

УДК 543.544.14

ПРИМЕНЕНИЕ СТУПЕНЧАТОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ

¹Гуляева У.Е., ¹Калякина О.П., ¹Качин С.В., ¹Полынцева Е.А.,

²Сурьякова В.В., ¹Азнаева М.Р.

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,

Красноярск, e-mail: gulyaeva_uliana@inbox.ru;

²Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, e-mail: chem@icct.ru

С помощью программы IONCHROM определены параметры хроматографической системы и подобраны оптимальные условия анализа снежного покрова методом ионной хроматографии. Анализ содержания фторид-, хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов методом ионной хроматографии в изократическом режиме элюирования зачастую оказывается недостоверным из-за мешающего влияния некоторых органических анионов. Программа IONCHROM дает возможность смоделировать систему ионного хроматографа, позволяя с удовлетворительной точностью предсказывать поведение смесей ионов в сложных условиях ионохроматографического разделения, оптимизировать условия разделения заданных смесей. После проведения моделирования оказалось, что одновременное определение органических и неорганических анионов на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 возможно с применением ступенчатого режима элюирования. Разработанная ионохроматографическая методика с использованием нового режима элюирования позволила повысить селективность определения F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ в объектах окружающей среды без потери экспрессности.

Ключевые слова: ионная хроматография, программа IONCHROM, анализ снежного покрова

APPLYING OF STEPWISE ELUTION FOR DETERMINATION OF SOME ORGANIC AND INORGANIC ANION IN SNOW COVER

¹Gulyaeva U.E., ¹Kalyakina O.P., ¹Kachin S.V., ¹Polyntseva E.A.,

²Sursyakova.V.V., ¹Aznaeva M.R.

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: gulyaeva_uliana@inbox.ru;

²Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, e-mail: chem@icct.ru

Parameters of chromatographic system were determined with using of IONCHROM program. Optimal conditions of snow cover analysis by ion chromatography method were selected. Analysis of the content of fluoride, chloride, nitrate, sulfate ions by ion chromatography in the isocratic mode elution is often unreliable because of the interfering effect of some organic anions. IONCHROM program allows to simulate ion chromatography system, what allows to predict with a satisfactory accuracy the behavior of mixtures of ions in the difficult conditions of the ion chromatography separation and to optimize the separation conditions of specified mixtures. After the simulation turned out that the simultaneous determination of organic and inorganic anions on a high-performance liquid chromatograph LC-20 is possible using stepwise elution mode. Designed ion chromatography technique based on the use of the new regime has improved the selectivity of the elution determine F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ in the environment without losing rapidity.

Keywords: ion chromatography, IONCHROM program, snow cover analysis

Ионная хроматография (ИХ) – экспрессный метод определения неорганических и органических ионогенных соединений успешно используется при анализе различных объектов и, в частности, объектов окружающей среды [3]. Так, в соответствии со стандартными ионохроматографическими методиками можно определять ряд загрязнителей при их совместном присутствии в воздухе и воде [4, 5]. При соответствующей пробоподготовке подобные ионохроматографические измерения использованы в анализе других объектов [6, 8]. Вместе с тем в сложных ионных смесях определению, например, фторид-ионов мешают близкие по хроматографическому поведению формиат- и ацетат-ионы, что приводит к завышенным результатам. В работе [7] было предложено определять данные

ионы в изократическом варианте ИХ с использованием щелочного элюента. Однако в данных условиях возникают трудности определения сопутствующих сильноудерживаемых нитрат- и сульфат-ионов. Для решения проблемы повышения селективности ионохроматографического определения фторид-ионов в сложных ионных смесях в данной работе изучена возможность применения двух элюентов в варианте ступенчатого элюирования.

Экспериментальная часть. Приборы и оборудование

Высокоэффективный жидкостный хроматограф LC-20 Prominace (Shimadzu, Japan) с кондуктометрическим (CDD-10 Avp/10Asp) и спектрофотометрическим (SPD-M20A) детекторами. В качестве разделяющей использовали колонку с биполярным центрально-локализованным сорбентом КанК-АСТ

(5×120 мм, зернение 14 мкм), а подавительной – колонку СПС-SAC (6×200 мм, зернение 50 мкм, в H⁺-форме). Объем вводимой пробы – 20 мкл; температура колонки – 33 °С.

Управление прибором и обработку хроматограмм осуществляли на персональном компьютере с использованием программы «LCSolution».

Все используемые в работе растворы готовились на деионизованной воде, полученной с помощью системы Younglin (Корея).

Сравнительный анализ образцов методом капиллярного электрофореза был проведен в КРЦКП СО

РАН с применением системы Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, USA).

Пробоотбор и пробоподготовка

Пробы снега отбирали согласно ГОСТ 17.1.5.05–85 [1] в Советском районе г. Красноярска в марте 2011 года (рис. 1). В качестве ориентира был выбран Красноярский алюминиевый завод (КРАЗ). Отобранные пробы снега переводили в талую воду при комнатной температуре и фильтровали через целлюлозно-бумажные фильтры «Sartorius Stedim» с диаметром пор 0,45 мкм.



Рис. 1. Карта пробоотбора снежного покрова

Результаты исследования и их обсуждение

Оптимизацию условий эксперимента в режиме ступенчатого элюирования проводили с использованием программного обеспечения IONCHROM (ГЕОХИ РАН, г. Москва) [2]. Для проведения математического моделирования необходимо было ввести в программу известные (размер колонок, тип сорбента, зернение, давление, скорость потока, длина и внутренний диаметр капилляров) и определить недостающие (порозность, обменная емкость разделяющей колонки, времена удерживания и константы обмена определяемых компонентов) характеристики хроматографической системы.

Определено время выхода неудерживаемого компонента (воды) t_0 – 6,4 мин (рис. 2).

Порозность разделяющей колонки ε , рассчитанная по уравнению (1), составила 0,33.

$$\varepsilon = \frac{t_0 v}{l}, \quad (1)$$

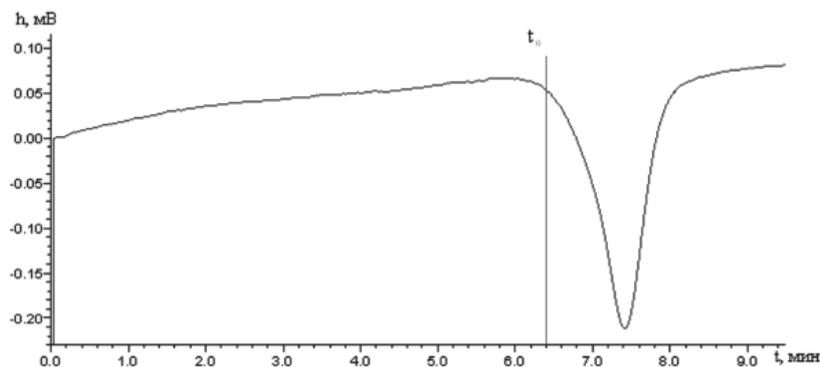
где v – линейная скорость потока (мл/мин), l – длина колонки (мм).

Для определения емкости через разделяющую колонку последовательно пропускали 200 мл 10,0 мМ раствора карбоната натрия, 150 мл 1,0 мМ раствора нитрата натрия и получали соответствующую выходную кривую (рис. 3).

Определяли площадь над выходной кривой (S), соответствующую количеству поглощенного вещества, и рассчитывали емкость разделяющей колонки a по уравнению (2), которая составила 0,0031 мэкв/мл.

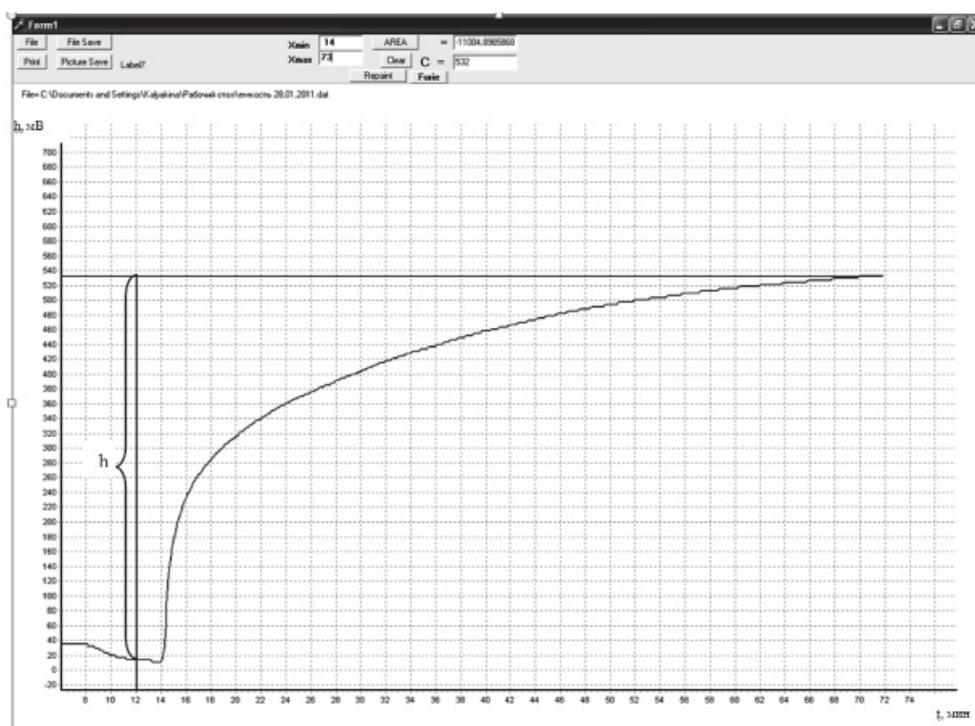
$$a = \left(\frac{S \cdot v}{h} - t_0 v \right) C_{NO_3} \frac{1}{\omega_{sep}}, \quad (2)$$

где v – линейная скорость потока (мл/мин); t_0 – время выхода неудерживаемого компонента (мин); V_{col} – объем колонки (см³).



Элюент: 10 мМ Na₂CO₃, скорость элюирования 1,0 мл/мин

Рис. 2. Хроматограмма выхода неудерживаемого компонента



Элюент: 1,0 мМ NaNO₃, скорость элюирования 1,0 мл/мин

Рис. 3. Выходная кривая динамического опыта

В заданных условиях определены времена удерживания и константы обмена анионов в модельной смеси каждого из анионов (табл. 1).

В результате математического моделирования установлено, что наилучшее разделение F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻ наблюдается при последовательном элюировании смеси со скоростью 1,5 мл/мин двумя элюентами (элюент № 1 состава 0,40 мМ Na₂CO₃ и 0,07 мМ NaHCO₃; элюент № 2 – 2,4 мМ NaHCO₃ и 1,9 мМ Na₂CO₃). Времени начала подачи элюента № 2 с четвертой минуты анализа.

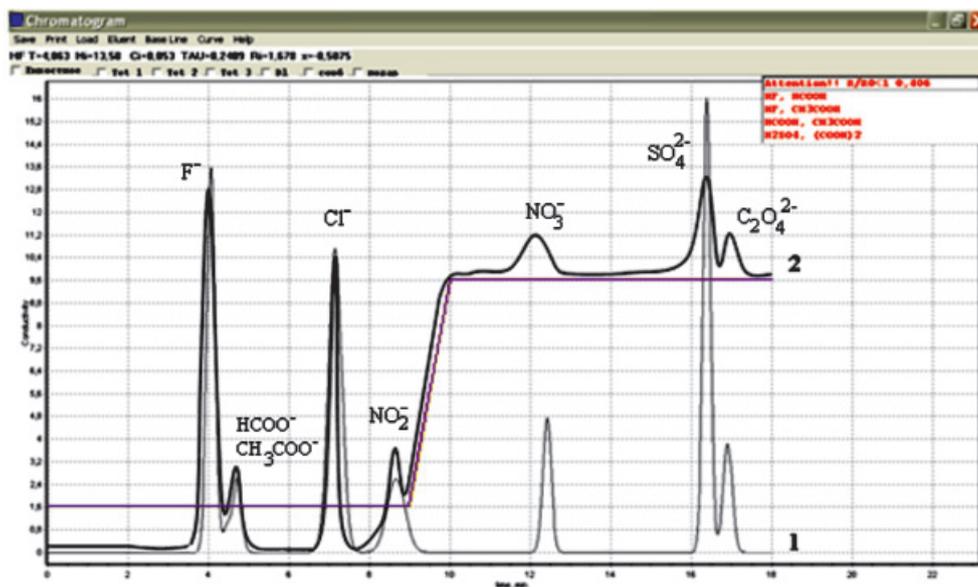
Таблица 1

Времена удерживания и константы обмена анионов

Анион	Время удерживания, мин	Константа обмена
F ⁻	4,0 ± 0,1	0,39
CH ₃ COO ⁻	4,3 ± 0,1	0,47
HCOO ⁻	4,5 ± 0,1	0,52
Cl ⁻	7,1 ± 0,2	1
NO ₂ ⁻	8,1 ± 0,2	1,3
NO ₃ ⁻	12,3 ± 0,3	3,19
SO ₄ ²⁻	16,4 ± 0,4	1,72
C ₂ O ₄ ²⁻	17,8 ± 0,5	1,79

Проверку правильности полученных значений параметров хроматографической системы проводили сопоставлением теоретической и экспериментальной хроматограмм (рис. 4). Полученные удовлетворительные совпадения теоретической и экспериментальной хроматограмм (рис. 4) дают осно-

вание использовать хроматографическую систему на основе хроматографа LC-20 в варианте ступенчатого элюирования для количественного определения F^- (в т. ч., в присутствии CH_3COO^- , $HCOO^-$ – ионов), Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ – ионов и идентификации CH_3COO^- , $HCOO^-$ – ионов.



Концентрации компонентов смеси (мг/л):
 F^- , NO_3^- , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$ (1,0); CH_3COO^- , $HCOO^-$ (0,5), Cl^- , SO_4^{2-} (2,0).

Рис. 4. Хроматограммы модельной смеси анионов с применением ступенчатого элюирования: 1 – теоретическая; 2 – экспериментальная

В найденных оптимальных условиях проанализированы 17 проб снега. На рис. 5,

в качестве примера, представлена хроматограмма одной из этих проб.

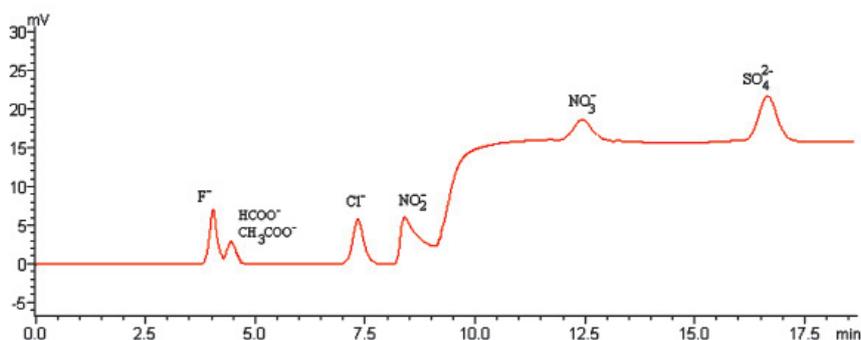


Рис. 5. Хроматограмма пробы снега

Как видно из рис. 5, в пробе идентифицированы ионы F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- и SO_4^{2-} . Причем удовлетворительное разрешение хроматографических пиков, необходимое для количественного определения, наблюдается для F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , – и SO_4^{2-} – ионов. В то же время хроматографические пики $HCOO^-$ и CH_3COO^- – ионов

перекрываются и возможна лишь их качественная идентификация.

В табл. 2 приведены сравнительные результаты определения фторид-ионов в пробах снега ионохроматографическим методом с применением ступенчатого элюирования и методом капиллярного электрофореза.

Таблица 2

Сравнительные результаты определения фторид-ионов в пробах снега ионохроматографическим методом с применением ступенчатого элюирования и методом капиллярного электрофореза (КЭ); $n = 3$, $P = 0,95$

Номер пробы	$C_{cp} \pm \Delta C$, мг/л		Номер пробы	$C_{cp} \pm \Delta C$, мг/л	
	Метод ИХ	Метод КЭ		Метод ИХ	Метод КЭ
1	0,66 ± 0,04	0,7 ± 0,1	10	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,3
2	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2	11	6,8 ± 0,4	6,0 ± 0,7
3	1,24 ± 0,07	1,3 ± 0,2	12	7,8 ± 0,4	6,7 ± 0,7
4	29 ± 2	30 ± 3	13	8,9 ± 0,5	8,4 ± 0,9
5	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,4	14	3,2 ± 0,2	3,4 ± 0,4
6	9,5 ± 0,5	8,5 ± 0,9	15	1,15 ± 0,07	1,3 ± 0,2
7	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,3	16	1,39 ± 0,08	1,3 ± 0,2
8	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,3	17	0,52 ± 0,02	0,6 ± 0,1
9	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,3			

Как видно из табл. 2, наблюдается удовлетворительная сходимость полученных результатов. Кроме того, в данном случае, метод ИХ с применением ступенчатого элюирования, по сравнению с КЭ, обеспечивает более высокую воспроизводимость измерений.

Максимальное содержание фторид-ионов наблюдается в 1 км (больше 40 мг/л), а также в 5 км на северо-востоке от КраЗа, что не противоречит розе ветров по официальной информации гидрометеоцентра. По мере удаления от КраЗа содержание фторид-иона закономерно уменьшается.

Выводы

1. С использованием программы IONCHROM (ГЕОХИ РАН, г. Москва) определены параметры хроматографической системы и оптимизированы условия ионохроматографического анализа сложных ионных смесей с применением ступенчатого элюирования.

2. Предложенный вариант ионохроматографического метода с применением ступенчатого режима элюирования позволяет количественно определять F⁻ (в т. ч., в присутствии CH₃COO⁻ и HCOO⁻ – ионов), Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻ – ионы и идентифицировать CH₃COO⁻, HCOO⁻ – ионы в водных растворах различного происхождения при их совместном присутствии.

3. Получены сравнительные данные по содержанию фторид-ионов в пробах снега методами ионной хроматографии с применением ступенчатого элюирования и капиллярного электрофореза.

Список литературы

1. ГОСТ 17.1.5-05-85 Общие требования к отбору поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 26 с.
 2. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Программа адекватного моделирования IONCHROM – эффективное средство решения практических задач ионной хроматографии. Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57, № 12. – С. 1276–1283.
 3. Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб: практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. – 424 с.
 4. ИСО 10304-1-92 «Качество воды. Определение растворенных фторида, хлорида, нитрита, ортофосфата, бромиды, ни-

трата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 1. Метод для вод с малыми степенями загрязнения».

5. Методика выполнения измерений массовых концентраций диоксида азота и азотной кислоты (суммарно), оксида азота, триоксида серы и серной кислоты (суммарно), диоксида серы, хлороводорода, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и аммиака в пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны методом ионной хроматографии. № М102. Свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 242/125-07.

6. Флуоресцентная диагностика зимнего покоя хвойных в урбоэкосистемах с различным уровнем загрязнения воздушной среды / Н.В. Пахарькова, О.П. Калякина, А.А. Шубин, Ю.С. Григорьев // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. – Т. 2, №4. – С. 359–367.

7. Полянцева Е.А. Хроматографический анализ сложных ионных смесей с применением математического моделирования: дис. ... канд. хим. наук. – М.: ГЕОХИ, 2010. – 134 с.

8. Экологический контроль антропогенного загрязнения снегового покрова одного из промышленных районов г. Красноярск / Е.С. Роговенко, Н.В. Блиникова, А.А. Шубин, Л.Г. Бондарева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3, № 4. – С. 387–394.

References

1. GOST 17.1.5-05-85 General requirements for surface and sea waters, ice and atmosphere precipitation sampling. Moscow, 1985, 26p.
 2. Dolgonosov A.M., Prudkovskij A.G., Journal of Analytical Chemistry, 2002, Vol.57, no.12, pp. 1276– 1283.
 3. Drugov J.S., Muravev A.G., Rodin A.A. Jekspress-analiz jekologicheskikh prob: prakticheskoe rukovodstvo [Rapid analysis of environmental samples: a practical guide]. Moscow, 2010. 424 p.
 4. ISO 10304-1-92 «Water quality -- Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions Part 1: Method for water with low contamination».
 5. Certificate of appraisal methods for measuring no. 242/125-07.
 6. Paharkova N.V., Kaljakina O.P., Shubin A.A., Grigorev J.S. Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2009, Vol.2, no.4, pp. 359– 367.
 7. Polynceva E.A. Hromatograficheskij analiz slozhnyh ionnyh smesej s primeneniem matematicheskogo modelirovaniya. [Chromatographic analysis of complex ion mixtures using mathematical modeling], Moscow, 2010, p. 134.
 8. Rogovenko E.S., Blinnikova N.V., Shubin A.A., Bondarova L.G. Jekologicheskij kontrol antropogennoho zagrjaznenija snegovogo pokrova odnogo iz promyshlennyh rajonov g. Krasnojarska [Environmental control of anthropogenic pollution of snow cover of one of the industrial districts of Krasnojarsk], Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2010, Vol. 3, no.4, pp. 387– 394.

Рецензенты:

Долгоносов А.М., д.х.н., ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН, г. Москва;
 Бурмакина Г.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИХХТ СО РАН, г. Красноярск.
 Работа поступила в редакцию 05.06.2012.