

УДК 543.544.6:543.8

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ В ГРУНТОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Н.И. Савельева, Ш.М. Рахманкулов

Аннотация

Предложен способ ионохроматического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водах в присутствии неорганических ионов. Использованы разделяющая колонка (4 × 100 мм), заполненная анионитом КАНК-Аст и подавляющая (6 × 200 мм) с катионитом КУ. Рабочий интервал концентраций: 0.015–1.5 мг/л с нижней границей определяемых концентраций на уровне 0.01 мг/л. Способ апробирован на модельных растворах, содержащих 2,4-D и неорганические анионы, присутствующие в грунтовых и поверхностных водах.

В сельском хозяйстве республики Татарстан, начиная с 70-х гг. прошлого столетия, широко использовали гербицид 2,4-D (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота), который предназначался для уничтожения сорняков в посевах зерновых культур и многолетних злаковых трав. Значительные объемы применения 2,4-D обусловили их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельскохозяйственных и через атмосферу.

2,4-D используется в виде солей и эфиров, которые сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде до свободной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. В этой форме 2,4-D может сохраняться в природной воде до 2–3 месяцев. Поэтому для оценки загрязнения водных объектов производными 2,4-D предпочтительным является контроль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. ПДК 2,4-D в поверхностных водах составляет 0.03 мг/л.

В аналитической практике определение 2,4-D в водных объектах проводят методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов [1]. Методика основана на экстракции 2,4-D из подкисленной пробы воды диэтиловым эфиром, этерификации этиловым или бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты и хроматографировании полученных эфиров. К недостаткам этого метода относится трудоемкая и длительная операция пробоподготовки (экстракция и этерификация) и необходимость устранения мешающего влияния ряда веществ, которые могут присутствовать как в пробе воды, так и в реактивах, используемых при пробоподготовке.

Для определения 2,4-D в водных объектах перспективным является метод ионной хроматографии. Его с успехом используют при исследовании природ-

ных, в том числе и водных объектов на присутствие неорганических и органических анионов [2]. Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено ее достоинствами, а именно, возможностью определять большое число неорганических и органических анионов с достаточно низкой границей определяемых концентраций (до 0.01 мг/л) без предварительного концентрирования, высокой селективностью и экспрессностью (можно определять 10 и более ионов за 10–15 мин.), малым объемом анализируемой пробы и отсутствием предварительной пробоподготовки.

Наиболее часто метод ионной хроматографии используют для определения неорганических анионов в природных и сточных водах, хотя он является эффективным и при анализе органических кислот и органических соединений, диссоциирующих по кислотному типу.

В связи с этим представляло интерес оценить возможность определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в природных водах методом ионной хроматографии с использованием доступных анионообменных сорбентов. Используемая в работе [3] для определения 2,4-D и других органических кислот в качестве разделяющей колонки фирмы Dionex, модель 10, малодоступна. Сведения об использовании других сорбентов для определения 2,4-D в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Работу проводили на ионном хроматографе с кондуктометрическим детектором Цвет-3006 с использованием разделяющих колонок длиной 100 мм и внутренним диаметром 4 мм. Как показано авторами работы [4], применение колонок с внутренним диаметром 4 мм вместо стандартных 6 мм позволяет значительно ускорить анализ и повысить эффективность разделения. Подавляющую колонку размером 6×200 мм заполняли катионитом КУ-2. В качестве наполнителей разделяющей колонки использовали известные отечественного производства анионообменные сорбенты низкой емкости ХИКС-1, КАНК-Аст, АН-1. Элюентами служили растворы Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$. Пробу вводили с помощью дозирующей петли объемом 50 мкл.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали возможность прямого ионохроматографического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с использованием анионитов ХИКС-1, КАНК-Аст, АН-1. На хроматограммах наблюдается хорошо выраженный пик. На рис. 1 приведена хроматограмма водного раствора 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (пик 3) с содержанием ее 0.03 мг/л (значение ПДК).

При анализе 2,4-D в природных водах необходимо учитывать присутствие в них неорганических анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), которые могут оказывать мешающее влияние.

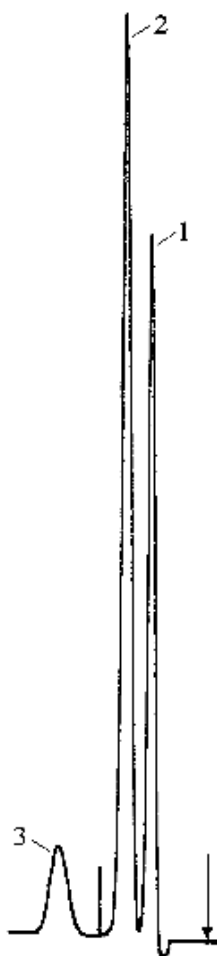


Рис. 1. Разделение Cl^- (1), NO_3^- (2), 2,4-D (3) на анионообменном сорбенте КАНК-Аст. Скорость элюирования – 1.3 мл/мин.; объем вводимой пробы – 50 мкл; элюент – 3 мМ Na_2CO_3 – 2 мМ КОН

Исследования показали, что на рассматриваемых анионообменниках при использовании стандартных элюентов время удерживания сульфата совпадает со временем удерживания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. С целью разделения сульфат-иона и 2,4-D было изучено влияние состава элюента и концентраций элюирующих ионов на удерживание неорганических и органических ионов.

При использовании сорбента ХИКС и АН-1 изменение состава и концентрации подвижной фазы не привело к разделению 2,4-D и сульфат-иона. Наиболее существенное различие в удерживании этих ионов было достигнуто на сорбенте КАНК Аст. В табл. 1 представлены результаты определения времени удерживания рассматриваемых анионов на сорбенте КАНК Аст при использовании различных элюентов. Здесь же приведены значения коэффициента селективности α .

Табл. 1

Время удерживания анионов (мин.) (скорость элюирования 1.3 мл/мин.)

Анион	Состав элюента							
	5 мМ Na ₂ CO ₃ – 2 мМ КОН		4 мМ Na ₂ CO ₃ 2 мМ КОН		3 мМ Na ₂ CO ₃ 2 мМ КОН		2 мМ Na ₂ CO ₃ – 2 мМ КОН	
	<i>t_R</i>	α	<i>t_R</i>	α	<i>t_R</i>	α	<i>t_R</i>	α
Cl ⁻	4.85	2.01	4.01	2.28	5.60	2.14	5.60	2.22
NO ₃ ⁻	9.75		11.20		12.00		12.42	
SO ₄ ²⁻	9.75	1.00	11.20	1.00	14.98	1.25	18.16	1.46
2,4-D	10.10	1.03	11.80	1.05	16.12	1.08	18.71	1.02

Из таблицы видно, что более селективное разделение на этом сорбенте достигается при использовании элюента состава: 3 мМ Na₂CO₃ – 2 мМ КОН.

Известно [2], что при определении ионов с большим временем удерживания для уменьшения вклада неионообменных сорбционных процессов в элюент вводят органические добавки. В связи с этим исследовали влияние различных органических добавок (этанола, изопропанола, ацетонитрила) в составе элюента на удерживание сульфат-иона и 2,4-D-иона. Исследования показали, что введение этих добавок (1.5÷5%) приводит к некоторому уменьшению удерживания рассматриваемых ионов, при этом наблюдается уменьшение селективности.

На основе проведенных исследований разработана методика определения содержания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии неорганических ионов в природных и поверхностных водах. Условия определения: разделяющая колонка (4 × 100 мм) заполняется анионитом КАНК Аст, подавляющая (6 × 200 мм) – катионитом КУ. Состав элюента – 3 мМ Na₂CO₃ – 2 мМ КОН; скорость элюирования – 1.3 мл/мин. При этом зависимость аналитического сигнала 2,4-D от его концентрации имеет линейный характер в диапазоне 0.015–1.5 мг/л (0.5–5 ПДК).

Нижняя граница определяемых концентраций 2,4-D составляет 0.01 мг/л.

Правильность способа проверена методом «введено – найдено» на модельных растворах. Результаты приведены в табл. 2.

Табл. 2

Результаты определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в модельном растворе ($n = 6, P = 0.95, t = 2.57$)

Определяемый компонент	Матричные компоненты	Соотношение	Введено мг/л	Найдено мг/л	<i>S_r</i>
2,4-D	Cl ⁻	1 : 100	0.120	0.116 ± 0.010	0.005
	NO ₃ ⁻	1 : 300			
	SO ₄ ²⁻	1 : 5			

Систематическая погрешность незначима, т. к. $t_{расч} (1.00) < t_{\mu} (2.57)$.

При содержании в воде сульфат-ионов в концентрации, превышающей 1 мг/л, необходимо его предварительное отделение.

Разработанная методика определения 2,4-D в природных водах отличается селективностью, экспрессностью и может быть рекомендована для практических целей.

Summary

N.I. Savelyeva, Sh.M. Rachmanulov. Determination of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid by ion chromatography in subterranean and surface waters.

Ion chromatography was used to determine (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid. The retention time for it and some neorganic ions in the use of 3 mM Na₂CO₃ – 2 mM KOH as eluent have been estimated. A rapid selective and sensitive ion chromatography method has been developed for 2,4-D determination, which is one of the parameters of environment quality control.

Литература

1. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник Т. 1 / Сост. М.А. Клисенко, А.А. Калинина и др. – М.: Колос, 1992. – 339 с.
2. Шпигун О.А., Золотов А.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 199 с.
3. Золотов Ю. А., Иванов А.А., Шпигун О.А. Определение органических кислот методом ионной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 8. – С. 1479–1483.
4. Вячеславова И.П., Клейн Л.А., Рахманкулов Ш.М., Рыдванский Ю.В., Обрезков О.Н., Шпигун О.А. Анализ подземных вод на ионном хроматографе «Цвет-3006» // Зав. лаб. – 1988. – Т. 64, № 3. – С. 5–10.

Поступила в редакцию
27.03.06

Савельева Наталия Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Рахманкулов Шаукат Муратович – кандидат химических наук, зав. отделом методов анализа ЦСИАК Минэкологии РТ.