
ҐРУНТОВА ГІДРОЛОГІЯ

УДК 543.544.6:543.3

О. О. Белік, В. М. Гриньов, В. М. Набивач

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ НЕОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ У ПОДЗЕМНИХ І ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ МЕТОДОМ ІОННООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Український державний хіміко-технологічний університет

Концентрація аніонів у воді р. Самара коливається в межах 1,5–2,3 ГДК (по хлоридах) і 1,5–6,0 ГДК (по сульфатах). Підвищена концентрація хлоридів і сульфатів у р. Самара обумовлена забрудненням її притоки – р. Вовча, яка протікає по території Західного Донбасу, де забруднюється шахтними водами.

Встановлено, що значна частина підземних вод області відрізняється підвищеним вмістом досліджуваних аніонів: по хлоридах – 1,5–48,0 ГДК, по нітратах – 1,5–36 ГДК, по сульфатах – 1,5–3,0 ГДК. Забруднення підземних вод може мати як природний, так і промисловий характер (у тому числі, за рахунок сільськогосподарського виробництва).

Ключові слова: іонна хроматографія, детектор, сорбент, поверхневі і підземні води, аніони, концентрація.

А. А. Белик, В. М. Гринев, В. М. Набивач

Украинский государственный химико-технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОННООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Концентрация анионов в воде р. Самара изменяется в границах 1,5–2,3 ПДК (по хлоридам) и 1,5–6,0 ПДК (по сульфатам). Повышенная концентрация хлоридов и сульфатов в р. Самара обусловлена загрязнением ее притока – р. Волчья, которая протекает по территории Западного Донбасса, где загрязняется шахтными водами.

Установлено, что значительная часть подземных вод области отличается повышенным содержанием исследуемых анионов: по хлоридам – 1,5–48,0 ПДК, по нитратам – 1,5–36 ПДК, по сульфатам – 1,5–3,0 ПДК. Загрязнение подземных вод может иметь как естественный, так и промышленный характер (в том числе, за счет сельскохозяйственного производства).

Ключевые слова: ионная хроматография, детектор, сорбент, поверхностные и подземные воды, анионы, концентрация.

О. О. Belik, V. M. Grinev, V. M. Nabivach

Ukrainian state chemical-technological university

INVESTIGATION OF INORGANIC ANIONS CONCENTRATION IN UNDERGROUND AND SURFACE WATERS BY ION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

The concentration of anions in Samara river fluctuates within the limits of 1,5–2,3 MPC (for chlorides) and 1,5–6,0 MPC (for sulfates). Elevated concentration of chloride and sulfate pollution in Samara river was caused by pollution of its tributary – Volchya river, which flows on the Western Donbass area, where it is polluted by mine waters.

© Белік О. О., Гриньов В. М., Набивач В. М., 2012

It was established that a significant part of region groundwaters differs by high content of the investigated anions: chlorides – 1,5–48,0 MPC, nitrates – 1,5–36 MPC, sulfates – 1,5–3,0 MPC. Groundwater contamination can have both organic and industrial nature (due to agricultural manufacturing).

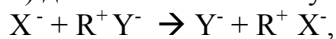
Key words: ion-exchange chromatography, detector, sorbent, underground and surface waters, anions, concentration.

Одним із найбільш перспективних аналітичних методів визначення іонів у підземних і поверхневих водах є іонообмінна хроматографія (Белявская, 1986; Шпигун, 1990; Другов, 2000).

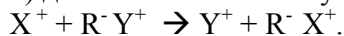
В іонообмінній хроматографії розподіл компонентів суміші досягається за рахунок оборотної взаємодії речовин, що іонізуються з іонними групами сорбенту (Белявская, 1986). Іон введеного зразка взаємодіє з фіксованим зарядом сорбенту і обмінюється противоіоном. Речовини, що мають різну спорідненість до фіксованих зарядів, розділяють на аніоніти (аніонообмінники) і катіоніти (катіонообмінники). Це – тверді, нерозчинні і обмежено набухаючі у воді полімерні речовини. Вони складаються з каркасу (матриці), що має позитивний або негативний заряд, і іоногенних (активних) груп; рухомі іони цих груп здатні обмінюватися на іони розчину з зарядом того ж знаку. Аніоніти мають на поверхні позитивно заряджені групи і сорбують з рухомої фази аніони. Катіоніти, відповідно, містять групи з негативним зарядом, що взаємодіють з катіонами.

Механізм іонного обміну має вигляд:

1) для аніонного обміну



2) для катіонного обміну



У першому випадку іон зразка X^- конкурує з іоном рухомої фази Y^- за іонні центри R^+ в іонообмінниках, а в другому – в конкуренцію з іонами рухомої фази Y^+ за іонні центри R^- вступають катіони зразка X^+ .

Як нерухому фазу використовують іонообмінні смоли і силікагелі з прищепленими іоногенними групами. У якості рухомої фази використовують водні розчини солей, кислот, лугів і розчинники типу рідкого аміаку. Утримування в іонообмінній хроматографії залежить від двох процесів: розподілу зразка між водною рухомою і органічною нерухомою фазами і утворення іонних пар (тобто аніонного або катіонного обміну), причому останній процес домінує. Розподіл речовин поміж фазами залежить від сили електростатичної взаємодії заряджених іонізованих груп речовини з зарядженими групами іонообмінника. Ступінь утримання зразка зменшується зі збільшенням іонної сили рухомої фази і іонообмінної ємності сорбенту. Іонна сила рухомої фази зростає при збільшенні концентрацій буферу та збереженні незмінних рН або при додаванні солі. Важлива також концентрація буферних розчинів, так як в розчині спостерігається конкуренція між іонами зразка та буфера. Зменшення концентрації буферного розчину збільшує споріднення смоли до зразка, що призводить до зростання часу утримання. Концентрація буферного розчину коливається від 0,001 до 6 моль/л. Селективність

розподілу в іонообмінній хроматографії залежить від концентрації і виду буферних іонів і органічних розчинників, а також від рН середовища. Іонообмінний розподіл проходить у межах температур від кімнатної до 60 °С. Чим вища температура, тим менша в'язкість рухомої фази і тим ефективніший розподіл. Однак, при високій температурі стабільність колонки або зразка може бути порушена. Для іонообмінної хроматографії використовують полістирольні іонообмінні смоли зернистістю 10 мкм (Белявская, 1986). Вони представляють собою здебільшого співполімери стиролу і дивінілбензолу (8–12 %). Чим більший вміст дивінілбензолу, тим більша жорсткість і міцність полімеру, вища ємність і, як правило, селективність.

Для елюювання аніонів використовують багатокомпонентні рухомі фази, найбільш часто – розчини солей вугільної і фталевої кислот, а також розчини солей ароматичних карбонових кислот. Їх можна використовувати як при кондуктометричному, так і спектрометричному детектуванні.

Утримання аніонів підлягає тим же закономірностям, що й утримання катіонів: положення максимуму хроматографічного піку, що відповідає тому чи іншому аніону, визначається константою іонного обміну і рівноважним складом фаз; при підвищенні концентрації елююючого іону час утримання монотонно зменшується. При визначенні катіонів і аніонів концентрація елююючого іону впливає не тільки на селективність їх розподілу, але і на порядок виходу, що можна використовувати для покращення розподілу.

Кондуктометричний детектор є універсальним при визначенні іонів у полярному середовищі і залишається одним з найбільш поширених в іонообмінній хроматографії (Обрезков, 1998). Чутливість кондуктометричного детектування визначається складом рухомої фази і природою іонів, що визначаються. Для підвищення чутливості детектування використовують гетерогенну післяколоночну реакцію з 4-(2-піриділазо)-резорцином. Цей реагент достатньо швидко утворює стійкі і інтенсивно забарвлені комплекси з багатьма металами, чим забезпечує можливість чутливого визначення. А це дозволяє підвищити чутливість визначення сульфатів в 2–3 рази в порівнянні з одноколонною хроматографією і забезпечити можливість визначення деяких слабоутримуваних аніонів (наприклад, хлоридів).

За останнє десятиріччя іонна хроматографія перетворилась у головний аналітичний метод визначення неорганічних і органічних іонів у водних об'єктах довкілля (Шпигун, 1990). Це обумовлено особливостями і перевагами методу:

- 1) можливість одночасно визначати велику кількість неорганічних і органічних іонів, а також одночасно визначати катіони і аніони;
- 2) низька межа виявлення (до 1 нг/мл) і широкий діапазон визначення (від 1 нг/мл до 1000 мг/л);
- 3) висока селективність визначення іонів в складних сумішах;
- 4) маленький об'єм проби, що аналізується (0,1–0,5 мл);
- 5) можливість використання різних детекторів і їх комбінування.

МАТЕРІАЛ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на рідинному іонному хроматографі «Цвет 3006» з індивідуально градуємою інформаційно-вимірювальною системою, призначеною для визначення кількісного і якісного складу водних розчинів, іонних органічних і неорганічних сполук при аналітичному контролі промислових процесів та дослідженні об'єктів довкілля (Орлов, 1988).

У хроматографі використовуються п'ять типів колонок:

- розподільча, довжиною 100 мм і внутрішнім діаметром 6 мм;
- подавляюча, довжиною 200 мм і внутрішнім діаметром 6 мм;
- концентруюча і дроселююча, довжиною 50 мм і внутрішнім діаметром 6 мм;
- попередня, довжиною 100 мм і внутрішнім діаметром 6 мм.

Колонки представляють собою тонкостінну калібровану трубку з нержавіючої сталі Х18Н10Т, що має поліровану внутрішню поверхню. Колонки заповнюють полімерним сорбентом «Хікс-1» з розмірами часток 0,025–0,040 мм.

Розподіл аніонів у хроматографі відбувається за наступною схемою (рис. 1). Розподільча колонка забезпечує високоефективний розподіл аніонів. Аніони проби і елюенту конкурують за фіксовані активні центри смоли. Групи з більш високою спорідненістю до смоли будуть утримуватися на колонці довше. Елюент, що використовується, – суміш 0,003 М NaHCO_3 і 0,0024 М Na_2CO_3 .

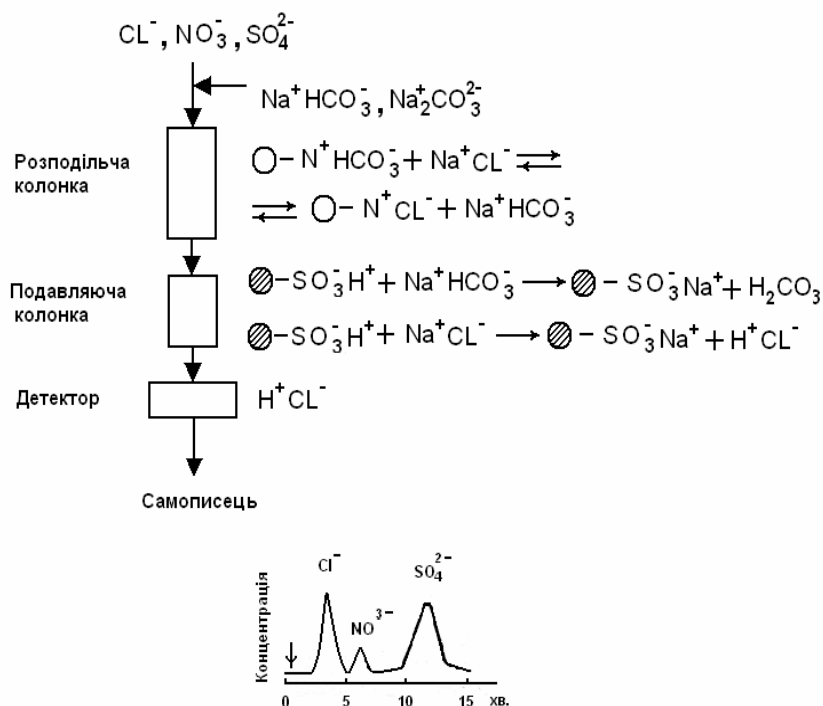
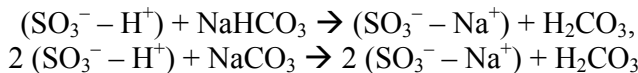
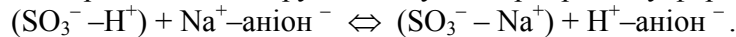


Рис. 1. Схема розділення аніонів у іонному хроматографі

В подавляючій колонці проходить ряд реакцій. Аніони елюенту реагують зі смолою:



У будь-якому випадку катіон натрію обмінюється з протонами смоли подавляючої колонки. Унаслідок цього елююючий аніон перетворюється в аніон з групи з низькою електропровідністю H_2O або H_2CO_3 . Друга реакція – конверсія аніонних груп в єдину електропровідну форму:



Рухливість іону H^+ значно вище рухливості інших іонів, тому конверсія аніонів у їх кислотні форми збільшує їх детектуємість.

Дослідження виконували у наступному режимі роботи:

- витрата елюенту, мл/хв – 2,5;
- об'єм дозуючої петлі крану-дозатору, мкл – 20;
- швидкість протяжки діаграмної стрічки КСП-4, мм/год – 200.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В табл. 1 і 2 наведені одержані значення концентрацій аніонів у пробах поверхневих і підземних вод, які були відібрані на території Дніпропетровська і області: м. Новомосковськ, с. Кіровський, Шевченко, Підгороднє, Орловщина, Олександрівка, Обухівка, Новоселівка, Самарівка, Піщанка, Хащове, Новомосковський і Петриківський райони, Солений Лиман, Дівка-2. Довірчий інтервал вимірювання складає 0,4 %.

Таблиця 1

Дані дослідження вмісту аніонів у поверхневих водах

Місце відбору проби	Норми ГДК і концентрація, мг/дм ³		
	Cl ⁻ (250)	NO ₃ ⁻ (45)	SO ₄ ⁻² (250)
Водопровід № 1, вул. Московська,6	20,1	–	21,5
Водопровід № 2, вул. Московська,6	25,0	–	21,5
Водопровід, вул. Гарнізонна	22,6	–	21,0
Водопровід, пр. Кірова, 90	24,0	–	28,0
Водопровід, с. Олександрівка	35,8	–	16,5
р. Дніпро, р-н Березановки	25,5	–	49,1
р. Самара, с. Новоселівка	215,4	111,4	411,4
Проба № 1, р. Самара,	365,7	–	1160,4
Проба № 2, р. Самара,	461,0	–	1472,7
Проба № 3, р. Самара,	583,3	–	1371,0

Аналіз проб водопровідної води свідчить про те, що по всіх аналізуємих аніонах вона відповідає нормам ГДК і є придатною для побутового використання. Концентрація хлоридів в середньому дорівнює 0,1 ГДК, сульфатів 0,09 ГДК, а нітрати взагалі відсутні. Тому можна зробити висновок про достатньо якісну очистку водопровідної води від досліджувальних аніонів.

Поверхневі води (р. Самара), як видно з табл. 1, є забрудненими (рис. 2). Якщо порівняти проби водопровідної води з пробами з р. Самара, то перевищення складає по хлоридах в середньому в 18 разів, а по сульфатах

взагалі в 61,5 рази, а інтервал коливань дорівнює: для хлоридів – від 1,5 до 2,3 ГДК, для сульфатів – від 1,6 до 5,9 ГДК. Великі концентрації хлоридів і сульфатів в пробах з р. Самара, обумовлені забрудненням її р. Вовча. Річка Вовча протікає через територію Західного Донбасу, де

Таблиця 2

Дані дослідження вмісту аніонів у підземних водах

Місце відбору проби	Норми ГДК і концентрація, мг/дм ³		
	Cl ⁻ (350)	NO ₃ ⁻ (45)	SO ₄ ²⁻ (500)
1	2	3	4
Свердловина № 1, с. Кіровський	44,1	1,3	17,9
Свердловина № 2, с. Кіровський	793,3	402,8	1348
Колодязь № 1, с. Кіровський	585,5	–	405,1
Свердловина № 1, с. Новоселівка	26,8	99,2	92,8
Свердловина № 2, с. Новоселівка	271,9	687,5	343,3
Свердловина № 3, с. Новоселівка	411,3	1627,6	1511,2
Свердловина № 4, с. Новоселівка	1267,5	–	2320,2
Колодязь № 1, с. Новоселівка	466,5	–	1415,5
Колодязь № 2, с. Новоселівка	777,3	–	1171,9
Свердловина, м. Новомосковськ	104,0	6,9	328,8
Колодязь, м. Новомосковськ	39,9	1,6	8,2
Свердловина № 1, Новомосковський р-н	68,0	95,0	307,1
Свердловина № 2, Новомосковський р-н	166,5	105,1	155,0
Свердловина, Петриківський р-н	17079,8	–	852,8
Свердловина, с. Олександрівка	9,5	–	138,2
Свердловина № 1, с. Орловщина	12,0	25,7	–
Свердловина № 2, с. Орловщина	574,5	2,3	532,1
Свердловина № 3, с. Орловщина	984,7	–	875,0
Колодязь № 1, с. Орловщина	127,6	133,3	695,7
Свердловина № 1, с. Обухівка	142,7	88,2	221,4
Свердловина № 2, с. Обухівка	171,9	266,4	533,9
Свердловина № 3, с. Обухівка	522,8	–	907,1
Свердловина № 1, с. Підгородне	33,4	–	111,8
Свердловина № 2, с. Підгородне	313,2	93,8	858,8
Свердловина № 3, с. Підгородне	655,3	4,1	259,5
Колодязь № 1-5, с. Підгородне	17,5-61,4	3,7-11,0	15,7-194,9
Свердловина, с. Піщанка	104,1	1,1	682,9
Колодязь № 1, с. Піщанка	32,4	2,2	43,7
Колодязь № 2, с. Піщанка	4086,1	–	584,7
Свердловина № 1, с. Самарівка	118,1	21,4	579,4
Свердловина № 2, с. Самарівка	236,1	55,9	322,3
Свердловина № 3, с. Самарівка	1059,4	110,7	317,9
Свердловина, с. Солений лиман	3,6	–	–
Свердловина, с. Хащове	52,7	2,5	60,3
Колодязь № 1, с. Хащове	56,6	–	327,0
Свердловина, АНД р-н, Дн-вськ	1,7	–	2,6
Свердловина, с. Шевченко,	14,0	–	2,1
Свердловина, вул. Обласна, Дн-вськ	80,3	–	64,4
Свердловина, вул. Балтійська, Дн-вськ	93,8	–	87,1
Свердловина, с. Мирний, Дн-вськ	101,2	1,1	833,3
Свердловина № 1, с. Ювілейний	264,7	–	317,9
Свердловина № 2, с. Ювілейний	2539,9	–	366,4
Свердловина, Героїв Сталінграду, Дн-ськ	346,5	14,3	447,4
Колодязь, Дієвка-2, Дн-вськ	70,6	220,0	132,4

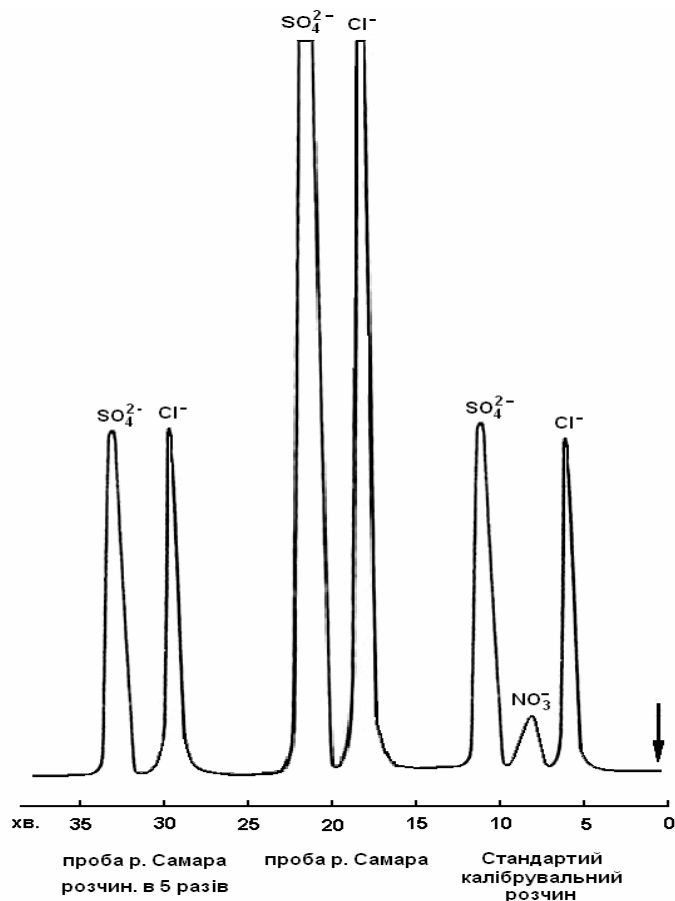


Рис. 2. Хроматограма проби поверхневої води з р. Самара
 Колонка 6×100 мм; чутливість аналізу ($256 \times$); концентрація: хлориди – $583,3$ мг/дм³,
 сульфати – $1371,0$ мг/дм³.

забруднюється шахтними водами з високою мінералізацією і іншими видами забруднень. Забруднення р. Самара в с. Новоселівка нітратами ($111,4$ мг/дм³) може свідчити про потрапляння нітратних добрив з сільськогосподарських полів і вимагає втручання у ведення господарського процесу для попередження подальшого забруднення річки.

Проаналізувавши дані табл. 2, можна зробити висновок, що характер забруднення підземних вод, а саме свердловин, не має яких-небудь закономірностей (рис. 3). Так, будь-який аналізуємий об'єкт, наприклад с. Кіровський, містить проби, які дуже виразно відрізняються одна від одної значеннями аналізуємих аніонів. Це можуть бути концентрації: від $14,7$ до $793,3$ мг/дм³ – хлориди, від $7,3$ до 1348 мг/дм³ – сульфати, а нітрати взагалі присутні не завжди. Поясненням такого різкого стрибка концентрацій аніонів у свердловинах с. Підгороднього, Орловщини, Новоселівки, Обухівки, Олександрівки, Кіровський та інших районах Дніпропетровська і області є міграція ґрунтових вод через породи, що містять ці іони у різних концентраціях. Головними джерелами

надходження іонів хлору в підземні води є хлористі мінерали (галіт NaCl, сильвін KCl та ін.) з гірських порід, ґрунту (особливо солончаків) і скопичення солей. Підземні води неглибоких горизонтів майже завжди містять сульфати, головним джерелом появи їх у воді є різні осадові породи, до складу яких належать гіпс і ангідрит. До того ж вміст Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} є звичайним і характеризує природну мінералізацію підземних вод. Тобто все залежить від того, наскільки великий вміст іонів у породах. Згідно даних дослідження перевищення норм по хлоридах становить від 1,2 ГДК (с. Новоселівка) до 49 ГДК (Петриківський район), по нітратах – від 1,2 ГДК (с. Самарівка) до 36 ГДК (с. Новоселівка), а по сульфатах – від 1,1 ГДК (с. Орловщина) до 3,0 ГДК (с. Новоселівка).

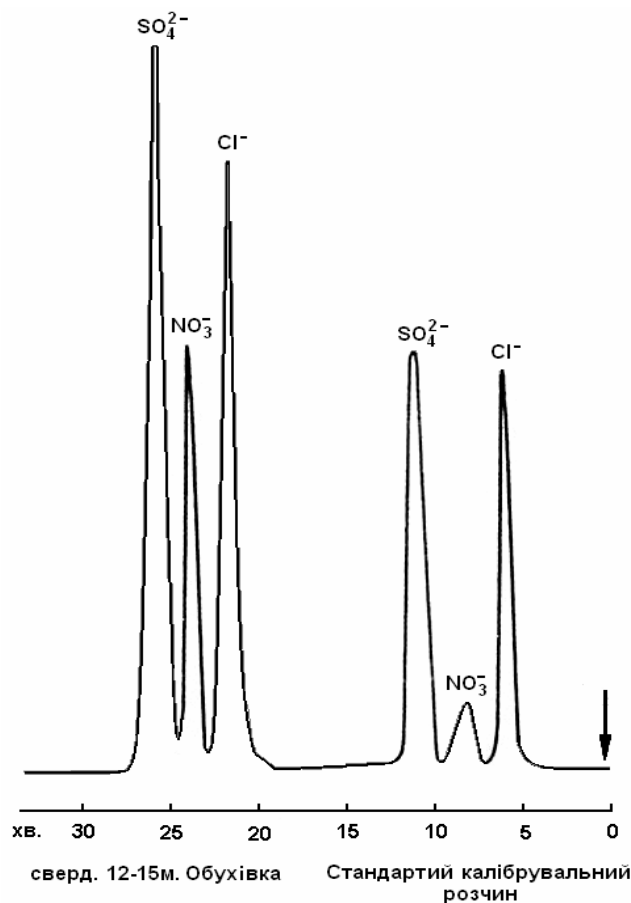


Рис. 3. Хроматограма проби підземної води зі свердловини (с.Обухівка)

Колонка 6×100 мм; чутливість аналізу ($256 \times$); концентрація: хлориди – $171,9 \text{ мг/дм}^3$, нітрати – $266,4 \text{ мг/дм}^3$, сульфати – $533,9 \text{ мг/дм}^3$.

В деяких свердловинах концентрації настільки великі (Петриківський район, с. Орловщина, с. Новоселівка), що це викликає серйозне занепокоєння за стан здоров'я місцевого населення і потребує впровадження якісної очистки для попередження захворювань шлунково-кишкового тракту. А вміст нітратів в деяких випадках: с. Кіровський

(402,8 мг/дм³), с. Новоселівка (687,5 мг/дм³ і 1627,6 мг/дм³), с. Обухівка (266,4 мг/дм³), тобто в 10–36 разів вище ГДК, свідчить про дуже низьку якість питної води (рис. 3).

Забруднення колодязної води пов'язане з перевищенням нормативів по всіх аніонах: нітрати і сульфати – від 3 до 4,9 ГДК (с. Новоселівка, Дієвка-2), а хлориди – до 11,7 ГДК (с. Піщанка). В цілому з 10 досліджених проб колодязної води 6 проб мали перевищення нормативів.

ВИСНОВКИ

Розроблена методика аналізу проб поверхневих (водопровід, р. Дніпро і р. Самара) і підземних вод (свердловини і колодязі) на вміст неорганічних аніонів (хлориди, нітрати, сульфати) методом іонообмінної хроматографії на колонках, заповнених сорбентом «Хікс-1» з розмірами часток 0,025–0,040 мм.

Дослідження показали, що проби водопровідної води по всіх аніонах, що аналізувалися (хлориди, нітрати, сульфати), відповідають нормам ГДК і є придатними для використання з побутовою метою.

Проби води з р. Самара перевищують норми по хлоридах – від 1,5 до 2,3 ГДК, по нітратах становлять 2,5 ГДК, а по сульфатах – від 1,6 до 5,5 ГДК. Це свідчить про серйозне забруднення і вимагає постійного контролю якості вод.

Встановлено, що підземні води, в основному, містять ще більше досліджувальних аніонів, ніж поверхневі. Перевищення показників становлять: для хлоридів від 1,2 до 49 ГДК, для нітратів від 1,2 до 36 ГДК, для сульфатів від 1,1 до 3,0 ГДК (свердловина у Петриківському р-ні, свердловина у с. Новоселівка, свердловина у с. Ювілейний). Перевищення норм ГДК по нітратах може мати як природний характер, так і бути наслідком сільськогосподарського виробництва. Однак докладний висновок про походження забруднюючих іонів можна зробити лише за результатами більш тривалого спостереження.

Розроблена методика аналізу і одержані результати роботи можуть бути використані в екоаналітичному контролі стану водних об'єктів різного призначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Белявская Т. А. Хроматография неорганических веществ / Т. А. Белявская, Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина. – М. : Высш. шк., 1986. – 207 с.

Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия / Ю. С. Другов. – М. : Изд-во ООО «Анатолия», 2000. – 432 с.

Обрезков О. Н. Ионная хроматография анионов. Особенности кондуктометрического детектирования / О. Н. Обрезков, С. В. Трифонова, О. А. Шпигун // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1998. – № 6. – С. 390-393.

Орлов В. И. Техническое описание и инструкция по эксплуатации хроматографа жидкостного «Цвет 3006» / В. И. Орлов. – Дзержинск, 1988. – 116 с.

Шпигун О. А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О. А. Шпигун, Ю. А. Золотов. – М. : Изд-во Московского ун-та, 1990. – 198 с.

Рекомендує до друку
А. О. Дубина

Надійшла до редколегії 07.12.11