На правах рукописи

ПОЛЯКОВА Евгения Валерьевна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003481831

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Шуваева Ольга Васильевна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
Сидельников Владимир Николаевич
Учреждение Российской академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

кандидат химических наук, доцент
Коковкин Василий Васильевич
Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Ведущая организация:
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск)

Защита состоится «19» ноября 2009 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «16» октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Данные о содержании анионов в объектах различной природы, с одной стороны, характеризуют их вещественный состав, а с другой - позволяют судить о присутствии в них элементов-металлоидов. Поэтому определение анионов – важная задача, решение которой направлено на повышение информативности анализа.

В современной практике для одновременного определения группы анионов предпочтение отдано методам с разделением, среди которых наибольшую эффективность в сочетании с экспрессностью, экономичностью и доступностью оборудования обеспечивает метод капиллярного электрофореза (КЭ). Для экологических исследований актуально определение в водах хлорид-, сульфат-, нитрат-, фторид-, гидрофосфат-, нитрит-, бромид- и йодид-ионов, имеющих как природное, так и техногенное происхождение. Определение анионного состава технологических растворов и функциональных материалов позволяет контролировать содержание неметаллов, влияющих на протекание технологических процессов и свойства получаемых продуктов. Хотя традиционно метод КЭ применяют для анализа вод различной природы, несомненный интерес представляет также его использование для определения состава твердых объектов после переведения их в раствор.

Цель работы: развитие подходов для определения неорганических анионов в объектах с различной матрицей (природных и техногенных водах, технологических растворах и функциональных материалах) с применением метода капиллярного электрофореза.

В рамках поставленной цели решали **следующие задачи:**

– оптимизация условий разделения и детектирования анионов Br^-, Cl^-, I^-, F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, HPO_4^{2-} в питьевых, природных и техногенных водах;

– устранение и учет матричных влияний при определении анионов в растворах и твердых неорганических материалах;

– разработка методик определения Br^-, Cl^-, I^-, F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, HPO_4^{2-} в водах различной природы и Cl^- в оксидах висмута и германия.

Научная новизна работы.

Оптимизированы условия разделения и детектирования Br^-, Cl^-, I^-, F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, HPO_4^{2-} методом КЭ в присутствии ион-парного реагента без обращения электроосмотического потока. Показана целесообразность применения приема стэкинга большого объема пробы для снижения пределов обнаружения неорганических анионов в сравнении с имеющимися в литературе данными.

Предложены подходы для устранения влияния макрокомпонентов пробы на результаты определения микро-количеств анионов в растворах, основанные на изменении электрофоретических подвижностей анионов при использовании ион-парного реагента, переведения аналита в другую химическую форму и изотахофоретическом концентрировании.

Предложены и оптимизированы схемы определения хлора в оксидах висмута и германия после переведения их в раствор и удаления основных компонентов пробы.

Практическая значимость работы.

Разработанные методики определения анионов в водах различной природы методом капиллярного электрофореза апробированы и широко применяются в экологических исследованиях (ИНХ СО РАН: водопроводная, питьевая, сточные воды; ИГиМ: дренажные и поровые воды в зонах техногенеза, ИВМиМГ: снеготалые воды).

Методики определения хлора в оксидах висмута(III) и германия(IV) используются для контроля качества исходных оксидов в технологическом процессе синтеза полноразмерных сцинтилляционных кристаллов германата висмута (ИНХ СО РАН).

На защиту выносятся:

– результаты исследований по оптимизации условий разделения и детектирования Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} в водных растворах методом капиллярного электрофореза при противонаправленном движении аналитов и электроосмотического потока (**ЭОП**) в присутствии ион-парного реагента;

– способы устранения и учета влияния макрокомпонентов на определение микрокомпонентов анионной природы при условии близких значений подвижностей;

– подходы и схемы определения хлорид-иона в функциональных материалах и технологических растворах;

– унифицированная методика определения Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} в водах с различной минерализацией;

– методики определения хлора в оксидах висмута(III) и германия(IV).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на четырех Всероссийских и международных конференциях: III Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (Томск, 2006), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Томск-2008), XIII конференции «Высокочистые вещества и материалы» (Нижний Новгород, 2007).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, включая 4 статьи и 4 тезисов докладов.

Личный вклад автора. В диссертационную работу вошли результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных автором лично. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной части, а также метрологическая оценка разработанных методик выполнены автором. Автор принимал активное участие в апробации разработанных методик на реальных объектах. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы. Работа изложена на 120 страницах, иллюстрирована 26 рисунками и содержит 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, включая литературный обзор, заключения, выводов и приложения. Список цитируемой литературы содержит 137 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность решаемой в настоящей работе проблемы, определены цели и задачи исследования, представлены защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе I** рассмотрены методы, применяемые в мировой практике анализа для определения анионов в растворах. Отмечается, что наиболее низкие пределы обнаружения демонстрируют электрохимические методы (вольтамперометрия и потенциометрия), которые, однако, не позволяют проводить определение нескольких анионов одновременно. В этой связи заслуживают внимания методы, основанные на разделении анионов: ионообменная хроматография и капиллярный электрофорез. Показано, что в последнее время предпочтение отдается методу КЭ, т.к. при сопоставимых значениях пределов обнаружения он более прост в реализации и экономичен, чем ионообменная хроматография.

В **главе II** охарактеризованы материалы и оборудование, используемые в настоящей работе. Все исследования выполнены с применением системы капиллярного электрофореза «Капель 103-Р» (НПФ «Люмэкс»). Длина кварцевого капилляра 60 см (эффективная – 50 см), внутренний диаметр – 75 мкм, воздушное охлаждение, детектирование на 254 нм.

Глава III посвящена разработке методики определения Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} в водах.

Для определения анионного состава вод, как более универсальный, выбран вариант косвенного фотометрического детектирования. Разделение анионов проводили при противонаправленном движении анионов

и ЭОП, при котором детектируются только те анионы, скорость которых выше скорости ЭОП.

В составе разделительного электролита в качестве поглощающего аниона использовали хромат-ион, образующийся в результате растворения в воде хромового ангидрида, подвижность которого сопоставима с подвижностями определяемых анионов. Концентрацию хромата выбирали таким образом, чтобы при условии максимального ее значения величина тока в капилляре не превышала предельного значения, при этом оптимальная концентрация составила 10 мМ. В качестве противоиона в состав электролита вводили малоподвижное основание диэтаноламин (ДЭА), при содержании которого на уровне 40 мМ, pH в растворе соответствовал 7,9-8,1.

Показано, что для электролита, содержащего 10 мМ хромата и 40 мМ ДЭА, зависимость величины тока в капилляре от приложенного напряжения в диапазоне от 0 до -25 кВ носит линейный характер, поэтому для сокращения времени анализа было выбрано максимально возможное для используемой системы капиллярного электрофореза напряжение, равное -25 кВ. Пробу в капилляр вводили пневматически с помощью избыточного давления (30 мбар), при котором количество вводимого компонента не зависит от его природы.

Установлено, что рассматриваемые неорганические анионы, наиболее медленным из которых является гидрофосфат, достигают детектора в течение 8 минут, однако при этом не происходит разделения хлорид- и йодид-ионов, характеризующихся близкими значениями подвижностей: (79,7 и 79,1)$\cdot 10^{-9}$ $м^2В^{-1}с^{-1}$ соответственно [1]. Для изменения их соотношения в разделительный электролит добавляли ион-парный реагент, который слабо взаимодействует с поверхностью капилляра и не обращает ЭОП. Из литературы известно, что присутствие в составе электролита катиона тетрабутиламмония практически не влияет на скорость ЭОП и не приводит к его обращению за счет слабо выраженных гидрофобных свойств.

Зависимость подвижностей анионов и ЭОП от содержания гидроксида тетрабутиламмония (ТБАГ) в разделительном электролите представлена на рис.1. Скорость ЭОП определяли, используя в качестве маркера пик воды при положительной полярности. Подвижности анионов рассчитывали по формулам:

$$\mu^i = \mu^i_{эфф} + \mu_{ЭОП}, \qquad \mu^i_{эфф} = \frac{L_{общ} \cdot L_{эфф}}{t^i \cdot U},$$

где $L_{общ}$ – общая длина капилляра, $L_{эфф}$ – длина капилляра до детектора, t^i – время миграции аниона или ЭОП, U – напряжение в процессе анализа.

Видно, что при варьировании концентрации ТБАГ наблюдается изменение подвижностей аналитов, причем при его содержании в электролите, равном 2 мМ и 12 мМ изменяется последовательность выхода анионов, а при концентрации ТБАГ, равной 6 мМ, достигается разделение всех исследуемых анионов до базовой линии (рис. 2).

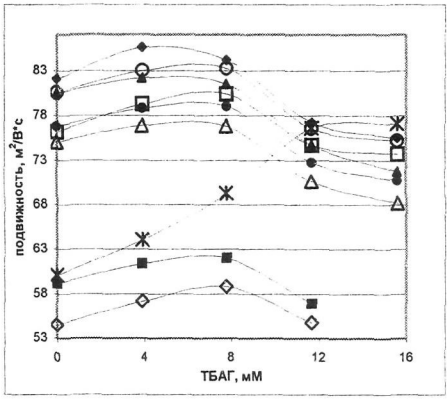

Рис. 1. Зависимость подвижностей анионов и ЭОП от содержания ТБАГ в разделительном электролите.
Состав электролита: хромат, 10 мМ; ДЭА, 40 мМ; ТБАГ, 0 – 16 мМ.
♦ – Br^-, ○ – Cl^-, ▲ – I^-, ● – NO_2^-, □ – SO_4^{2-}, Δ - NO_3^-, ■ F^-, ◊ - HPO_4^{2-}, ж – ЭОП·3

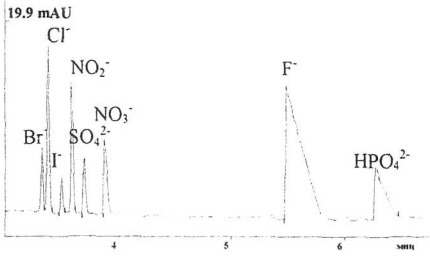

Рис. 2. Электрофореграмма смеси анионов.
Электролит: хромат 10 мМ; ДЭА 40 мМ; ТБАГ 6 мМ. Ввод пробы 10с/30 мбар, U= -25 кВ

Так как в присутствии ТБАГ не происходит обращения ЭОП, представляется оправданным применение в качестве способа концентрирования аналитов стэкинга большого объема пробы, при котором капилляр заполняют пробой на 50-80 % от его объема. Под действием приложенного напряжения зона пробы электроосмотическим потоком выносится в направлении от детектора, а определяемые анионы мигрируют к детектору, концентрируясь при этом в узкие зоны на границе проба – электролит. Зависимость величины аналитического сигнала (площади пика) от времени ввода пробы в капилляр представлена на рис.3. Видно, что возрастание площадей пиков определяемых анионов наблюдается при увеличении времени ввода пробы в капилляр вплоть до 500 с, что соответствует практически полному (~90%) заполнению объема капилляра. Однако при анализе проб с минерализацией в диапазоне 0,1-0,4 мг/л время ввода пробы необходимо варьировать, контролируя при этом эффективность разделения аналитов.

Градуировочные зависимости в координатах площадь пика – концентрация определяемого аниона аппроксимируются прямыми, диапазон линейности которых соответствует интервалу 0,2-50 мг/л.

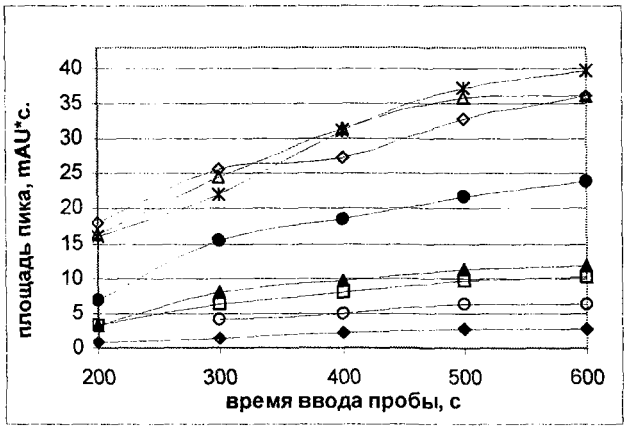

Рис. 3. Зависимость площадей пиков от времени ввода пробы (стэкинг большого объема пробы). Электролит: хромат 10 мМ, ДЭА 40 мМ, ТБАГ 6 мМ. U = -25 кВ
♦ – Br^-, □ – Cl^-, – I^-, Δ – NO_2^-, ▲ – SO_4^{2-}, ● - NO_3^-, ○ - F^-, ◊ - HPO_4^{2-}, ж – I^-

При определении микроколичеств анионов в водах различной природы необходимо принимать во внимание также содержание других компонентов пробы, особенно если их концентрации существенно превышают содержание аналитов. Для анализа проб неизвестного состава предложен алгоритм, представленный в виде схемы (рис. 4).

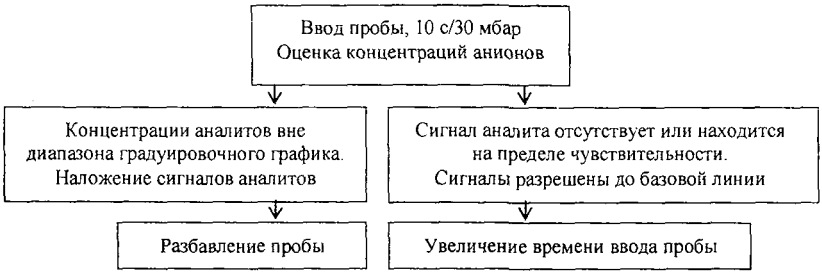

Рис. 4. Унифицированная схема анализа вод различного состава

Применение данного подхода позволяет повысить чувствительность определения анионов в водах, а также учесть возможные мешающие влияния матричных компонентов пробы.

Метрологические характеристики разработанной методики приведены в табл. 1. Видно, что применение стэкинга большого объема пробы позволяет снизить пределы обнаружения анионов в 5-20 раз по сравнению со стандартным вводом.

Таблица 1

Метрологические характеристики методики определения анионов в водах (n=10, P=0,95)

Анион	Предел обнаружения, мг/л		Относительная внутрилабораторная прецизионность	
	Стандартный ввод (30 с)	Ввод большого объема (500 с)	Стандартный ввод (30 с)	Ввод большого объема (500 с)
Br^-	0,2	0,05	0,10	0,11
Cl^-	0,05	0,01	0,12	0,07
I^-	0,2	0,05	0,10	0,08
SO_4^{2-}	0,1	0,02	0,11	0,15
NO_2^-	0,2	0,01	0,10	0,07
NO_3^-	0,1	0,01	0,10	0,10
F^-	0,02	0,005	0,15	0,13
HPO_4^{2-}	0,1	0,02	0,15	0,17

Контроль правильности определения анионов проводили методом добавок на реальных образцах природных вод (табл. 2). Удовлетворительное согласие полученных результатов позволяет сделать вывод об отсутствии значимой систематической погрешности определения анионов методом КЭ по разработанной методике.

Таблица 2

Результаты эксперимента «введено-найдено». Проба – минеральная вода «Архыз» гидрокарбонатного типа (минерализация 120-350 мг/л). Ввод пробы 45-60 с. (n=4, P=0,95)

Анион	Содержание в пробе, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Br^-	<0,2	2,50	2,5±0,4
Cl^-	15,1±0,9	2,50	2,8±0,2
I^-	<0,2	2,50	2,8±0,4
SO_4^{2-}	6,8±0,9	2,52	2,5±0,3
NO_2^-	<0,2	0,25	0,27±0,07
NO_3^-	0,7±0,3	2,52	2,6±0,9
F^-	0,14±0,03	0,25	0,24±0,05
HPO_4^{2-}	0,6±0,2	0,50	0,4±0,1

Разработанную методику применяли для изучения анионного состава питьевых, природных, снеготалых и техногенных вод (табл. 3).

Таблица3

Результаты анализа вод различной природы, мг/л

Проба	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Br^-	HPO_4^{2-}	NO_2^-
Природные воды							
Питьевая вода	3,5±0,4	2,8±0,1	2,3±0,3	0,25±0,03	<0,2	<0,1	0,038±0,009
Снеготалая вода	0,8±0,2	0,8±0,2	4,4±0,5	<0,02	<0,2	<0,1	<0,2
Термальные воды	47±5	480±50	0,6±0,2	5,5±0,6	<0,2	1,3±0,2	<0,2
	8,1±0,7	49,8±0,5	<0,2	13,3±0,2	<0,2	0,20±0,01	<0,2
Поровая вулканическая вода	2300±200	530±10	<10	<2	<10	<10	<10
Техногенные воды							
Дренажная вода	20+6	4500+500	<10	<0,02	<0,2	<0,1	<0,2
	2,7±0,4	180±10	1,3±0,3	0,4±0,1	0,8±0,3	<0,1	<0,2
Поровая вода бактериальных матов	12,7±0,2	120±10	<0,2	3,0±0,2	<0,2	<0,2	<0,2

При ежегодном мониторинге снеготалых вод, который проводили в рамках экологических исследований распределения поллютантов в зоне действия источников антропогенной эмиссии серы и азота в период 2005-2009 гг., за счет увеличения времени ввода пробы до 180 с было определено содержание нитрита на уровне 0,02-0,2 мг/л.

Для определения основного состава поровых вулканических вод, отобранных в Камчатском регионе, пробы разбавляли в 50 раз. При этом было установлено, что в составе кислых вулканических вод (pH 1-3) присутствуют хлорид и сульфат-ионы (3-28000 мг/л), а также нитрат и бромид-ионы до 100 мг/л.

В рамках геохимических исследований при изучении процессов, протекающих в зоне хвостохранилища золоторудного месторождения «Урское» (Кемеровская область), установлен анионный состав дренажных вод, а также поровых вод бактериальных матов. Показано, что в водах сульфидных отвалов содержание сульфат-иона варьирует в диапазоне 100-4500 мг/л.

Следует отметить, что в сравнении с представленными в литературе разработками (табл. 4), позволяющими проводить одновременное определение Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} методом капиллярного электрофореза, настоящая методика при максимальной информативности анализа обеспечивает пределы обнаружения на уровне 0,005-0,050 мг/л для проб с минерализацией до 10 мг/л без обращения ЭОП при использовании простой системы КЭ с воздушным охлаждением капилляра.

Таблица 4

Сравнение методик КЭ-определения неорганических анионов в водах

Определяемые анионы	Базовый состав электролита и способ детектирования	Предел обнаружения, мг/л
	Настоящая методика	
Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}	хромат, 254 нм, косвенное необращенный ЭОП	0,005-0,05
	Литературные данные	
Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}	хромат, 254 нм, косвенное обращенный ЭОП	~мМ
Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}	сульфосалицилат, 210 нм, косвенное обращенный ЭОП	0,009-0,053
Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}	хромат, 254 нм, косвенное обращенный ЭОП	0,004-0,25
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}, HCO_3^-	молибдат, 230 нм, косвенное обращенный ЭОП	0,011-0,075
Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, Br^-, I^-	хлорид, фосфат, 190-210 нм, прямое необращенный ЭОП	0,1-1
Cl^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, F^-, HPO_4^{2-}	сукцинат, кондуктометрическое обращенный ЭОП	0,003-0,005

В **главе IV** рассмотрены вопросы, связанные с матричными влияниями, возникающими при определении анионов методом КЭ, и способы их устранения.

В капиллярном электрофорезе проблемы, возникающие при анализе реальных проб, обусловлены в основном двумя эффектами: перекрыванием сигналов аналитов на электрофореграмме из-за близких значений их подвижностей и нарушением оптимальных условий стэкинга пробы, обусловленным ее высокой электропроводностью ($æ_{пробы} >> æ_{электролита}$).

Наиболее простым способом разделения компонентов с близкими значениями подвижностей, когда концентрация микро-аниона существенно ниже концентрации макро-аниона, является разбавление пробы, которое, однако, приводит к возрастанию предела обнаружения аналита. Более подходящим способом, обеспечивающим разделение аналитических сигналов, является изменение подвижности одного из них за счет переведения в другую аналитическую форму. Кроме того, для устранения мешающего влияния макрокомпонентов пробы можно использовать подход, основанный на их отделении с применением простых приемов.

В качестве примера разделения анионов с близкими значениями подвижностей рассмотрено определение микро-концентраций I^-, Br^- и NO_2^- ионов на фоне макроколичеств Cl^- и SO_4^{2-}. При определении Br^- и I^- в присутствии Cl^- как макрокомпонента, их эффективное разделение может быть достигнуто за счет образования ионных ассоциатов в присутствии ион-парного реагента. На рис. 5 приведены зависимости разреше-

ния R для пар анионов Cl^- –Br^- и Cl^- –I^- в зависимости от концентрации ион-парного реагента (ТБАГ) в разделительном электролите. Разрешение рассчитывали по формуле: $R = 2\left(\frac{t_1 - t_2}{w_1 + w_2}\right)$, где R – разрешение, t – время выхода пика, w – ширина пика у основания. Условия, обеспечивающие эффективное разделение микро- и макрокомпонентов, представлены в табл. 5.

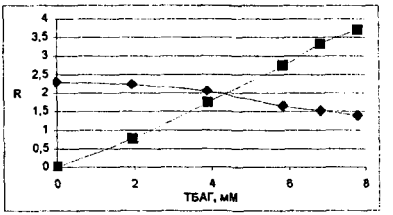

Рис. 5. Зависимость разрешения аналитических сигналовот содержания ТБАГ в разделительном электролите
♦ - Br^-–Cl^-, ■ – Cl^-–I^-

Таблица 5

Условия максимального разрешения сигналов аналитов и мешающего компонента

Мешающий анион (*А*)	Определяемый анион (*Б*)	Оптимальное содержание ТБАГ в электролите, мМ	Соотношение *А:Б*
Cl^-	Br^-	0	200:1
Cl^-	I^-	7,8	480:1
SO_4^{2-}	NO_2^-	7,8	150:1

Если соотношение концентраций мешающего аниона и аналита $>10^3$ (морские и некоторые виды минеральных вод), варьирование содержания ТБАГ в электролите не обеспечивает разрешения аналитических сигналов до базовой линии. В этом случае представляется целесообразным переведение йодид-иона в йодат-ион, подвижность которого существенно ниже, чем хлорид-иона (42 и 79,1·10^{-9} $м^2В^{-1}с^{-1}$ соответственно [1]).

Из литературы известно, что в нейтральной и слабощелочной среде происходит окисление йодида в йодат в соответствии с уравнением:

$$I^- + 2MnO_4^- + H_2O = IO_3^- + 2MnO_2\downarrow + 2OH^-$$

Данный подход был применен для разделения I^- и Cl^-ионов в модельных растворах. Оказалось, что зависимость величины аналитического сигнала IO_3^- от концентрации I^- линейна в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/л; предел обнаружения йодида, рассчитанный по 2-s критерию, соответствует 0,16 мг/л при содержании Cl^- на уровне 1 г/л.

Однако еще более эффективным способом, обеспечивающим разделение пары I^-–Cl^-, представляется использование изотахофоретического концентрирования, при котором макро-анион пробы, как компонент с высокой подвижностью, играет роль ведущего. Нами предложен оригинальный прием с применением двух электролитов на основе хромата: одного для заполнения капилляра, другого – в качестве разделительного. Для его реализации пробу вводили в капилляр, заполненный хлорид-содержащим электролитом, а в процессе разделения концы капилляра погружали в разделительный электролит с добавлением ТБАГ. На электрофореграмме при этом наблюдали резкий скачок базовой линии (рис. 6), а в зоне ее стабилизации – аналитические сигналы йодид-иона, а также других анионов пробы.

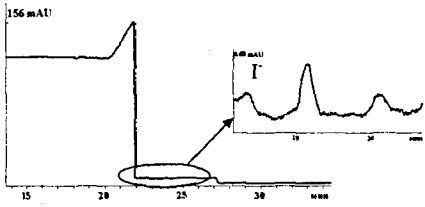

Рис. 6. Электрофореграмма минеральной воды «Доволенская», R=20. Электролит для заполнения капилляра: хромат, 10 мМ; ДЭА, 40 мМ; хлорид,1670 мг/л. Разделительный электролит: хромат, 10 мМ; ДЭА, 40 мМ; ТБАГ,10 мМ. Ввод пробы 40 с/30 мбар, U= -10 кВ

В **главе V** обсуждаются результаты исследований по применению метода капиллярного электрофореза для анализа функциональных материалов.

К числу объектов анализа, в которых необходимо контролировать содержание галогенидов и других анионов, относятся также и твердые неорганические материалы. Особый интерес представляют оксиды висмута и германия как прекурсоры для синтеза сцинтилляционных кристаллов орто-германата висмута. Для получения кристаллов высокого качества к чистоте исходных компонентов предъявляют жесткие требования, так как из-за особенностей технологии получения оксидов висмута и германия (гидролиз солянокислых растворов) в их составе могут присутствовать примеси хлоридов, которые в процессе роста кристаллов образуют газообразный хлор, что, в свою очередь, приводит к порче аппаратуры.

На текущий момент литературные данные по применению КЭ для изучения состава твердых проб весьма немногочисленны, хотя следует ожидать, что в сочетании с оптимальной процедурой пробоподготовки метод с успехом может быть применен и к анализу оксидных материалов.

Основная проблема, возникающая при переведении твердых оксидов металлов в раствор, связана с применением химических реагентов, компоненты которых могут оказывать сильное мешающее влияние на результат определения Cl^-. Так, например, при растворении в кислотах в анализируемом растворе присутствует значительный избыток аниона кислоты

по отношению к аналиту, а при растворении в щелочах – избыток гидроксил-иона. В обоих случаях электропроводность раствора пробы будет высокой в сравнении с электропроводностью разделительного электролита, что неизбежно приведет к уширению (размыванию) аналитического сигнала Cl^-, и, как следствие, к потере чувствительности. Кроме того, если подвижности макро-аниона и аналита близки, наблюдается их полное или частичное перекрывание. Для снижения электропроводности пробы ее можно разбавлять, однако подобный прием, как уже отмечалось ранее, ведет к возрастанию предела обнаружения аналита. Наиболее оправданным с точки зрения оптимизации условий анализа подходом представляется отделение основного компонента пробы. При этом увеличение навески переводимой в раствор пробы обеспечивает высокую концентрацию аналита в растворе, в то время как концентрация макрокомпонента за счет его отделения в значительной степени снижается.

Выбор способа отделения основного компонента пробы зависит от химических свойств анализируемого соединения.

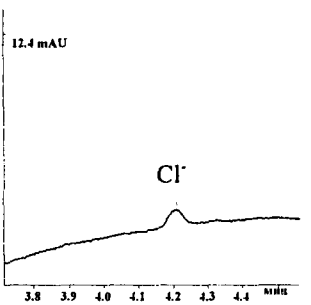

Рис. 7. Электрофореграмма уксуснокислого раствора ацетата висмутила. Электролит: 10 мМ хромат, 50 мМ ДЭА. Ввод пробы электрокинетический, 8 с / -15 кВ

Так, оксид висмута (Bi_2O_3) имеет явно выраженный основной характер и хорошо растворяется в кислотах. Известно также, что при растворении оксида висмута в ледяной уксусной кислоте при нагревании, в процессе охлаждения полученного раствора наблюдается выпадение осадка ацетата висмутила в соответствии с уравнением:

$$Bi_2O_3 + 2CH_3COOH = 2BiO(CH_3COO)\downarrow + H_2O$$

Уксуснокислый раствор после отделения ацетата висмутила имеет значительно более низкую электропроводность, чем разделительный электролит, и при растворении большой навески анализируемой пробы (до 100г/л) характеризуется концентрацией Cl^- выше 0,05 мг/л. Типичная электрофореграмма раствора ацетата висмутила представлена на рис. 7, видно, что в данном случае пик хлорид-иона надежно регистрируется, а медленный ацетат-ион не мешает его определению за счет значительной разницы в подвижностях (79,7 и $41 \cdot 10^{-9}$ $м^2В^{-1}с^{-1}$ соответственно).

Другой прекурсор для синтеза орто-германата висмута – диоксид германия (GeO_2) представляет собой амфотерное соединение с преобладанием кислотных свойств, вследствие чего легко растворяется в щелочах с образованием германатов: $GeO_2 + 2KOH = K_2GeO_3 + H_2O$.

Снижение электропроводности щелочного раствора германата калия может быть достигнуто путем добавления к нему смешивающихся с водой органических растворителей. В качестве органических реагентов были апробированы растворители с низкой диэлектрической проницаемостью: ацетонитрил, этанол, бутилацетат. Предпочтение было отдано этанолу, который смешивается со щелочами в диапазоне их концентраций 2-5 М, соответствующих максимальной растворимости оксида германия. Экспериментально установлено, что при добавлении этанола к щелочному раствору пробы происходит расслаивание системы, сопровождающееся выделением германата калия в отдельную фазу. Типичная электрофореграмма щелочного спиртового раствора германата калия приведена на рис. 8.

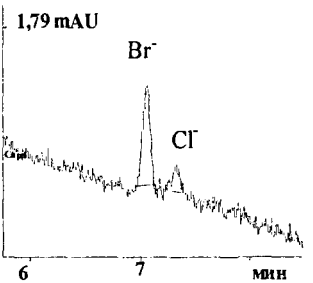

Рис. 8. Электрофореграмма щелочного спиртового раствора германата калия. Электролит: хромат, 10 мМ; ДЭА, 40 мМ. Ввод пробы: пневматический, 60 с/30 мбар

Для анализа уксуснокислых растворов ацетата висмутила в качестве разделительного электролита применяли смесь, содержащую хромат-ион (10 мМ) и диэтаноламин (50 мМ), а в качестве способа ввода пробы в капилляр использовали электрокинетический ввод, при котором вводятся преимущественно анионы с высокой подвижностью, в том числе определяемый Cl^-, а также Br^-, используемый как внутренний стандарт.

Для анализа щелочных спиртовых растворов германата калия в качестве электролита применяли раствор, содержащий хромат-ион (10 мМ), диэтаноламин (40 мМ). Пробу в капилляр вводили пневматически в течение 60 с. Количественное определение Cl^- также проводили с помощью внутреннего стандарта (Br^-).

Отсутствие возможных потерь хлорид-иона в процессе осаждения ацетата висмутила и отделения органической фазы, содержащей германат калия, подтверждали результатами экспериментов «введено-найдено». Для этого на стадии растворения пробы в реакционную смесь вводили добавку раствора, содержащего Cl^-, с известной концентрацией. Показано, что значимых потерь аналита в процессе осаждения ацетата висмутила и германата калия не наблюдается (табл. 6).

Метрологические характеристики методик определения Cl^- в оксидах висмута и германия приведены в табл. 7. Внутрилабораторная прецизионность для оксида висмута составила 0,15; для оксида германия – 0,20. Предел обнаружения, рассчитанный по 2-s критерию с учетом содержания Cl^- в контрольном опыте, составил $5 \cdot 10^{-4}$ % масс для обоих оксидов (табл. 7).

Таблица 6

Результаты определения хлора в пробах оксидов висмута(III) и германия(IV), % масс. (n = 4, P=0,95)

Объект анализа		Содержание в пробе	Введено	Найдено – содержание в пробе
Bi_2O_3	1-44	$<5\cdot10^{-4}$	$2,4\cdot10^{-3}$	$(2,7\pm0,5)\cdot10^{-3}$
			$4,7\cdot10^{-3}$	$(4,4\pm0,5)\cdot10^{-3}$
	3-144	$(5,2\pm0,5)\cdot10^{-3}$	$4,7\cdot10^{-3}$	$(5,3\pm1,3)\cdot10^{-3}$
GeO_2	Донмет, п. 90	$6,4\cdot10^{-3}$	$(2,3\pm0,1)\cdot10^{-2}$	$(2,2\pm0,2)\cdot10^{-2}$
	Германий, п.8	$1,3\cdot10^{-2}$	$(2,3\pm0,1)\cdot10^{-2}$	$(2,4\pm0,6)\cdot10^{-2}$
	29507-215	$2,1\cdot10^{-3}$	$(6,5\pm0,8)\cdot10^{-3}$	$(4,7\pm1,4)\cdot10^{-3}$
	29507-199	$2,8\cdot10^{-3}$	$(2,3\pm0,1)\cdot10^{-2}$	$(2,3\pm0,8)\cdot10^{-2}$

Таблица 7

Метрологические характеристики методик определения хлора в оксидах висмута(III) и германия(IV) с применением метода КЭ

Объект анализа	Предел обнаружения, % масс.	Диапазон определяемых концентраций, % масс.	Относительная внутрилабораторная прецизионность (n=10)
Bi_2O_3	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4} - 1\cdot10^{-1}$	0,15
GeO_2	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4} - 1\cdot10^{-1}$	0,20

Правильность результатов, полученных с применением разработанных методик, контролировали сопоставлением с результатами независимых методов: атомно-абсорбционной спектрометрии и лазерной ионизационной масс-спектрометрии (табл. 8).

Таблица 8

Сравнение результатов определение хлора в оксиде висмута(III) и оксиде германия(IV) методом КЭ с данными независимых методов анализа

Объект анализа		Содержание в пробе, % масс.	
		КЭ	Независимый метод
Bi_2O_3	040825 (Furukawa, Япония)	$(7\pm1)\cdot10^{-2}$	$(8,6\pm0,9)\cdot10^{-2}$*
	2-161 (ИНХ, Россия)	$(6\pm1)\cdot10^{-4}$	$(9\pm3)\cdot10^{-4}$**
	3-113 (ИНХ, Россия)	$(7\pm1)\cdot10^{-4}$	$(9\pm3)\cdot10^{-4}$**
	2-109 (ИНХ, Россия)	$(3,0\pm0,5)\cdot10^{-3}$	$(2,1\pm0,5)\cdot10^{-3}$**
	22-2 (ИНХ, Россия)	$(2,3\pm0,3)\cdot10^{-3}$	$(3\pm1)\cdot10^{-3}$**
	1-80 (ИНХ, Россия)	$(2,9\pm0,5)\cdot10^{-3}$	$(4\pm1)\cdot10^{-3}$**
GeO_2	29507-215 (Umicore, Бельгия)	$(2,1\pm0,6)\cdot10^{-3}$	$(1,1\pm0,8)\cdot10^{-3}$
	29507-199 (Umicore, Бельгия)	$(1,6\pm0,1)\cdot10^{-3}$	$(1,0\pm0,8)\cdot10^{-3}$
	29507-203 (Umicore, Бельгия)	$(9,9\pm0,6)\cdot10^{-4}$	$(5\pm3)\cdot10^{-4}$
	п.90 (Донмет, Украина)	$(6,4\pm0,8)\cdot10^{-3}$	$(5\pm3)\cdot10^{-3}$

* – атомно-абсорбционная спектрометрия

** – лазерная ионизационная масс-спектрометрия

Удовлетворительное согласие результатов позволяет сделать вывод об отсутствии значимой систематической погрешности разработанных методик.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана применимость метода капиллярного электрофореза, для определения анионного состава объектов различной природы.

В **Приложении** приведены методика определения Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} в водах различной природы методом капиллярного электрофореза, а также методики определения хлора виде Cl^- в оксидах висмута и германия.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована и экспериментально подтверждена схема определения анионов Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-} в водах различной природы методом капиллярного электрофореза, в основе которой сочетание противонаправленного движения аналитов и электроосмотического потока в разделительном капилляре и стэкинга большого объема пробы. Показано, что в результате применения предложенной схемы достигнуты пределы обнаружения анионов 0,005-0,05 мг/л для проб с минерализацией до 20 мг/л и 0,02-0,2 мг/л для проб с минерализацией до 2000 мг/л при суммарной погрешности анализа, не превышающей 17%.

2. Предложены способы устранения влияния макрокомпонентов пробы на определение микрокомпонентов при условии близких значений их подвижностей путем:

- варьирования концентрации ион-парного реагента,
- применения эффекта изотахофоретического концентрирования,
- переведения определяемого компонента в аналитическую форму с меньшей подвижностью.

3. Предложен подход для определения примеси хлора в виде хлорид-иона в твердых оксидных материалах (Bi_2O_3 и GeO_2) после отделения макрокомпонентов при оптимальном сочетании способа переведения в раствор и последующего выделения основы в отдельную фазу. Предел обнаружения хлора в оксидных материалах составил $5 \cdot 10^{-4}$ % масс. при погрешности 15-20 %.

4. Разработанные методики использованы в исследованиях, связанных с:

- изучением распределения поллютантов в зоне действия антропогенных источников окислов серы и азота,
- исследованием особенностей вулканической деятельности Камчатского региона,
- изучением поведения элементов в хвостохранилищах золотодобывающего месторождения (Кемеровская обл.),
- контролем качества исходных оксидов при синтезе полноразмерных кристаллов германата висмута.

Литература

[1] Kaniansky D., Masár M., Marák J., Bodor R. Capillary electrophoresis of inorganic anions // J. Chromatogr. A. – 1999. – V. 834. – P. 133-178.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Полякова Е.В., Шуваева О.В. Определение хлорид-иона в оксиде висмута методом капиллярного электрофореза// Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 4. – С. 427-432.
2. Полякова Е.В., Шуваева О.В., Сапрыкин А.И. Содержание примеси хлора в Bi_2O_3 и GeO_2 // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, №9. – С. 1108-1111.
3. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Троицкий Д.Ю., Заксас Н.П., Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Полякова Е.В. Методы аналитического обеспечения технологий получения высокочистых оксидов // Перспективные материалы. – 2008. – Спец. выпуск, №6, ч.1. – С. 222-226.
4. Полякова Е.В., Шуваева О.В. Определение неорганических анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Аналитика и контроль. – 2009. – Т.14, №3. – С. 147-152
5. Полякова Е.В., Шуваева О.В. Определение хлорид-иона в оксиде висмута методом капиллярного электрофореза // Материалы 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии». Томск, 2006. – С.281-284
6. Шуваева О.В., Кощеева О.С., Полякова Е.В. Определение микрокомпонентов в объектах различной природы с применением метода капиллярного электрофореза // Материалы II Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 2005. – С.445-446.
7. Полякова Е.В., Шуваева О.В. КЭФ-определение неорганических анионов с использованием необращенного электроосмотического потока // Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока». Томск-2008. – С. 168.
8. Полякова Е.В., Шуваева О.В., Сапрыкин А.И. Определение хлора в оксиде германия методом капиллярного электрофореза // Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока». Томск-2008. – С. 92.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 14.10.2009
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 149
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090