

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ) НА ИОННОМ ХРОМАТОГРАФЕ СТАЙЕР

А.А. Кузьмина, С.В. Сергеева

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006;
e-mail: annasm@kscnet.ru*

Введение

Ионный хроматограф СТАЙЕР предназначен для оснащения испытательных лабораторий, осуществляющих контроль и мониторинг объектов окружающей среды, может использоваться в экспертных и научно-исследовательских лабораториях и позволяет определять широкий спектр неорганических веществ.

Принцип действия хроматографа основан на разделении анализируемой пробы в хроматографической колонке и последующем измерении содержания компонентов пробы.

Диапазон измерений массовых концентраций составляет от 0.1 мг/л до 20.0 мг/л.

Аналізу мешают содержащиеся в пробе металлы. Они взаимодействуют с колонкой, необратимо связываются с сорбентом и уменьшают возможности колонки. Пробы, содержащие металлы, анализируются другими методами.

Образцы аналитического сигнала представлены на Рис. 1. и Рис. 2. в виде хроматограмм.

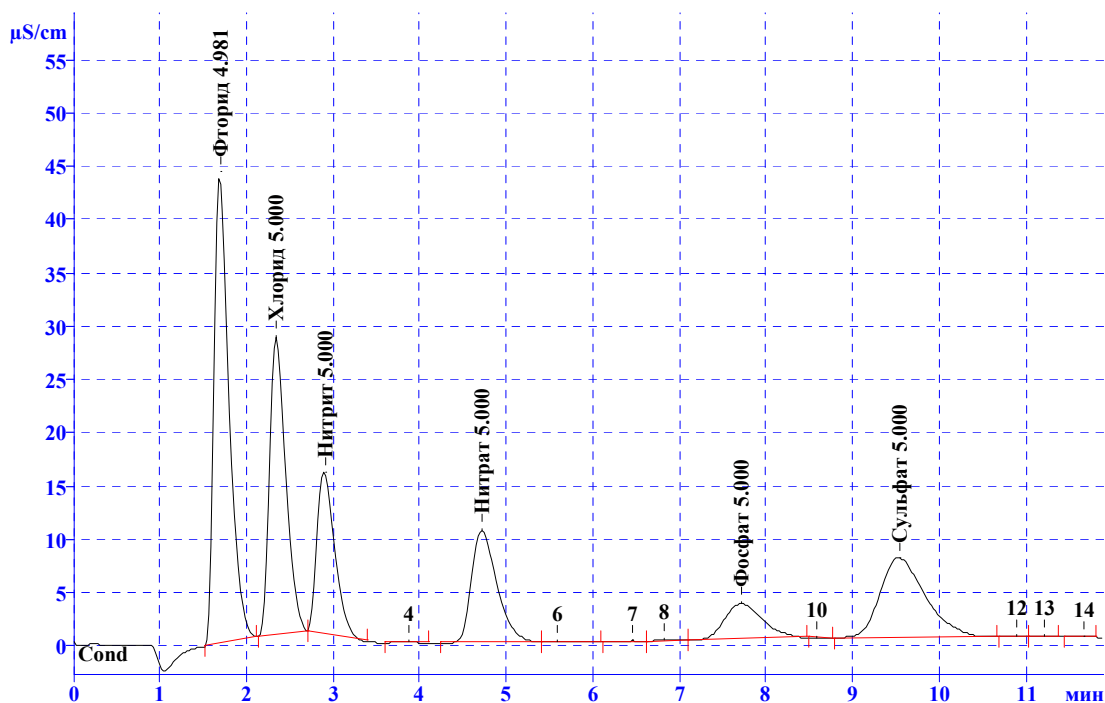


Рис. 1. Пример хроматограммы анализа смеси анионов

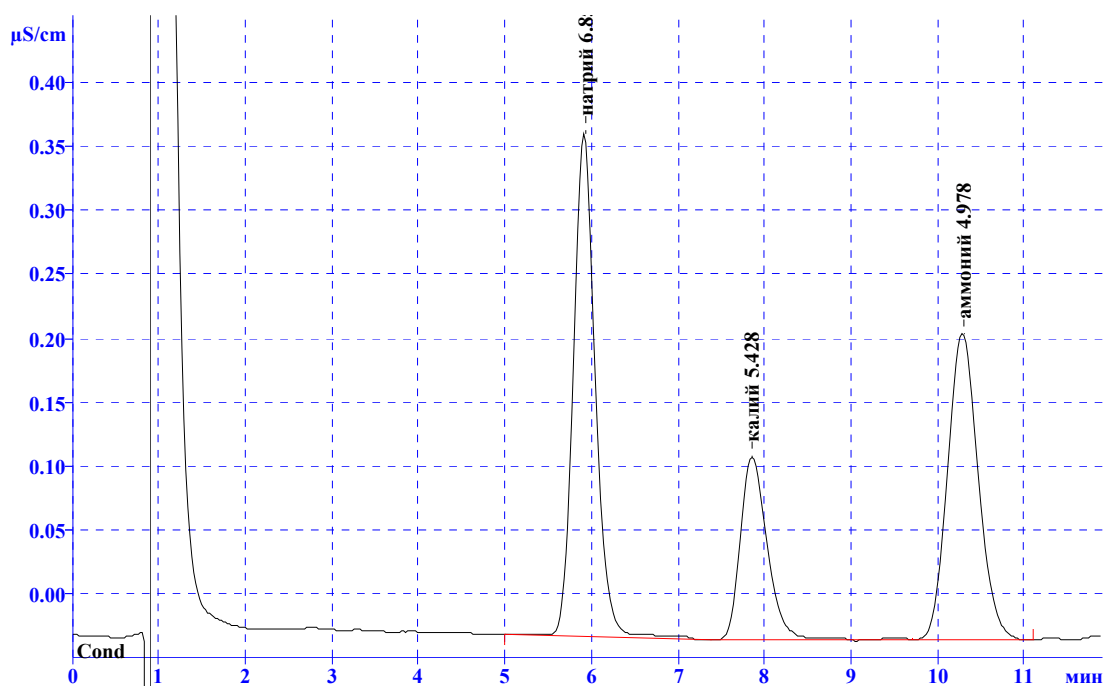


Рис. 2. Пример хроматограммы анализа смеси катионов

Оценка метрологических характеристик метода

Для оценки метрологических характеристик метода проводился контроль повторяемости результатов анализа, оценивалась точность (прецизионность и правильность) по ГСО (государственным стандартным образцам), воспроизводимость. Сопоставлялись межметодные данные.

Контроль повторяемости проводился для оценки случайной погрешности при выполнении хроматографического анализа. В Таблице 1, для сравнения, приведены параллельные определения двух образцов. Относительное расхождение результатов параллельных определений не превышает норматив повторяемости (т.е. расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов единичного анализа). Сравнивая результаты анализа сульфата в образце 1 видно, что сходимость определений с завышенной в 2 раза концентрацией, укладывается в норматив повторяемости. Относительное расхождение результатов определения аммония выше норматива повторяемости. Это связано с тем, что экспериментально полученный предел обнаружения аммония составляет 0.2 мг/л.

Таблица 1. Контроль повторяемости результатов анализа

Элемент	№ обр.	1 опред., мг/л	2 опред., мг/л	Относительное расхождение результатов, %	Норматив повторяемости, %
Cl ⁻	1	11.7	11.56	1.2	5.1
	2	8.20	8.41	2.53	12.75
SO ₄ ²⁻	1	42.8	43.3	1.16	10.2
	2	29.8	29.5	1.01	10.2
Na ⁺	1	2.30	2.40	4.26	7.65
	2	2.04	1.97	3.49	7.65
K ⁺	1	0.48	0.44	8.7	10.2
	2	0.22	0.23	4.44	10.2
NH ₄ ⁺	1	0.15	0.18	18.18	12.75
	2	0.20	0.18	10,53	12.75

Оценка метрологических характеристик метода ВЭЖХ по ГСО, или оперативный контроль точности, показал, что расхождение аттестованных значений ГСО удовлетворяет нормам III категории точности. В Таблице 2 показано, что расхождение результатов при анализе смеси ГСО анионов с концентрацией 0,05 мг/л выше норматива. Но такая концентрация ниже предела обнаружения.

Анализ смеси ГСО катионов показывает, что заявленная методикой производителя нижняя граница определения натрия и аммония не выполняется.

Таблица 2. Оценка метрологических характеристик точности (правильности и прецизионности) результатов анализа методом ВЭЖХ по ГСО (оперативный контроль точности)

Элемент	Аттестованное значение, мг/л	Полученное значение, мг/л	Расхождение, мг/л	Норматив контроля точности, мг/л
F ⁻	0.05	0.047	0.003	0.01
	10.00	9.81	0.19	0.84
	20.00	19.20	0.8	1.68
Cl ⁻	0.05	0.030	0.020	0.01
	10.00	9.93	0.07	1.68
	20.00	19.72	0.28	2.1
NO ₃ ⁻	0.05	0.061	0.011	0.01
	10.00	9.96	0.04	1.26
	20.00	19.58	0.42	2.52
PO ₄ ²⁻	0.05	0.082	0.032	0.01
	10.00	10.11	0.11	0.24
	20.00	18.99	1.01	1.68
SO ₄ ²⁻	0.05	0.068	0.018	0.01
	10.00	9.98	0.02	2.1
	20.00	19.42	0.58	3.36
Na ⁺	0.23	0.346	0.116	0.03
	2.30	2.42	0.12	0.29
	6.90	6.85	0.05	0.87
	11.5	10.98	0.52	1.45
	23.0	21.43	1.57	2.9
K ⁺	0.195	0.172	0.023	0.03
	1.95	1.98	0.03	0.33
	5.85	5.43	0.42	0.74
	9.75	9.01	0.74	1.23
NH ₄ ⁺	0.18	0.192	0.12	0.04
	1.8	1.75	0.05	0.15
	5.4	4.98	0.42	0.45

В результате проведенных исследований ГСО, содержащих низкие концентрации определяемых элементов были получены значения пределов обнаружения этих элементов. Выявлено, что фторид, хлорид и сульфат можно определить в более низких концентрациях, чем те, которые заявляются производителем. Натрий и аммоний можно определить в более высоких концентрациях, чем описано в методике.

Пробоотбор и пробоподготовка

В процессе анализа природных вод определены требования к отбору и пробоподготовке реальных образцов для анализа методом ВЭЖХ:

Отбор проб воды необходимо производить в пластиковые бутылки с плотными крышками. Для получения достоверных результатов анализа емкости предварительно

ополаскивают не менее чем 6 полными объемами отбираемой пробы, затем наполняют пробой «под крышку». Для каждой точки пробоотбора используют новую емкость.

Таблица 3. Межметодный контроль и воспроизводимость

Элемент	Результат анализа ВЭЖХ, мг/л	Результат химического определения, мг/л	Относительное расхождение рез-та, %	Допустимое относительное расхождение, %
F ⁻	0.35	0.39	10.81	12.75
Cl ⁻	2.66	2.84	6.55	12.75
SO ₄ ²⁻	19.2	20.27	5.42	10.2
Na ⁺	25.6	23.8	7.29	7.65
K ⁺	2.81	3.1	9.81	10.2
NH ₄ ⁺	0.11	0.1	9.52	12.75

Таблица 4. Диапазоны определений элементов и пределы обнаружения

Элемент	Заявленный методикой диапазон, мг/л	Границы отн. погрешности, %, при P=0,95	Предел обнаружения, мг/л
F ⁻	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	15 10	0.02
Cl ⁻	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	15 10	0.09
NO ₃ ⁻	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	15 15	0.10
PO ₄ ²⁻	От 0.20 до 0.50 вкл. Св. 0.50 до 20 вкл.	15 10	0.20
SO ₄ ²⁻	От 0.20 до 20.0 вкл.	10	0.02
Na ⁺	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	20 15	0.5
K ⁺	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	20 15	0.10
NH ₄ ⁺	От 0.10 до 1.0 вкл. Св. 1.0 до 20 вкл.	25 10	0.2

Пробоподготовка для проб воды природной, питьевой, минеральной, столовой и лечебно-столовой состоит из этапов отбора пробы, центрифугирования (в случае визуального обнаружения взвешенных частиц в пробе), фильтрования супернатанта или отобранной пробы через нейлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм и последующего хроматографического разделения. Для чистых вод допускается фильтрование через 3 чистых отмытых фильтра «синяя лента». Поскольку, фильтры содержат аммоний и хлорид, их необходимо предварительно отмыть и, если пробы мало, высушить.

Хранение проб производят в пластиковых бутылках с плотными крышками.

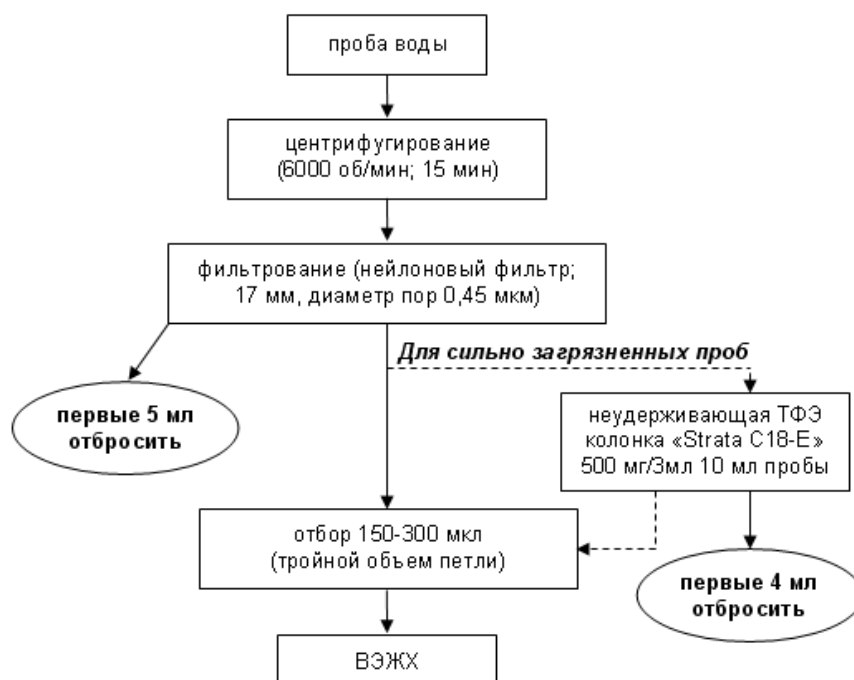


Рис. 3. Схема пробоотбора

Вывод

Метод ВЭЖХ является многокомпонентным методом и позволяет анализировать ультрапресные воды без необходимости их концентрирования. Погрешности определения находятся в допустимых ГОСТом границах.

Для определения компонентов, содержащихся в малых концентрациях, можно увеличивать объем анализируемой пробы. Для этого необходимо дополнить прибор каруселью с виалами 5 мл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В и др. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
2. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. ФГУП УНИИМ. Екатеринбург, 2004. 45 с.
3. МУ № 80 Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественного химического анализа. М: ВИМС, 1999. 58 с.
4. ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. Госкомитет СССР по стандартам. Москва: издательство стандартов, 1987, 14 с.
5. Сборник методик выполнения измерений. Москва: Аквилон, 2006. с. 4-36.

STAYER HIGH- PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY IN STUDYING IONIC COMPOSITION OF NATURAL WATERS

A.A. Kuzmina, S. V. Sergeeva

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006
e-mail: annasm@ksnet.ru*

In work the basic results on research of opportunities new liquid chromatograph are given. Metrological characteristics of a method are appreciated, the technique of the analysis is fulfilled, limits of detection of determined elements are experimentally determined. Features sample cutting and preparation of sample are revealed.