

ИОНОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ПРОБАХ ВОДЫ

Е.Рыбакова,

Московское представительство компании Abacus GmbH
rybakova_elena@list.ru

Обсуждаются результаты количественного определения неорганических анионов в пробах водопроводных, поверхностных, подземных и бутилированных вод Калининградской области с использованием ионного хроматографа ICS-1600 компании Dionex (часть Thermo Scientific, США). Исследования проходили во время проведения конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика 2014".

Ионная хроматография – это раздел высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения и идентификации веществ, способных при определенных условиях образовывать ионы или реагировать с другими веществами, образуя соединения ионного характера. Например, этим методом определяют неорганические и органические анионы, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, катионы переходных металлов, амины и другие неорганические и органические соединения в ионной форме. Отсчет истории ионной хрома-

тографии, как метода определения анионов начался с 1971 года, когда Хемиш Смолл с коллегами предложили попробовать ионообменный сорбент для разделения ионов, кондуктометр как детектор и приспособление под названием "подавитель" для удаления ионов элюента перед детектированием. Определение таких неорганических анионов, как фторид, хлорид, бромид, нитрит, нитрат, сульфат и фосфат методом ионной хроматографии многие годы является самым распространенным и рутинным методом [1].

В работе продемонстрировано практическое применение метода ионной хроматографии для определения неорганических анионов в водных объектах. Анализировали пробы вод различных типов, отобранные в нескольких районах Калининграда и в Светлогорске, а также бутилированных вод, производимых в Калининградской области. Цель работы – показать возможности ионного хроматографа Dionex ICS-1600 в полевых условиях (вне лаборатории) и продемонстрировать результаты ионохроматографического определения анионов участникам IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика 2014".

МЕТОДИКА

Определение анионов в пробах вод проводили с использованием ионохроматографической системы Dionex ICS-1600. Система Dionex ICS-1600 представляет собой моноблочный ионный хроматограф, включающий изократический насос в инертном исполнении, электролитический анионный подаватель, ручной инжектор с петлей-дозатором на 25 мкл, термостат для колонок и термостатируемый цифровой кондуктометрический детектор. Для разделения анионов использовали аналитическую анионообменную колонку высокой емкости IonPac AS22 2×250 мм, предназначенную для быстрого рутинного определения неорганиче-

ских и ряда органических анионов в сложных матрицах образцов менее чем за 12 минут. Для целей этой работы ионохроматографическая система была откалибрована на одновременное определение в образцах следующих анионов: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Объем вводимой пробы – 25 мкл. Разделение анионов проводили в изократическом режиме, элюент 4,5 mM Na_2CO_3 , 1,4 mM $NaHCO_3$. Время хроматографирования – 12 минут. Для приготовления растворов стандартов, элюента и разбавления минеральных проб использовали фабричную бутилированную деионизированную воду (пятилитровая маркированная запечатанная канистра, с "Аналитическим паспортом", срок годности до 05.2015), производства "Витал Диагностика СПб", Санкт-Петербург, любезно предоставленную для выполнения исследований Балтийской государственной академией рыбопромышленного флота (БГА), Калининград.

Были проанализированы следующие образцы воды: водопроводная вода (из Калининграда и Светлогорска); водопроводная вода после бытовых систем очистки (Калининград); озерная вода (Светлогорск); морская вода (Светлогорск); артезианская вода; бутилированная вода. Всего во время конференции (рабочая неделя) проанализировано 16 проб.

Пробы (за исключением бутилированных вод) отбирали в пластиковую тару [2]. Бутилированные воды вскрывали непосредственно перед исследованием, газированные воды дегазировали интенсивным встряхиванием. Фильтрацию проб не проводили. За исключением озерной воды (слабо окрашенной и имеющей видимую взвесь) все пробы были визуально прозрачны и не имели ярко выраженного запаха. Хроматографирование производили незамедлительно (в день отбора или в день поступления). Перед анализом образцов проводили калибровку с использованием комбинированного раствора стандартов семи анионов (табл.1). Обсчет калибровки осуществляли по площади пиков, зависимость линейная, без смещения, коэффициент линейности калибровочных графиков по всем анионам не ниже 0,9997. Идентификацию компонентов проб производили по времени удерживания анионов стандартной смеси (рис.1). Полное управление и обработка данных осуществлялась через программное обеспечение Chromeleon 7.2. ПО идентифицирует и проводит количественное определение

Таблица 1. Концентрация стандартных анионов для построения калибровочного графика

Анион	Концентрация аниона, мг/л		
	Смесь №1	Смесь №2	Смесь №3
F^-	0,2	1	6,7
Cl^-	0,3	1,5	10
NO_2^-	1,0	5	33
Br^-	1,0	5	33
NO_3^-	1,0	5	33
SO_4^{2-}	1,5	7,5	50
PO_4^{3-}	1,5	7,5	50

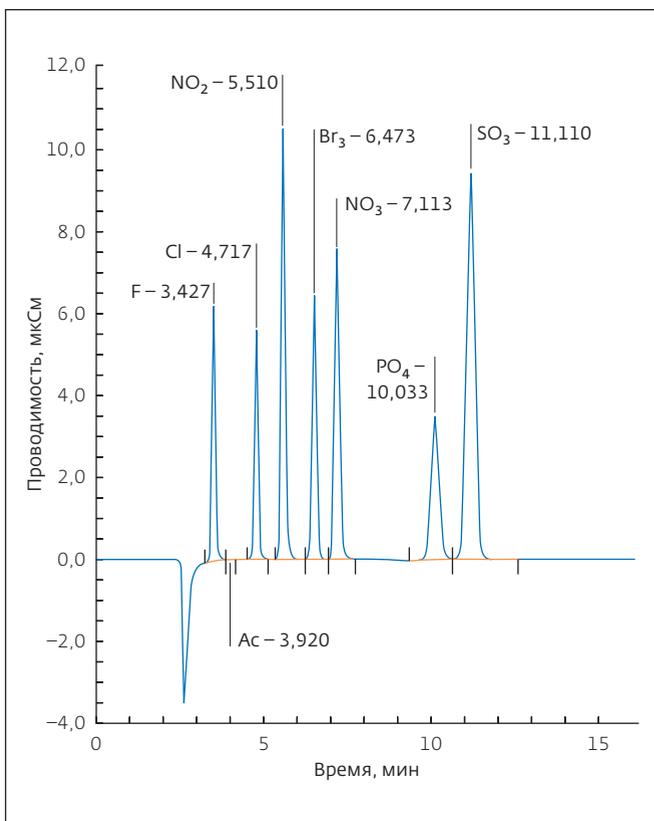


Рис.1. Хроматограмма семи стандартных анионов (смесь №2) на колонке Dionex IonPac AS22 2×250 мм

каждого анализируемого компонента интегрированием площади пиков.

Перед инъекцией пробы морской и минеральной воды разбавляли в 10 раз деионизированной водой. Результаты исследований учитывали фактор разбавления сильно минерализованных проб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования проб воды различного происхождения с идентификацией и количественным определением анионов, таких как фторид, хлорид, нитрат, нитрит, бромид, сульфат и фосфат в диапазоне концентраций ионов от 0,01 до 5300,0 мг/л.

Среди анионов в образцах обнаружены чаще всего: фторид, хлорид, бромид и сульфат, реже – нитрит, нитрат и фосфат. О чем говорит наличие или отсутствие перечисленных ионов, а также их концентрация? Хлорид и сульфат, как известно, присутствуют во всех водах повсеместно. Концентрации исчисляются десятками и порой сотнями мг/л – это зависит от источника воды. ПДК этих ионов высоки (хлоридов – 350 мг/л, сульфатов – 500 мг/л), поскольку их

содержание влияет на органолептические показатели, а не на токсичность [3]. А вот присутствие в пробе ионов бромида, фторида, нитрита и нитрата влияет на токсичность, этот факт требует внимательного отношения.

Присутствие бромида в исследуемых образцах водопроводной и поверхностной вод обусловлено близостью моря. Бромид может быть источником потенциальной опасности для потребителей, если для дезинфекции водопроводных вод используется озонирование, что приводит к образованию бромата, который, в свою очередь, может реагировать с органическими компонентами с образованием бромформа, бромдихлорметана, бромфенолов и др. Все варианты трансформации бромата и сам бромат обладают канцерогенными свойствами. ПДК бромат-ионов (BrO^-) в воде – 0,01 мг/л. В отечественной аналитической практике используется методика спектрофотометрического определения бромата, причем нижний предел обнаружения бромата равен ПДК [4]. В то же время ионная хроматография позволяет определять бромат и прочие т.н. "оксихалиды" – хлорат, хлорит и др., – используя высокоэффективные разделяющие ионохроматографические колонки и высокочувствительное кондуктометрическое детектирование с электролитическим подавлением. При этом ионохроматографическое определение дает высокоточные результаты определения бромата с пределом детектирования 0,79 мкг/л [5] и 0,3 мкг/л [6] соответственно. Однако из-за отсутствия растворов стандартов оксихалидов идентификация и количественное определение по этим анионам в рамках данной работы не проводились.

Фторид обнаружен в подземной (артезианские скважины) и морской воде, что характерно для этих типов проб. Только в одной из исследованных проб (артезианская скважина в р-не Северная гора, Калининград) обнаружен фторид в концентрации, близкой к ПДК – 1,42 мг/л (ПДК фторида 1,5 мг/л). Присутствие фторида в бутилированной воде Aqua Solvit (производства ООО "Совлит-плюс" в Советске) косвенно может указывать на ее артезианское происхождение, но этому нет надежных доказательств. Эта вода, единственная из исследованных, содержит нитрит, хотя в довольно малых концентрациях 0,025 мг/л (при ПДК 3,3 мг/л). Данные по химическому составу согласно ГОСТ Р 51074-97 на этикетке воды Aqua Solvit отсут-

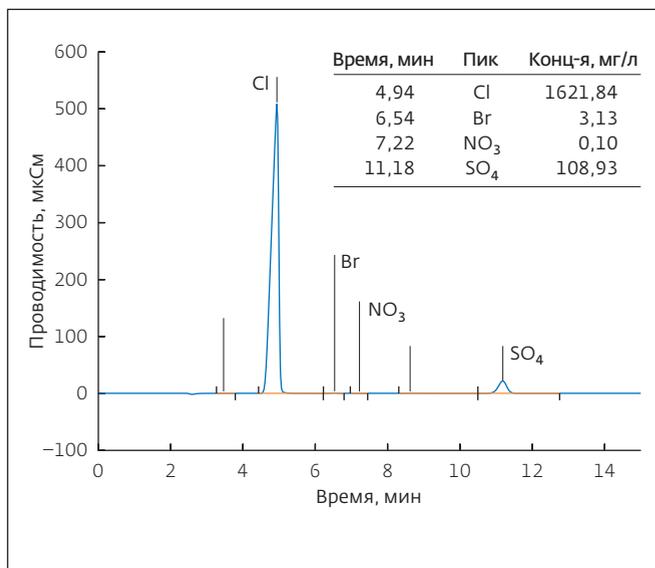


Рис.2. Хроматограмма и анионный состав пробы воды "Тильзитской", разбавленной в 10 раз

ствуют [7]. А согласно ГОСТ Р 52109-2003 требование более конкретно: "5.11.2 Маркировка потребительской тары должна содержать следующую информацию для потребителя:... – содержание анионов и катионов (мг/л), позволяющих идентифицировать конкретную продукцию (определяет изготовитель)" [8]. Т.о., требование законодательства не выполнено.

О вреде нитрата известно всем, хотя его ПДК довольно высокий (45 мг/л), поскольку опасен скорее не сам нитрат, а нитрит и нитрозамины. Однако высокое содержание нитрата может способствовать образованию более токсичных соединений. Присутствие нитрата в значимых количествах характерно в весенний период и в основном для поверхностных вод. В проанализированных пробах нитрат обнаружен в водопроводных и бутилированных водах, но концентрация не превысила 1,3 мг/л.

Рассмотрим результаты исследований с точки зрения типа вод. Разделив пробы условно на бутилированные, поверхностные и водопроводные, оценим их анионный состав.

БУТИЛИРОВАННАЯ ВОДА

Минеральная вода "Тильзитская", производства "Совлит" (Советск) добывается из скважины, открытой еще до Второй мировой войны и используемой для бальнеологических целей. Вода маломинерализованная, лечебно-столовая, по анионному составу, указанному на этикетке, содержит хлорид (1200–1600 мг/л) и сульфат (120–200 мг/л). Перед анализом пробу воды предварительно разбавили в 10 раз. Как видно из рис.2, анионный состав по хлоридам и сульфатам практически подтвердился, также был

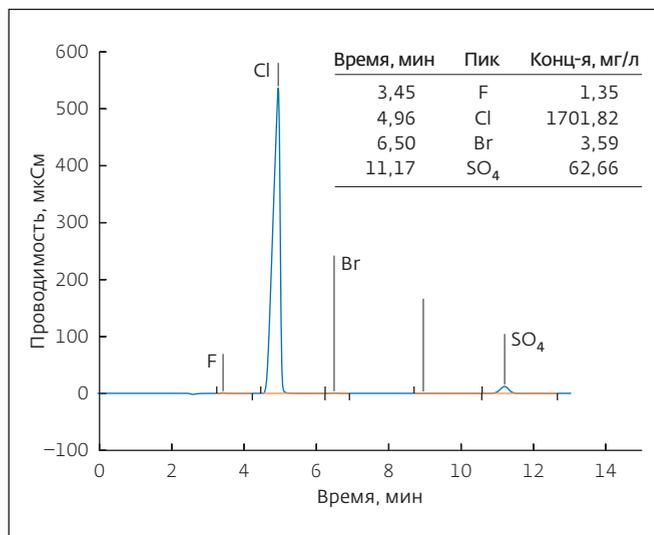


Рис.3. Хроматограмма и анионный состав пробы минеральной воды из бювета пансионата "Янтарный берег", разбавленной в 10 раз

фат (120–200 мг/л). Перед анализом пробу воды предварительно разбавили в 10 раз. Как видно из рис.2, анионный состав по хлоридам и сульфатам практически подтвердился, также был

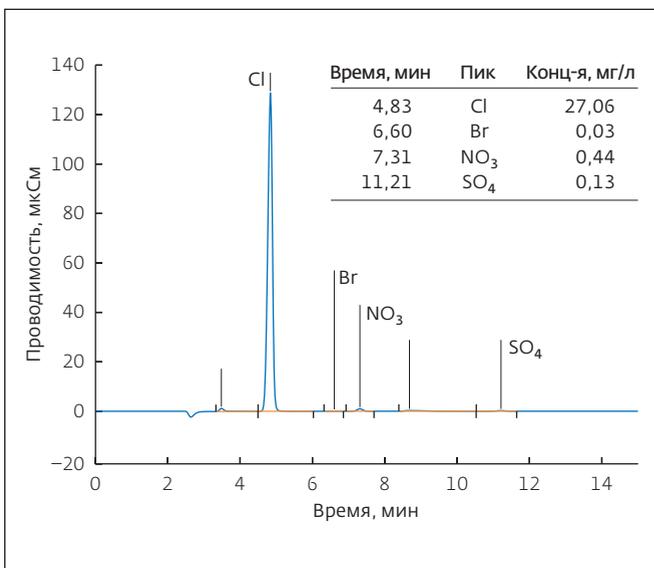


Рис.4. Хроматограмма и анионный состав пробы бутилированной воды "Айсберг"

обнаружен бромид в существенной концентрации и небольшое количество нитрат-ионов.

Следующей исследовали пробу из бювета, находящегося на территории пансионата "Янтарный берег" в Светлогорске. Как стало известно позднее из открытых источников, это натриево-хлоридная вода малой минерализации (М 3,4-4,4 г/л). Результат хроматографического анализа пробы представлен на рис.3.

В ходе работы проведен анализ воды "Айсберг" из поселка Люблино. Поскольку проба

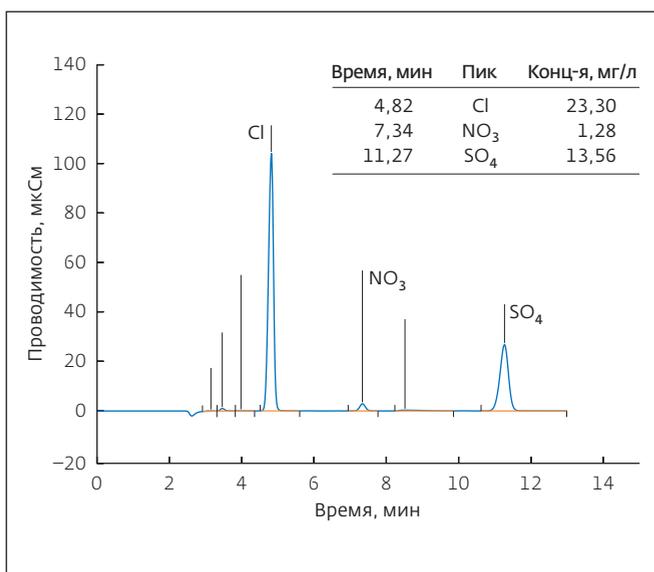


Рис.5. Хроматограмма и анионный состав пробы водопроводной воды (Калининград, Московский пр-т), отобранной после фильтра "Гейзер"

была предоставлена не в фабричной упаковке, данных о составе на этикетке не было. На сайте производителя утверждается, что вода артезианская. Судя по низкому содержанию анионов, вода в процессе подготовки проходит стадию обессоливания (рис.4).

ВОДОПРОВОДНАЯ ВОДА

Калининград снабжается водой из разных источников: это и поверхностная вода (река, озера, водохранилища), и подземные воды. Поэтому анионный состав проб водопроводной воды, отобранный в разных районах города, существенно отличается. Светлогорск – город небольшой и, полагаем, имеет единственный источник водоснабжения. Поэтому отбор пробы водопроводной воды сделали только в пансионате "Волна", где проходила конференция.

Нитрат обнаружен во всех пробах водопроводной воды, но значительно ниже установленного ПДК (45 мг/л). Максимальная концентрация нитрата обнаружена в пробах водопроводной воды, отобранной в Московском р-не непосредственно из крана и после прохождения через бытовой фильтр "Гейзер", укомплектованный ионообменным картриджем "Арагон 2": 1,28 мг/л (рис.5). Согласно инструкции по эксплуатации, картридж содержит серебро и служит в том числе для удаления хлора и хлорорганических соединений.

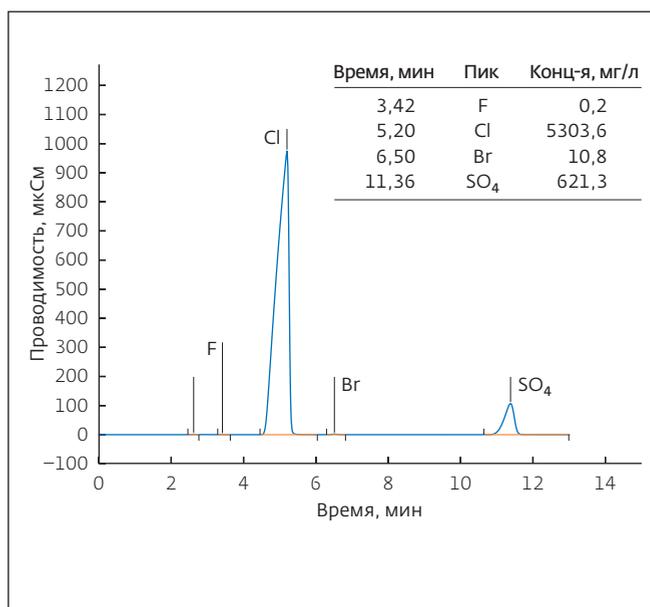


Рис.6. Хроматограмма и анионный состав пробы морской воды (Светлогорск, возле солнечных часов)

Таблица 2. Анионный состав исследованных проб

№ пп	Тип воды	Место отбора	Концентрация анионов в пробе, мг/л						
			F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1.	Бутилированная вода Aqua Sovlit	Советск	0,42	34,91	0,025	0,05	0,26	н/о	30,35
2.	Минеральная вода "Тильзитская"	Советск	н/о	1621,84	н/о	3,13	0,10	н/о	108,93
3.	Бутилированная вода "Айсберг"	Люблино	н/о	27,06	н/о	0,03	0,44	н/о	0,13
4.	Артезианская скважина (бювет)	Светлогорск, Пансионат "Янтарный берег"	1,35	1701,8	н/о	3,59	н/о	н/о	62,66
5.	Артезианская скважина	Калининград, р-н Северная гора	1,42	3,37	н/о	н/о	0,01	0,09	6,5
6.	Водопроводная вода	Калининград, Московский пр-т	н/о	23,51	н/о	н/о	1,28	н/о	13,56
7.	Водопроводная вода после фильтра "Гейзер"	Калининград, Московский пр-т	н/о	23,31	н/о	н/о	1,28	н/о	13,50
8.	Водопроводная вода	Калининград, Московский р-н	н/о	57,54	н/о	н/о	0,07	н/о	19,54
9.	Водопроводная вода после обратного осмоса	Калининград, Московский р-н	н/о	10,62	н/о	н/о	0,2	н/о	1,01
10.	Водопроводная вода	Калининград, Центральный р-н	н/о	47,63	н/о	0,13	0,2	н/о	17,65
11.	Водопроводная вода	Калининград, Ленинградский р-н	н/о	44,81	н/о	0,2	0,22	н/о	16,37
12.	Водопроводная вода	Светлогорск, пансионат "Волна"	0,19	13,58	н/о	0,02	0,36	н/о	82,58
13.	Озерная вода	Светлогорск, озеро Тихое (лодочная станция)	н/о	14,64	н/о	0,02	н/о	н/о	21,00
14.	Озерная вода	Светлогорск, озеро Тихое (напротив лодочной станции)	н/о	14,81	н/о	0,02	н/о	н/о	21,37
15.	Морская вода	Светлогорск, рядом с солнечными часами	0,25	5303,6	н/о	10,8	н/о	н/о	621,3
16.	Морская вода	Светлогорск, пляж рядом с "Гранд-отелем"	0,21	4329,2	н/о	8,95	н/о	н/о	500,1

Содержание хлорида после прохождения через фильтр по результатам исследований практически не изменилось. До фильтра 23,51 мг/л (среднее по двум повторениям), после фильтра 23,31 мг/л (среднее по двум повторениям). И также по всем прочим обнаруженным анионам разница до и после фильтра "Гейзер" в пределах погрешности измерений 1-1,5%.

Аналогично исследовали водопроводную воду Московского р-на Калининграда до и после бытового фильтра, работающего на обратнo-осмотическом принципе. Состав проб после фильтра существенно изменился: снизилось содержание хлорида в 5, сульфата - в 19,3 раза. Водопроводная вода Центрального р-на Калининграда близка по составу пробе, отобранной в Главном корпусе БГАРФ (Ленинградский р-н), вероятно, источник водоснабжения тот же.

Водопроводная вода Светлогорска по сравнению с водой Калининграда содержит меньше хлорида (13,6 мг/л), но больше сульфата (82,6 мг/л). Из доступных природных объектов исследованы пробы вод из озера Тихое (возле лодочной станции и на противоположной стороне) и морской воды (возле солнечных часов и на пляже рядом с "Гранд-отелем").

Обе пробы озерной воды показали идентичные результаты (разница менее 1%). Обнаружены хлорид - 14,64 мг/л, бромид - 0,02 мг/л и сульфат - 21,0 мг/л.

Содержание анионов в пробах морской воды различается примерно на 20%, что объективно сложно отнести к фактической разнице в результатах. Возможно, допущена ошибка в разбавлении при подготовке проб. Из-за нехватки времени повторить отбор и хроматографирование не представлялось возможным. Однако полученные результаты можно рассматривать, как ориентировочные. В пробах содержится (средние значения) фторид - 0,2 мг/л, хлорид - 4,8 г/л, бромид - 9,8 мг/л и сульфат - 560 мг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• Успешно выполнена основная задача работы - демонстрация возможности использования ионного хроматографа во внелабораторных условиях без изменения условий хроматографирования для исследования проб в широком диапазоне концентраций. Отсутствие сложной пробоподготовки, высокая чувствительность и скорость анализа показали высокую эффективность использо-

вания метода ионной хроматографии в анализе вод различных типов.

- В исследованных пробах не выявлено превышение ПДК по определяемым анионам (табл.2).
- Проведенные исследования позволяют оценить анионный состав проб Калининградского региона различного происхождения, оценить качество бутилированной и минеральной воды, эффективность систем бытовой очистки водопроводной воды, а также сформулировать практические рекомендации по количественному определению анионов методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием на приборе Dionex ICS-1600 для всех заинтересованных организаций и лиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. - М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
2. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
4. МУК 4.1.2586-10. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом. Методические указания.
5. AN 208. Determination of Bromate in Bottled Mineral Water Using the CRD 300 Carbonate Removal Device. Thunyarat Phesatcha, Weerapong Worawirunwong, and Jeff Rohrer (Thermo Fisher Scientific, Bangkok, Thailand and Sunnyvale, CA, USA) [Указания по применению №208. Определение бромата в бутилированной минеральной воде, используя устройство для удаления карбоната CRD 300].
6. AN 184. Determination of Trace Concentrations of Chlorite, Bromate, and Chlorate in Bottled Natural Mineral Waters. Brian DeBorba and Jeff Rohrer (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA, USA) [Указания по применению №184. Определение следовых концентраций хлорита, бромата и хлората в бутилированной природной минеральной воде].
7. ГОСТ Р 51074-97. Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования.
8. ГОСТ Р 52109-2003. Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия.

