сточных вод предприятия на содержание катионов и анионов и найдены новые технические решения, повысившие скорость и точность выполнения анализа.

Получены новые результаты по использованию объединенного стандартного раствора при регистрации хроматограмм; выбраны дозировка исходного раствора, продолжительность прохождения образца через хроматографическую колонку и оптимальные условия градуировки при определении каждого иона.

Соответствие результатов ионохроматографического анализа минеральных и сточных вод полученным другими методами подтвердило правильность определенных нами оптимальных условий. При этом значительно сократились трудозатраты на проведение анализа и повысилась оперативность получения данных, что особенно важно в заводских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шляпунова Е. В., Сергеев Г. М., Крылов В. А.** Ионохроматографический анализ питьевых вод на содержание

Таблица 5. Результаты определения анионов в минеральной воде (n = 10; P = 0,95)

Торговое название	Определяемый компонент, мг/л				
	F^-	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
«Люкс»	0,3 ± 0,2	3,9 ± 0,2	1,4 ± 0,3	—	9 ± 1
«Ариант»	0,9 ± 0,2	4,9 ± 0,6	3,6 ± 0,5	—	30 ± 2
«Агуша»	1,2 ± 0,4	5,3 ± 0,8	0,4 ± 0,3	—	14 ± 1
«Архыз»	0,3 ± 0,1	5,1 ± 0,7	0,5 ± 0,2	—	14 ± 1
«Аква-минерале»	—	6,9 ± 0,6	—	—	19 ± 1
«Водославская»	—	39 ± 1	5,3 ± 0,5	—	39 ± 1
«Долина нарзанов»	—	4,8 ± 0,7	—	1,6 ± 0,3	60 ± 2
«Боржоми»	5 ± 2	232 ± 6	0,2 ± 0,1	—	1,4 ± 0,7
«Ессентуки»	1,1 ± 0,8	—	—	1,96 ± 0,24	—
«Нарзан»	0,2 ± 0,1	123 ± 3	—	—	—

бромат-ионов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 11. С. 13 —17.
2. **Капинус Е. Н., Ревельский И. А., Улогов В. О., Леликов Ю. А.** 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} % / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 4. С. 246 —249.
3. **Пономаренко С. А., Смоленков А. Д., Ананьева И. А., Шпигун О. А.** Сравнение возможностей методов ионообменной и ион-парной хроматографии при разделении смеси алифатических гидрозинов, N-нитрозодиметиламина и тетраметил-2-тетразена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 15 – 21.
4. **Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.** Ионная хроматография. — М.: Мир, 1984. — 224 с.

REFERENCES

1. **Shlyapunova E. V., Sergeev G. M., Krylov V. A.** Ionokhromatograficheskii analiz pit'evykh vod na soderzhanie bromat-ionov [Ion-Chromatographic Analysis of Potable Water for Bromate-Ion Content] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 11. P. 13 – 17 [in Russian].
2. **Kapinus E. N., Revelsky I. A., Ulogov V. O., Lelikov Yu. A.** Ionokhromatograficheskoe opredelenie anionov F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} v vodnykh rastvorakh na urovne 10^{-9} – 10^{-8} % [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] / Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2004. Vol. 45. N 4. P. 246 – 249 [in Russian].
3. **Ponomarenko S. A., Smolenkov A. D., Anan'eva I. A., Shpigun O. A.** Sravnenie vozmozhnostei metodov ionoobmennoi i ion-parnoi khromatografii pri razdelenii smesi alifaticheskikh gidrozinov, N-nitrozodimetilamina i tetrametil-2-tetrazena [Comparison of the Ion-Exchange and Ion-Pair Chromatography Methods in Separation of a Mixture of Aliphatic Hydrazines, N-Nitrosodimethylamine and Tetramethyl-2-tetrazene] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 1. P. 15 – 21 [in Russian].
4. **Fritz J. S., Gjerde D. T., Pohlandt C.** Ion chromatography. — Moscow: Mir, 1984. — 224 p. [Russian translation].