

УДК 541.542

МЕТОД ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ И КАТИОНОВ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ НАНОРАЗМЕРНЫЙ КАТИОНИТ И НАКОЛОНОЧНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АНИОННЫХ ХЕЛАТОВ

© 2019 г. А. М. Долгонос¹*, Н. К. Колотилина¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19

*E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

Предложен способ одновременного определения анионов и катионов хелатообразующих металлов на базе анионной хроматографии с химическим подавлением электропроводности подвижной фазы, отличающийся высокой селективностью разделения групп анионов и катионов. Для реализации способа проводят специальную обработку защитной предколонки раствором гидрозоля нанокатионита и используют особый режим работы автоматического устройства ввода пробы. Разработанный метод можно осуществить на любом ионном хроматографе. Приведены примеры экспресс-анализа водопроводной и минеральной вод на содержание неорганических анионов, солей жесткости и примесей цинка и меди.

Ключевые слова: ионная хроматография, наноразмерные ионообменники, одновременное определение анионов и катионов.

DOI: 10.1134/S0044450219060021

При анализе ионного состава растворов часто требуется информация как по анионам, так и по катионам: в минеральной воде наряду с анионным составом важно знать концентрации солей жесткости, токсичных металлов; при мониторинге объектов окружающей среды требуется знание не только содержания микроэлементов, но и их степени окисления, реализующейся в виде катионных и анионных форм одного и того же элемента (проблема вещественного анализа). Для получения этой информации в ионной хроматографии существует две системы: катионная и анионная. Системы, взаимно независимые, представляют собой, по сути, два ионных хроматографа. Для удобства однократного ввода пробы и снижения стоимости оборудования разрабатываются способы одновременного определения анионов и катионов. В них используется одноколоночный вариант с колоночной загрузкой, обладающей одновременно анионообменными и катионообменными свойствами, и тонко подбранной подвижной фазой — как по характеристикам элюирующей силы, которые диктуются одновременно катионным и анионным разделением, так и по характеристикам детектирования [1, 2]. Такое комбинирование функций имеет определенные недостатки, связанные с отсут-

ствием возможности применения химического подавления электропроводности, т.е. с потерей чувствительности, и с взаимовлиянием анионов и катионов, пики которых записываются на одном поле хроматограммы. Некоторые авторы используют возможность химического подавления в анионной системе, вводя в элюент хелатообразующую добавку, но при этом взаимное влияние анионов и анионных комплексов металлов, снижающее разрешение метода, остается [3].

Ранее нами предложен метод одновременного определения анионов и катионов, основанный на биполярности разделяющих сорбентов КанК [4–6]. Как и его аналоги, метод обеспечивает однократный ввод пробы и снижение стоимости оборудования. Отличие и преимущество предложенного метода — в отсутствии взаимного влияния анионного и катионного составов на разрешение пиков и в сохранении высокой чувствительности детектирования за счет применения химического подавления электропроводности элюента. Напрямую в коммерческих хроматографах такой метод не может быть реализован из-за отсутствия у применяемых анионообменных фаз катионообменной емкости, останавливающей аналиты-катионы.

Предлагаемый в настоящей статье прием позволяет реализовать указанный метод в любом

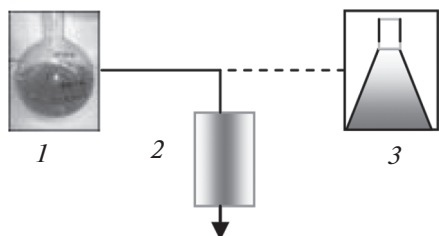


Рис. 1. Схема обработки предколонки: 1 – гидрозоль НИК, 2 – защитная (guard) колонка из комплекта для анионного анализа, 3 – водно-ацетонитрильные промывочные растворы.

ионном хроматографе. Техническое осуществление одновременного определения анионов и катионов стало возможным, благодаря применению наноразмерного ионообменника [7, 8] для обработки защитной колонки, устанавливаемой перед разделяющей колонкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Раствор хелатообразующего лиганда (ХОЛ) ЭДТА (х. ч.) в воде 4 мМ. Элюент готовили из карбоната натрия — 0.5 М раствора; гидрокарбоната натрия — 0.5 М раствора и ХОЛ. Состав элюента: 1 мМ NaHCO_3 , 3.2 мМ Na_2CO_3 , 0.001 М ХОЛ. Раствор для регенерации химического подавителя — 0.2 М серная кислота. Вспомогательный раствор для обработки предколонки — гидрозоль нано-катионообменника НИК-2 в Н-форме с концентрацией функциональных групп 0.038 М, приготовленный по специальной методике, разработанной в ГЕОХИ РАН [8, 9].

Для приготовления аналитов использовали растворы солей анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) с концентрацией 1 г/л по аниону и солей металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) с концентрацией 1 г/л по катиону, приготовленные по точной навеске. Стандартная смесь содержала, мг/л: 2 F^- , 17.7 Cl^- , 15 NO_2^- , 15 Br^- , 20 NO_3^- , 25 HPO_4^{2-} , 50 SO_4^{2-} , 5 Mg^{2+} , 10 Ca^{2+} , 10 Zn^{2+} , 8 Cu^{2+} .

Оборудование. Ионный хроматограф фирмы “Metrohm” (Швейцария) марки 883 Basic IC plus с кондуктометрическим детектором и химическим подавлением электропроводности. Аналитическая система хроматографа состояла из инжектора с дозирующей петлей 20 мкл, разделяющей анионообменной колонки Metrosep A Supp 5 — 150/4.0 с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0 и узла с тремя миниатюрными подавительными колонками MSM, каждый раз включающего в новый эксперимент свежерегенерированную колонку. Устройство и характеристики хроматографа приведены на сайте фирмы [10].

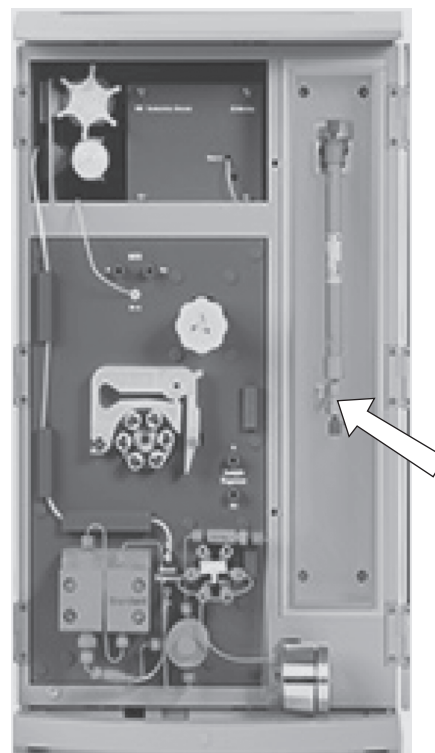


Рис. 2. Схема хроматографа (узел, останавливающий и накапливающий катионы пробы, показан стрелкой).

Методика специальной обработки предварительной колонки. Для осуществления метода на ионном хроматографе 883 Basic IC plus специальной обработке подвергали узел с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0. Обработку предколонки с целью придания ей катионообменных свойств проводили путем пропускания через нее 10 мл вспомогательного раствора НИК-2, после чего тщательно промывали ацетонитрилом и водой (рис. 1). После такой обработки все защитные функции предколонки сохранились.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемый метод применен для высокоселективного анализа анионного и катионного состава водных растворов при однократном вводе пробы с помощью анионообменной системы ионной хроматографии с химическим подавлением без пробоподготовки и за приемлемое время (около 20 мин).

Идея метода [4] заключается в раздельном элюировании анионов пробы и тех катионов пробы, которые образуют устойчивые в условиях эксперимента анионные комплексы, создаваемые в определенный момент времени с помощью ХОЛ, дозируемого через инжектор. Для раздельного элюирования анионов и катионов сразу за

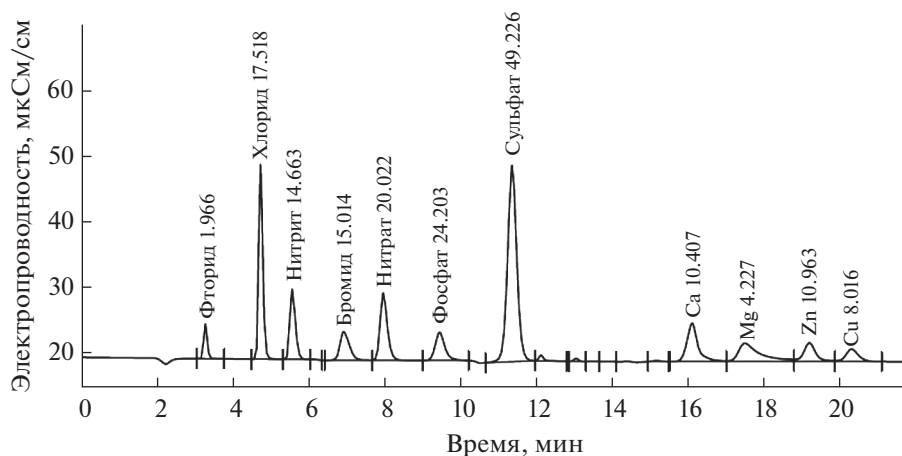


Рис. 3. Хроматограмма стандартного раствора, содержащего 11 определяемых компонентов, полученная на системе Metrohm 883 Basic IC plus.

инжектором устанавливали устройство для остановки и накопления катионов пробы.

В наших экспериментах роль такого устройства выполняла специально подготовленная предколонка (Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0) (рис. 2). Загрузку предколонки с анионообменными свойствами модифицировали в динамическом режиме путем пропускания раствора гидрозоля нанокатионита, свободно проходящего через дренаж колонки. Отрицательно заряженные частички нанокатионита осаждались и удерживались на положительно заряженной поверхности гранул загрузки за счет электростатических сил.

В качестве ХОЛ, образующего с остановленными катионами прочные анионные комплексы, использовали раствор ЭДТА концентрацией 3–5 мМ. Этот раствор дозировали в систему хроматографа через хорошо промытый водой после пробы инжектор. Время дозирования определялось выхо-

дом последнего аниона, а с учетом мертвого времени и свободного места на хроматограмме для экономии продолжительности анализа дозирование осуществляли за 3,5–4 мин до окончания полного разделения анионов. Разработанная методика довольно чувствительна к наличию в элюенте примесей, образующих хелаты с ХОЛ, поэтому для их маскирования в элюент добавляли 1/1000 концентрации ХОЛ.

Большое значение для воспроизводимости методики сыграло входящее в комплект с хроматографом автоматическое устройство ввода пробы. Программа его работы представлена в табл. 1.

В модельных экспериментах использовали стандартный раствор заданного состава по 7 анионам и 4 катионам, млн⁻¹: 2 F⁻, 17.7 Cl⁻, 15 NO₂⁻, 15 Br⁻, 20 NO₃⁻, 25 HPO₄²⁻, 50 SO₄²⁻, 10 Ca²⁺, 5 Mg²⁺, 10 Zn²⁺, 8 Cu²⁺. На получающемся едином поле

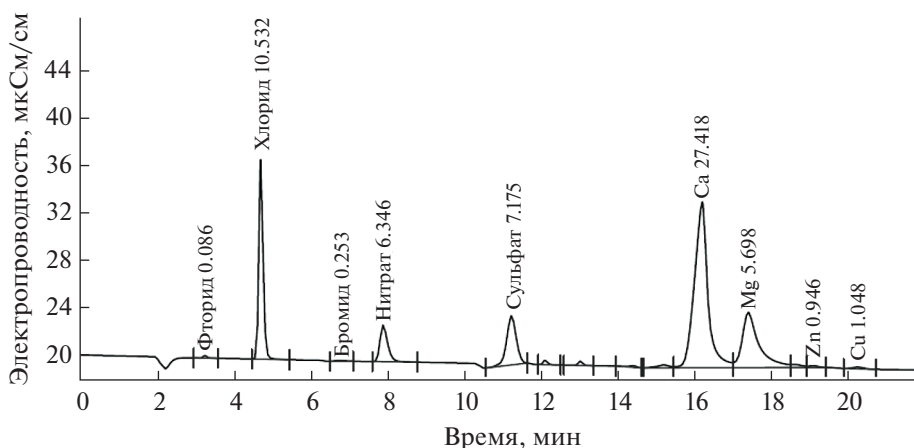


Рис. 4. Хроматограмма минеральной воды "Липецкий бювет" (указаны найденные значения концентраций ионов, мг/л).

Таблица 1. Программа работы автоматических узлов прибора в методе одновременного определения катионов и анионов

№	Время, мин	Устройство, модуль	Команда: параметр	Комментарий
1	0.0	Автопробоотборник (АПО), игла АПО	Переместить к: пробирка с пробой	Исследуемая проба
2	0.5	АПО, игла АПО	Опустить в: рабочее положение	
3	1.0	883 Basic IC plus 1 (ионный хроматограф, ИХ), инжектор ИХ	Переключить в: положение “наполнение”	Промывка инжектора пробой
4	1.0	АПО, перистальтический насос (ПН АПО)	Вкл./Выкл.: Вкл., скорость работы = 2 (усл. ед., 1 усл. ед. = 0.4 мл/мин)	Начало промывки инжектора
5	3.0	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Выкл.	Завершение промывки инжектора
6	3.0	883 Basic IC plus 1 (ИХ), инжектор ИХ	Переключить в: положение “ввод”	Ввод пробой
7	3.0	Регистратор, программа записи хроматограммы	Начало записи данных детектора	Время 0 мин на хроматограмме
8	3.5	АПО, игла АПО	Переместить к: пробирка с водой	Промывка системы АПО водой
9	4.0	АПО, игла АПО	Опустить в: рабочее положение	
10	4.5	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Вкл., скорость работы = 2	Начало промывки АПО
11	9.0	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Выкл.	Завершение промывки АПО
12	9.0	883 Basic IC plus 1 (ИХ), инжектор ИХ	Переключить в: положение “наполнение”	
13	9.0	АПО, игла АПО	Переместить к: пробирка с раствором хелатообразующего лиганда (ХОЛ = 4мМ Na ₂ EDTA в воде)	ХОЛ (Na ₂ EDTA – этилен-диаминтетра-ацетат натрия)
14	9.5	АПО, игла АПО	Опустить в: рабочее положение	
15	9.5	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Вкл., скорость работы = 2	Начало промывки инжектора
16	11.5	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Выкл.	Завершение промывки инжектора
17	11.5	883 Basic IC plus 1 (ИХ), инжектор ИХ	Переключить в: положение “ввод”	Ввод ХОЛ. Время на хроматограмме: 8.5 мин
18	11.5	АПО, игла АПО	Переместить к: пробирка с водой	Промывка системы АПО водой
19	12.0	АПО, игла АПО	Опустить в: рабочее положение	
20	12.0	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Вкл., скорость работы = 2	Начало промывки АПО
21	17.0	АПО, ПН АПО	Вкл./Выкл.: Выкл.	Завершение промывки АПО

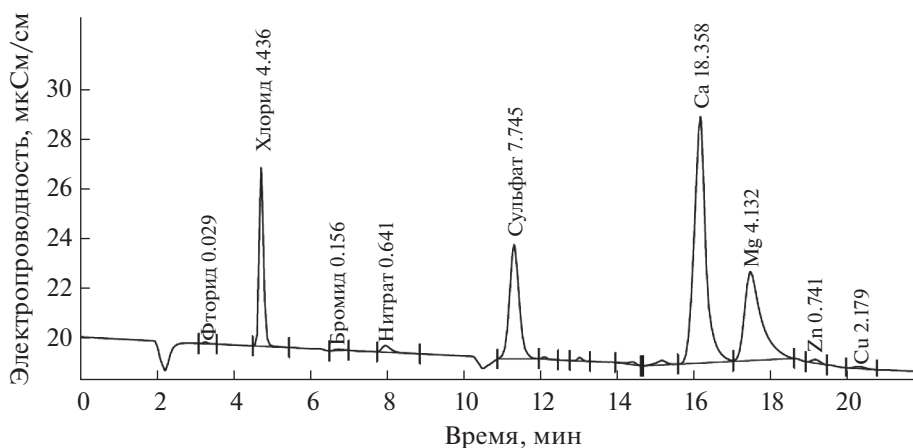


Рис. 5. Хроматограмма образца водопроводной воды (ГЕОХИ РАН, 10.07.2015; проба разбавлена в 5 раз; указаны найденные значения концентраций ионов, мг/л).

хроматограммы сначала выходят все анионы, а затем катионы. Общая продолжительность анализа 21 мин (рис. 3).

Разработанный метод одновременного высокоселективного определения анионов и катионов оказался очень удобным для экспрессного анализа природных, питьевых и минеральных вод. На рис. 4, 5 приведены хроматограммы, полученные при анализе таких объектов.

На данной стадии разработки предлагаемый метод не лишен недостатков. Можно констатировать, что обнаружение микрокомпонентов металлов, таких как Zn и Cu, в приведенных экспериментах еще недостаточно надежно из-за действия добавки ХОЛ к элюенту. Улучшить методику в этом аспекте позволит предварительная очистка компонентов элюента от хелатообразующих примесей и устранение маскирующей добавки ХОЛ к элюенту.

Ионный хроматограф фирмы "Metrohm" (Швейцария) марки 883 Basic IC plus на время проведения работ (02/2015–07/2015) был любезно предоставлен ЗАО "АВРОРА Лаб" по договору о научно-техническом сотрудничестве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.36 "Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saari-Nordhaus R., Anderson J.M. Simultaneous analysis of anions and cations by single-column ion chromatography // J. Chromatogr. A. 1991. V. 549. P. 257.
2. Tanaka K., Ohta K., Haddad P.R., Fritz J.S., Hasebe K. Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatography of anions and cations in acid rain waters on a weakly acidic cation-exchange resin by elution with sulfosalicylic acid // J. Chromatogr. A. 2000. V. 884. P. 167.
3. García-Fernández R., García-Alonso J.I., Sanz-Medel A. Simultaneous determination of inorganic anions, calcium and magnesium by suppressed ion chromatography // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1033. P. 127.
4. Dolgonosov A.M. Simultaneous determination of anions and transition metals by ion chromatography // React. Polym. 1992. V. 17. P. 95.
5. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощук И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука. 1993. 222 с.
6. Dolgonosov A.M. Centrally localized ion exchangers as separating sorbents for ion chromatography: Theory and application // J. Chromatogr. A. 1994. V. 671. P. 33.
7. Долгоносов А.М., Колотилина Н.К., Ядыков М.С., Бурмистров А.А. Композиты с пористой биполярной поверхностью для ионной хроматографии // Журн. Аналит. химии. 2013. Т. 68. № 5. С. 490.
8. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К., Шайхина С.У., Евстигнеева П.В. Получение, свойства и применение коллоидных растворов наноразмерных ионитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 400.
9. Долгоносов А.М., Колотилина Н.К., Ядыков М.С. Способ приготовления высокоэффективных колонок для ионной хроматографии. Патент № 2499628 РФ // Б. и. 2013. № 33.
10. <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/ic-columns/>; <http://www.metrohm.com/de-de/unternehmen/news/14018-suppression-in-ionenchromatographie/> (25.01.2018 г.).