

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО И УФ-ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ В МЕТОДЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КАРБОНАТНЫМ ЭЛЮЕНТОМ

**П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева, Е.В. Наянова**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Химический факультет  
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.  
[GenMich@rambler.ru](mailto:GenMich@rambler.ru)

Поступила в редакцию 18 июня 2012 г.,  
после исправления – 19 октября 2012 г.

Приводятся значения пределов обнаружения анионов ( $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $HS^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$ ) с использованием диодно-матричного (УФ)- и кондуктометрического детектирования в ионной хроматографии с карбонатным элюентом и мембранной системой подавления фонового сигнала. Выполнен ионохроматографический анализ питьевых вод некоторых подземных источников, содержащих токсичные анионы.

**Ключевые слова:** анионы, УФ- и кондуктометрическое детектирование, ионная хроматография, карбонатный элюент, анализ питьевых вод.

**Куликов Павел Николаевич** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – ионная хроматография миграционных форм экотоксикантов в питьевых и природных водах.

Автор 9 статей.

**Сергеев Геннадий Михайлович** – д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – вещественный анализ объектов окружающей среды инструментальными методами.

Автор около 200 публикаций.

**Елипашева Елена Валерьевна** – к.х.н., ст. преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – экологический мониторинг природных и питьевых вод методом ионной хроматографии.

Автор 30 статей.

**Наянова Елена Владимировна** – магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – спектрофотометрическое определение низких концентраций токсичных форм веществ в различных типах вод.

Автор 4 публикаций.

### Введение

В ионной хроматографии (ИХ) анионов для определения микропримесей в сложных по составу матрицах (природные воды, почвы и др.) применяют различные типы детекторов [1-3]. Универсальным и наиболее часто используемым детектором в ИХ является кондуктометрический (КД), величина аналитического сигнала ( $I_{анал.}$ ) которого для анионной двухколоночной хроматографии

(в единицах электропроводности) определяется уравнением (1) [3]:

$$I_{анал.} = I_{изм.} - I_{фона} = C_i \cdot z_i [\lambda_i + 0.5(\lambda_{H^+} - \lambda_{Э.})], \quad (1)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация определяемого  $i$ -го аниона в кондуктометрической ячейке;  $z_i$  и  $\lambda_i$  – величины заряда и эквивалентной электропроводности  $i$ -аниона;  $\lambda_{H^+}$  и  $\lambda_{Э.}$  – эквивалентные электропроводности иона водорода и элюирующей

щего аниона; для широко применяемого гидрокарбонатного элюента при 25 °С:  $0.5(\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{HCO}_3^-}) = 152.6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$ .

Предел обнаружения большинства анионов в двухколоночном варианте ИХ с КД и карбонатным элюентом отвечает  $\sim 10^{-2}$  мг/л; линейный диапазон градуировочных графиков составляет 3-4 порядка значений концентраций [2]. Повышение селективности как термодинамического параметра хроматографического процесса достигается только за счет изменения состава подвижной и неподвижной фаз (то есть заменой аналитической колонки и элюента), а также условий хроматографирования (скорость потока элюента, температура) [4]. Возможности совершенствования кондуктометрического способа детектирования рассмотрены в работе [5].

Достоверность идентификации, селективность и чувствительность определения анионов методом ИХ можно повысить с помощью альтернативных кондуктометрических способов детектирования, включая спектрофотометрический (СФД) [5, 6]. Изменение сигнала ( $\Delta A_\lambda$ ) для СФД выражается соотношением (2) [2]:

$$\Delta A_\lambda = A_{\lambda,i} - A_{\lambda,\varepsilon} = (\varepsilon_{\lambda,i} \cdot C_i - \varepsilon_{\lambda,\varepsilon} \cdot C_\varepsilon) \cdot l, \quad (2)$$

где  $A_{\lambda,i}$  и  $A_{\lambda,\varepsilon}$  – оптические плотности растворов аналита (i) и элюента (э) при длине волны  $\lambda$ ;  $\varepsilon_{\lambda,i}$  и  $\varepsilon_{\lambda,\varepsilon}$  – молярные коэффициенты светопоглощения определяемого и элюирующего ионов,  $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}$ ;  $C_i$  и  $C_\varepsilon$  – молярные концентрации растворов аналита и элюента, М;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см.

Прямое спектрофотометрическое детектирование может быть использовано для селективного определения анионов, поглощающих в области длин волн 190-220 нм. К ним относятся: галогенид-ионы; оксоанионы хлора, брома и иода; нитрит, нитрат; серосодержащие ионы, в том числе гидросульфид и сульфит; формиат-, ацетат-ионы и др. [7]. Сообщается [2], что при ионохроматографическом анализе реальных объектов СФД обеспечивает следующие пределы обнаружения (мг/л): от 0.1-0.2 (Br, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>); до 2-4 (Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Другие значения приведены в нижеуказанных работах: для NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (202 и 204 нм) –  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л [8], для HS<sup>-</sup> (214 и 300 нм) –  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  мг/л [9].

В последнее время предпочтение отдается спектрофотометрическим детекторам на диодной матрице (диодно-матричный детектор или детектор с «фотодиодной линейкой» – ДМД) [5, 10]. Детекторы такого типа измеряют сигнал одновременно на нескольких длинах волн спектра; появляется возможность выделить «внутренний стандарт», интенсивность сигнала которого постоянно вычитается из аналитического, что снижает флуктуации базовой линии и повышает чувствительность анализа.

Выбор того или иного способа детектирования в ионной хроматографии обусловлен сложностью

поставленной задачи и доступностью аппаратуры. Во многих случаях противоречивость сведений объясняется различными техническими характеристиками используемых детекторов одного и того же типа, неодинаковыми по природе и составу элюентами, а также методами подавления фонового сигнала (колоночный или мембранный).

Цель настоящего исследования заключалась в сравнительной оценке возможностей кондуктометрического и УФ-детектирования анионов F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в ионной хроматографии с карбонатным элюентом. Кроме этого – ионохроматографический анализ питьевых вод некоторых подземных источников, находящихся на территориях лесопарковых, промышленных зон и сельскохозяйственных предприятий.

## Экспериментальная часть

В работе применяли жидкостный хроматограф «LC-20 AD SP» фирмы «Shimadzu», снабженный кондуктометрическим и диодно-матричным (в УФ- и видимой областях спектра) детекторами с высокой чувствительностью и низким уровнем шумов, мембранным подавителем шумов (супрессором), проточным дегазатором элюента и термостатом. Отличительными особенностями хроматографа является высокая степень автоматизации; он внесен в Госреестр РФ и имеет государственный метрологический сертификат.

Аналитическая (разделяющая) колонка «IC SI-90 4E» (250x4 мм) заполнена анионитом (зерном 9 мкм) с привитыми группами четвертичного аммониевого основания; матрица ионита – на основе геля поливинилового спирта.

Наилучшие результаты по качеству разделения анионов получены с использованием карбонатного элюента, содержащего 12 мМ NaHCO<sub>3</sub>. Термостатировали (32 °С) колонку, мембранный супрессор, а также кондуктометрический и диодно-матричный детекторы. Скорость подачи элюента, который дегазировали для снижения фонового сигнала, составляла 1 мл/мин.

Первичные стандартные растворы, содержащие 1-50 мг/л аналитов (F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), готовили из соответствующих натриевых или калиевых солей квалификации «х.ч.».

Градуировочные растворы получали разбавлением первичных стандартов деионированной водой с удельной электропроводностью менее 50 мкСм/см и имеющей оптическую плотность в УФ-диапазоне спектра не более  $1 \cdot 10^{-3}$  ед. (предварительная сорбция органических веществ на картридже «SGS-18»). Концентрацию анионов варьировали в пределах от  $10^{-3}$  до 10 (для F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>);  $1 \cdot 10^{-2}$  – 20 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);  $1 \cdot 10^{-1}$  – 20 мг/л (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>). Установлено, что содержание искомым анионов в используемой деионированной воде

меньше пределов обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ), которые вычисляли, исходя из утроенного стандартного отклонения сигнала фона [11].

Объем пробы, вводимой с помощью калиброванного петлевого дозатора, составлял 20 мкл. Для построения градуировочных зависимостей использовали 5-7 растворов различных концентраций (3-5 измерений для каждого). Коэффициенты линейных корреляций «площадь хроматографического пика – массовая концентрация аниона» отвечали значениям 0.98-0.99.

Для проведения ионохроматографического анализа питьевой воды некоторых подземных источников использовали 5-7 образцов нескольких партий воды, которые регулярно (не реже 2-3 раз в месяц) отбирали из разных источников (артезианские скважины, родники) на протяжении января-мая 2012 г. Правильность полученных данных проверяли методом добавок.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Изучены зависимости параметров хроматографического разделения (асимметрия пиков, время удерживания и фактор разрешения) от концентрации анионов, объема пробы и состава карбонатного элюента.

В табл. 1 представлены угловые коэффициенты градуировочных зависимостей, диапазоны измерений массовой концентрации и пределы

обнаружения анионов при использовании кондуктометрического- и УФ-детектирования (194 нм).

Установлена следующая последовательность элюирования анионов (приведенное время удерживания  $t_R$ , мин): F<sup>-</sup> (1.7); CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (2.0); HCOO<sup>-</sup> (2.3); ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (2.7); Cl<sup>-</sup> (3.5); NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (4.5); HS<sup>-</sup> (5.5); Br (6.1); NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (7.5); HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10.8); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (12.5); SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (13.4).

На рис. 1 представлены хроматограммы модельных смесей анионов с кондуктометрическим (А) и УФ (В) детектированием. Параметры селективности колонки ( $\alpha$ ) и величины разрешения хроматографических сигналов ( $R_s$  – указаны в скобках) для следующих пар анионов составляют соответственно: F<sup>-</sup>/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> – 1.2(1.0); CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/HCOO<sup>-</sup> – 1.2(1.0); HCOO<sup>-</sup>/ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> – 1.2(1.0); ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> – 1.3(1.7); Cl<sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – 1.3(1.9); NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/HS<sup>-</sup> – 1.2(1.6); HS<sup>-</sup>/Br – 1.1(1.0); Br/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 1.2(1.5); NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.4(2.8); HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.2(1.5); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – 1.1(1.0). Приведенные значения свидетельствуют об удовлетворительных характеристиках хроматографического процесса [4].

Следует отметить, что значения пределов обнаружения большинства ионов, достигнутые с применением указанных детекторов, одного порядка, за исключением Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Поэтому «априори» отдать предпочтение одному из выше-названных способов детектирования не представляется возможным. Вместе с тем, одновременное использование кондуктометрического детектора и УФ-светодиодной матрицы позволяет увеличить избирательность анализа. Это объясняется тем,

Таблица 1

Угловые коэффициенты градуировочных зависимостей, диапазоны измерений концентраций и пределы обнаружения анионов (кондуктометрическое и УФ-детектирование);  $n = 5$ ;  $P = 0.95$

Анионы	Угловые коэффициенты градуировочных зависимостей		Диапазоны измерений, мг/л		Пределы обнаружения, мг/л	
	КД*	УФ**	КД	УФ	КД	УФ
F <sup>-</sup>	950 ± 20	-	5·10 <sup>-3</sup> -1	-	3·10 <sup>-3</sup>	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	55 ± 4	3.4 ± 0.3	2-20	2-20	1	1
HCOO <sup>-</sup>	32 ± 1	3.8 ± 0.3	4-20	2-20	2	1
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	227 ± 7	45 ± 1	6·10 <sup>-2</sup> -10	1·10 <sup>-1</sup> -10	3·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-2</sup>
Cl <sup>-</sup>	683 ± 15	89 ± 3	8·10 <sup>-3</sup> -10	5·10 <sup>-2</sup> -10	5·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-2</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	454 ± 14	50 ± 2	1·10 <sup>-2</sup> -10	1·10 <sup>-1</sup> -10	7·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-2</sup>
HS <sup>-</sup>	316 ± 10	10.0 ± 0.4	1-10	2-10	3·10 <sup>-1</sup>	5·10 <sup>-1</sup>
Br	306 ± 10	155 ± 5	4·10 <sup>-2</sup> -20	8·10 <sup>-2</sup> -20	2·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-2</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	345 ± 10	25.0 ± 0.8	2·10 <sup>-2</sup> -20	2·10 <sup>-1</sup> -20	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-1</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	103 ± 5	-	2-20	-	1	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	400 ± 17	-	5·10 <sup>-2</sup> -20	-	2·10 <sup>-2</sup>	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	667 ± 20	18.0 ± 0.6	3·10 <sup>-1</sup> -20	2-20	1·10 <sup>-1</sup>	4·10 <sup>-1</sup>

Примечания: \* –  $S$ , мкс·см<sup>-1</sup>·с =  $(\alpha \pm \Delta\alpha) \cdot C$ ; \*\* –  $S$ , А·10<sup>-3</sup>·с =  $(\alpha \pm \Delta\alpha) \cdot C$ , где  $S$  – площадь хроматографического пика; удельная электропроводность в ед. мкс·см<sup>-1</sup>; время в секундах; А·10<sup>-3</sup> – тысячная доля ед. оптической плотности (194 нм).

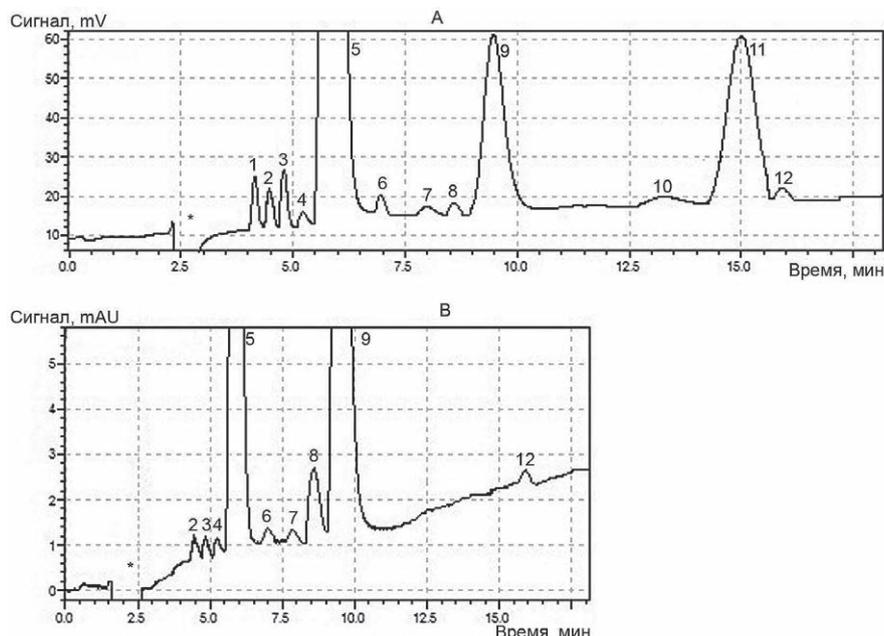


Рис. 1. Хроматограммы модельных смесей анионов с кондуктометрическим (А) и УФ (В) детектированием. Содержание ионов (мг/л): 1 – F<sup>-</sup> (0.2); 2 – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (2.0); 3 – HCOO<sup>-</sup> (4.0); 4 – ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.2); 5 – Cl<sup>-</sup> (30); 6 – NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.4); 7 – HS<sup>-</sup> (2.0); 8 – Br<sup>-</sup> (0.2); 9 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (3.0); 10 – HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2.0); 11- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5.0); 12 – SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1.0). \* – пик воды

что не все близкорасположенные на хроматограмме анионы поглощают в УФ-области спектра. Например, F<sup>-</sup>-ионы, для которых поглощение при 190-220 нм отсутствует, и поглощающие УФ-свет CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-ионы или аналогично HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионы. Кроме этого, в отличие от электропроводности, коэффициенты поглощения [12] анионов при фиксированной длине волны различаются.

На практике в ионной хроматографии реализуется множество задач, среди которых возможны две ситуации – первая, когда искомым «i»-ион (микрокомпонент) элюируется вначале, перед макрокомпонентом («i + 1»), и вторая, – после макрокомпонента. Первая из названных ситуаций благоприятнее для обработки хроматограммы, так как хроматографическая зона, как правило, размыта в «тыловой части», а не во «фронтальной» [3].

В табл. 2 приведены отношения угловых коэффициентов градуировочных зависимостей (tg α) для нескольких пар хроматографируемых ионов при УФ- и кондуктометрическом детектировании. Как следует из представленных данных для каждой пары ионов сорбционного ряда, выбор того или иного детектора определяется конкретной задачей (перечнем аналитов в многокомпонентной смеси), порядком элюирования ионов и соотношением их концентраций. Не исключено, что значительное число ионов сорбционного ряда следует рассматривать как микрокомпоненты, уровень содержания которых в анализируемой пробе соизмерим между собой, но существенно меньше по сравнению с макрокомпонентами, такими как Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Поэтому при анализе сложных смесей неизвестного состава следует одновременно использовать оба детектора.

На рис. 2 представлены зависимости пределов обнаружения анионов от параметра «tg α» градуировочных функций при использовании кондуктометрического детектирования. Использовали билогарифмические координаты, поскольку функционально зависящие величины изменяются на несколько порядков.

Прямые «А» и «В» на этом рисунке характеризуют чувствительность определения анионов, для которых различие в величинах предельных эквивалентных электропроводностей аналита и элюирующего аниона находится в следующих диапазонах. Для прямой «А» (анионы слабых кислот, α – доля диссоциированных форм): |λ<sub>i</sub> – λ<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>|·α = 1·10<sup>-2</sup> – 10 См·см<sup>2</sup>·(z·моль<sup>-1</sup>); C<sub>мин.</sub> = 2 – 0.1 мг/л. Для прямой «В» (анионы кислот средней силы и сильных кислот): |λ<sub>i</sub> – λ<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>| = 10 – 35 См·см<sup>2</sup>·(z·моль<sup>-1</sup>); C<sub>мин.</sub> = 3·10<sup>-2</sup> – 3·10<sup>-3</sup> мг/л.

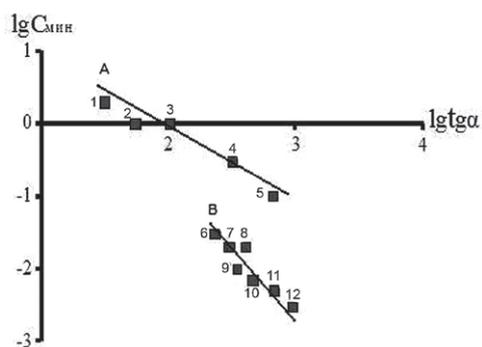


Рис. 2. Зависимость пределов обнаружения анионов от параметра «tg α» градуировочных функций при использовании кондуктометрического детектирования (билогарифмические координаты): прямые А: 1 – HCOO<sup>-</sup>, 2 – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, 3 – HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 4 – HS<sup>-</sup>, 5 – SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; В: 6 – ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 7 – Br<sup>-</sup>, 8 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 9 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 10 – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 11 – Cl<sup>-</sup>, 12 – F<sup>-</sup>

Таблица 2

Отношения угловых коэффициентов градуировочных зависимостей ( $tg \alpha$ ) для нескольких пар хроматографируемых ионов при УФ- и кондуктометрическом (КД) детектировании:  $n = 5$ ;  $P = 0.95$

Аналитическая задача	Детектор	Номера хроматографических зон*						
		1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8
Искомый ион «i» в присутствии «(i + 1)» иона: ( $tg \alpha_i / tg \alpha_{i+1}$ )	УФ	0.9	0.08	0.5	1.8	5.0	0.06	<b>7.4</b>
	КД	<b>1.7</b>	0.14	0.33	1.5	<b>30</b>	0.05	0.9
Искомый ион «(i + 1)» в присутствии «i» иона: ( $tg \alpha_{i+1} / tg \alpha_i$ )	УФ	<b>1.0</b>	<b>12</b>	2	0.6	0.2	16	0.2
	КД	0.6	7	3	0.7	0.04	19	<b>1.1</b>

Примечания: \* – сорбционный ряд для УФ-поглощающих ионов (номера хроматографических зон i, i + 1, ...):  $CH_3COO^-$  (1) <  $HCOO^-$  (2) <  $ClO_2^-$  (3) <  $Cl^-$  (4) <  $NO_2^-$  (5) <  $HS^-$  (6) < Br (7) <  $NO_3^-$  (8). Выделенные шрифтом значения относятся к оптимальному детектору.

Расчет величин  $\alpha$  выполнен при pH = 6.3, что отвечает остаточной (за счет дегазации элюента) концентрации  $HCO_3^-$ -ионов в проточном детекторе, равной  $1.4 \cdot 10^{-5}$  М.

Результаты ионохроматографического анализа питьевой воды подземных источников, содержащей анионные формы некоторых микрокомпонентов, представлены в **табл. 3**. В большинстве случаев наблюдается «фоновое» содержание F<sup>-</sup>, Br и  $ClO_2^-$ -ионов [13]. Вместе с тем, не для всех питьевых вод выполняется требование по нитратам [14]. Имеет место превышение уровня ПДК (45 мг/л) для подземных источников питьевых вод, расположенных

в промышленных зонах Нижнего Новгорода и на территории сельскохозяйственных предприятий Нижегородской области. Кроме этого, в некоторых источниках (глубина 10-12 м), по-видимому, в «зоне действия» торфяных слабокислых вод выявлено присутствие формиат-ионов (ПДК 3 мг/л). В целом количественные характеристики качества подземных вод водоисточников лесопарковых зон (по анионному составу микрокомпонентов) существенно лучше по нитратам, и выборочно по бромидам.

Правильность результатов ионохроматографического анализа проверяли методом добавок (табл. 4). Систематическая погрешность была не-

Таблица 3

Результаты ионохроматографического определения анионных форм микрокомпонентов в питьевой воде некоторых подземных источников (средние значения, мг/л):  $n = 5$ ;  $P = 0.95$

Номера проб	Содержание, мг/л					
	F <sup>-</sup>	Br	$NO_3^-$	$NO_2^-$	$ClO_2^-$	$HCOO^-$ *
1	$0.25 \pm 0.03$	$(8.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-2}$	$8.4 \pm 0.8$	$< 7 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	<1
2	$0.16 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.02$	$5.3 \pm 0.4$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	<1
3	$0.36 \pm 0.02$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$5.6 \pm 0.4$	$< 7 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	<1
4	$0.11 \pm 0.02$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$90 \pm 5$	$0.13 \pm 0.02$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	<1
5	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$0.13 \pm 0.03$	$143 \pm 7$	$< 7 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \pm 0.6$
6	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-2}$	$50 \pm 4$	$< 7 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	<1
7	$(4.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$(9.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-2}$	$59 \pm 3$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$2.5 \pm 0.7$

Примечание: пробы 1-3 (лесопарковые зоны); 4-7 (промышленные зоны и территория сельскохозяйственных предприятий); \* – УФ-детектирование (остальные ионы – кондуктометрическое детектирование); содержание ионов  $CH_3COO^-$ ,  $HS^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$  меньше пределов обнаружения.

Таблица 4

Проверка правильности определения некоторых анионов в питьевой воде (проба № 5) методом добавок:  $n = 5$ ;  $P = 0.95$

Аналит	Найдено	Введено	Определена сумма	$s_r$
$NO_3^-$	$143 \pm 7$	100	$240 \pm 12$	0.04
		150	$300 \pm 15$	0.03
		200	$345 \pm 17$	0.03
$HCOO^-$	$2.2 \pm 0.6$	2	$4.0 \pm 1.2$	0.24
		4	$6.5 \pm 1.3$	0.16
		6	$8.5 \pm 1.2$	0.11

значимой по сравнению со случайной, поскольку разность результатов анализа проб с добавкой и без нее входила в доверительный интервал этой разности. Относительная погрешность при определении анионов на уровне ( $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ ) мг/л составляла 25–30 %, в диапазоне ( $1 \cdot 10^{-1}$  – 20) мг/л: 10–15 %.

Достигнутые величины чувствительности и избирательности ионохроматографического определения анионных форм микрокомпонентов превосходят указанные характеристики рекомендуемой методики ГОСТ [15]. Регламентируемый этим нормативным документом перечень контролируемых анионов – токсичных микрокомпонентов питьевых вод ( $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) расширен за счет включения в него  $Br^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $HS^-$ ,  $HCOO^-$ -ионов.

## Выводы

Установлены значения пределов обнаружения при определении ряда анионов методом ионной хроматографии с кондуктометрическим и УФ-детектированием. В работе использовали карбонатный элюент и мембранную систему подавления фонового сигнала.

Выполнен ионохроматографический анализ питьевых вод некоторых подземных источников, содержащих токсичные анионы на уровне «фоновых» концентраций и величин, превышающих предельно-допустимые значения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.М. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. 224 с.
2. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.
3. Долгонос А.Н., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.
4. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.

5. Buchbeger W.W. Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions // *Trends Anal. Chem.* 2001. V. 20, № 6. P. 296-303

6. Eith C., Kolb M., Seubert A. Практическая ионная хроматография. Вводный курс / Ed. K.H. Viehweger. Ред. рус. пер. Л.А. Духова. Switzerland – Москва, 2005. 178 с.

7. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления / [Гл. ред. Б.П. Никольский]. М.-Л.: Госхимиздат, 1965. Т. 4. 920 с.

8. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Дудинский В.Ф. Определение микроколичеств УФ-поглощающих анионов методом микроколоночной ВЭЖХ с прямым многоволновым детектированием: тез. докл. Всерос. симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматогр. к 90-летию со дня рожд. А.В. Киселева, Москва, 12-16 апр., 1999. SCAC'99. М.: 1999. 226 с.

9. Guenther E.A., Johnson K.S., Coale Kenneth H. Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters // *Anal. Chem.* 2001. V. 73, № 14. P. 3481-3487.

10. Хубер Л. Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ. М.: Мир, 1993. 95 с.

11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

12. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2-х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Т. 2. С. 27-29.

13. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.

14. Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.

15. ГОСТ Р 52181-2003. Вода питьевая: Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.

## COMPARISON OF CONDUCTOMETRIC AND UV DETECTION OF SOME ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY WITH CARBONATE ELUENT

*P.N. Kulikov, G.M. Sergeev, V.P. Sergeeva, E.V. Elipasheva, E.V. Nayanova*

*Department of Chemistry, Lobachevsky State University  
Gagarin Avenue 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russia  
[GenMich@rambler.ru](mailto:GenMich@rambler.ru)*

The detection limits of UV-absorbing anions using a diode-array and conductometric detection in ion chromatography with carbonate eluent and membrane system for suppressing the background signal were reported.

Drinking water of some water sources, containing toxic anions was analyzed by ion chromatography.

**Key words:** anions, UV and conductometric detection, ion chromatography, carbonate eluent, drinking water analysis.