

УДК 543.544:062.17

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НИТРИТ-ИОНА В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. А. Дикунец, О. А. Шпигун, А. И. Элефтеров

(кафедра аналитической химии)

Изучена возможность каталитического детектирования нитрит-иона после ионохроматографического разделения. Исследованы индикаторные каталитические реакции для определения нитрит-иона в статических и динамических условиях. Предложен новый реагент для каталитического детектирования нитрита – бромпирагаллоловый красный. Показано, что сочетание ионохроматографического разделения и каталитического детектирования позволяет селективно определять нитрит на уровне долей ПДК в различных объектах анализа.

В условиях возрастающего внимания к проблемам охраны окружающей среды и получения экологически чистых продуктов питания все более актуальной становится задача разработки простых и высокочувствительных методов определения токсичных неорганических анионов. Нитрит относится к наиболее распространенным анионам. Определение его микроколичеств в водах, почвах, пищевых продуктах и кормах является важной экологической задачей. Причиной повышенного содержания нитрита в питьевой воде является существование источников промышленного и сельскохозяйственного загрязнения. Загрязнение питьевых вод, соков, вин и других продуктов питания нитрит-ионами в результате неправильного использования азотных удобрений при выращивании овощей, ягод и фруктов оказывает вредное влияние на человеческий организм, так как под действием ферментов образуются высококанцерогенные нитрозоамины. Взаимодействие нитрит-ионов с гемоглобином крови обуславливает токсичность, вызывающую цианоз.

Чаще всего для определения нитрита используют различные спектрофотометрические методы, основанные на образовании окрашенных азосоединений [1]. Эти методы имеют хорошие метрологические характеристики, однако для анализа окрашенных и мутных растворов требуется трудоемкая пробоподготовка. Кроме того, реагенты, используемые для проведения реакций диазотирования и азосочетания, нестабильны и часто канцерогенны.

Так как нитрит является микрокомпонентом, то его количественное определение при ионохроматографическом разделении с кондуктометрическим детектированием практически невозможно, поскольку его пик перекрывается пиком макрокомпонентов (чаще всего хлорида).

За последнее десятилетие заметно возрос интерес к кинетическим и особенно каталитическим методам анализа, расширилась область их применения [2]. Выгодное сочетание простоты и доступности применяемой аппаратуры с чрезвычайно низкими пределами обнаружения определяемых элементов делают эти методы особенно перспективными при анализе сложных объектов. В настоящее время предложено множество методик определения NO_2^- -иона с использованием его каталитического действия в окислительно-восстановительных реакциях [3, 4]. Чаще всего используют реакции окисления органических красителей, так как они являются наиболее чувствительными и

контрастными. К сожалению, при анализе сложных, в том числе природных, объектов на скорость протекания реакции часто оказывают мешающее влияние компоненты матрицы.

Перспективным путем решения проблемы повышения селективности каталитического определения является сочетание такого способа детектирования с методом ионной хроматографии [5, 6]. С одной стороны, каталитические методы обладают высокой чувствительностью при умеренной селективности, а с другой стороны, ионная хроматография является экспрессным методом и позволяет повысить селективность определения.

Целью данной работы являлось изучение возможности каталитического детектирования нитрит-иона после ионохроматографического разделения.

Экспериментальная часть

Работу выполняли на хроматографе DX-120 (*Dionex*, США) с кондуктометрическим детектором. Для подавления фоновой электропроводности элюента использовали мембранное устройство «ASRS-II» (2 мм) (*Dionex*) и насос «Mains» (США). Для СФ-детектирования использовали фотометрический детектор «Variable 1030B» (*Hewlett Packard*, США). Для изучения спектров и проведения реакций в статических условиях использовали спектрофотометр СФ-46, колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3.

В работе использовали разделяющие хроматографические колонки: *IonPac AS4A-SC* 4,6×250 мм (*Dionex*); *IonPac Fast Anion* 4×200 мм (*Dionex*); *Star-Ion A300* 4,6×100 мм (*Phenomenex*, США), а также предколонка *IonPac TAC-2* 3×35 мм (*Dionex*).

Ионохроматографическое и проточно-каталитическое определение нитрита осуществляли следующим способом: поток карбонатно-гидрокарбонатного элюента при помощи насоса подавали со скоростью 1 мл/мин. Пробу (25 мкл) вводили в поток при помощи инжектора. После хроматографического разделения на колонке и подавления фоновой электропроводности электролита при помощи мембранного подавателя анионы детектировали на кондуктометрическом детекторе, после чего поток элюата смешивали с потоком раствора бромата калия с серной кислотой и раствором органического красителя. Растворы реагентов подавали в систему под давлением сжатого

воздуха или аргона. Пройдя реактор, поток попадал в проточную ячейку спектрофотометрического детектора, где измеряли его поглощение. Скорость каталитических реакций определяли по уменьшению оптической плотности раствора.

Жидкостные коммуникации хроматографа были изготовлены из инертных материалов, в качестве соединительных трубок применяли полиэтиленовые или полипропиленовые капилляры с внутренним диаметром 0,1–0,3 мм.

Стандартные растворы органических красителей и солей готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных растворов. Элюент готовили из растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия с концентрацией 200 мМ. Элюент перед применением дегазировали под вакуумом водоструйного насоса в течение 5 мин. Удаление воздуха необходимо для обеспечения нормальной работы насоса и снижения флуктуаций фонового сигнала. Для приготовления всех растворов использовали соли квалификации «ч.д.а.» и чище, а также деионизованную дистиллированную воду с электропроводностью 0,7–0,9 МОм.

Результаты и их обсуждение

Выбор индикаторной системы для определения нитрит-иона

Для каталитического спектрофотометрического определения нитрита чаще всего используют реакции окисления органических красителей, поскольку они являются наиболее чувствительными, селективными и контрастными. К индикаторной реакции предъявляется еще одно требование – полученный продукт должен иметь молярный коэффициент поглощения выше, чем у исходного раствора. Для исследования каталитического детектирования нитрит-иона были выбраны следующие органические красители: метиловый оранжевый (МО), пирогаллоловый красный (ПК) и бромпирогаллоловый красный (БПК). Данные красители имеют высокие молярные коэффициенты поглощения, а индикаторные реакции протекают с достаточно высокими скоростями, что удобно для фиксирования и позволяет ожидать высокой чувствительности метода. Нитрит-ион обладает сильным каталитическим эффектом в данных реакциях. Реакции окисления красителей протекают и в отсутствие катализаторов, но только при высоких концентрациях окислителя. В результате окисления МО, ПК и БПК броматом калия в кислой среде образуются слабоокрашенные продукты [7, 8]. Контроль за скоростью реакции осуществляли спектрофотометрически по уменьшению оптической плотности раствора красителя при длине волны, соответствующей максимуму поглощения органического красителя: 510, 465 и 460 нм для МО, ПК и БПК соответственно. Было изучено влияние концентрации бромат-иона на скорость реакций. Оказалось, что возрастание скорости пропорционально увеличению концентрации BrO_3^- -иона. С увеличением концентрации нитрит-иона пропорционально возрастают скорости окисления красителей броматом калия. Для последующего более подробного изучения были выбраны реакции

окисления ПК и БПК броматом калия, поскольку данные красители обладают более высокими величинами молярного коэффициента поглощения.

Изучение индикаторных реакций в потоке

Стабильность скорости потока и его равномерность оказывают заметное влияние на высоту и форму аналитического сигнала. Были выбраны оптимальные скорости потока реагентов для данной системы (0,5 мл/мин). Длина реактора, расположенного между смесителем потоков и детектором, существенно влияет на размывание зон. Поскольку за счет изменения длины этого капилляра можно регулировать время контакта реагентов, было изучено влияние длины капилляра на величину аналитического сигнала. При использовании короткого реактора пики симметричны, выходят узкой зоной, но вследствие малого времени глубина протекания реакции мала, что снижает высоту пиков и, следовательно, чувствительность определения нитрита (рис. 1). С увеличением длины реактора глубина протекания реакции становится больше, причем одновременно с этим происходит размывание пиков, а следовательно их уменьшение. Таким образом, установлено, что оптимальная длина реактора составляет 330 см. При этой длине наблюдается максимальное значение аналитического сигнала и не происходит заметного размывания пиков.

При использовании в проточных условиях каталитической реакции окисления ПК броматом калия снижалась чувствительность определения нитрит-иона. Этот факт можно объяснить низкой растворимостью ПК и продуктов его окисления в воде. Для улучшения растворимости в раствор добавляли этиловый спирт, но при этом происходило увеличение шумов детектора. Поэтому в дальнейшем использовали реакцию окисления БПК, поскольку его растворимость в воде существенно выше, чем растворимость ПК. Для каталитического определения нитрит-иона в проточном варианте были выбраны оптимальные условия проведения индикаторной реакции БПК– KBrO_3 : 0,25 мМ БПК; 4,5 мМ KBrO_3 ; 0,1 М H_2SO_4 . Была изучена роль порядка смешения компонентов реакции. Установлено, что наименьший дрейф базовой линии и шумы наблюдаются при следующем порядке смешения реагентов:

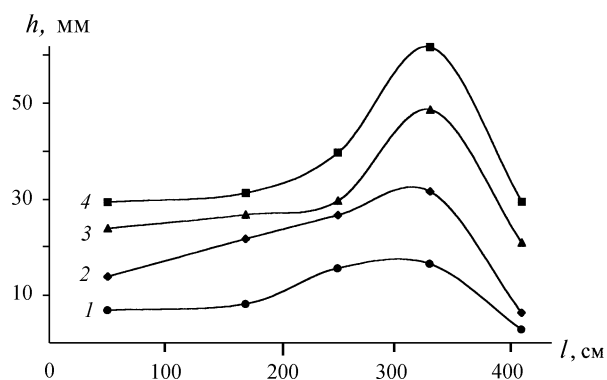


Рис. 1. Влияние длины реактора на величину аналитического сигнала (высоту пика) при разных концентрациях NO_2^- (мМ): 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 0,75; 4 – 1 (ПК – 0,24 мМ; BrO_3^- – 4,5 мМ; H_2SO_4 – 0,135 М)

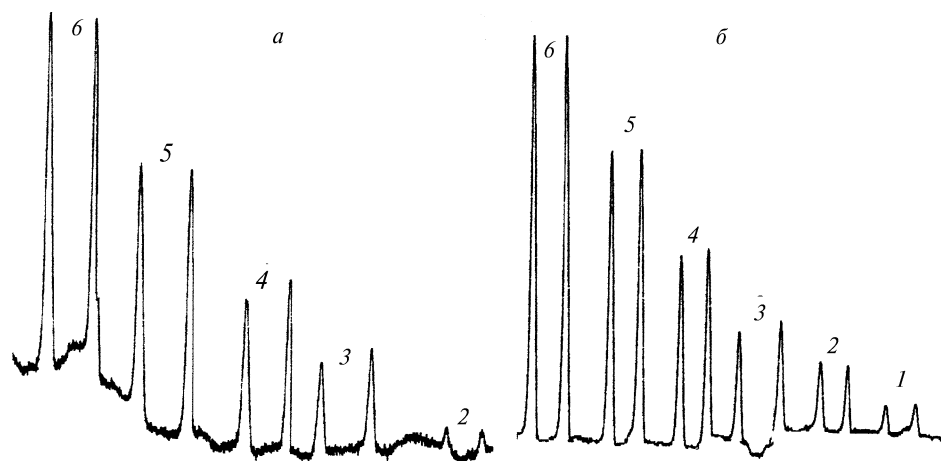


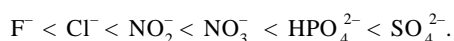
Рис. 2. ПИА-граммы при различных составах реагентов: *a* – BPK+H₂SO₄; *б* – KBrO₃+H₂SO₄ и при разных концентрациях NO₂⁻ (мМ): 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15; 4 – 0,25; 5 – 0,35; 6 – 0,40 (BPK – 0,18 мМ; BrO₃⁻ – 4,5 мМ; H₂SO₄ – 0,135 М)

к раствору бромата калия с серной кислотой добавляется BPK (рис. 2). Изучено влияние концентрации нитрит-иона на величину аналитического сигнала (рис. 3). При высоких концентрациях нитрита линейность зависимости нарушается. Вероятно, этот факт можно объяснить, предположив, что скорость окисления BPK броматом калия приближается к максимальной величине.

Было изучено влияние ряда неорганических анионов и катионов (1 мМ) на каталитическое детектирование нитрит-иона в проточно-инжекционных условиях. Все изученные окислители (бромат, перйодат, йодат, персульфат, перхлорат) влияют на реакцию, ускоряя окисление BPK, что приводит к увеличению аналитического сигнала. Бромид и йодид образуют в кислой среде Br₂ и I₂ соответственно, при этом происходит увеличение поглощения. Сульфид- и тиосульфат-ионы ускоряют окисление органического красителя. Фторид, хлорид, нитрат, сульфат, роданид не влияют на каталитическое детектирование нитрит-иона. Катионы металлов меди, цинка, кобальта, марганца, никеля не мешают детектированию NO₂⁻-иона. Исключение составляет катион железа(III), образующий яркоокрашенный комплекс с BPK, при этом происходит увеличение поглощения раствора.

Выбор ионохроматографической системы

Исследовали селективность разделения неорганических анионов на хроматографических колонках *IonPac AS4A-SC*, *IonPac Fast Anion*, *Star-Ion A300* при различных концентрациях карбонатно-гидрокарбонатного элюента. Селективность разделяющих колонок по отношению к однозарядным анионам зависит от строения функциональных групп анионообменника и свойств подвижной фазы. Однако для всех изученных анионообменников сохраняется следующий порядок выхода однозарядных анионов:



Удерживание двухзарядных анионов (сульфата и гидрофосфата) в большей степени зависит от концентрации элюента, и поэтому их положение в ряду селективности может меняться. Функциональные группы исследуемых

разделяющих анионообменников проявляют высокую селективность по отношению к данным неорганическим анионам. Оптимальной для хроматографического разделения вышеуказанных анионов является колонка *IonPac AS4A-SC*, обладающая достаточно высокой селективностью к разделяемым неорганическим анионам. На данной колонке максимальное разрешение пиков анионов за минимальный промежуток времени наблюдали при использовании элюента с концентрациями карбоната и гидрокарбоната натрия 0,9 и 0,85 мМ соответственно. При этом все пики отделены друг от друга практически до нулевой линии. При данной концентрации элюента было изучено влияние концентрации нитрит-иона на величину аналитического сигнала (высоту и площадь хроматографических пиков). Зависимости высоты и площади пика как функции концентрации NO₂⁻ имеют линейный характер во всем изученном диапазоне концентраций нитрит-иона (0,025–1 мМ), коэффициент корреляции 0,9998. Предел обнаружения нитрит-иона, рассчитанный по 3σ-критерию, составил 1,5·10⁻⁵ М.

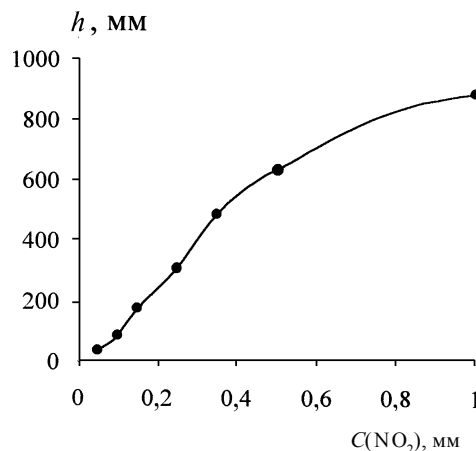


Рис. 3. Зависимость высоты пика от концентрации нитрит-иона (BPK – 0,18 мМ; BrO₃⁻ – 4,5 мМ; H₂SO₄ – 0,135 М (*n* = 3))

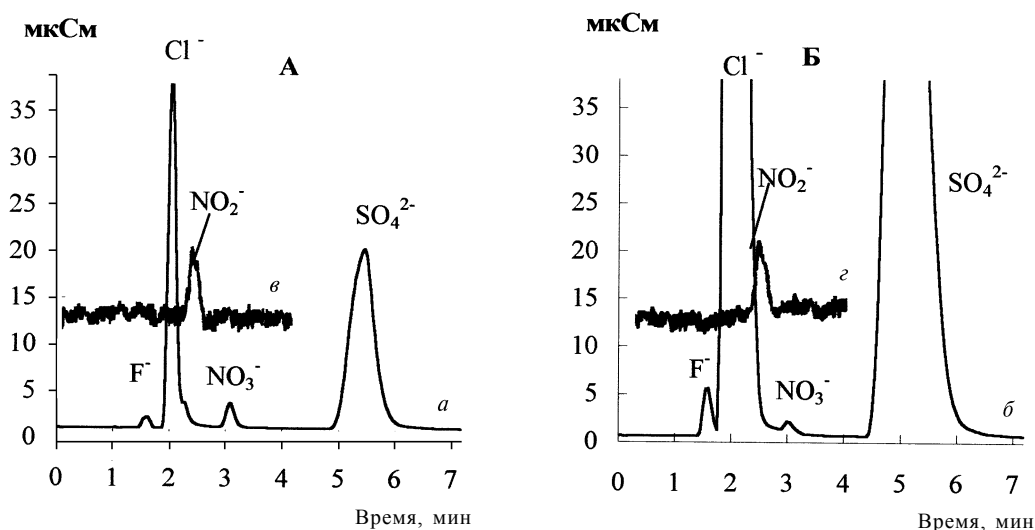


Рис. 4. Хроматограммы: А – водопроводная вода с добавлением 0,075 мМ нитрит-иона; Б – озерная вода с добавлением 0,075 мМ нитрит-иона. Разделяющая колонка *IonPac AS4A-SC* (4,6×250 мм). Элюент: 1,8 мМ Na₂CO₃ 1,7 мМ NaHCO₃ (1 мл/мин). *a* и *б* – кондуктометрическое детектирование; *в* и *г* – каталитическое спектрофотометрическое детектирование

Каталитическое детектирование нитрита после ионохроматографического разделения

В качестве элюента использовали растворы карбоната и гидрокарбоната натрия. Первоначально для анализа использовали стандартный элюент, содержащий 1,8 мМ карбоната и 1,7 мМ гидрокарбоната натрия соответственно. Однако в этом случае шум фона фотометрического детектора был очень высокий. По-видимому, это связано с достаточно высоким содержанием угольной кислоты после смешения элюата и растворов реагентов, содержащих серную кислоту, и как следствие возможного образования пузырьков CO₂ в системе и ячейке детектора. Для устранения этого концентрацию элюента уменьшили в два

раза. Для каталитического детектирования зависимость высоты пика от концентрации нитрит-иона линейна во всем изученном диапазоне концентраций NO₂⁻ (0,05–0,5 мМ). Предел обнаружения нитрита с использованием хроматографического разделения и послеколоночной каталитической реакции с фотометрическим детектированием составил 1,5·10⁻⁵ М (1/5 ПДК). Правильность полученных данных проверяли методом «введено–найдено» (таблица). На хроматограммах образцов воды (рис. 4) видно, что при использовании кондуктометрического детектирования невозможно количественное определение нитрит-иона, поскольку происходит перекрытие пика нитрит-иона с пиком хлорида, являющегося макрокомпонентом пробы. Использование каталитического детектирования нитрит-ионов после ионохроматографического разделения позволяет решить эту задачу, т.е. определять нитрит на фоне макроколичеств хлорида и других анионов.

Определение нитрит-иона (n = 3, P = 0,95)

Образец	Введено, мМ	Найдено, мМ	S _r
Водопроводная вода	0,075	0,073±0,002	0,02
Озерная вода	0,075	0,079±0,004	0,04

Таким образом, метод ионной хроматографии в сочетании с каталитическим детектированием обладает большей чувствительностью и селективностью при определении нитрита, чем ионная хроматография с кондуктометрическим детектором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М., 1982.
2. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М., 1991.
3. Долманова И. Ф., Ушакова Н. М. // ЖАХ. 1983. **38**. С. 1515.
4. Mottola H. A., Perez-Bendito D. // Anal. Chem. 1996. **68**. P. 257.
5. Obrezkov O. N., Shpigun O. A., Zolotov Yu. A., Shlyamin V. I. // J. Chromatogr. 1991. **558**. P. 209.
6. Obrezkov O. N., Shlyamin V. I., Shpigun O. A., Zolotov Yu. A. // Mendeleev. Commun. 1991. **1**. P. 38.
7. Ensafi A., Samimifar M. // Talanta. 1993. **40**. P. 1375.
8. Jie G. // Fenxi Kexue Xuebao. 1999. **15**. P. 63. [Цит. по Anal. Abst. 5612H035]