

CHEMICAL & ENERGY ANALYSIS

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД- И ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В ИНДУСТРИАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

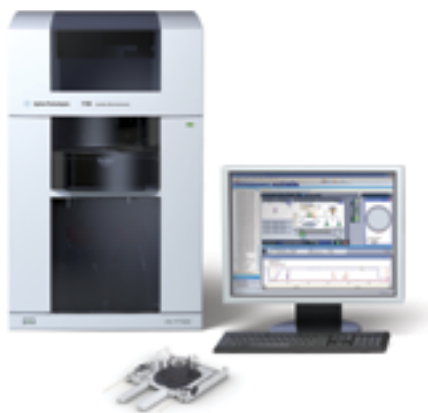
А.Ф. Прохорова,
МГУ имени
М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Метод капиллярного электрофореза является удобной альтернативой ионной хроматографии в случае, когда речь идет об анализе неводных растворов или растворов, содержащих такие органические растворители, как трет-бутиловый спирт, диметилдиоксан (ДМД) и пр.

В предложенной методике за основу взята модифицированная методика определения перхлорат-ионов в питьевых водах. По сведениям разработчиков, хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, формиат, фторид-, фосфат-, ацетат-, карбонат-ионы, а также нейтральные органические соединения и другие неорганические и органические анионы в концентрациях, характерных для питьевых вод, не мешают определению хлорат-, перхлорат- и хлорит-ионов. Диапазон определяемых концентраций хлорат-, перхлорат-, хлорит-ионов составляет от 0,5 до 200 мг/мл вкл., от 0,5 до 50 мг/мл вкл., от 0,2 до 50 мг/мл вкл., соответственно

Введение

Метод капиллярного электрофореза является удобной альтернативой ионной хроматографии в случае, когда речь идет об анализе неводных растворов или растворов, содержащих такие органические растворители, как трет-бутиловый спирт, диметилдиоксан (ДМД) и пр. Ряд производственных процессов требует нейтрализации неводных реакционных масс неорганическими кислотами. В том числе весьма широко используется хлорная кислота, так как она практически нелетуча и легко отделяется от органической фазы водной экстракцией. Для контроля качества органической фазы необходимо определять как перхлорат-, так и хлорат- и хлорид-ионы.



В предложенной методике за основу взята модифицированная методика определения перхлорат-ионов в питьевых водах. По сведениям разработчиков, хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, формиат-, фторид-, фосфат-, ацетат-, карбонат-ионы, а также нейтральные органические соединения и другие неорганические и органические анионы в концентрациях, характерных для питьевых вод, не мешают определению хлорат-, перхлорат- и хлорит-ионов. Диапазон определяемых концентраций хлорат-, перхлорат-, хлорит-ионов составляет от 0,5 до 200 мг/мл вкл., от 0,5 до 50 мг/мл вкл., от 0,2 до 50 мг/мл вкл., соответственно [1].

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Определение хлорид- и перхлорат-ионов проводили методом капиллярного электрофореза (система Agilent 7100 CE с автосемплером для ввода пробы и диодно-матричным детектором). Использовали кварцевый капилляр общей длиной 64,5 см, длина до окна детектора 56 см, внутренний диаметр 50 мкм (производство Agilent Technologies). Образцы вводили с давлением (30 мбар, 10 с). Приложенное напряжение составляло -20 кВ. Детектирование проводилось при 266 нм. Температура термостатирования капилляра составляла 20°C. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду электропроводностью не более 18,2 МОм (MilliQ, Millipore). Стандартные растворы хлорид-, хлорат- и перхлорат-иона готовили растворением солей (NaCl, NaClO₃, оба квалификации «чда», Реахим, NaClO₄·H₂O, >98%, Sigma-Aldrich). Калибровочные растворы готовили последовательным разбавлением стандартного раствора деионизованной водой. Фоновый электролит содержал 3-нитробензойную кислоту (Sigma-Aldrich), трис(гидроксиметил)аминометан (Panreac, Испания) и гексадецириметиламмоний бромид (Fluka). Перед использованием фоновый электролит фильтровали через мембранный фильтр (диаметр пор 0,22 мкм, Millipore). Получение и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения «Agilent OpenLAB CDS ChemStation» A.01.05 («Agilent Technologies», США).

Подготовка капилляров к работе: новый капилляр последовательно промывали водой, 0,1 М соляной кислотой, водой, 0,1 М гидроксидом натрия и водой (все растворы по 30 мин). Перед началом работы для приведения в состояние равновесия поверхности капилляра его последовательно промывали водой (10 мин), 0,1 М гидроксидом натрия (15 мин), водой (10 мин) и фоновым электролитом (20 мин). Между анализами

капилляр промывали водой (3 мин), 0,1 М гидроксидом натрия (3 мин), водой (2 мин) и ФЭ (5 мин). В конце дня капилляр промывали водой (15 мин), для предотвращения закупорки капилляра его концы оставляли опущенными в воду.

Предоставленные для анализа образцы реакционных масс имели различный состав. В общей сложности проанализировано 9 растворов. Образцы №№ 1–5, 7–9 представляли собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости, смешивающиеся с водой. Образец № 6 был окрашен в коричневый цвет, с водой не смешивался. Образцы, в которых содержание воды составляло более 80% (№№ 7-9), вводили непосредственно в капилляр или разбавляли деионизованной водой (при необходимости). Для определения анионов в образце № 6 проводили экстракцию фоновым электролитом, не содержащим гексадецириметиламмоний бромид и разбавленным в 10 раз. Образцы №№ 1-5 разбавляли фоновым электролитом, не содержащим гексадецириметиламмоний бромид и разбавленным в 10 раз.

Поскольку ожидалось высокое содержание перхлорат-ионов, обусловленное технологической схемой производства, а на электрофореграммах, соответствующим разбавленным образцам, пики хлорид-ионов не детектируются, то проводили 2 серии анализов: разбавленных и неразбавленных образцов. Первая серия позволила убедиться в отсутствии хлорид-ионов в образцах, а вторая серия анализов использована для количественного определения перхлорат-иона. Обнаружено, что содержание перхлорат-иона в целом коррелирует с содержанием воды (наибольшее содержание в образцах №№ 6-9, содержащих 80-88% воды). В образцах №№ 2,4,5, в которых содержание ДМД достаточно велико (82-98%), также найдено значительное количество перхлорат-ионов (см. табл.).

Выводы

В работе описано определение хлорид- и перхлорат-ионов методом капиллярного электрофореза. Показана применимость методики для анализа промышленных

образцов (растворов), содержащих такие органические растворители, как трет-бутиловый спирт, диметилдиоксан (ДМД) и пр.

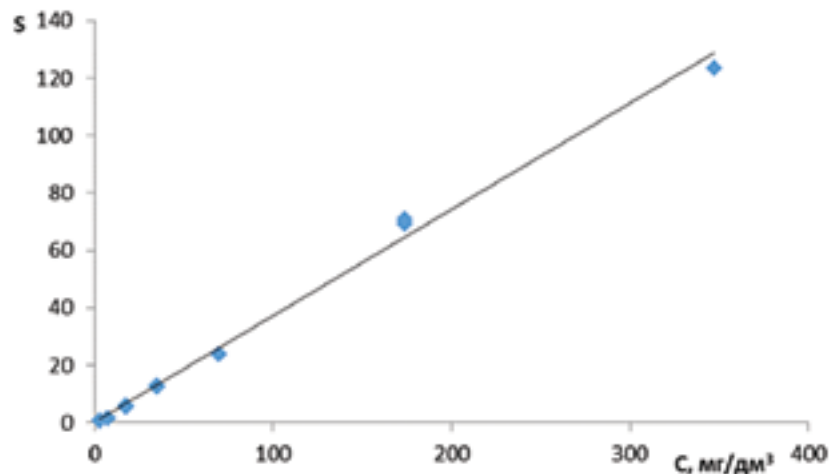


Рисунок 1. Вид калибровочной прямой для определения перхлорат-иона.

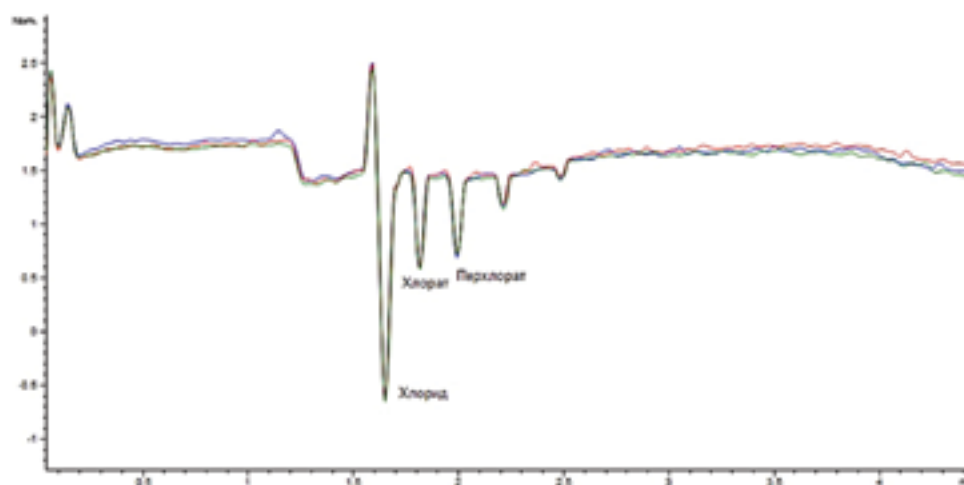


Рисунок 2. Электрофореграмма смеси хлорид-, хлорат- и перхлорат-ионов (5,5 и 2,8 мг/л). Разными цветами показаны электрофореграммы трех параллельных измерений.

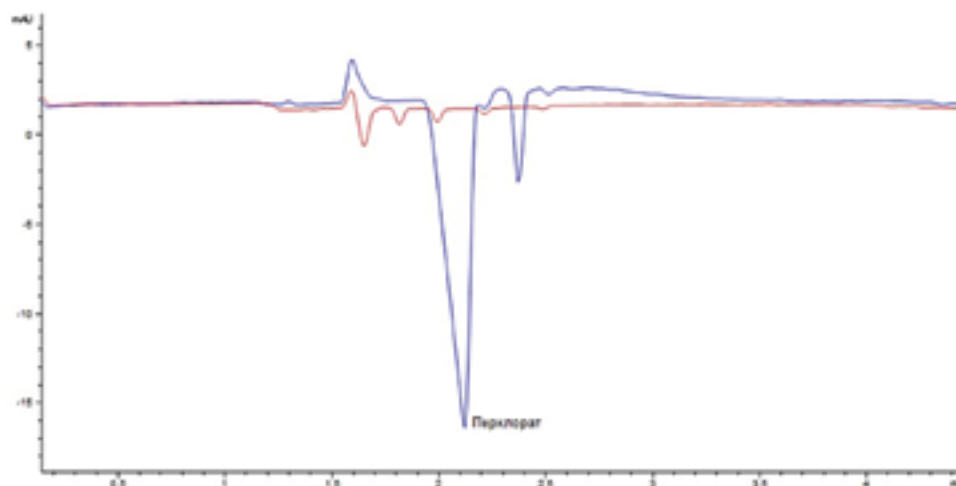


Рисунок 3. Электрофореграмма неразбавленного образца №2 (синий) и калибровочной смеси анионов (красный).

Ион	Линейное уравнение $S = a \times c$	r^2	ЛДОК, мг/л	s_r
Хлорид	$S = (0,34 \pm 0,01) \times c$	0,9977	5–50	0,004
Хлорат	$S = (0,221 \pm 0,001) \times c$	0,9988	5–50	0,001
Перхлорат	$S = (0,193 \pm 0,003) \times c$	0,9994	5–50	0,004
	$S = (0,365 \pm 0,007) \times c$	0,9972	2,8–350	0,009

Таблица 1. Метрологические характеристики методики.

ЛДОК – линейный диапазон определяемых содержаний;

s_r – относительное стандартное отклонение времен

миграции.

Номер образца	Содержание хлорид-иона, мг/л	Содержание перхлорат-иона, мг/л
1	НД*	43±5
2	НД*	430±50
3	НД*	40±5
4	НД*	360±40
5	НД*	160±20
6	НД*	120±15
7	НД*	17200±2100
8	НД*	4300±520
9	НД*	8650±1040

Таблица 2. Результаты определения анионов в образцах методом капиллярного электрофореза.

*Пик, соответствующий хлорид-иону, на электрофореграмме отсутствует.

Список литературы

1. Определение, хлорат-, перхлорат-, и хлорит-ионов в питьевых водах, в том числе расфасованных в емкости. Методика М 01-52-2012 (номер Федеральном реестре 1.31.2013.14075)

Контакты: Agilent MAPs:
maps_agilent@agilent.com

Дополнительная информация:
<http://www.your-analytical-solution.com>

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2015
Published in USA, July 1, 2015
5991-6061RURU

