

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРАТОВ И СУЛЬФИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ КОЛОНКИ

Колотилина Н.К., Долгоносов А.М..

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

Рассмотрены аспекты чувствительного и селективного определения боратов и сульфидов. Предложен способ существенного повышения чувствительности ионохроматографического определения слабых кислот за счет преобразования их в соответствующие соли на вспомогательной колонке с катионообменником в К-форме. Показано, что предел обнаружения по исследуемым анионам может быть снижен до 5 -10 мкг/л, а селективность метода достаточна для определения микроконцентраций боратов в сильноминерализованных водах типа морской воды.

Метод ионной хроматографии является наиболее простым и удобным при определении анионов сильных кислот. Классическая Двухколоночная схема ионной хроматографии включает в себя следующую последовательность операций: разделение анионов на анионообменнике малой емкости, химическое снижение электропроводности элюента в колонке с катионообменником в Н⁺-форме с образованием соответствующих кислот, кондуктометрическое детектирование. Определение слабодиссоциирующих кислот данным способом неэффективно из-за низкого уровня кондуктометрического сигнала и соответственно низкой чувствительности метода.

В литературе описан ряд подходов к решению проблемы увеличения чувствительности ионохроматографического определения слабопроводящих соединений.

Первое направление – усовершенствование узла кондуктометрического детектирования. Так, в работе [1] рассматривается двумерная разностная схема кондуктометрического детектирования слабой борной кислоты в виде отрицательного пика на фоне щелочного элюента, концентрация которого повышается непосредственно перед вторым кондуктометрическим датчиком.

Другим направлением в решении этой задачи является преобразование слабодиссоциирующей кислоты в более проводящее соединение на различных этапах хроматографического процесса. Перечислим способы такого преобразования.

1. На стадии пробоподготовки. Описана методика анализа боратных растворов, когда после предварительного ионообменного концентрирования и обработки фторидами ионохроматографически определяют бор в виде тетрафторборатного комплекса [2],
2. Введение в состав элюента специальных добавок. Например, такие полигидроксисоединения, как сорбит и маннит, при добавлении их в элюент образуют хорошо диссоциированные комплексы с борной кислотой [3].
3. Использование дополнительных катионитовых микромембран в натриевой форме [4] или хроматографических колонок-реакторов с катионообменником в К - форме [5], которые после подавления фона элюента преобразуют слабую кислоту в соответствующие высокопроводящие соли. В работе [5] данный способ реализован при определении угольной кислоты в варианте ион-эксклюзионной хроматографии.

Последний подход как наиболее универсальный при определении анионов слабых кислот получил дальнейшее развитие в наших исследованиях. Решали задачу определения низких концентраций боратов и сульфидов в водных растворах.

Борная и сероводородная кислоты относятся к классу слабых кислот (pK_{a1} соответственно равны 9.24 и 7.2) [6].

Задачи определения низких концентраций борной кислоты актуальна в связи с ужесточением требований к качеству питьевой воды, получаемой на опреснительных установках из морской. В частности, в соответствии с Гигиеническим нормативом СанПин 21.4.1116-02 содержание бора в питьевой воде первой категории не должно превышать 0.5 мг/л при общем солесодержании не более 1000 мг/л, а в воде высшей категории - 0.3 мг/л при общем солесодержании не менее 200 и не более 500 мг/л.

Методы определения сульфидов востребованы при анализе ряда производственных сточных вод (сточные воды при пирогенном разложении серосодержащего топлива, сточные воды от производства искусственного волокна, от крашения сернистыми красителями и т.п.), а также природных вод, содержащих белки, где сероводород и сульфиды являются продуктами анаэробного разложения этих веществ.

Существующие спектрофотометрические и титриметрические методы определения борной кислоты и сульфидов отличаются большой трудоемкостью и низкой селективностью. Прямое определение малых концентраций данных анионов в растворе методом ионной хроматографии невозможно из-за низкой чувствительности.

В данной работе на примере анализа водных растворов борной кислоты и сульфида натрия рассматривается метод увеличения чувствительности ионохроматографического

определения анионов слабых кислот путем превращения их в соответствующие соли на вспомогательной колонке с катионообменником в К - форме.

Экспериментальная часть

Реактивы и методики приготовления растворов Все используемые растворы готовились из реактивов квалификации х.ч. и ос.ч. с использованием бидистиллята. Основной стандарт борной кислоты с концентрацией 1 г/л по бору готовили по точной навеске регента. 0.1М стандартный раствор сульфида натрия готовили по навеске, титровали йодометрическим методом, стабилизировали добавлением 50% - ного раствора NaOH из расчета 5мл на литр. Растворы с промежуточными значениями концентраций получали последовательным разбавлением основного раствора (сульфидные растворы подщелачивались).

Элюент готовили точным дозированием оттитрованного 2М рабочего раствора NaOH, который получали разбавлением насыщенного раствора щелочи, не содержащего растворенных карбонатов, с последующим фильтрованием через вакуумный фильтр. Система для дозирования рабочего раствора представляла собой емкость из кварцевого стекла, защищенную от CO₂ аскаритовой трубкой и соединенную с помощью сифона с микробюреткой. Элюент хранили в полиэтиленовой емкости, защищенной от атмосферного углекислого газа трубкой с аскаритом. Необходимо отметить, что предлагаемый метод предъявляет высокие требования чистоте используемых ионообменников. Наличие в них примесей полиморфных катионов, в частности железа, мешает определению низких содержаний анионов.

Хроматографическая система. Для аналитических измерений использовали отечественный ионный хроматограф Цвет-3006 с кондуктометрическим детектором. Автоматическая запись хроматограмм в режиме реального времени проводилась с помощью совместимого с персональным компьютером аналого-цифрового преобразователя и соответствующей обслуживающей программы. В качестве элюента использовали 2.5 мМ и 3 мМ растворы гидроксида натрия. Элюент подавали насосом высокого давления производительностью от 0.5 до 6 мл/мин. Скорость элюирования составляла 1.9 мл/мин.

Элементы хроматографической системы (перечислены по ходу потока элюента):

1. Предварительная колонка 6x200 мм с анионообменником АВ-17 в ОН-форме, осуществляющая очистку элюента от анионных примесей, в том числе, карбонатов.
2. Кран-дозатор с объемом дозирочной петли 30 и 300 мкл.

3. Разделяющая колонка 5x120 мм, заполненная сорбентом КанК-АСт емкостью 0.0102 мэкв/мл, зернением 14 мкм; сорбент КанК-АСт, относящийся к классу центрально-привитых сорбентов [7], разработан в Лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН.

4. Подавительная колонка 5x120 мм, заполненная катионообменником СПС-SAC-8 (аналог КУ-2x8, или Dowex-50x8) зернением 50 мкм в Н- форме;

5. Проявительная колонка 3x100 мм, заполненная катионитом СПС-SAC-8 зернением 50 мкм К - форме.

Рассматривали также вариант схемы, когда функции подавительной и проявительной колонок совмещались в одной колонке размером 6x200 мм, заполненной катионитом КУ-2 зернением 150 мкм в смешанной Н, К - форме.

Результаты и их обсуждение

Определение боратов Использование проявительной колонки позволяет на порядок увеличить чувствительность метода ионной хроматографии при определении сравнительно больших концентраций борной кислоты в растворе, рис. 1. Кроме того, как видно из рисунка, дополнительная колонка в К-форме существенно снижает влияние проводящих примесей на определение бора. Малые концентрации боратов (менее 1 мг/л) без проявительной колонки не детектируются.

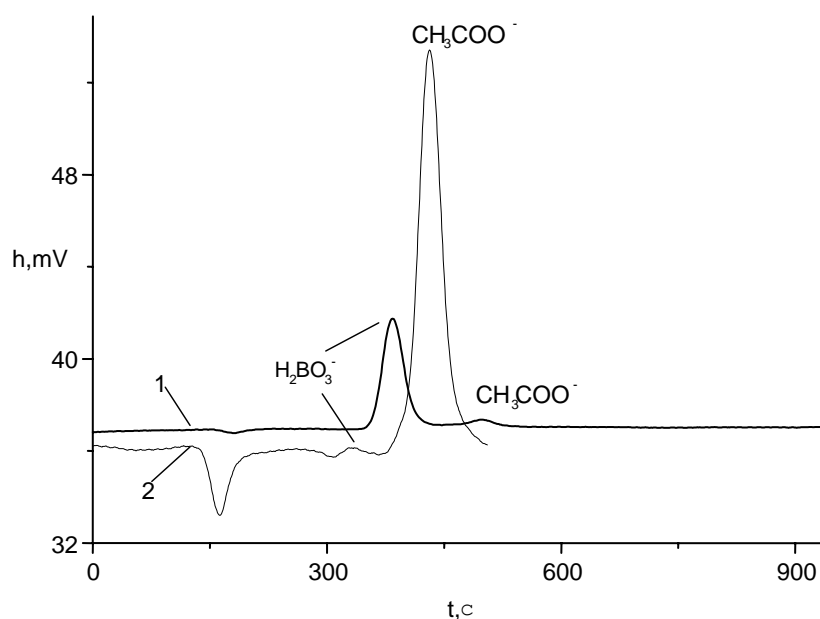


Рис.1. Хроматограмма раствора, содержащего 5 мг/л бора и примесь ацетат – иона: 1 – с проявительной колонкой в калиевой форме, 2 – без проявительной колонки. Объем дозирующей петли – 30 мкл.

Предлагаемый метод ионохроматографического определения низких содержаний борной кислоты в растворах может быть реализован при двух вариантах хроматографической схемы: двух- или трехколоночной.

Двухколоночная схема предполагает наличие колонки с катионообменником в смешанной К,Н - форме, в которой после хроматографического разделения совмещаются процессы подавления электропроводности элюента и превращения борной кислоты в высокопроводящую калиевую соль. Для перевода катионита в смешанную форму колонку противотоком обрабатывали 0.5 М раствором HNO_3 , отмывали водой, затем противотоком же пропускали 100 мл 0.01 М раствора KOH и снова отмывали. При этом в хвостовой части колонки формировалась зона калия с четкой границей (~ 10% от полной емкости колонки).

Скорость пропускания элюента (1.9 мл/мин) и его концентрацию (2.5 – 3 мМ NaOH) подобрали экспериментально, добиваясь наилучшего разделения стандартной смеси анионов: бората, фторида, ацетата и формиата (рис. 2).

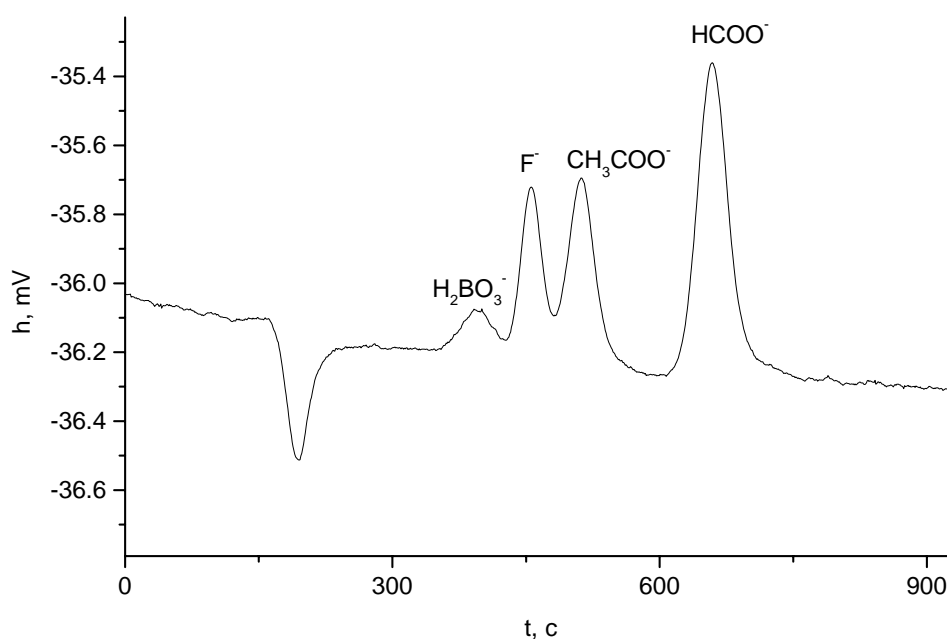


Рис.2 Хроматограмма стандартной смеси четырех анионов с концентрациями компонентов (мг/л): бората – 0,2 (по бору), фторида – 0.04, ацетата – 0.2, формиата – 0.2. Двухколоночная схема: разделяющая колонка 5x120 мм КанК-АСт, колонка в смешанной форме 6x200 мм с КУ-2. Элюент-3 мМ NaOH , скорость элюирования 1.9 мл/мин. Объем дозирующей петли-30 мкл.

Основными элементами трехколоночной хроматографической схемы являются разделяющая колонка, подавительная колонка в Н-форме и проявительная колонка в К-форме.

Снимали градуировочные графики определения в диапазоне концентраций 0.1-100 мг/л бора. Линейные участки градуировочных кривых описываются следующими уравнениями:

Для двухколоночного варианта хроматографической системы
 $Y = (0.814 \pm 0.004)X$; $R = 0.9999$; $s = 0.062$ мг/л ($n = 7$; $P = 0.95$);

для трехколоночного варианта

$Y = (0.903 \pm 0.004)X$; $R = 0.9999$; $s = 0.056$ мг/л ($n = 7$; $P = 0.95$),

Где Y - высота хроматографического пика (мВ), X – концентрация бора (мг/л), R – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение при определении из трех параллельных измерений.

Аналитические характеристики методик в обоих случаях практически совпадают. При использовании дозировочной петли объемом 30 мкл градуировочный график линеен в диапазоне концентрации 0.1-10 мг/л бора, предел обнаружения - 0.05 мг/л. Воспроизводимость результатов s_r при определении 0.1 мг/л бора – 0.05.

При серийных анализах предпочтительнее использовать трехколоночный вариант, так как в противном случае требуется сложная двухстадийная обработка колонки при переводе катионообменника в смешанную К,Н-форму. При этом для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать все режимные параметры обработки. При трехколоночном варианте хроматографической схемы удобно использовать две идентичные подавительные колонки, одна из которых работает, другая – регенерируется кислотой для перевода в Н-форму. При соблюдении правильного режима работы подавительной колонки, когда ее ресурс полностью не исчерпывается и не допускается проскока иона натрия, проявительная колонка в К-форме очень долго (до нескольких месяцев) не нуждается в регенерации.

Трехколоночная схема допускает применение вместо подавительной колонки современного электродиализного подавителя фирмы DIONEX или других устройств, использующих непрерывное ионообменное преобразование компонентов элюата в соответствующие кислоты.

Стало возможным прямое определение бора на уровне ПДК в питьевой воде и даже в морской воде при соответствующем разбавлении (рис. 3).

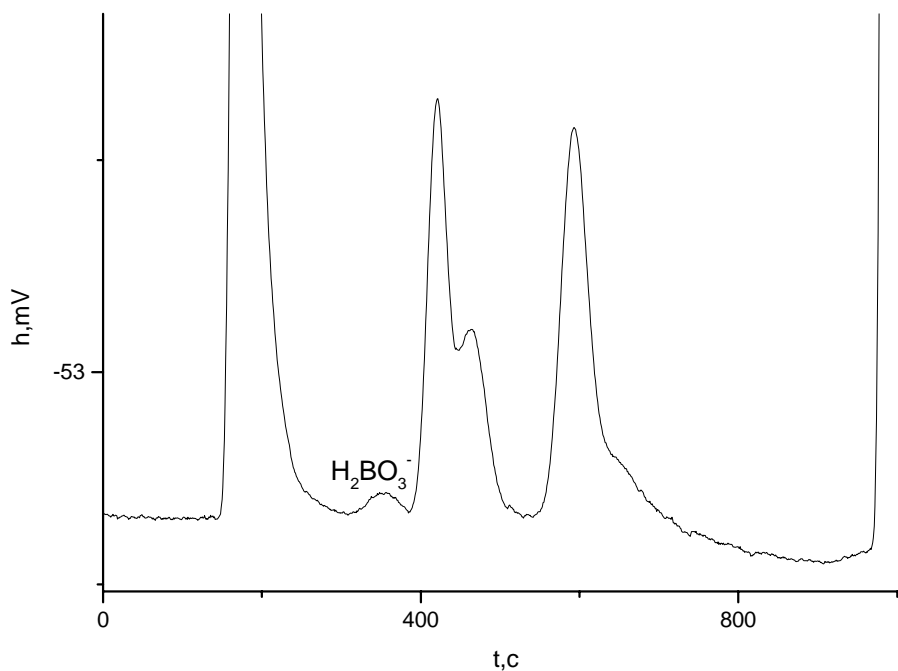


Рис. 3. Хроматограмма определения бора в морской воде (разведение в 50 раз)

Двухколоночная хроматографическая схема: разделяющая колонка 5x120 мм с КанК-АСт, колонка в смешанной форме 6x200 мм с КУ-2. Элюент 3 мМ NaOH, скорость элюирования 1.9 мл/мин. Объем дозирующей петли 30 мкл.

Анионы сильных кислот не мешает определению бора. Время удерживания типичного компонента всех природных и питьевых вод – хлорида – составляет примерно 25 мин, что позволяет провести анализ подряд трех образцов маломинерализованных вод на содержание в них борат-иона до выхода мешающих пиков. Сульфат- и нитрат-ионы удерживаются настолько прочно, что отвечающие им хроматографические пики сильно размыты и не мешают анализу.

Существует еще одна возможность повышения чувствительности данного метода анализа – увеличение объема дозирующей петли. При прочих равных условиях определения увеличение объема вводимой пробы в 10 раз (петля 300 мкл) позволило снизить предел обнаружения бора до 5 мкг/л. При этом градуировочный график сохраняет линейность обла до 1 мг/л бора. Так как увеличение объема дозирующей петли резко повышает чувствительность метода и по отношению к другим присутствующим в пробе анионам, использовать большую петлю целесообразно только при работе со слабоминерализованными образцами (рис. 4).

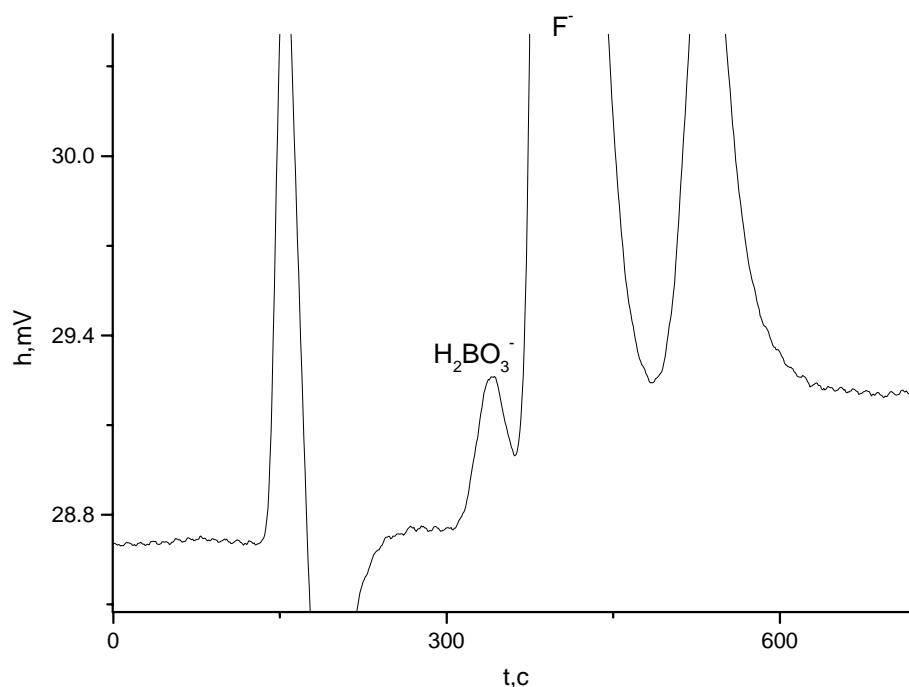


Рис.4. Хроматограмма определения бора на уровне 0.1 мг/л в питьевой воде. Трехколоночная схема: разделяющая колонка 5x120 мм с КанК-АСТ, подавительная колонка 5x120 мм с катионитом Dowex 50x5 в водородной форме, проявительная колонка 3x100 мм с катионитом СПС-SAC(8). Элюент 2.5 мМ NaOH, скорость 1.9 мл/мин. Объем пробы 300 мкл.

Определение сульфидов. Данный вариант повышения чувствительности метода ионной хроматографии при определении анионов слабых кислот является достаточно универсальным, что позволило при анализе сульфидных растворов сохранить без изменения все ранее выбранные параметры хроматографического эксперимента.

Определяли сульфиды в водных растворах с использованием проявительной колонки с катионообменником в К-форме (трехколоночная хроматографическая схема). Объем дозирующей петли 30 мкл.

Получили градуировочный график определения сульфида в диапазоне концентраций 0.01 - 5 мг/л серы. Область линейности находится в интервале значений концентраций 0.01 – 3 мг/л и описывается уравнением

$$Y = (14.145 \pm 0.220)X; R = 0.9992; s = 0.026 \text{ мг/л (n = 9; P = 0.95)}.$$

Предел обнаружения - 10 мкг/л серы. Воспроизводимость при определении 0.04 мг/л (по сере) – 0.05.

Так как сероводородная кислота является более сильной по сравнению с борной, чувствительность метода по сульфидам существенно превышает чувствительность по бору. В тоже время HS^- - анион сильнее удерживается разделяющим сорбентом (время удерживания с ~ 15 минут). Однако хлорид – ионы не мешают определению (рис. 5).

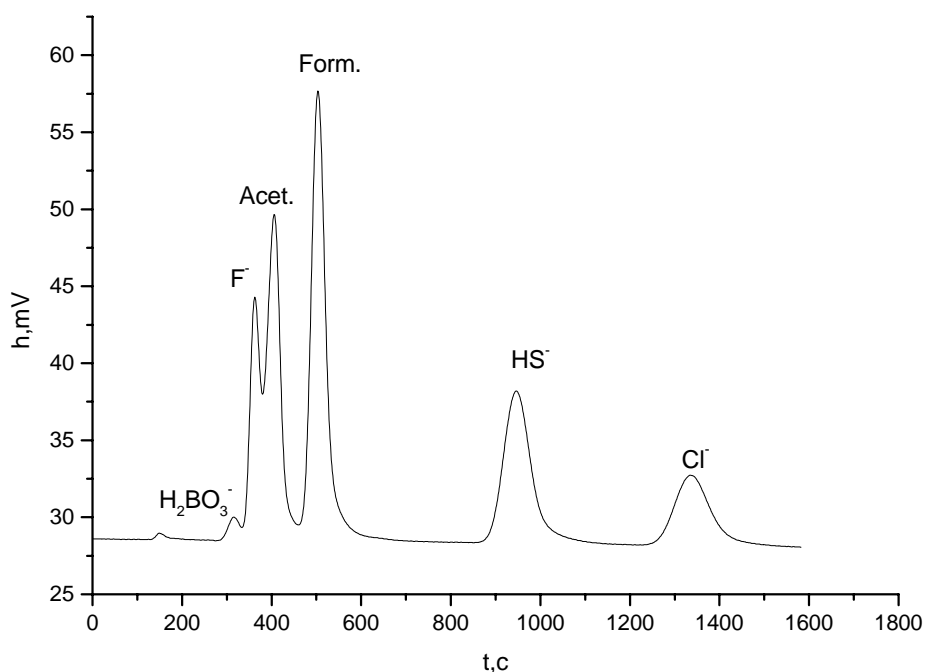


Рис.5. Хроматограмма стандартной смеси анионов с концентрацией компонентов (мг/л): бората-2 (по бору), фторида - 0.4, ацетата – 2, формиата – 2, сульфида – 0.6 (по сере), хлорида - 0.5. Трехколоночная схема: разделяющая колонка 5x120мм с КанК АСт, подавительная колонка 5x120 мм с катионитом Dowex 50x5 в водородной форме, проявительная колонка 3x100 мм с катионитом СПС-SAC(8) в калиевой форме. Элюент 2.5мМ NaOH, скорость 1.9 мл/мин. Объем пробы 30 мкл.

Предложенный вариант анализа позволяет без дополнительных стадий пробоподготовки проводить определение борной и сероводородной кислот с высокой чувствительностью в достаточно широком диапазоне концентраций. Показано, что становится возможным прямое определение боратов на уровне ниже ПДК в питьевой воде. Селективность методики достаточна для определения микроконцентраций боратов в сильноминерализованных водах типа морской воды. Полученные результаты являются основой для разработки новых высокоселективных и чувствительных методик определения слабых кислот методом ионной хроматографии.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33096).

Список литературы

1. *Berglund I., Dasgupta P.K., Lopez J.L., Nara O.* // *Anal. Chem.* 1993. V.65. P. 1192.
2. *Hill C.J., Lash R.P.* // *Can. Res.* 1980. V.13. P. 53.
3. *Tapparo A., Pastore P., Bombi G.G.* // *Analyst.* 1998. V.123. P. 1771.
4. *Caliamanis A., McCormick M.J., Carpenter P.D.* // *J. Chromatogr.* 1999. V. 850. P. 85.
5. *Tanaka K., Fritz J.S.* // *Anal. Chem.* 1987. V.59. P. 708.
6. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Санкт-Петербург, Химия, 1994, 432 с.
7. *Долгоносков А.М., Сенявин М.М., Волощук И.Н.* Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.