

Определение адсорбируемых органических галогенов в сточных водах с помощью системы ионной хроматографии продуктов сгорания

Авторы

Джингли Ху и Джеффри Порер
Thermo Fisher Scientific,
Саннивейл, Калифорния

Ключевые слова

Органические галогены,
анализ сточных вод, система
ионной хроматографии
высокого разрешения Dionex
Integrion HPIC, колонка Dionex
IonPac AS18-4 мкм, AQF-2100H,
анализ объектов окружающей
среды

Цель

Комбинирование автоматического сжигания с ионной хроматографией для количественной оценки адсорбируемых органических галогенов в сточных водах

Введение

Органические галогены представляют собой токсичные и труднорастворимые соединения, которым назначен высокий приоритет при мониторинге и контроле экологических загрязнений. Два наиболее часто используемых суммарных параметра для оценки содержания органических галогенов – адсорбируемые органические галогены (АОГ) и экстрагируемые органические галогены (ЭОГ) – являются общими индикаторами промышленного загрязнения воды, донных отложений и почвы. АОГ определяется как эквивалентное количество фтора, хлора и брома, содержащегося в органических соединениях, оцениваемое в виде хлоридов, которые могут адсорбироваться из воды активированным углем. Основными источниками АОГ служат хлорсодержащие химические вещества, используемые для отбеливания волокон в целлюлозно-бумажной промышленности. Меньшие количества образуются также при рутинном хлорировании (дезинфекции) питьевой воды, плавательных бассейнов и промышленных стоков.

Органические галогенсодержащие соединения нельзя непосредственно анализировать с помощью ионной хроматографии (ИХ). Для определения галогенорганических загрязнителей часто используют автоматизированную ионную хроматографию продуктов сгорания (ИХС). В ИХС образцы соединений, содержащих галогены, сначала сжигаются, а образовавшиеся газы поступают в абсорбирующий раствор, который непосредственно вводится в ионный хроматограф.

Как показано на рисунке 1, пиролиз происходит в системе сгорания при температурах выше 900 °С. Серосодержащие соединения окисляются до диоксида серы (SO₂), а галогенсодержащие вещества превращаются в галогениды водорода (HX) или элементарные галогены (X₂). Эти газообразные продукты сгорания поступают в окислительный абсорбционный раствор и затем детектируются как сульфаты и галогениды (например, хлориды) на этапе ионно-хроматографического анализа. Пока снимается одна хроматограмма, уже происходит пиролиз следующей пробы. В отличие от метода АОГ, где амперометрическим титрованием измеряется только сумма органических галогенов, метод ИХС обеспечивает определение состава галогенов и дополнительную информацию об адсорбируемых органических фторидах. Стандарт DIN с использованием метода ИХС находится в стадии разработки¹. Возможность полностью автоматизированной обработки образцов, начиная вводом образца в печь и заканчивая анализом данных с помощью программного обеспечения Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS), реализована во множестве приложений.^{2,3}

Описанный здесь метод предназначен для определения АОГ в соответствии с Законом о чистой воде Агентства по охране окружающей среды, Законом о сохранении и восстановлении ресурсов Агентства по охране окружающей среды и Законом Китая об охране окружающей среды. Этот метод можно рассматривать как комбинацию нескольких существующих методов измерения органических галогенидов.⁴⁻⁶ ИХС достигается путем интегрирования системы Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ HPIC™ с системой

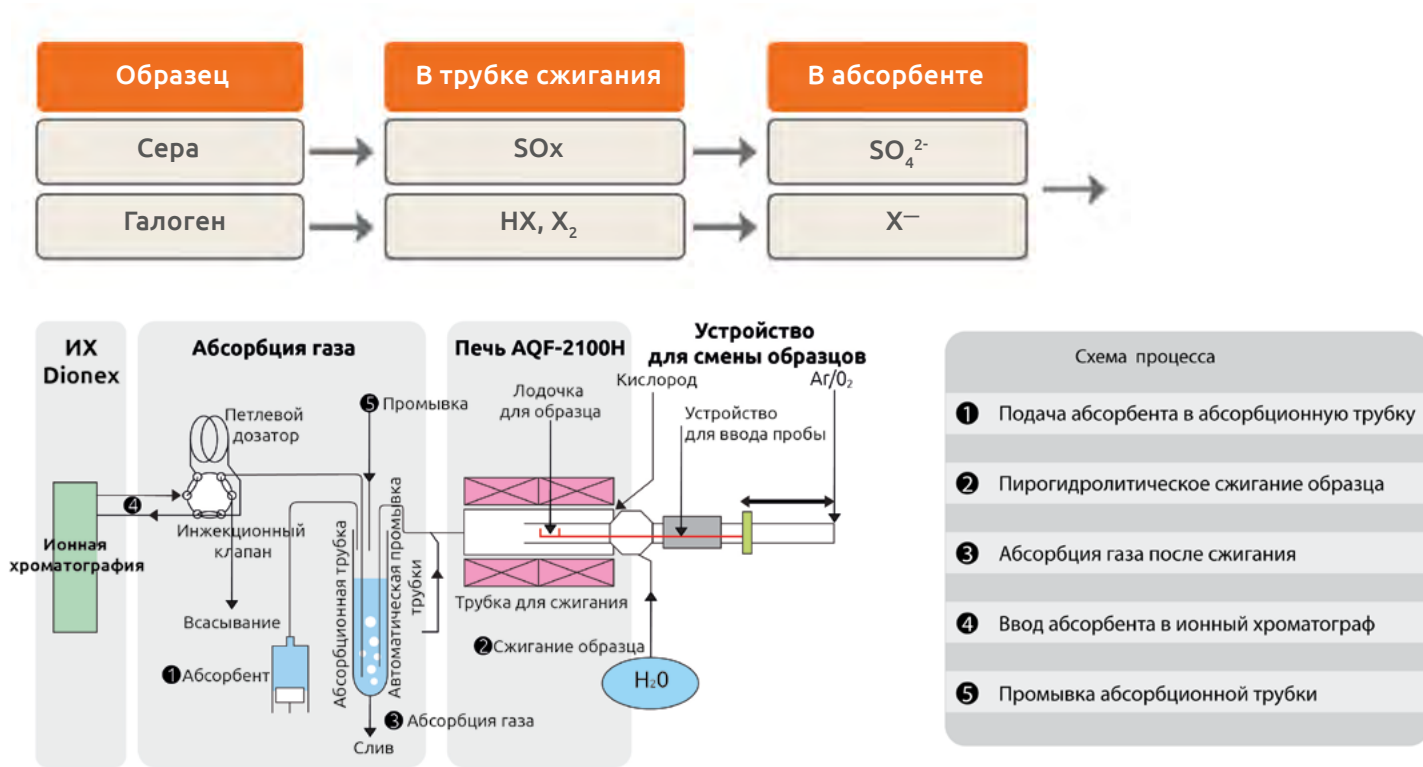


Рисунок 1. Схема системы ИХС

нагрева AQF-2100H и установкой адсорбции газов GA-210 (производство Nittoseiko Analytech). Уровень АОГ в сточных водах определяют путем их адсорбции гранулированным активированным углем (ГАУ), промывкой адсорбированного образца и ГАУ для удаления неорганических галогенидов, сжиганием образца и ГАУ с образованием галогеноводородов, абсорбцией галогеноводородов с образованием галогенидов и определением галогенидов на наборе колонок Dionex IonPac AS18-4 мкм.

Экспериментальная часть

Оборудование и расходные материалы

Система ионной хроматографии высокого разрешения Dionex Integrion HPIC включает:

- генератор элюента;
- насос высокого давления для системы Dionex Integrion HPIC;
- детектор электропроводности CD;
- дегазатор;
- детекторный отсек с контролем температуры;
- колоночный термостат;
- управляющий планшет;
- опция отслеживания расходных материалов.

Система автоматического сжигания Nittoseiko Automatic Combustion Unit модель AQF-2100H включает:

- автоматический загрузчик лодочки, модель [ABC-210](#);
- горизонтальная печь, модель HF-210;
- установка для абсорбции газа [GA-211](#);
- селектор подачи растворов [ES-210](#).

Расходники для ИХ высокого разрешения Software

- Картридж для генератора элюента Thermo Scientific™ Dionex™ EGC 500 КОН (P/N 075778)
- Предколонка Thermo Scientific™ Dionex™ CR-ATC 600 (P/N 088662)
- Подавитель анионов электролитически регенерируемый Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500, 4 мм (P/N 082540)

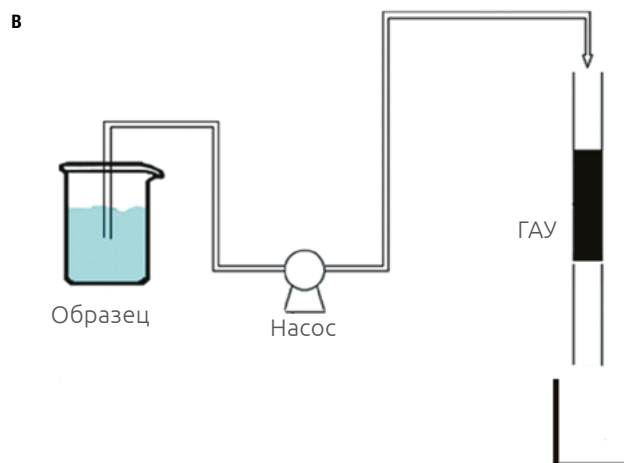
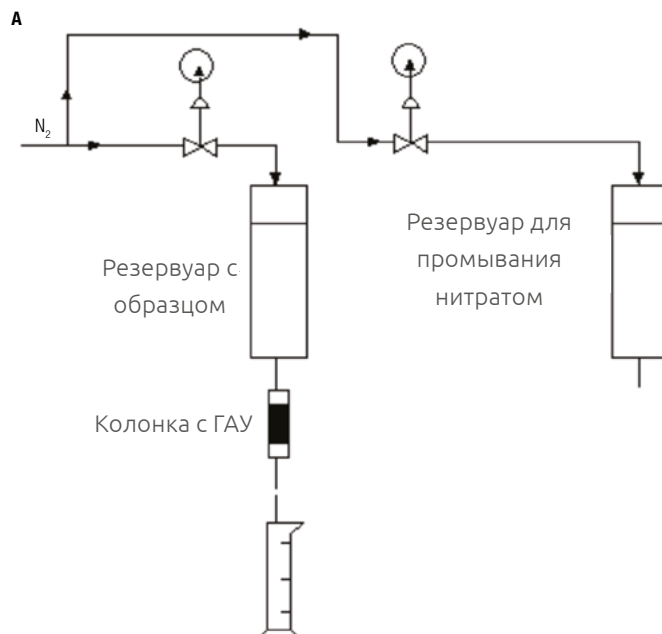


Рисунок 2. (А) Схема системы для колоночной адсорбции с использованием газообразного азота и (В) Схема системы для колоночной адсорбции с использованием насоса.

Программное обеспечение

- Программное обеспечение Chromeleon Chromatography Data System (CDS), версия 7.2 SR4 MUb (8525) и выше
- Программное обеспечение Nittoseiko NSX-2100, версия не ниже 2.1.6.0

Система колоночной адсорбции

Схематическое изображение колоночной адсорбционной системы под давлением представлено на Рисунке 2А. Альтернативно, образец или нитратный

промывочный раствор может подаваться с помощью двухканального перистальтического насоса с регулируемой скоростью Masterflex® C/L (Рисунок 2В).

Можно использовать предварительно набитые адсорбционные колонки (COSA P / N MC06454) или колонки с ручной набивкой, приготовленные с использованием пустых адсорбционных колонок (длина 5 см, внешний диаметр 6 мм, внутренний диаметр 2 мм). Также потребуется воронка для заполнения колонок и стержень (3 мм (внутр. диам.) × 6 мм (внешн. диам.) × 49,5 мм) (CPI P/N 634-801) для выталкивания угля.

Реагенты и стандартные образцы

- активированный уголь с размером частиц 50–150 мкм (Sigma® P/N 80485-25G);
- деионизированная вода (ДИ), тип I чистая для анализа, сопротивление 18 МΩ·см;
- 4-Фторбензойная кислота;
- 2,4,6-Трихлорфенол, 98%;
- 4'-Бромацетанилид, 98%;
- Натрия фторид, натрия хлорид и натрия бромид для приготовления неорганических стоковых стандартных растворов;
- Натрия сульфит (0,2 М): Приготавливается растворением 2,521 г натрия сульфита в 100 мл ДИ воды;
- азотная кислота, HNO₃ (1 М): Приготавливается добавлением примерно 80 мл ДИ воды в 100 мл мерную колбу, а затем медленным прибавлением 6,33 мл концентрированной азотной кислоты (15,8 М) и последующим доведением до объема 80 мл ДИ водой;
- стоковый раствор нитрата натрия, подкисленный, 0,2 М: Приготавливается растворением 17 г натрия нитрата (NaNO₃) в ДИ воде в 1000 мл мерной колбе, в которую добавляют 25 мл азотной кислоты и доводят объем до метки ДИ водой;
- промывочный раствор натрия нитрата (0,01 М): Приготавливается 20-кратным разбавлением стокового раствора натрия нитрата ДИ водой;
- комбинированный стандарт семи анионов I (P/N 056933);

Условия для ИХ	
Колонки:	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG18-4мкм предколонка, 4 × 30 мм (P/N 076035) Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS18-4 мкм аналитическая колонка, 4 × 150 мм (P/N 076034)
Элюент:	30 мМ КОН
Источник элюента:	КОН картридж Thermo Scientific™ Dionex™ 500 с предколонкой Dionex CR-ATC 600 и EG дегазатором высокого давления
Скорость потока:	1,00 мл/мин
Температура колонки:	30 °С
Температура отсека детектора:	25 °С
Температура детектора:	35 °С
Объем впрыска:	100 мкл (полная петля)
Детекция:	Подавление проводимости, Thermo Scientific™ Dionex AERS 500 подавитель, 4 мм, режим рециркуляции, 75 мА
10 мин	< 0,2 мкС/см
Типичные шумы:	< 0,5 нС/см
Система противодавления	~ 2,800 psi

- раствор аммония хлорида (NH₄Cl) (100 мкг/мл Cl⁻). Приготавливается растворением 150,9 мг NH₄Cl в 1000 мл ДИ воды;
- кислород, ультравысокой чистоты, GR 4.4;
- аргон, ультравысокой чистоты, GR 5.0.

Условия для ИХ	
Сжигаемая масса:	Содержимое ГАУ-колонки (40-50 мг)
Температура на входе в печь:	900 °С
Температура на выходе из печи:	1000 °С
Скорость потока аргона (газ-носитель):	200 мл/мин
Скорость потока кислорода (сжигающего агента):	400 мл/мин
Скорость потока увлажненного аргона:	100 мл/мин
Шкала водоснабжения:	2
Пиролизная трубка:	Кварцевая трубка с керамической вставкой и кварцевой ватой
Лодочка для образца:	Керамическая
Абсорбционный раствор:	Вода
Размер абсорбционной трубки:	10 мл
Объем абсорбирующего раствора:	3,5 мл
Режим автоматического быстрого сжигания (AQF):	Постоянный объем
Программа автоматического управления лодочкой:	Таблица 1

Таблица 1. Программа для автоподатчика ABC-210

Позиция (мм)	Время ожидания (с)	Скорость (мм/с)
135	60	10
Окончание	300	20
Охлаждение	60	20
Исходное положение	200	20

Таблица 3. Приготовление калибровочных стандартов (мг/мл)

Аналит	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3	Уровень 4	Уровень 5	Уровень 6	Уровень 7
Фторид	0,1	0,25	0,5	1	2,5	3,5	5
Хлорид	0,2	0,5	1	2	5	7	10
Бромид	0,4	1	2	4	10	14	20

Таблица 2. Массы стандартных соединений для приготовления 100 мл стандартов анионов с концентрацией 1000 мг/л.

Аналит	Соединение	Кол-во (мг)
Фторид	Натрия фторид (NaF)	221,0
Хлорид	Натрия хлорид (NaCl)	164,9
Бромид	Натрия бромид (NaBr)	128,8

Приготовление стандартных растворов неорганических галогенидов

Стоковый раствор

Для приготовления стокового раствора с концентрацией 1000 мг/л точно взвесьте количество стандартного вещества, указанного в Таблице 2, перенесите его в 100 мл мерную колбу и доведите до метки ДИ водой. Тщательно перемешайте и храните при 4 °С.

Рабочие стандартные растворы

Для покрытия всего диапазона концентраций, которые предполагалось обнаружить в образцах сточных вод, было приготовлено семь калибровочных растворов разного уровня концентраций.

Приготовьте рабочий стандартный раствор наивысшей концентрации (уровень 7) путем перенесения соответствующего количества стокового раствора с концентрацией 1000 мг/л в 100 мл мерную колбу и разбавления ДИ водой до метки (Таблица 3). Приготовьте стандартные растворы уровней 1-6 путем смешивания стандартного раствора уровня 7 с ДИ водой. Храните растворы при температуре 4 °С.

Приготовление АОГ стандартов

Стоковый раствор трихлорфенола

Приготовьте стоковый раствор трихлорфенола с концентрацией Cl⁻ 1000 мг/л путем растворения 196 мг 2,4,6-трихлорфенола в 100 мл метанола степени чистоты «для ВЭЖХ».

Стоковый раствор 4-фторбензойной кислоты

Приготовьте стоковый раствор 4-фторбензойной кислоты с концентрацией F⁻ 1000 мг/л путем растворения 73,4 мг 4-фторбензойной кислоты в 100 мл метанола степени чистоты «для ВЭЖХ».

Рабочий стандартный раствор 4-фторбензойной кислоты

Приготовьте стоковый раствор 4-фторбензойной кислоты с концентрацией F⁻ 100 мг/л путем 10-кратного разбавления стокового раствора F⁻ метанолом степени чистоты «для ВЭЖХ».

Стоковый раствор 4-бромацетанилида

Приготовьте стоковый раствор 4-бромацетанилида с концентрацией Br⁻ 200 мг/л путем растворения 5,36 мг 4-бромацетанилида в 10 мл метанола степени чистоты «для ВЭЖХ».

Сбор, консервация и хранение образцов

Пробы сточных вод были взяты с местного водоочистного сооружения. Все образцы были собраны во флаконы с тефлоновыми септами и защищены от света.

Если известно или предполагается, что проба содержит свободный хлор, необходимо уменьшить содержание хлора, чтобы исключить положительные помехи, которые могут возникнуть в результате продолжающихся реакций хлорирования. Проверьте остаточный хлор, используя следующий метод:

- Растворите в образце несколько кристаллов йодида калия и добавьте от трех до пяти капель 1% раствора крахмала. Синий цвет указывает на присутствие остаточного хлора. Если обнаружен остаточный хлор, добавьте 5 мл раствора сульфита натрия (0,2 М) к 100 мл образца.
- Доведите pH водных образцов до pH <2 с помощью азотной кислоты. Подкисление подавляет биологическую активность и сводит к минимуму химическое разложение.
- Храните образец при температуре 0-4 °C с момента сбора до анализа. Анализировать образец не позднее, чем через шесть месяцев после сбора.

Подготовка и конфигурация системы

Система ИХ

Установите, гидратируйте и кондиционируйте картридж генератора элюента Dionex EGC 500 КОН, предколонку Dionex CR-ATC 600 и подавитель Dionex AERS 500. Завершите настройку системы в соответствии с руководствами по продукту и инструкцией по эксплуатации системы Dionex Integriion.^{7,8} Установите и уравновесьте предколонку и разделительную колонку в течение 30 минут перед установкой колонки в систему с подавителем.

Система сжигания

Сточные воды, содержащие большое количество щелочных и щелочноземельных металлов, таких как натрий, калий и кальций, могут вызвать быстрое расстекловывание кварцевых компонентов и трубок сгорания, что потребует их частую замену и приведет к более высоким затратам на техническое обслуживание системы. Кроме того, точность и извлечение галогенидов и серы ухудшаются из-за высокотемпературного горения в кварцевой пиротрубке. В результате для применения в соответствии с настоящим приложением требуется использование вставки керамической пиротрубки. См. Руководство к прибору Nittoseiko AQF-2100N⁹ для полной настройки системы.

Определение постоянного объема

Приготовьте стандартные растворы фосфата с концентрацией 2–5 мг/л и сравните значения площади пика при прямом впрыске и при разбавлении в адсорбционной трубке блока адсорбции газа (GA-210). Умножьте это соотношение площадей пиков на объем распределения адсорбционного раствора (установленный, как 8 мл в параметре GA), чтобы получить конечный объем адсорбционного раствора перед впрыском в ИХ.

Примечание. Для этого теста следует использовать 15-минутный ИХ-анализ.

Калибровка

$$\text{Постоянный объем (мл)} = \frac{\text{Объем адсорбционного раствора} \left(\frac{\text{Площадь при прямом вводе}}{\text{Площадь при вводе после разбавления}} \right)}{8 \left(\frac{\text{Площадь при прямом вводе}}{\text{Площадь при вводе после разбавления}} \right)}$$

Проанализируйте калибровочные стандарты неорганических F, Cl и Br (таблица 2) методом ИХ с внешней инъекцией и постройте калибровочные кривые.

Тестирование системы сжигания

1. NH₄Cl

Этот тест может быть использован для того, чтобы убедиться, что система сжигания/система ИХ работает должным образом без введения углерода. Тест необходимо выполнить во время первоначальной настройки прибора.

Внесите 100 мкл раствора NH_4Cl (100 мг/л Cl^-) в лодочку для образца и проведите анализ. Результат должен быть между 9,5 и 10,5 мкг Cl^- . Если извлечение выходит за эти пределы, проверьте температуру системы сжигания и убедитесь, что в системе сжигания нет утечек, убедитесь, что система ИХ работает правильно, а затем повторите тест.

2. Тест на сжигание трихлорфенола

Этот тест может быть использован для того, чтобы убедиться, что система сжигания/система ИХ работает должным образом.

Вколите 10 мкл стокового раствора трихлорфенола с концентрацией 1000 мг/л в лодочку для образца и немедленно приступите к анализу, чтобы предотвратить потерю трихлорфенола. Результат должен составлять от 9,0 до 11,0 мкг Cl^- . Если извлечение выходит за эти пределы, систему сжигания следует отрегулировать, изменив условия сжигания, а затем повторить тест.

Методика АОГ анализа образца

1. Адсорбционная колонка

А. **Подготовка колонки.** Используя стержень для проталкивания, поместите немного стекловаты в конец чистой стеклянной колонки (длина 5 см, внешний диаметр 6 мм, внутренний диаметр 2 мм), заполните стеклянную колонку 40–50 мг гранулированным активированным углем (ГАУ) и вставьте немного стекловаты в открытый конец колонки, чтобы удерживать уголь на месте. Храните колонки в стеклянном сосуде с завинчивающейся крышкой с покрытием из ПТФЭ, чтобы предотвратить проникновение паров галогенидов из воздуха. Подготовьте колонки с активированным углем и используйте в тот же день. В качестве альтернативы можно приобрести предварительно упакованную колонку ГАУ.

В. **Установка колонки.** Установите колонку с перистальтическим насосом или азотом под давлением, как показано на рисунке 2.

С. **Скорость потока пробы регулируется перистальтическим насосом или давлением азота.** Поскольку скорость потока, используемая для загрузки образца в колонку, может влиять на способность ГАУ адсорбировать

органические галогениды, скорость потока образца измеряется, и соответственно регулируется насосом или давлением стекла, используемым для анализа образца. Скорость потока следует довести до 2–3 мл/мин.

Примечание: В этом приложении используется ручной колоночный адсорбционный аппарат. Однако адсорбционный колоночный модуль [Nittoseiko TXA-04](#) может использовать колонку ГАУ и автоматически выполнять адсорбцию АОГ и промывку нитратов.

2. Заполнение резервуара

Загрузите образец (50 мл) в резервуар для образца и адсорбируйте на ГАУ-колонке со скоростью 2-3 мл/мин.

3. Промывка колонки

Промойте ГАУ 20 мл промывочного раствора нитрата натрия (0,01 моль/л) при скорости потока 2-3 мл/мин для вымывания неорганических хлоридных ионов.

4. Сжигание

Используя стержень для проталкивания, переместите уголь и стекловату из колонки в лодочку для образца, а затем выполните автоматическую последовательность действий.

5. Определение F^- , Cl^- и Br^-

Определите содержание F^- , Cl^- и Br^- в абсорбционной трубке с использованием внешних калибровочных кривых ИХ.

Примечание: Для неизвестного образца возьмите 50 мл и 100 мл. Если разница в полученных значениях превышает 15%, разбавьте образец.

Определение по холостой пробе

Для холостого образца приготовьте 50 мл ДИ воды, а затем сделайте операцию с углем и проведите ИХ-анализ продуктов сгорания.

Валидация с раствором трихлорфенола известной концентрации

Для валидации приготовьте 50 мл раствора трихлорфенола (0,5 мг/мл Cl⁻), а затем проделайте операцию с углем и проведите ИХ-анализ продуктов сгорания.

Анализ данных и вычисления

Концентрация адсорбированных органических галогенов вычисляется следующим образом.⁴

$$C_{(AOCl)} = \frac{(CCl - C_0Cl) V_2 D}{V_1}$$

C_(AOCl): Концентрация адсорбированных органических хлоридов в образце сточных вод, мкг/л;

CCl: Концентрация Cl⁻ в образце, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

C_{0Cl}: Концентрация Cl⁻ в холостой пробе воды, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

V₁: Объем образца сточных вод, л;

V₂: Общий объем абсорбционной трубки, мл;

D: Фактор разбавления образца сточных вод;

$$C_{(AOF)} = \frac{(CF - C_0F) V_2 D}{V_1}$$

C_(AOF): Концентрация адсорбированных органических фторидов в образце сточных вод, мкг/л;

CF: Концентрация F⁻ в образце, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

C_{0F}: Концентрация F⁻ в холостой пробе воды, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

V₁: Объем образца сточных вод, л;

V₂: Общий объем абсорбционной трубки, мл;

D: Фактор разбавления образца сточных вод;

$$C_{(AOBr)} = \frac{(CBr - C_0Br) V_2 D}{V_1}$$

C_(AOBr): Концентрация адсорбированных органических бромидов в образце сточных вод, мкг/л;

CBr: Концентрация Br⁻ в образце, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

C_{0Br}: Концентрация Br⁻ в холостой пробе воды, определенная с использованием внешней стандартной кривой ИХ, мг/мл;

V₁: Объем образца сточных вод, л;

V₂: Общий объем абсорбционной трубки, мл;

D: Фактор разбавления образца сточных вод;

$$C_{AOG} = C_{AOCl} + 1,86 C_{AOF} + 0,444 C_{AOBr}$$

Колонки:	предколонка Dionex IonPac AG18-4 мкм, 4 × 30 мм, аналитическая колонка Dionex IonPac AS18-4 мкм, 4 × 150 мм
Элюент:	30 мМ KOH
Источник элюента:	Картридж Dionex EGC 500 KOH с CR-ATC 600
Температура:	30 °С
Скорость потока:	1 мл/мин
Объем впрыска:	100 мкл
Детекция:	Подавитель Dionex AERS 500, 4 мм, режим рециркуляции, 75 мА
Пики:	1. Фторид 0,5 мг/л 2. Хлорид 1 3. Карбонат - 4. Бромид 2

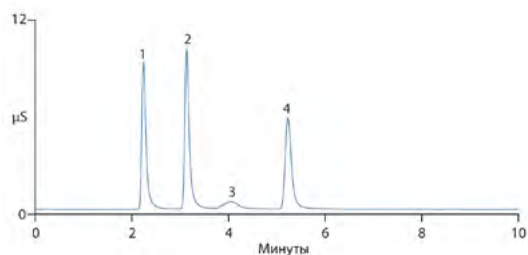


Рисунок 3. Разделение стандартной смеси анионов

Результаты и обсуждение

Разделение

Стандартные растворы галогенидов были приготовлены в деионизированной воде и непосредственно введены в систему ИХ для построения требуемых калибровочных кривых. На рисунке 3 показано разделение уровня калибровочного стандарта 3. Как видно на хроматограмме, фторид, хлорид и бромид хорошо разделяются в течение 10 мин.

Линейность

Для определения диапазонов линейности на калибровочной кривой с использованием калибровочных стандартов в трипликате измеряли зависимость отклика пика от концентрации. В таблице 4 показаны диапазоны концентраций, коэффициенты детерминации (r^2), время удерживания и прецизионность площади пика для трех повторных впрысков.

Таблица 4. Данные калибровки, время удерживания и точность площади пика ($n = 3$).

Аналит	Диапазон (мг/л)	Коэффициент детерминации	Тип калибровки	Прецизионность площади пика (СО)	Прецизионность времени удерживания (СО)
Фторид	0,1–5	0,99998	Квадратичная, внешняя	<0,5	<0,2
Хлорид	0,2–10	0,99998	Линейная, внешняя	<0,5	<0,2
Бромид	0,4–20	0,99997	Линейная, внешняя	<1	<0,2

Примечание. Данные о площади пика и времени удерживания основаны на самом высоком уровне калибровочного стандарта.

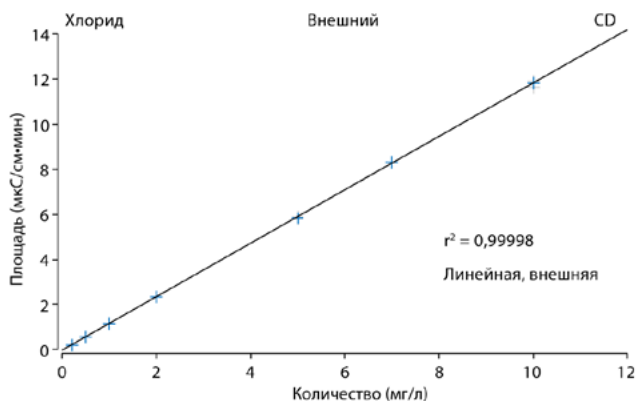


Рисунок 4. Калибровочная кривая хлорида

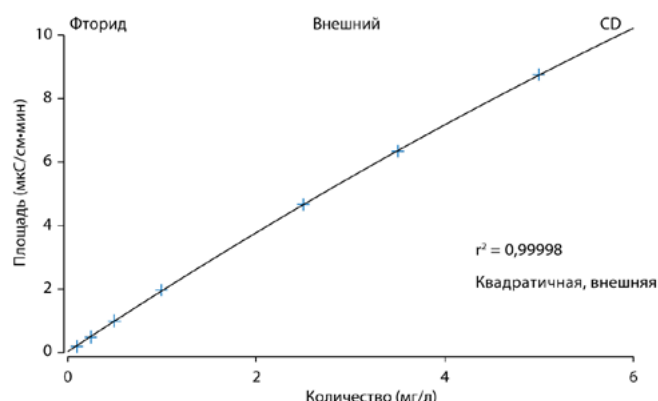


Рисунок 6. Калибровочная кривая фторида

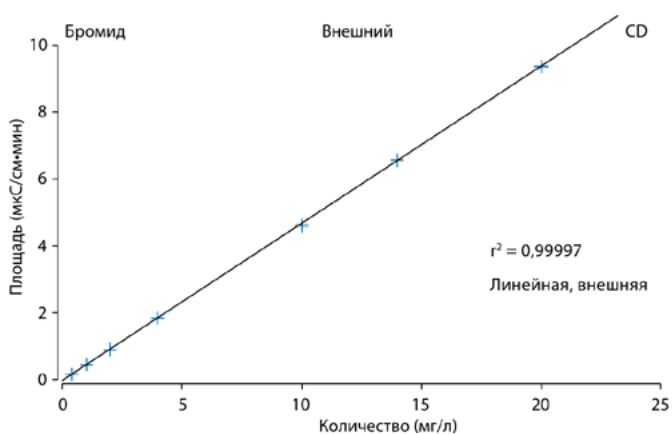


Рисунок 5. Калибровочная кривая бромида

График зависимости площади пика от концентрации продемонстрировал линейность для используемых диапазонов концентраций, что подтверждается калибровочной кривой хлорида (рис. 4) и калибровочной кривой бромида (рис. 5). Исключением был фторид, который показал квадратичную зависимость от концентрации (рис. 6). Коэффициенты детерминации (r^2) варьировались от 0,99997 до 0,99998. Превосходная стабильность времени удерживания и прецизионность площади пика согласуются с результатами, обычно наблюдаемыми при использовании элюента гидроксида калия высокой чистоты, полученного электролитическим способом.

Таблица 5. Извлечение стандартных добавок АОГ в ДИ воде.

Аналит (мкг/д)	Количество стандартной добавки (мкг/л)	Измеренное значение (мкг/л)			Среднее (мкг/л)	ОСО	Извлечение
		Повтор 1	Повтор 2	Повтор 3			
Фторид	50,0	51,8	56,6	52,7	53,7	4,75	107
	80,1	86,1	85,8	87,9	86,6	1,31	108
	160	171	175	175	173,7	1,33	109
	250	286	276	263	275	4,19	110
Хлорид	50,0	43,6	41,8	45,9	43,8	4,70	87,6
	80,0	76,9	74,3	78,8	76,7	2,95	95,9
	160	150	146	147	147,4	1,41	92,1
	320	288	305	279	291	4,54	90,8
Бромид	115	118	112	124	118	5,08	103
	184	196	194	205	198	2,95	108
	367	416	399	393	402,7	2,96	110
	574	658	676	632	656	3,38	114

Использование электролитической генерации элюента - гидроксида калия, дополнительно упрощает метод, поскольку экономит время, необходимое для приготовления элюентов вручную, и сокращает время, необходимое для разработки метода.

Точность и прецизионность образцов

Рабочий стандартный стоковый раствор ОАГ трихлорфенола (1000 мг/л Cl⁻), раствор 4-фторбензойной кислоты (100 мг/л F⁻) и стоковый раствор 4-бромацетанилида (200 мг/л Br) были использованы в качестве стандартной добавки АОГ в ДИ воде.

Определение АОГ в сточных водах

Были взяты три пробы сточных вод с местных очистных сооружений. Для каждого образца было выполнено три повторения. В таблице 6 приведены данные об извлечении АОГ, содержащихся в пробах сточных вод. Для АOF, АOCl и АOBr было продемонстрировано отличное извлечение (95–105%).

Таблица 6. Извлечение АОГ из сточных вод со стандартными добавками (n = 3).

Аналит	Сточные воды 1			Сточные воды 2			Сточные воды 3		
	Найденное количество (мкг/л)	Добавленное количество (мкг/л)	Извлечение (%)	Найденное количество (мкг/л)	Добавленное количество (мкг/л)	Извлечение (%)	Найденное количество (мкг/л)	Добавленное количество (мкг/л)	Извлечение (%)
Фторид	1,71	101	103	2,69	101	104	8,86	101	103
Хлорид	315	400	102	80,5	100	103	399	400	98,3
Бромид	293	230	103	27,3	115	102	68,7	115	104

Для оценки точности и прецизионности анализа были выбраны четыре уровня стандартной добавки, анализ на каждом уровне проводился в трех повторениях. В таблице 5 показано извлечение для АOF, АOCl и АOBr, внесенных в качестве стандартов в ДИ воду для четырех уровней. Все три органические галогенида продемонстрировали приемлемое извлечение (85–115%). Хорошая прецизионность очевидна из значений относительного стандартного отклонения (ОСО), вычисленного для трех репликатов (1.4–5.1).

На рисунке 7 показано наложение хроматограмм сточных вод без стандартных добавок и со стандартными добавками 3. Как показано на рисунке, колонка Dionex IonPac AS18-4 мкм и детектирование с подавлением проводимости обеспечивают превосходное разрешение и чувствительность детектирования АОГ.

Колонки:	Предколонка Dionex IonPac AG18-4 мкм, 4 × 30 мм, аналитическая колонка Dionex IonPac AS18-4 мкм, 4 × 150 мм
Элюент:	30 мМ КОН
Источник элюента:	Картридж Dionex EGC 500 КОН с CR-ATC 600
Температура:	30 °С
Скорость потока:	1 мл/мин
Объем впрыска:	100 мкл
Детекция:	Подавитель Dionex AERS 500, 4 мм, режим рециркуляции, 75 мА
Пики (А):	1. Фторид 0,0425 мг/л 2. Хлорид 1,90 3. Бромид 0,340
Пики (В):	1. Фторид 0,543 мг/л 2. Хлорид 3,92 3. Бромид 0,908

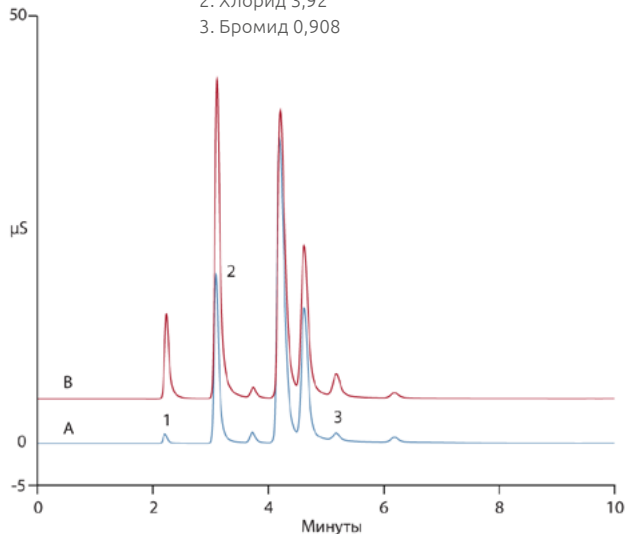


Рисунок 7. Определение АОГ в (А) сточных водах 3 и (В) сточных водах 3 со стандартными добавками

Литература

1. Working Draft DIN 38409-59, готовится к публикации. Подробности могут быть получены у Ф. Шмитца (F. Schmitz), ЛХЛ Висбаден Германия, mailto: Franz.Schmitz@lhl.hessen.de"Franz.Schmitz@lhl.hessen.de.
2. Thermo Scientific Application Note 1145: Определение галогенов в активированном угле с помощью ионной хроматографии продуктов сгорания, Саннивейл, Калифорния, 2016. [онлайн] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-1145-IC-Halogens-Coal-AN71844-EN.pdf>
3. Thermo Scientific Application Note 72268: Определение фторида в чае с помощью системы ионной хроматографии продуктов сгорания, Саннивейл, Калифорния, 2017. [онлайн] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-72268-IC-Fluoride-Tea-AN72268-EN.pdf>
4. National Environmental Protection Standard of China. HJ/T83-2001. Определение качества воды с помощью метода адсорбируемых органических галогенов – ионной хроматографии.
5. EPA, 1997, "Метод 1650: Адсорбируемые органические галогениды методом адсорбции и кулонометрического титрования", версия С.
6. EPA, 1994, "Метод 9020В: Общие органические галогениды ООГ", версия 2.
7. Thermo Scientific Technical Note 175: Настройка безреагентной модели Integrion RFIC системы Dionex Integrion HPIC для ионной хроматографии высокого давления без реагентов, Саннивейл, Калифорния, 2016. [онлайн] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-175-IC-Configuring-Integrion-RFIC-TN71961-EN.pdf>
8. Thermo Scientific Technical Note 72211, Ионная хроматография продуктов сгорания с помощью системы Dionex Integrion HPIC, Саннивейл, Калифорния, 2017. [онлайн] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-72211-IC-Integrion-TN72211-EN.pdf>
9. Nittoseiko Analytech, Инструкция по эксплуатации абсорбционной установки Absorption Unit GA-210, Руководство по эксплуатации для автоматизированной установки для сжигания серии NSX-2100 модель AQP-2100H.

Выводы

В настоящем приложении показано, что АОГ можно с высокой точностью и прецизионностью определять в сточных водах с помощью ионной хроматографии продуктов сгорания. Анализ был автоматизирован с использованием системы Nittoseiko AQP-2100H в сочетании с системой высокоэффективной ионной хроматографии Dionex Integrion HPIC на колонке Dionex IonPac AS18-4 мкм. Функция высокоэффективной ионной хроматографии позволяет использовать небольшие колонки с размером частиц 4 мкм для более быстрого анализа и лучшей чувствительности по сравнению с использованием традиционных колонок с более крупными частицами. Селективное детектирование с применением подавления проводимости позволяет обнаруживать только анионные частицы в водном растворе после абсорбции газов, полученных при сжигании. Генерация элюента освобождает аналитика от необходимости готовить элюент, исключает необходимость работы со щелочью и устраняет возможный источник ошибки (например, неправильно приготовленный элюент).

<https://electrochemistry.ru/chromatograph>

8(495) 258-83-05/06/07

thermo@avrora-lab.com

АВРОРА
ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ

thermo
scientific

Авторизованный дистрибьютор