

Ионохроматографическое определение некоторых ТОКСИЧНЫХ АНИОНОВ в воде централизованных СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Для ионохроматографического анализа вод централизованных систем питьевого водоснабжения и природных вод на содержание токсичных ионов F^- , ClO_2^- , Br^- , NO_3^- и HPO_4^{2-} предлагается использовать жидкостный хроматограф LC-20 AD SP. Рекомендуемая методика характеризуется высокой избирательностью, широким диапазоном определяемых содержаний аналитов, низкими пределами обнаружения. Относительная погрешность не превышает 10 %.

Введение

Ионная хроматография (ИХ) является современным методом анализа всех типов вод [1-3]. Этот метод характеризуется отсутствием сложной пробоподготовки, экспрессностью и большим разнообразием определяемых ионов. В случае питьевой воды имеются проблемы, связанные с недостаточной чувствительностью применяемых методик и влиянием матричных компонентов.

Согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [4] предельно-допустимые концентрации (мг/л) анионов в воде централизованных систем источников водоснабжения составляют: 1,2-1,5 (для F^-); 0,2 (Br^-); 0,2 (ClO_2^-); 3 (NO_2^-); 45 (NO_3^-); 3,5 (PO_4^{3-}); 350 (Cl^-); 500 (SO_4^{2-}).

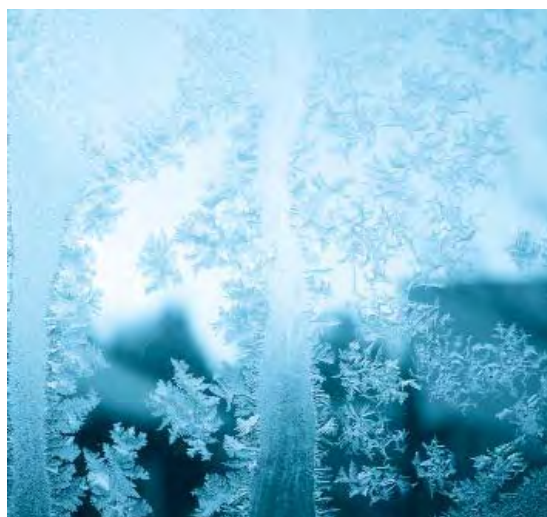
В настоящее время действует ГОСТ Р52181-2003 [5], который рекомендует использовать метод ИХ для определения в питьевых водах неорганических анионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- – от 0,5 до 50, PO_4^{3-} – от 0,5 до 20, F^- от 0,3 до 20 мг/л. Допускается определение больших содержаний анионов разбавле-

Е.В. Елипашева*,

кандидат
химических наук,
ассистент кафедры
аналитической химии
химического
факультета ННГУ
им. Н.И. Лобачевского

Т.В. Максимова,

студент химического
факультета ННГУ
им. Н.И. Лобачевского



нием анализируемой пробы. Однако при этом нарушается естественный баланс миграционных форм тех или иных элементов, связанных в природные комплексы [6,7]. Поэтому желательно, чтобы ионохроматографическая методика характеризовалась не только достаточной чувствительностью, но и обеспечивала определение искомых ионов в широком диапазоне концентраций без дополнительной пробоподготовки (ультрафильтрации, разбавления, дистилляции, сорбции, экстракции). В указанном выше перечне ионов (методика ГОСТ) отсутствуют токсичные бромиды, а также хлорит-ионы, которые образуются при обеззараживании питьевой воды хлором, диоксидом хлора и гипохлоритом натрия [8-10]. Требования по хлориту (0,2) существенно «жестче» по сравнению с ПДК для ClO_4^- (5) и ClO_3^- (20 мг/л).

* Адрес для корреспонденции: Shlena@bk.ru

Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» разработан природоохранный нормативный документ (ПНД Ф 14.2:4.176-2000) [11], в котором изложена «методика выполнения измерений анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, бромидов, йодидов) в питьевых и природных водах методом ионной хроматографии» (границы погрешностей: 10-30 %). Этой же организацией предлагается ионохроматографическая методика (НДП 10.1:2:4.67-2000) определения хлоритов и хлоратов в питьевых, природных и сточных водах с погрешностью 20-45 %. В перечисленных рекомендациях предусматривается использование для каждой группы анионов специально разработанной хроматографической системы.

В отечественной литературе, в отличие от зарубежной [12-13], отсутствует описание унифицированной ионохроматографической методики анализа питьевых вод на содержание примесных (F^- , ClO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-}) и матричных (Cl^- , SO_4^{2-}) ионов за один хроматографический цикл (универсальная колонка, элюент, детектор), что позволило бы увеличить точность и экспрессность определений.

Целью настоящего исследования являлось повышение избирательности, снижение пределов обнаружения и расширение диапазона определяемых концентраций некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных вод методом ИХ с использованием современной аппаратной базы.

Материалы и методы исследования

Применяли жидкостный хроматограф LC-20 AD SP фирмы Shimadzu, снабженный проточным дегазатором, колоночным термостатом, мембранной системой подавления фонового сигнала, кондуктометрическим и матричным фотодиодным детекторами с низким уровнем шумов.

Компьютерное обеспечение позволяет автоматически проводить базовую линию, измерять времена удерживания и площади хроматографических сигналов. Представляется возможным на основе базы данных идентифицировать пики, проводить статистический анализ результатов множества определений и осуществлять поиск оптимальных условий разделения аналитов.

Разделяющая колонка IC SI-90 4E (250×4 мм) содержала анионит с привитыми группами четвертичного аммониевого основания; матрица ионита — на основе геля поливинилового спирта. Элюентом являлся раствор

П.Н. Куликов,
аспирант кафедры
аналитической химии
химического
факультета ННГУ
им. Н.И. Лобачевского

Г.М. Сергеев,
доктор химических
наук, доцент,
профессор кафедры
аналитической химии
химического
факультета ННГУ
им. Н.И. Лобачевского

1 mM Na_2CO_3 / 4 mM $NaHCO_3$; скорость потока 1 мл/мин. Температура колонки и кондуктометрического детектора 40 °С. Объем анализируемой пробы, вводимой с помощью петли-дозатора, 20 мкл.

Используемые реактивы имели квалификацию х.ч. или ос.ч. Применяли свежеполученную деионизованную воду с удельной электропроводностью менее 50 мкС/м, в которой содержание искомых ионов меньше пределов обнаружения. Концентрацию анионов в рабочих стандартных растворах изменяли в пределах: 0,01-5 (F^- , ClO_2^-); 0,005-5 (Br^-); 0,05-10 (HPO_4^{2-}); 0,2-50 (NO_3^-); 0,1-100 (Cl^-); 0,1-200 (SO_4^{2-}).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены хроматограммы стандартного раствора, содержащего смесь анионов F^- , ClO_2^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , и воды централизованных систем питьевого водоснабжения (Канавинский район г. Нижнего Новгорода).

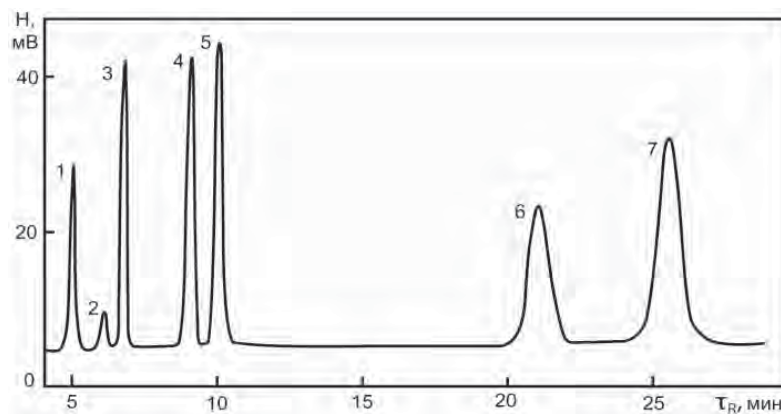


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора, содержащего смесь анионов. 1 – F^- (0,23); 2 – ClO_2^- (0,13); 3 – Cl^- (1,3); 4 – Br^- (1,5); 5 – NO_3^- (1,1); 6 – HPO_4^{2-} (9,5); 7 – SO_4^{2-} (3,0 мг/л).

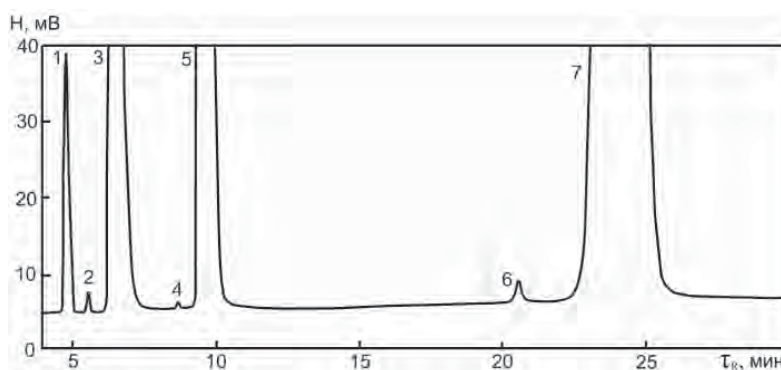


Рис. 2. Хроматограмма анионного состава воды централизованных систем питьевого водоснабжения (Канавинский район г. Нижнего Новгорода)
1 – F^- (0,34); 2 – ClO_2^- (0,09); 3 – Cl^- (21); 4 – Br^- (0,03); 5 – NO_3^- (8); 6 – HPO_4^{2-} (0,18); 7 – SO_4^{2-} (66 мг/л).

Таблица 1

Диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения анионов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анион	Диапазон концентраций, мг/л		Предел обнаружения	
	Полученные данные	Методика ГОСТ*	Относит., мг/л	Абсолютн., г
F ⁻	0,05 – 5	0,3 – 20	0,01	2·10 ⁻¹⁰
ClO ₂ ⁻	0,05 – 1	-	0,01	2·10 ⁻¹⁰
Br ⁻	0,01 – 1	-	0,005	1·10 ⁻¹⁰
NO ₃ ⁻	0,5 – 50	0,5 – 20	0,3	6·10 ⁻⁹
HPO ₄ ²⁻	0,1 – 5	0,5 – 50	0,06	1·10 ⁻⁹
Cl ⁻	0,5 – 100	0,5 – 50	0,1	2·10 ⁻⁹
SO ₄ ²⁻	0,5 – 200	0,5 – 50	0,2	4·10 ⁻⁹

* ГОСТ Р 52181-2003

Из приведенных хроматограмм следует, что сигналы от слабоудерживаемых фторид- и хлорит-ионов достаточно хорошо сформированы в виде узких хроматографических зон, которые не перекрываются (фактор разрешения R_s равен 1,8). Для пары бромид-нитрат величина R_s также близка к двум.

Диапазон определяемых содержаний и пределы обнаружения анионов приведены в *табл. 1*.

Предел обнаружения ($C_{\text{мин.}}, 3S$ – критерий) и нижнюю границу определяемых содержаний ($C_n, S_r = 0,33$) рассчитывали по формулам [14]. Следует отметить, что для высокотоксичных Br⁻ и ClO₂⁻ – ионов (ПДК 0,2 мг/л) пределы обнаружения (0,005–0,01 мг/л) находятся на уровне лучших известных результатов [12]. По сравнению с методикой ГОСТ [5] расширены верхние и нижние границы рабочих диапазонов

Таблица 2

Содержание некоторых токсичных анионов (средние значение, мг/л) в воде централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода (март – апрель 2010 г.) ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анионы \ Район	F ⁻	ClO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
Советский	0,30 ± 0,05	< 0,01	0,04 ± 0,01	14,2 ± 0,5	< 0,06
Приокский	0,35 ± 0,06	< 0,01	0,04 ± 0,01	17,7 ± 0,7	< 0,06
Ленинский	0,45 ± 0,08	< 0,01	< 0,005	11,0 ± 0,4	< 0,06
Автозаводский	0,43 ± 0,08	< 0,01	< 0,005	13,7 ± 0,5	< 0,06
Канавинский	0,34 ± 0,05	0,09 ± 0,03	0,03 ± 0,01	8,0 ± 0,4	0,18 ± 0,02
Нижегородский	0,35 ± 0,07	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,03	14,2 ± 0,5	0,10 ± 0,01
Московский	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,03	< 0,005	3,6 ± 0,4	< 0,06
Сормовский	0,20 ± 0,03	< 0,01	0,04 ± 0,01	2,8 ± 0,3	< 0,06

определяемых концентраций. Относительные погрешности в указанных интервальных значениях составляют 5–10 %, что в 2–3 раза меньше величин, приведенных в действующих нормативных документах.

Данные по содержанию некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода приведены в *табл. 2*.

Анализировали не менее 3-х проб воды еженедельно на протяжении марта-апреля 2010 г. из различных источников водоснабжения, где в качестве дезинфектантов используются хлор, гипохлорит натрия, а на некоторых станциях водоподготовки – дополнительно озонирование и ультрафиолет.

Хлорит-ионы обнаружены в воде трех районов города, их содержание не превышает ПДК. Зависимость концентрации хлоритов от способа обеззараживания питьевой воды нами не выявлена. По-видимому, незначительная концентрация ClO₂⁻-ионов отмечена в тех разводящих сетях, где в весенний период были увеличены дозы хлорирующих агентов.

Для сравнения в *табл. 3* представлено содержание примесных токсичных и матричных ионов в некоторых питьевых подземных источниках Нижегородской области и воды централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода (отбор воды из рек Волга и Ока).

Известно [7], что если ограничиться неорганическими анионами, то природный фактор определяет качество вод по содержанию фторидов и сульфатов, смешанный фактор с приоритетом техногенного – по хлоридам, бромидам, нитратам и фосфатам. Техноген-

Таблица 3

Содержание примесных токсичных и матричных ионов в некоторых питьевых подземных источниках Нижегородской области и воде централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода (март – апрель 2010 г.) (n = 5; P = 0,95)

Анионы	Содержание (среднее значение, мг/л)		
	Подземные источники *	Вода централизованных систем питьевого водоснабжения (первичный источник)	
		Р. Волга	Р. Ока
F ⁻	1,0 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Br ⁻	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
NO ₃ ⁻	< 0,3	3 ± 1	13 ± 3
HPO ₄ ²⁻	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Cl ⁻	5 ± 1	10 ± 3	40 ± 10
SO ₄ ²⁻	20 ± 10	65 ± 15	95 ± 20

* Артезианские скважины г. Бор, г. Балахна, п.г.т. Красные Баки

ный фактор определяет качество вод, в том числе, по хлориту.

Концентрации бромид-ионов в исследованных нами подземных источниках и образцах воды, взятых из рек Волга и Ока как до очистки, так и после водоподготовки в пределах погрешности анализа не отличаются. Как и следовало ожидать [7], в подземных водах содержание фторидов, по сравнению с поверхностными водами, выше, что обусловлено особенностями геохимических равновесий – фторсодержащие породы содержат свободные фторид-ионы в относительно замкнутом водоносном горизонте, «насыщенном минералами».

Антропогенные загрязнения характерны в большей степени для р. Оки – концентрация нитратов и хлоридов в 4 раза выше по сравнению с таковой в р. Волга. Процессы водоподготовки не оказывают существенного влияния на содержание этих ионов.

Практически не изменилась концентрация сульфатов после обработки воды сульфатом алюминия (используемого в качестве коагулянта), в случае отбора воды из р. Волги – от (40 ± 10) до (65 ± 15) мг/л, из р. Оки – от (60 ± 15) до (95 ± 20) мг/л.

Необходимо отметить главное – в указанный период наблюдений все контролируемые нами параметры качества вод централизованных систем питьевого водоснабжения удовлетворяют требованиям соответствующих нормативных документов.

Для доказательства правильности выполненных измерений использовали способ добавок, сравнивая результаты с данными,

полученными методом абсолютной градуировки (табл. 4).

Такое сравнение свидетельствует об отсутствии значимой по сравнению со случайной систематической погрешности.

Таким образом, рекомендуемая методика отличается широким диапазоном определяемых содержаний фторид, хлорит, бромид, нитрат, гидрофосфат, хлорид и сульфат-ионов. По сравнению с методикой ГОСТ в перечень аналитов включены Br⁻ и ClO₂⁻ – ионы. Достигнуты низкие абсолютные пределы обнаружения анионов (1·10⁻¹⁰ – 6·10⁻⁹ г) и высокая избирательность анализа питьевых и природных вод. Относительная погрешность меньше нормативной и не превышает 10 %.

Заключение

С использованием жидкостного хроматографа LC-20 AD SP выполнен анализ анионного состава вод централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода и некоторых природных вод (токсичные: F⁻, ClO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻

Таблица 4

Проверка правильности анализа вод на содержание (мг/л) некоторых анионов методом добавок (n = 5; P = 0,95)

Фторид-ионы				
Район г. Н. Новгорода	Найдено C _x	Добавлено C _{доб.}	Определена сумма C _{общ.}	Разность C _{доб. = C_{общ.} - C_x}
Сормовский	0,20 ± 0,03	0,3	(0,52 ± 0,05)	(0,32 ± 0,04)
		0,5	(0,69 ± 0,06)	(0,49 ± 0,05)
		0,7	(0,9 ± 0,07)	(0,70 ± 0,07)
Хлорит-ионы				
Нижегородский	0,05 ± 0,02	0,06	(0,12 ± 0,02)	(0,07 ± 0,02)
		0,08	(0,14 ± 0,03)	(0,09 ± 0,03)
		0,10	(0,15 ± 0,04)	(0,10 ± 0,03)
Бромид-ионы				
Советский	0,04 ± 0,01	0,05	(0,08 ± 0,02)	(0,04 ± 0,01)
		0,07	(0,12 ± 0,02)	(0,08 ± 0,02)
		0,09	(0,14 ± 0,03)	(0,10 ± 0,03)
Нитрат-ионы				
Ленинский	11 ± 0,4	10	(20 ± 1)	(9,0 ± 0,3)
		20	(31 ± 1)	(20 ± 1)
		30	(42 ± 2)	(31 ± 1)
Гидрофосфат-ионы				
Канавинский	0,18 ± 0,02	0,2	(0,39 ± 0,05)	(0,21 ± 0,04)
		0,4	(0,57 ± 0,06)	(0,39 ± 0,05)
		0,6	(0,80 ± 0,08)	(0,62 ± 0,07)



и матричные: Cl^- , SO_4^{2-} – ионы). Методика характеризуется низкими пределами обнаружения анионов ($1 \cdot 10^{-10}$ – $6 \cdot 10^{-9}$ г в объеме аликвоты 20 мкл), высокой избирательностью ($R_s \geq 1,8-2,0$) и небольшой погрешностью (≤ 10 отн. %).

Установлено, что в период наблюдений (март- апрель 2010 г.) контролируемые параметры качества вод удовлетворяют требованиям соответствующих нормативных документов.

Литература

1. Шпигун О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод /Шпигун О.А., Золотов Ю.А. // М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
2. Richardson S.D. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Anal. Chem. 2007. V. 79, № 12. P. 4295-4324.
3. Пирогов А.В. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии / А.В. Пирогов, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 6. С. 31-40.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
5. ГОСТ Р 52181-2003. Вода питьевая: Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
6. Поляков Е.В. Современные методы определения физико-химического состояния микрокомпонентов в природных водах / Е.В. Поляков, Ю.В. Егоров // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 11. С. 1103-1114.

Ключевые слова:

ионная хроматография, токсичные анионы

7. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. //М.: Наука, 2004. 677 с.
8. Korn C. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment / Korn C., Andrews R.C., Escobar M.D. // Water Res. 2002. V. 36, N 1. P. 330-342.
9. Мокиенко А.В. Хлориты в питьевой воде (обзор литературы и результатов собственных исследований) / А.В. Мокиенко, И.Ф. Петренко А.И. Гоженко // Питьевая вода. 2004. № 6. С. 17-22.
10. Obolensky A. Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database / Obolensky A., Singer P.C. // Environ. Sci. and Technol. 2005. V. 39. N 8. P. 2719-2730.
11. Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
12. Michalski R. Ion chromatography as reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2006. V. 36. № 2. P. 107-127.
13. Haddad P. R. Recent developments and emerging directions in ion chromatography / Haddad P. R., Nesterenko P.N., Buchberger W. // J. Chromatography A. 2008. V. 1184. N 1-2. P. 456-473.
14. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.



E.V. Elipashva, T.V. Maksimova, P.N. Kulikov, G.M. Sergeev

ION CHROMATOGRAPHY DETECTION OF SOME TOXIC ANIONS IN POTABLE WATER SYSTEMS AND NATURAL WATERS

Liquid chromatograph LC-20 AD SP has been suggested for ion chromatography detection of F^- , ClO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} toxic anions in potable and natural waters. High

selectivity, wide range of analytes, low threshold of detectability are basic for this method. Relative error is less than 10%.

Key words: ion chromatography, toxic anions