

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С НЕОБРАЩЕННЫМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ ПОТОКОМ

Е.В. Полякова^{1,2}, О.В. Шуваева^{1,2}

¹Учреждение Российской Академии Наук Институт Неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

²Новосибирский Государственный Университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

e_polyak@che.nsk.su

Поступила в редакцию 11 июня 2009 г.

Разработана методика определения хлорид-, бромид-, иодид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, фторид- и фосфат-ионов в водах с применением метода капиллярного электрофореза с косвенным фотометрическим детектированием (254 нм). В качестве разделительного электролита использовали смесь, содержащую хромат-ион, диэтаноламин и тетрабутиламмония гидроксид. Пределы обнаружения анионов составляют 0.05-0.2 мг/л, относительное стандартное отклонение 0.10-0.15. Для снижения пределов обнаружения в маломинерализованных пробах применяли прием стэкинга большого объема пробы.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, неорганические анионы, стэкинг большого объема пробы.

Полякова Евгения Валерьевна - младший научный сотрудник Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, ассистент кафедры Аналитической химии НГУ.

Область научных интересов: капиллярный электрофорез, анализ вод и функциональных материалов.

Автор 7 опубликованных работ.

Шуваева Ольга Васильевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, доцент кафедры Химии окружающей среды НГУ.

Область научных интересов: элементный и вещественный анализ объектов окружающей среды.

Автор 115 опубликованных работ.

Введение

Необходимость в определении анионного состава возникает ежедневно в различных областях науки, техники, медицины, природопользования и др. Круг методов, применяемых для определения анионов довольно широк: это однокомпонентные методы (титриметрия, гравиметрия, фотоколориметрия, электрохимические методы) [1, 2] и сепарационные многокомпонентные (хроматография [3, 4] и капиллярный электрофорез [5]).

Метод капиллярного электрофореза (КЭФ) получил широкое распространение только в последние два десятилетия. Высокая эффективность, простота и экспрессность аналитической процедуры, малый объем пробы, необходимый

для анализа, низкая себестоимость анализа дают преимущество КЭФ перед высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), а одновременное определение нескольких анионов – перед традиционными однокомпонентными методами, требующими пробоподготовки. В настоящее время КЭФ широко применяют в анализе водных растворов, питьевых, природных и сточных вод, продуктов питания, напитков и даже твердых образцов после соответствующей пробоподготовки.

Наиболее распространенным типом детектирования разделяемых компонентов в КЭФ является спектрофотометрия. Далеко не все неорганические анионы обладают достаточным поглощением в УФ и видимой области, поэтому чаще всего применяют косвенное фотометри-

рование, что позволяет определять как поглощающие, так и не поглощающие анионы одновременно. В капилляре анионы электролита замещаются анионами пробы, согласно закону Кольрауша, и в результате образуются зоны, поглощение в которых отличается от поглощения электролита. В качестве поглощающего аниона в электролите используют хромат-, пиромеллитат-, молибдат- и другие ионы. По электрофоретической подвижности хромат-ион является наиболее подходящим для определения анионов с высокой и средней подвижностью [6], поэтому электролиты на основе хромат-иона в практике КЭФ-анализа используют наиболее часто. Концентрации хроматных электролитов варьируют в диапазоне 3-10 мМ, при этом увеличение концентрации хромат-иона ведет, с одной стороны, к снижению пределов обнаружения аналитов, а, с другой стороны, к возрастанию тока в капилляре. В связи с этим приходится выбирать компромиссный вариант в зависимости от поставленной задачи и технических особенностей прибора. Для обеспечения диссоциации анионов слабых кислот рН электролита поддерживают на уровне 8-9, добавляя в электролит малоподвижные основания, такие как, например, диэтанолламин. Кроме того, определение анионов чаще всего проводят при сонаправленном движении анионов и электроосмотического потока (ЭОП), для чего поверхность кварцевого капилляра модифицируют поверхностно-активными веществами, полимерами и т.д. [7-9], изменяя величину и знак ζ -потенциала поверхности. Применение обращенного ЭОП сокращает время анализа, позволяет регистрировать анионы, значительно различающиеся по значениям электрофоретических подвижностей, а также разделять компоненты с близкими значениями подвижностей за счет образования ионных пар. К сожалению, увеличение объема вводимой пробы при обращенном ЭОП приводит к искажению формы пиков аналитов и к потере эффективности разделения, что ограничивает возможность использования данного приема для снижения пределов обнаружения анионов. В этой связи заслуживает внимания описанный в литературе специфический прием, так называемый «стэкинг большого объема пробы без переключения полярности», который осуществляется в режиме необращенного электроосмотического потока [10, 11] для проб с низкой электропроводностью. В соответствии с данным подходом капилляр практически полностью заполняют пробой, затем подают напряжение на электроды, при котором анионы движутся к детектору, а незаряженные компоненты (в том числе и вода) – в сторону от детектора. При этом в зоне максимального падения напряжения (на границе вода

пробы - электролит) происходит формирование пиков разделяемых анионов. Применение этого приема позволяет снизить пределы обнаружения анионов на 1-2 порядка, по сравнению со стандартным вводом пробы (до 3 % от объема капилляра).

Настоящая работа посвящена разработке методики определения наиболее распространенных неорганических анионов (Br^- , Cl^- , I^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) в водах различной природы методом КЭФ с использованием необращенного электроосмотического потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура

В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель 103-Р» (НПФ «Люмэкс», Санкт-Петербург) с фотометрическим детектором (254 нм). Длина кварцевого капилляра 60 см (эффективная – 50 см), внутренний диаметр – 75 мкм, без термостатирования.

Новый капилляр готовили к работе последовательной промывкой деионизованной водой, 1 М соляной кислотой, водой, 0.5 М раствором гидроксида натрия, водой и электролитом. Между анализами капилляр промывали водой и электролитом.

Реактивы

Применяли: CrO_3 , диэтанолламин, тетрабутиламмония гидроксид (ТБАГ), Na_2SO_4 , NaBr , KNO_3 , KI , KCl , NaF , KIO_3 и NaNO_2 (все реактивы квалификации х.ч.); ГСО фосфат-иона, 0.5 мг/мл, (№ 7791-2000); вода деионизованная.

Пробоподготовка

Перед проведением анализа пробы воды фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр пористостью 0.45 мкм. При необходимости пробы разбавляли деионизованной водой.

За аналитический сигнал принимали площадь пика определяемого компонента, предел обнаружения оценивали как 3σ , где σ - среднеквадратичное отклонение величины шума базовой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор разделительного электролита

В настоящей работе применяли косвенное детектирование и в состав разделительного электролита в качестве поглощающего аниона вводили хромат-ион. Концентрацию

хромата выбирали таким образом, чтобы при условии максимального ее значения величина тока в капилляре не превышала 100 мкА, при этом оптимальная концентрация составила 10 мМ. В качестве противоиона в состав электролита вводили диэтаноламин в концентрации 40 мМ, который обеспечивает pH электролита на уровне 9. При использовании такого электролита, не содержащего модификатора ЭОП, все рассматриваемые анионы достигают детектора в приемлемое время (рис. 1), однако при этом не происходит разделения хлорид- и иодид-ионов, которые характеризуются близкими значениями электрофоретических подвижностей (79.7 и $79.1 \cdot 10^{-9}$ м²·В⁻¹·с⁻¹) [5]. Для разделения данных ионов и возможности применения приема стэкинга большого объема пробы необходимо использовать реагент, который не взаимодействует с поверхностью капилляра, однако образует ионные ассоциаты с анионами пробы. В соответствии с литературными данными [12, 13] подобные свойства демонстрирует четвертичное аммониевое основание тетрабутиламмония (ТБАГ). Варьирование содержания ТБАГ в электролите приводит к изменению подвижности анионов. На рис. 2 представлена зависимость подвижности анионов (μ^i) и ЭОП ($\mu_{ЭОП}$) от содержания ТБАГ в разделительном электролите. Скорость ЭОП определяли по времени выхода пика воды при положительной полярности. При противоположном движении анионов и ЭОП эффективная подвижность аниона ($\mu_{эфф}^i$), рассчитываемая по экспериментальным данным, меньше собственной на величину подвижности ЭОП:

$$\mu_{эфф}^i = \mu^i - \mu_{ЭОП}; \quad \mu_{эфф}^i = \frac{L_{общ} \cdot L_{эфф}}{t^i \cdot U}, \quad (1)$$

где $L_{общ}$ - общая длина капилляра, $L_{эфф}$ - длина капилляра до детектора, t^i - время миграции аниона или ЭОП, U - напряжение в процессе анализа.

Из рис. 2 видно, что изменение подвижности для анионов носит односторонний характер, при концентрациях ТБАГ 2 мМ и 12 мМ происходит изменение последовательности выхода анионов. Оптимальное разделение всех исследуемых анионов достигается при концентрации ТБАГ, равной 5 мМ, когда пик хлорид-иона выходит между пиками бромид- и иодид-иона, а нитрит- и сульфат-ион разделены до базовой линии (рис. 3). Для электролита, содержащего 10 мМ хромата, 40 мМ диэтанолamina и 5 мМ ТБАГ зависимость величины тока в капилляре от приложенного напряжения имеет линейный характер, поэтому для сокращения времени анализа было выбрано максимально возможное для используемой системы капиллярного электрофореза напряжение, равное -25 кВ.

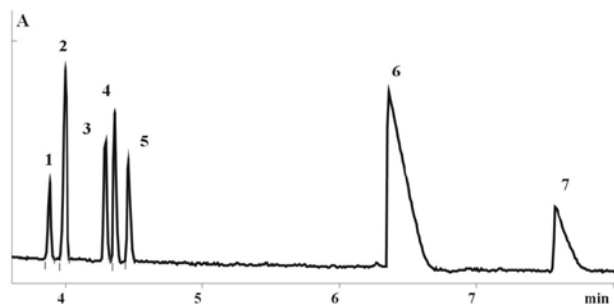


Рис. 1. Электрофореграмма смеси анионов (по 10 мг/л): 1 - Br⁻, 2 - (Cl⁻+I⁻), 3 - NO₂⁻, 4 - SO₄²⁻, 5 - NO₃⁻, 6 - F⁻, 7 - HPO₄²⁻. Электролит: хромат, 10 мМ; диэтаноламин, 40 мМ. Ввод пробы 10 с/30 мбар, анализ при напряжении -25 кВ

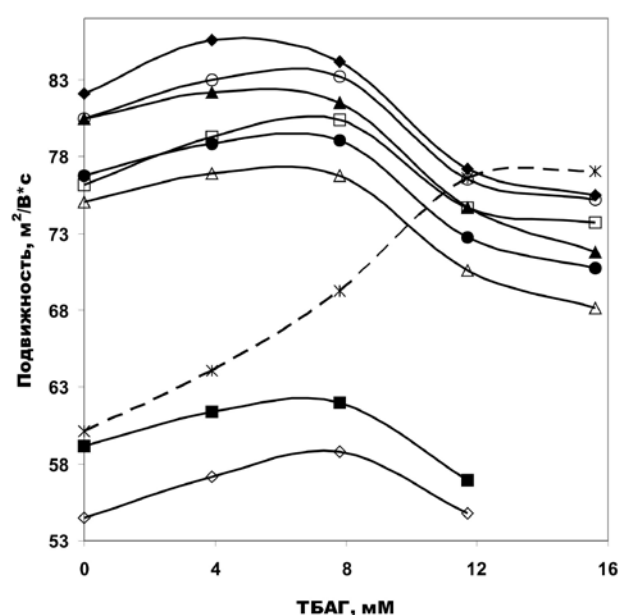


Рис. 2. Зависимость подвижности анионов от содержания ТБАГ в электролите: \blacklozenge - Br⁻, \blacktriangle - I⁻, \bullet - NO₂⁻, \blacksquare - F⁻, \diamond - HPO₄²⁻, Δ - NO₃⁻, \circ - Cl⁻, \square - SO₄²⁻, ж - $\mu_{ЭОП}$ ·3.

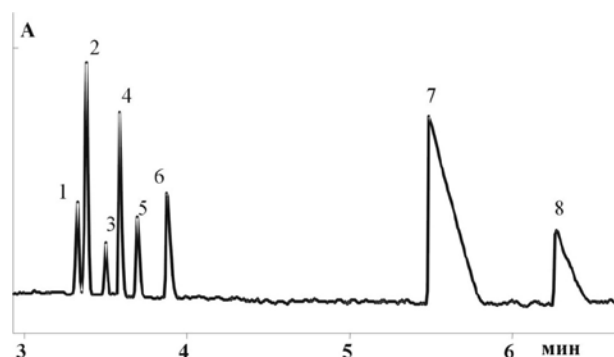


Рис. 3. Электрофореграмма смеси анионов (по 10 мг/л): 1 - Br⁻, 2 - Cl⁻, 3 - I⁻, 4 - SO₄²⁻, 5 - NO₂⁻, 6 - NO₃⁻, 7 - F⁻, 8 - HPO₄²⁻. Электролит: хромат - 10; диэтаноламин - 40 и ТБАГ - 5 мМ. Ввод пробы 10 с/30 мбар, анализ при напряжении -25 кВ

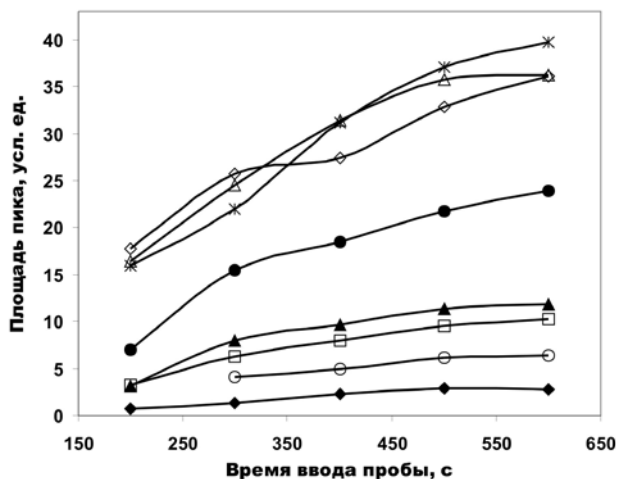


Рис. 4. Зависимость площади пиков от времени пневматического ввода пробы: ◆ – Br⁻, ▲ – SO₄²⁻, ● – NO₃⁻, ◇ – HPO₄²⁻, ○ – F⁻, △ – NO₂⁻, □ – Cl⁻, Ж – I⁻. Электролит: хромат-ион – 10, диэтаноламин – 40 и ТБАГ – 5 мМ. Анализ при напряжении 15 кВ, содержание анионов в модельной смеси 50-150 мкг/л

Стекинг большого объема пробы

При вводе большого объема пробы под действием приложенного напряжения сила тока в капилляре в течение первых минут (например, 1,5 мин для 300 с ввода пробы) составляет менее 10 мА, что соответствует стадии удаления собственно воды пробы электроосмотическим потоком из капилляра в направлении катода. Затем величина тока возрастает до величины 90 мкА, характерной для выбранного напряжения и состава электролита, при котором происходит разделение и миграция анионов. Возрастание площади пиков определяемых анионов наблюдается при увеличении времени ввода пробы в капилляр до 600 с (рис. 4), что соответствует практически полному (~90 %) заполнению объема капилляра. Объем капилляра, заполненный пробой, рассчитывали по формуле

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot L_{\text{общ}}}, \quad (2)$$

где r – радиус капилляра, p – давление ввода пробы, t – время ввода пробы, η – вязкость электролита.

Для снижения шума базовой линии и тока в капилляре напряжение при вводе большого объема пробы уменьшали до 15 кВ.

В оптимизированных условиях оценены сходимость результатов анализа и пределы обнаружения для модельных растворов (табл. 1).

Контроль правильности проводили на примере анализа реальных образцов природных вод с применением метода добавок (табл. 2). Разработанная методика применялась для анализа питьевых, техногенных, снеготалых

и речных вод (табл. 3). Следует отметить, что пределы обнаружения 10-50 мкг/л для проб с минерализацией до 10 мг/л достигнуты с применением максимально простой системы КЭФ без термостатирования капилляра, при этом для ряда анионов достигнуты более низкие значения пределов обнаружения, чем при использовании обращенного ЭОП [7, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. М.: «Химия», 1982. 624 с.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: «Химия», 1974. 360 с.
3. Lu Z., Liu Y., Barreto V., Pohl C., Avdalovic N., Joyce R., Newton B. Determination of anions at trace levels in power plant water samples by ion chromatography with electrolytic eluent generation and suppression // J. Chromatogr. A. 2002. V. 956. P. 129-138.
4. Ohta K., Tanaka K. Simultaneous determination of common inorganic anions, magnesium and calcium ions in various environmental waters by indirect UV-photometric detection ion chromatography using trimellitic acid-EDTA as eluent // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 373. P. 189-195.
5. Kaniansky D., Masár M., Marák J., Bodor R. Capillary electrophoresis of inorganic anions // J. Chromatogr. A. 1999. V. 834. P. 133-178.
6. Энгельгардт Х. Руководство по капиллярному электрофорезу. М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1996. 231 с.
7. Krokhin O.V., Hoshino H., Shpigun O., Yotsuyanagi A.T. Use of cationic polymers for the simultaneous determination of inorganic anions and metal-4-(2-pyridylazo)resorcinolato chelates in kinetic differentiation-mode capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1997. V. 776. P. 329-336.
8. Yeung K.K.-C., Lucy C.A. Improved resolution of inorganic anions in capillary electrophoresis by modification of the reversed electroosmotic flow and the anion mobility with mixed surfactants // J. Chromatogr. A. 1998. V. 804. P. 319-325.
9. Tavares M.F.M., Colombara R., Massaro S. Modified electroosmotic flow by cationic surfactant additives in capillary electrophoresis: Evaluation of electrolyte systems for anion analysis // J. Chromatogr. A. 1997. V. 772. P. 171-178.
10. Albert M., Debusschere L., Demesmay C., Rocca J.L. Large-volume stacking for quantitative analysis of anions in capillary electrophoresis II. Large-volume stacking without polarity switching // J. Chromatogr. A. 1997. V. 757. P. 291-296.
11. Quirino J., Terabe S. Sample stacking of fast-moving anions in capillary zone electrophoresis with pH-suppressed electroosmotic flow // J. Chromatogr. A. 1999. V. 850. P. 339-344.

Таблица 1

Метрологические характеристики методик определения анионов ($n = 10, P = 0.95$)

Анион	Стандартный ввод (30 с)		Ввод большого объема (600 с)	
	Предел обнаружения, мг/л	Относительное стандартное отклонение	Предел обнаружения, мг/л	Относительное стандартное отклонение
Br ⁻	0.2	0.10	0.05	0.11
Cl ⁻	0.05	0.12	0.01	0.07
I ⁻	0.2	0.10	0.05	0.08
SO ₄ ²⁻	0.1	0.11	0.02	0.15
NO ₂ ⁻	0.2	0.10	0.01	0.07
NO ₃ ⁻	0.1	0.10	0.01	0.10
F ⁻	0.02	0.15	0.005	0.13
HPO ₄ ²⁻	0.1	0.15	0.02	0.17

Таблица 2

Результаты эксперимента «введено-найдено». Проба – минеральная вода «Архыз» гидрокарбонатного типа. Ввод пробы 45-60 с

Анион	Содержание в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Br ⁻	н/о	2.50	2.5 ± 0.4
Cl ⁻	15.1 ± 0.9	2.50	2.8 ± 0.2
I ⁻	н/о	2.50	2.8 ± 0.4
SO ₄ ²⁻	6.8 ± 0.9	2.52	2.5 ± 0.3
NO ₂ ⁻	н/о	0.25	0.27 ± 0.07
NO ₃ ⁻	0.7 ± 0.3	2.52	2.6 ± 0.9
F ⁻	0.14 ± 0.03	0.25	0.24 ± 0.05
HPO ₄ ²⁻	0.6 ± 0.2	0.50	0.4 ± 0.1

Таблица 3

Результаты анализа вод различной природы, мг/л

Проба	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Br ⁻	HPO ₄ ²⁻
Питьевая вода	3.5 ± 0.4	2.8 ± 0.1	2.3 ± 0.3	0.25 ± 0.03	<0.2	<0.1
Снеготалая вода	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	4.4 ± 0.5	<0.02	<0.2	<0.1
Дренажная вода хвостохранилища	2.7 ± 0.4	180 ± 10	1.3 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.8 ± 0.3	<0.1
Термальная вода 1	47 ± 5	480 ± 50	0.6 ± 0.2	5.5 ± 0.6	<0.2	1.3 ± 0.2
Термальная вода 2	8.1 ± 0.7	49.8 ± 0.5	<0.2	13.3 ± 0.2	<0.2	0.20 ± 0.01
Поровая вода бактериальных матов	12.7 ± 0.2	120 ± 10	<0.2	3.0 ± 0.2	<0.2	<0.2
Поровая вулканическая вода	2300 ± 200	530 ± 10	<10	<2	<10	<10
Раствор смеси солей	4200 ± 300	540 ± 10	<2	<0.02	<20	<0.1

12. Galceran M.T, Puignou L., Diez M. Comparison of different electroosmotic flow modifiers in the analysis of inorganic anions by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1996. V. 732. P. 167-174.

13. Andersson S., Forsman U. Determination of total iodine in biological material by alkaline ashing and

column-switching ion-pair liquid chromatography // J. Chromatogr. B. 1997. V. 692. P. 53-59.

14. Xu X., Bruyn P.C.A.M., Koeijer J.A., Logtenberg H. Low-molecular-mass anion screening for forensic environmental analyses by capillary zone electrophoresis with indirect UV detection // J. Chromatogr. A. 1999. V. 830. P. 439-451.

CAPILLARY ELECTROPHORESIS DETERMINATION OF INORGANIC ANIONS WITH COUNTER ELECTROSMOTIC FLOW

E.V. Polyakova^{1,2}, *O.V. Shuvaeva*^{1,2}

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
630090, Novosibirsk, Ac. Lavrent'ev av., 3*

²*Novosibirsk State University
630090, Novosibirsk, Pirogov str., 2
e_polyak@che.nsk.su*

A capillary electrophoresis technique of Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, F⁻, HPO₄²⁻ in waters with indirect photometric detection on 254 nm was developed. Chromate solution with diethanolamine and tetrabutylammonium hydroxide was used as background electrolyte. Limits of detection for anions were 0.05-0.2 mg/l, relative standard deviation 10-15%. Large volume sample stacking was used to decrease limits of detection in waters with low mineralization.

Key words: capillary electrophoresis, inorganic anions, large volume sample stacking.