

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БРОМАТ-ИОНА В ВОДЕ.

А. Вилль, А. Штейнбах

Метром, Херизау, Швейцария, www.metrohm.ru

Р. Пруст

Апликон, Шейдам, Нидерланды, www.applikon.eu

Невозможно переоценить важность контроля качества питьевой воды. Процесс очистки воды несет в себе опасность образования вредных для человека химических соединений, таких как бромат-ионы. Статья описывает инновационный метод определения следовых концентраций бромат-ионов в воде путем постколоночной дериватизации с последующим спектрофотометрическим детектированием трийодид-иона.

Обеззараживание питьевой воды уничтожает патогенные микроорганизмы и удаляет соединения, вызывающие дурной вкус и запах. Большинство предприятий, занимающихся водоподготовкой и водоснабжением, продолжают дезинфицировать питьевую воду хлором. Но хлор, помимо того, что придает воде неприятный вкус, вступает в реакцию с органическими соединениями и образует вредные побочные продукты, включая потенциально канцерогенные тригалометаны [1]. Для контроля образования этих побочных продуктов используются сильные окислители, в том числе перманганат и озон. Озон – один из наиболее эффективных окислителей, он окисляет бромид-ионы, содержащиеся в естественных природных водах, до бромат-ионов. После того, как Международное агентство по изучению рака (IARC) классифицировало броматы как потенциальные канцерогены, контроль концентрации бромат-ионов в питьевой и минеральной воде стал обязательным. Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) и соответствующий надзорный орган Европейского Союза установили максимальную концентрацию броматов в питьевой воде – 10 мкг/л.

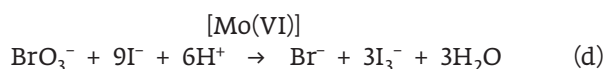
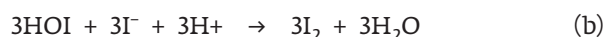
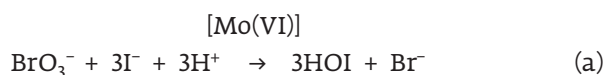
Для минеральных вод соответствующие положения предусматривают предел в 3 мкг/л. Прим. Ред.

Чтобы удовлетворить требованиям надзорных органов, для определения бромат-ионов требуются очень чувствительные аналитические методы. Большинство методов количественного определения бромата основаны на анионообменной хроматографии. Относительно высокую точность определения (0,5-20 мкг/л) можно достичь, применяя кондуктометрический детектор, комбинирование ионной хроматографии с масс-спектрометрией снижает предел обнаружения до 6 нг/л [2]. Однако масс-спектрометрическое детектирование – довольно сложная и дорогостоящая методика, поэтому было разработано несколько чувствительных методов с использованием постколоночной дериватизации с последующим спектрофотометрическим детектированием. Определение бромат-иона методом постколоночной дериватизации о-дианизидином в соответствии с методикой EPA 317 дает предел обнаружения в 0,2 мкг/л [2], но о-дианизидин опасен как потенциально канцерогенное вещество, что является недостатком методики. Альтернативный метод EPA 326 предус-

матрирует постколоночную дериватизацию бромата менее вредным йодидом в кислой среде. В этом случае производится детектирование трийодид ионов при длине волны 352 нм. Образцы воды не требуют дополнительной пробоподготовки, кроме фильтрации. В работе представлены результаты оптимизации метода постколоночной дериватизации, в частности температуры, состава элюента и концентрации йодида.

СУЩНОСТЬ ТРИЙОДИДНОГО МЕТОДА

Как уже упоминалось выше, трийодидный метод лежит в основе стандартной методики EPA 326. В ходе постколоночной реакции бромат-ион при добавлении четырехводного молибдата аммония, как вспомогательного реагента и катализатора реакции, окисляет йодид-ион в трийодид-ион в кислой среде в соответствии с уравнениями (a) – (d). Из уравнения (d) видно, что количество бромат-ионов



Скорость реакции (a) достаточно высока только в присутствии катализатора – молибдена (VI)- при концентрации серной кислоты 100 ммоль/л. Прямое подкисление раствора йодида калия усиливает окисление йодида кислородом и приводит к образованию мешающих трийодид-ионов желтого цвета [3]. Хотя эта проблема часто решается с помощью подкисления через микромембранные супрессоры, установленные непосредственно перед смесителем и реакционной петлей [4, 5], мы использовали серную кислоту как элюент с добавлением каталитических количеств молибдата аммония (рис. 1). Это означает, что только раствор йодида калия добавляется в качестве реагента для постколоночной дериватизации. Этот метод идеально подходит для селективного определения бромат-ионов и не зависит от других анионов, присутствующих в питьевой воде в виде матрицы.

Модификация представленной установки для использования карбонатно-гидрокарбонатного элюента и двух реагентов для постколоночной дериватизации описана в работе [6] и в Методических указаниях AN-U-009 фирмы Метром [7]. Описанная там установка позволяет одновременно определять концентрации ионов: йодата, хлорита, бромата и нитрита с помощью спектрофотометрического детектора. Эти анионы селективно окисляют йодид-ионы до трийодид-ионов в кислой среде. Другие сильные окислители, такие, как хлорат и

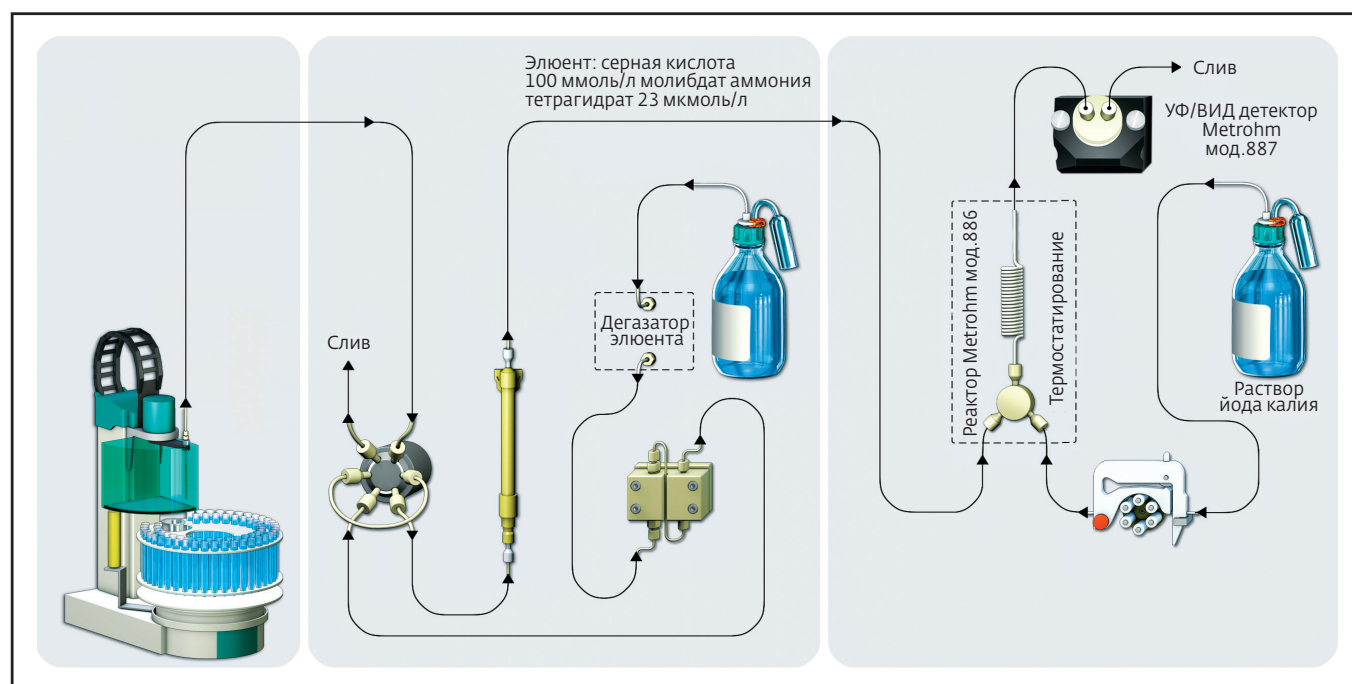


Рис.1. Схема ионохроматографической системы для определения бромат-ионов методом постколоночной дериватизации

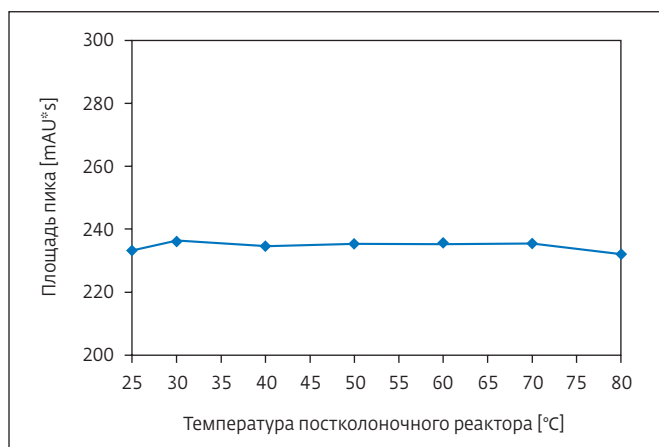


Рис. 2. Отклик детектора при анализе стандартного раствора бромата с концентрацией 10 мкг/л как функция температуры (25, 30, 40, 50, 60, 70 и 80°C) реакционной петли реактора. Каждая точка на графике - средний результат четырех измерений

перхлорат, не реагируют с йодидом при данных условиях, поэтому лучше всего они определяются с помощью кондуктометрического детектора с использованием подавителя фоновой проводимости и/или масс-спектрометрического детектирования. Применяя ионохроматографическую систему, состоящую из последовательно соединенных кондуктометрического детектора и постколоночного реактора с последующим спектрофотометрическим детектором, можно анализировать "стандартные" анионы (хлориды, нитраты, сульфаты), оксигалиды (BrO_3^- , IO_3^- , ClO_2^-) и нитраты за один ввод образца.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Постколоночная реакция выполнялась при помощи реактора мод. 886 Professional Reactor производства Metrohm, г.Херизау, Швейцария. Перистальтический насос подает раствор иодида калия со скоростью потока 0,2 мл/мин в реактор (объем реактора 0,39 мл, внутренний диаметр 0,5 мм, длина 2 м), где он смешивается с элюатом из хроматографической колонки, содержащим кислоту. Как изображено на рисунке 1, образующийся трийодид попадает в ячейку детектора, где он дает аналитический сигнал (молярный коэффициент погашения 26400 при длине волны 352 нм).

Все эксперименты были выполнены на ионном хроматографе модели 850 Professional IC с использованием хроматографической колонки Metrosep A Supp 16 - 100/4.0 (хроматограф и колонка производства Metrohm). Во всех экспериментах скорость

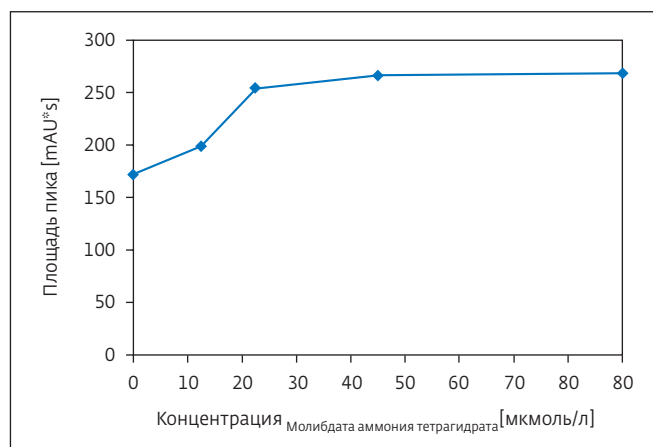


Рис. 3. Отклик детектора при анализе стандартного раствора бромата с концентрацией 10 мкг/л как функция концентрации молибдата аммония (0, 12,5, 22,5, 45 и 90 мкмоль/л). Каждая точка на графике - средний результат четырех измерений.

потока элюента была равна 0,8 мл/мин, объем аликвоты образца 10 мкл. Управление, сбор и обработка полученных данных выполнялись с помощью ПО MagIC Net (производство Metrohm).

Все реактивы, использованные в работе, имели наивысшую степень чистоты (р.а.). Йодид калия, стандартный раствор бромата калия, серная кислота и четырехводный молибдат аммония были заказаны по каталогу Fluka. Все растворы готовились с использованием деионизованной воды, сопротивление воды более 18 МОм/см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучалось влияние температуры реактора, концентрации молибдата и серной кислоты в элюенте, а также концентрации калия йодида на эффективность трийодидного метода определения. При изменении одного из перечисленных параметров регистрировался отклик детектора при вводе 10 мкл стандартного раствора бромата с концентрацией 10 мкг/л. После оптимизации условий были проанализированы образцы водопроводной воды (г.Херизау, Швейцария) с добавкой и без добавки стандартного раствора бромата.

Влияние температуры реактора

Для заданной скорости потока раствора йодида калия 0,2 мл/мин, изменение температуры реактора лишь незначительно влияет на площадь пика бромат-иона (рис. 2). Это значит, что постколоночная реакция, может быть проведена при температуре реакционной петли 25°C [4]. Большие скорости

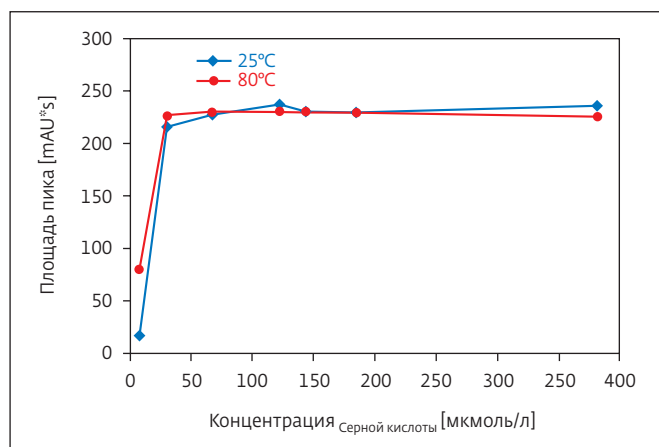


Рис.4. Отклик детектора при анализе стандартного раствора бромата с концентрацией 10 мкг/л как функция концентрации серной кислоты в элюенте (8, 31, 68, 122, 144, 185 и 381 ммоль/л). Каждая точка на графике - средний результат четырех измерений.

потока требуют увеличения объема реактора и/или увеличения температуры реакционной петли[8].

Влияние состава элюента

При изменении концентрации молибдата аммония в элюенте измерялось каталитическое влияние молибдата на образование трийодид-ионов, при этом концентрация раствора иодида калия была постоянной (рис. 3). Значительного повышения чувствительности при концентрациях молибдата аммония, превышающих 23 ммоль/л, не наблюдалось, а снижение концентрации приводило к потере чувствительности. В отсутствие молибдат-ионов постколонная реакция протекает лишь на 70%. Таким образом, все последующие измерения проводились при концентрации молибдата аммония 23 ммоль/л.

Было исследовано влияние концентрации серной кислоты в элюенте на величину площади пика бромат-иона (рис. 4). Чувствительность практически постоянна для концентрации серной кислоты выше 31 ммоль/л. Ниже этого порогового значения площадь пика бромат-иона резко снижается. Кроме того, повышение рН приводит к увеличению времени удерживания, что означает большее время анализа. Все последующие измерения были проведены при концентрации серной кислоты в 100 ммоль/л.

Влияние концентрации иодида калия

Для проверки влияния концентрации раствора иодида калия на образование трийодид-ионов

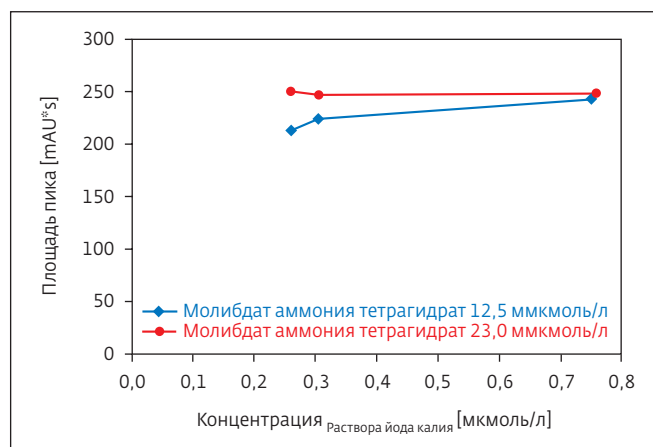


Рис.5. Отклик детектора при анализе стандартного раствора бромата с концентрацией 10 мкг/л как функция концентрации иодида калия (0,26, 0,305 и 0,75 ммоль/л KI). Концентрация молибдата аммония (45 ммоль/л) и концентрация серной кислоты (100 ммоль/л) не изменялись в ходе эксперимента. Каждая точка на графике - средний результат трех измерений.

были использованы растворы KI с концентрацией в диапазоне от 0,26 до 0,75 ммоль/л. В указанном диапазоне концентраций иодида существенного влияния его на чувствительность трийодидного метода не наблюдалось (рис. 5).

Анализ водопроводной воды

Оптимизированные параметры метода (Таблица 1) были использованы для анализа водопроводной воды г.Херизау (Швейцария). Пики на хроматограмме (Рис. 6) соответствуют концентрациям бромат-ионов 0,3 и 1,3 мкг/л.

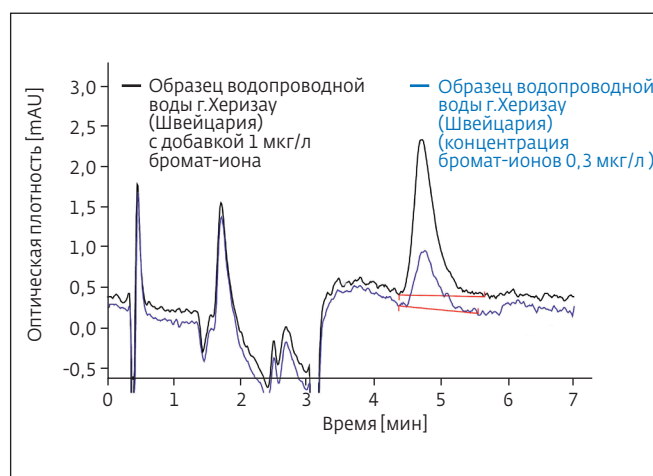


Рис.6. Хроматограммы, полученные при анализе образца водопроводной воды г.Херизау (Швейцария) без добавки и с добавкой бромат-иона (1 мкг/л).

Таблица 1. Условия хроматографирования и постколоночной реакции при определении концентрации бромат-иона

Хроматографическая колонка	Metrosep A Supp 16 – 100/4,0
Элюент	Серная кислота 100 ммоль/л
	Молибдат аммония четырехводный 23 мкмоль/л
Скорость потока	0,8 мл/мин
Объем петли инжектора	10 мкл
Реагент для постколоночной дериватизации	Иодид калия 0,26 моль/л
Объем реакционной петли	0,4 мл
Скорость потока реакционного раствора (К1)	0,2 мл/мин
Температура реактора	25°C
Длина волны спектрофотометрического детектора	352 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следовые концентрации бромат-ионов могут быть определены методом ионной хроматографии с постколоночной дериватизацией с последующим спектрофотометрическим детектированием, как описано в стандартной методике EPA US 326. Для упрощения установки возможно использование смеси элюента с серной кислотой и молибдатом аммония, как катализатора реакции и раствора иодида калия, как реагента для постколоночной реакции. Представленный метод не требует ни использования подавителя фона, ни сложной пробоподготовки. Площадь пика бромат-иона на хроматограммах не зависит от температуры реактора (25-80°C) и от концентрации йодида калия (0,26-0,75 моль/л). Напротив, концентрации молибдата и серной кислоты оказали значительное влияние на чувствительность метода. Увеличение концентрации серной кислоты (> 31 ммоль/л) улучшает чувствительность и сокращает время удерживания бромат-ионов. Наилучшие результаты были достигнуты при концентрации молибдата аммония в элюенте от 23 до 90 мкмоль/л. Применение оптимизированных условий трийодидного метода позволяет достичь предела обнаружения бромат-иона менее 50 нг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krasner S., Weinberg H., Richardson S. et al. Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts. – Environmental Science and Technology, 2006, v. 40, p. 7175-7185.
2. Wille A. and Czyborra S. IC-MS coupling – Theory, concepts and applications, Technical Paper. – Metrohm AG, Herisau, Switzerland, 2007.
3. Bichsel Y. and von Gunten U. Determination of Iodide and Iodate by Ion Chromatography with Postcolumn Reaction and UV/Visible Detection. – Analytical Chemistry, 1999, v. 71, p.34-38.
4. Salhi, E. and von Gunten, U. Simultaneous Determination of Bromide, Bromate and Nitrite in Low µg/l–1 Levels by Ion Chromatography without Sample Pretreatment. – Water Research, 1999, v. 33(15), p. 3239-3244.
5. Weinberg H. and Yamada H. Post-Ion-Chromatography Derivatization for the Determination of Oxyhalides at Sub-PPB Levels in Drinking Water. – Analytical Chemistry, 1998, v. 70, p.1-6.
6. Bogenschütz G., Frenzel W. et al. Advanced detection techniques in ion chromatography, Metrohm Monograph, Herisau, Switzerland, 2008, 120 p.
7. Metrohm Application Note AN-U-009, Iodate, chlorite, bromate and nitrite by suppressed ion chromatography applying post column reaction (PCR) and UV/VIS detection. <http://www.metrohm.com/com/Search/index.html?identifier=AN-U-009&language=en>
8. Wagner H. et al. US Environmental Protection Agency Method 326.0, a new method for monitoring inorganic oxyhalides and optimization of the postcolumn derivatization for the selective determination of trace levels of bromate. – Journal of Chromatography A, 2002, v. 956, p. 93-101.