

УДК: 543.544.6:543.3

ЗУЙ О.В.

## РОЗВИТОК ЙОННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ В УКРАЇНІ

Показано шляхи розвитку йонної хроматографії в Україні від восьмидесятих років минулого століття по сьогоднішній день. Виокремлені досягнення дослідницьких інституцій, зокрема, Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України, в розробці йонохроматографічних методик аналізу органічних та неорганічних аніонів у різних об'єктах, включаючи природні та питні води. Вченими України (А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецька) проведено співставлення комерційно доступних сорбентів для йонної хроматографії – ХИКС-1, ANIEKS-N та КАНК АСт з метою їх використання в аналізі вод. Дослідження проведені на йонному хроматографі «Цвет-3006» з кондуктометричним детектором. Показано, що для визначення іонів органічних монокарбонових кислот кращим сорбентом є ANIEKS-N із застосуванням боратного елюента, а для визначення неорганічних аніонів – КАНК АСт з карбонатно-гідрокарбонатним елюентом. Йонна хроматографія застосована для вирішення ряду практичних задач: для розділення оксоаніонів – йодату, хлорату та бромату у водах, для контролю правильності результатів при розробці хемілюмінесцентних методів визначення хлориду, нітриту та нітрату, для встановлення механізму деструкції аніонних поверхнево-активних речовин під дією вакуумного ультрафіолетового випромінювання та коронного розряду. Метод застосований для аналізу йодвмісних бутильованих вод на бромід-йони через відсутність заважаючого впливу йодидів. Накопичений досвід сприяв затвердженню в Україні чотирьох державних стандартів з перевірки якості води, що базуються на використанні йонохроматографічного методу. Показано, що метод йонної хроматографії на сучасному етапі широко використовується у різних галузях народного господарства для визначення мікроконцентрацій аніонів в конденсаті пари електростанцій, для контролю аніонного складу вод атомних електростанцій, для корегування процесів водопідготовки на водопровідних станціях, зокрема, при аналізі на хлорит-йони водопровідних вод, що отримані із застосуванням діоксиду хлору як дезінфектанту.

**Ключові слова:** йонна хроматографія, сорбенти, елюенти, органічні аніони, неорганічні аніони.

Показаны пути развития ионной хроматографии в Украине от восьмидесятих годов прошлого века по нынешнее время. Подчеркнуты достижения исследовательских институтов, в частности, Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины, в разработке ионохроматографических методик анализа органических и неорганических анионов в различных объектах, включая природные и питьевые воды. Учеными Украины (А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецкая) проведено сопоставление коммерчески доступных сорбентов для ионной хроматографии – ХИКС-1, ANIEKS-N и КАНК АСт с целью их использования в анализе вод. Исследования проведены на ионном хроматографе «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектором. Показано, что для определения ионов органических монокарбоновых кислот лучшим сорбентом является ANIEKS-N с применением боратного элюента, а для определения неорганических анионов – КАНК АСт с карбонатно-гидрокарбонатные элюентом. Ионная хроматография применена для решения ряда практических задач: для разделения оксоанионов – иодата, хлората и бромата в водах, для контроля правильности результатов при разработке

хемилюминесцентних методів определения хлорида, нітрита і нітрата, для установлення механізму деструкції аніонних поверхностно-активних речовин під дією вакуумного ультрафіолетового випромінювання і коронного розряду. Метод застосований для аналізу йодсодержащих бутілізованих вод на бромід-іони з-за відсутності перешкоджаючого впливу йодидів. Накопленний досвід сприяв утвердженню в Україні чотирьох державних стандартів по перевірці якості води, заснованих на використанні іонохроматографічного методу. Показано, що метод іонної хроматографії на сучасному етапі широко використовується в різних галузях народного господарства для визначення мікроконцентрацій аніонів в конденсаті пара електростанцій, для контролю аніонного складу вод атомних електростанцій, для корекції процесів водопідготовки на водопровідних станціях, в частині, при аналізі на хлорит-іони водопровідних вод, отриманих з використанням діоксида хлору як дезинфектанту.

**Ключові слова:** іонна хроматографія, сорбенти, елюенти, органічні аніони, неорганічні аніони.

*The ways of development of ion chromatography in Ukraine from the eighties of the last century to the present time are shown. The achievements of research institutes, in particular, the Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, in the development of ion chromatographic methods for the analysis of organic and inorganic anions in various objects, including natural and drinking waters, are highlighted. Scientists of Ukraine (A.T. Pilipenko, O.V. Zuy, A.V. Terletska) compared commercially available sorbents for ion chromatography – HIKS-1, ANIEKS-N and KANK ASt for their use in water analysis. The studies were carried out on an ion chromatograph "Tsvet-3006" with a conductometric detector. It has been shown that ANIEKS-N with a borate eluent is the best sorbent for the determination of organic monocarboxylic acid ions, and KANK ASt with a carbonate-hydrocarbonate eluent – for the determination of inorganic anions. Ion chromatography has been used to solve a number of practical problems: for the separation of oxoanions – iodate, chlorate and bromate in waters, to control the results in the development of chemiluminescent methods for the determination of chloride, nitrite and nitrate, to establish the mechanism of destruction of anionic surfactants under the action of vacuum ultraviolet radiation and corona discharge. The method was applied to the analysis of iodine-containing bottled waters for bromide ions due to the absence of the interference from iodides. The accumulated experience has contributed to the adoption in Ukraine of four state standards for water quality, based on the use of the ion chromatographic method. It is shown that the method of ion chromatography at the present stage is widely used in various sectors of the national economy: to determine the traces of anions in steam condensate of power plants, to control the anionic composition of water at nuclear power plants, to correct water treatment processes at waterworks, in particular, when analyzing chlorite ions in tap water obtained with the use of chlorine dioxide as a disinfectant.*

**Keywords:** ion chromatography, sorbents, eluents, organic anions, inorganic anions.

Йонна хроматографія – це підрозділ вискоєфективної рідинної хроматографії, що використовується для розділення та ідентифікації, а також кількісного визначення сполук йонного характеру: аніонів неорганічних та органічних кислот, катіонів лужних та лужноземельних металів, низки інших неорганічних та органічних сполук, що розкладаються на йони у водному розчині: комплексні сполуки амінів, вуглеводів, амінокислот та ін.

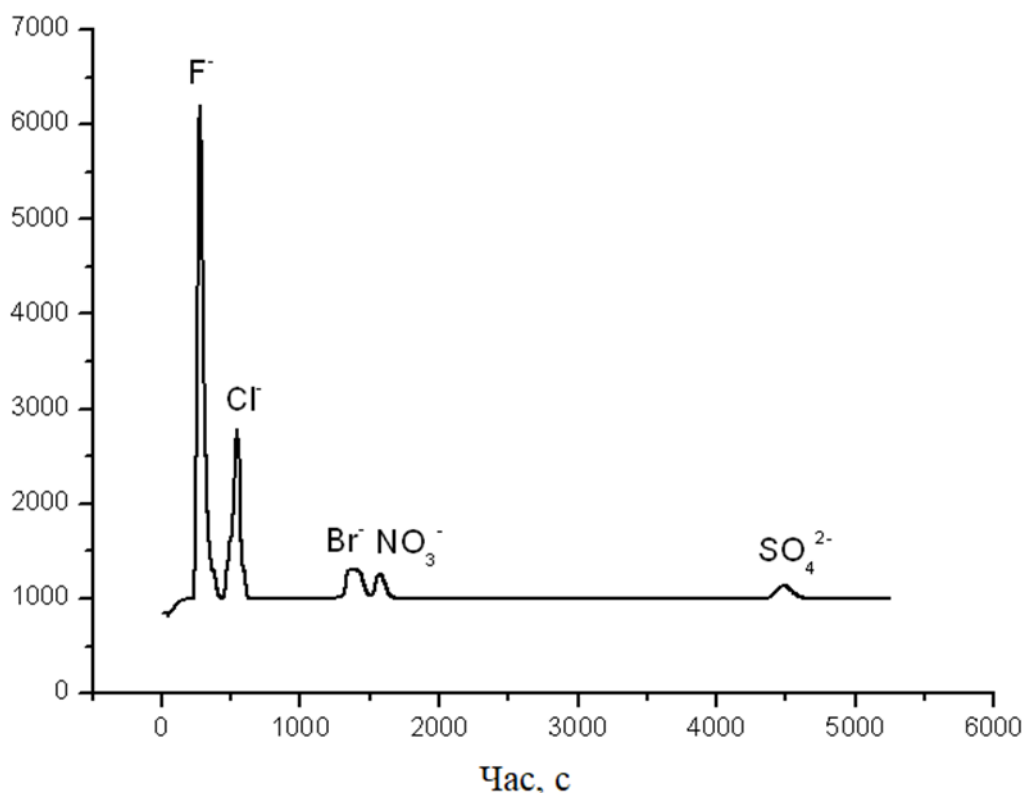
Йонна хроматографія може вважатися вискоєфективним варіантом йонообмінної хроматографії, який розвинувся завдяки синтезу нових йонообмінників та розвитку хроматографічного приладобудування. Метод йонної хроматографії був розроблений в 1975 р. в США [1].

Розвиток йонної хроматографії в Україні на ранніх етапах тісно пов'язаний з розвитком цього методу аналізу в колишньому СРСР у 80-ті роки минулого століття. Першим в СРСР роботи по йонній хроматографії розпочав академік Ю.О. Золотов, який створив лабораторію йонної хроматографії при хімічному факультеті Московського університету, яка спочатку працювала на американському обладнанні [2,3]. Потім було налагоджене серійне виробництво йонних хроматографів «Цвет-3006» та портативних йонних хроматографів «ХПИ-1» з кондуктометричним детектуванням. Пізніше з'явилися модернізований «Цвет-4000» та прилад «Цвет Яуза 04» з кількома детекторами – спектрофотометричним, електрохімічним та кондуктометричним. Метод надав широкі можливості аналітикам для проведення екологічних досліджень природних вод, повітря, ґрунтів, застосовується на хімічних виробництвах, в енергетиці – для контролю мікрокількостей аніонів в конденсаті пари електростанцій, в медицині, харчовій промисловості, агрохімії та інших галузях.

Перспективний метод йонної хроматографії з 1987 року почав розвиватися і в Україні. Академік А.Т. Пилипенко, високо оцінивши можливості методу, ініціював придбання трьох йонних хроматографів «Цвет-3006» та портативного «ХПИ-1» для Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України. Портативний хроматограф ХПИ-1 був призначений для комплектації мобільної лабораторії по визначенню шкідливих домішок природних та питних вод [4]. В подальшому йонні хроматографи, що стали комерційно доступними, почали закуповувати інші дослідницькі інституції, вищі навчальні заклади та промислові підприємства.

Вітчизняні йонні хроматографи комплектувалися сорбентами-йонобмінниками низької ємності (типу КАНК, ХИКС-1, АНИЕКС-N), які поступалися за характеристиками розділення закордонним аналогам. Порівнянню цих трьох сорбентів присвячена робота [5], в якій рекомендовані кращі з них для вирішення тих або інших аналітичних задач. Були з'ясовані оптимальні умови застосування сорбентів: склад елюентів, їх концентрації, швидкість потоку. В оптимальних умовах визначений порядок елюювання ряду органічних та неорганічних аніонів, їх час утримування та межі визначення. Для розділення органічних монокарбонових кислот кращим виявився сорбент АНИЕКС-N, а для визначення неорганічних аніонів – КАНК АСт. Ці сорбенти були використані для аналізу різних природних та стічних вод.

З кінця 1980-х років йонні хроматографи почали використовувати для контролю хімічного складу вод в енергетиці, зокрема, для аналізу аніонного складу вод атомних електростанцій. Йонна хроматографія стала класичним методом для аналізу об'єктів довкілля в Україні. Були розроблені йонохроматографічні методики визначення формиату, нітриту та нітрату у водному середовищі, що використані при фотокаталітичній деструкції нітратів у питній воді [6], при цьому застосована розділююча колонка ЕЛСІАН-6. Розроблено методику йонохроматографічного визначення бромід-йонів у йодованих водах [7]. У даному випадку йодид-йони не заважають визначенню, тому що міцно утримуються сорбентом і не проявляються на хроматограмі (рис. 1).



**Рис. 1.** Хроматограма модельної суміші аніонів, мг/дм<sup>3</sup>: F<sup>-</sup> (10), Cl<sup>-</sup> (10), Br<sup>-</sup> (20), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (20), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (20). Аналітична колонка КАНК АСТ 100 x 6 мм, компенсаційна колонка КРС-8П 250 x 6 мм, елюент 0,003 М NaHCO<sub>3</sub> / 0,0024 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, швидкість подачі елюенту 2,0 мл/хв. Хроматограф Цвет-3006.

Хлориди у водопровідних, річкових та підземних водах визначали методом йонної хроматографії, який використовували у якості порівняльного при розробці хемілюмінесцентного методу на хлорид-йони [8]. Оксоаніони йодату, хлорату та бромату успішно розділяли на колонці КАНК АСТ 6×100 мм із застосуванням боратного елюенту [9]. Методику застосовано для співставлення з результатами хемілюмінесцентного визначення йодат-йонів.

Проведений хроматографічний аналіз продуктів окислювальної деструкції додецилсульфату натрію при обробці його водних розчинів жорстким ультрафіолетовим випромінюванням ( $\lambda=185$  нм) та коронним розрядом, що дало можливість запропонувати механізм деструкції лінійних аніонних поверхнево-активних речовин [10]. Доведено, що підвищені концентрації загального органічного вуглецю, які спостерігаються в системі, обумовлені рекомбінацією утворених карбонатних радикалів з утворенням оксалат-йонів. Останні визначали за допомогою колонки ANIEKS-N на хроматографі Цвет-3006. Елюентом слугував  $5 \times 10^{-3}$  М розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, швидкість потоку елюенту 2,0 см<sup>3</sup>/хв.

Співставлені йонохроматографічне та йонометричне визначення нітрат-йонів у водах [11]. З використанням сорбенту ХИКС-1 та карбонатно-бікарбонатного елюенту одночасно з нітратом визначають фторид, хлорид, сульфат, нітрит та фосфат. Йонометричне визначення нітратів проведене із застосуванням мембранного нітратселективного електрода. Продемонстрований задовільний збіг результатів визначення нітратів двома методами, підкреслені переваги кожного та відзначено доцільність їх поєднання для ефективного аналізу вод в лабораторних та польових умовах.

Йонохроматографічний метод – єдиний, що дає можливість проводити груповий багатокомпонентний аналіз проб на вміст аніонів: за 6-30 хв. визначають із однієї проби до 10 різних аніонів як органічних (форміат, ацетат та ін.), так і неорганічних (фторид, хлорид, бромід, нітрит, нітрат, фосфат, сульфат, гідрокарбонат). До переваг йонної хроматографії

відносяться: висока чутливість (до 0,05 мг/дм<sup>3</sup> без попереднього концентрування), селективність, широкий інтервал визначуваних концентрацій, малий об'єм проби (0,01-0,5 см<sup>3</sup>), відсутність попередньої пробопідготовки, можливість повної автоматизації аналізу. Через зазначені суттєві переваги цей метод увійшов до переліку раціональних методів визначення аніонів у водах [12].

Завдяки чільному місцю, яке зайняла Йонна хроматографія серед інших методів аналізу органічних та неорганічних йонів, в Україні були затверджені державні стандарти, що стосуються перевірки якості води, які базуються на використанні цього методу [13-16].

Йонна хроматографія – один з найпотужніших аналітичних методів. Лише за одну стадію вона дає можливість розділити багатокomпонентні суміші на окремі компоненти та одночасно дати кількісну характеристику кожному компоненту. Йонна хроматографія на сучасному етапі використовується спеціалістами в різноманітних сферах науки та промисловості, зокрема, в таких, як медицина, біологія, фізика, геологія, біотехнологія, хімічна та фармацевтична промисловість тощо. У зв'язку з вимогами Державних санітарних норм і правил України [17], що передбачають необхідність контролю хлорит-іонів у водопровідній воді, станції водопідготовки Києва та інших міст користуються цим методом як найбільш зручним для кількісного визначення хлорату, хлориду і хлориту, а також інших аніонів при підготовці питної води, причому контроль вмісту хлориту є особливо важливим при застосуванні такого дезінфектанту, як діоксид хлору.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Small H., Stevens T.S., Bauman W.C.** Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. No 11. P. 1801-1809.
2. **Шпигун О.А., Золотов Ю.А.** Ионная хроматография – метод быстрого и избирательного определения ионов. *Завод. лаб.* 1982. Том 48. № 9. С. 4-14.
3. **Shpigun O.A., Zolotov Yu.A.** Ion chromatography in water analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 188 p.
4. **Лукачина В.В., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Зуй О.В., Кофанов В.И., Шевченко Т.Л., Юрченко В.В., Мацибура Г.С.** Методическое обеспечение передвижной лаборатории по определению вредных примесей природных и питьевых вод. *Химия и технология воды.* 1994. Том 16, № 4. С. 451-455.
5. **Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В.** Ионохроматографическое определение анионов в водах с использованием центрально- и поверхностно-модифицированных сорбентов. *Химия и технология воды.* 1992. Том 14. № 11. С. 819-825.
6. **Лозовский А.В., Столярова И.В., Приходько Р.В., Гончарук В.В.** Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO<sub>2</sub> в реакции восстановления нитрат-ионов в водной среде. *Химия и технология воды.* 2009. Том 31. № 6. С. 631-642. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063455X09060034>
7. **Мазна Ю.І., Зуй О.В.** Ионохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017». Київ: Видавництво КНУ ім. Тараса Шевченка, 2017. С. 97.
8. **Zui O.V.** Chemiluminescence method for the determination of chloride in waters using dynamic gas extraction of chlorine. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1995. Vol. 351, No 2-3. P. 209-211. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00321639>
9. **Zui O.V., Terletskaia A.V.** Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1995. Vol. 351, No 2-3. P. 212-215. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00321640>
10. **Mamaenko A.V., Dolenko S.A., Zuy O.V., Prikhod'ko R.V., Goncharuk V.V.** Application of ion chromatography for establishing the mechanism of anionic surfactants destruction by vacuum UV irradiation and corona discharge. *East European Scientific Journal (Warsaw, Poland).* 2019. Vol. 41, No 1. P. 46-52.

11. **Пилипенко А.Т., Большак Ю.В., Зуй О.В., Манилевич Т.М.** Определение нитратов в водах ионохроматографическим и ионометрическим методами. *Химия и технология воды*. 1991. Том 13, № 10. С. 904-908.
12. **Зуй О.В., Терлецкая А.В., Фалендыш Е.Р., Драпайло О.М.** Рациональные методы определения анионов в водах. *Химия и технология воды*. 1994. Том 16, № 4. С. 444-450.
13. **ДСТУ ISO 10304-1:2003.** Якість води. Визначання розчинених фторид-, хлорид-, нітрит-, ортофосфат-, бромід-, нітрат- і сульфат-іонів методом рідинної хроматографії. Частина 1. Метод для слабкозабруднених вод. Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 14 с.
14. **ДСТУ ISO 10304-2:2003.** Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 2. Визначення броміду, хлориду, нітрату, нітриту, ортофосфату та сульфату в стічних водах. Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 15 с.
15. **ДСТУ ISO 10304-3:2003.** Якість води. Визначання розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 3. Визначання хромату, йодиду, сульфїту, тіоціанату і тіосульфату. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 18 с.
16. **ДСТУ ISO 10304-4:2003.** Якість води. Визначання розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 4. Визначання хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забрудненості. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 13 с.
17. **ДСанПіН України 2.2.4-171-10.** Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Затв. наказом МОЗ України від 12.05.2010 за № 400.

## REFERENCES

1. **Small H., Stevens T.S., Bauman W.C.** Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. No 11. P. 1801-1809.
2. **Shpigun O.A., Zolotov Yu.A.** Ion chromatography – method of rapid and selective determination of ions. *Zavodskaya Laboratoriya*. 1982, 48(9), P. 4-14.
3. **Shpigun O.A., Zolotov Yu.A.** Ion chromatography in water analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 188 p.
4. **Lukachina V.V., Terletsкая A.V., Bogoslovskaya T.A., Zuy O.V., Kofanov V.I., Shevchenko T.L., Yurchenko V.V., Matsibura G.S.** Methodological support of a mobile laboratory for the determination of harmful contaminants of natural and drinking water. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1994, 16(4), P. 451-455.
5. **Pilipenko A.T., Zuy O.V., Terletsкая A.V.** Ion chromatographic determination of anions in waters using central- and surface-modified sorbents. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1992, 14(11), P. 819-825.
6. **Lozovskii A.V., Stolyarova I.V., Prikhod'ko R.V., Goncharuk V.V.** Research of photocatalytic activity of the Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts in the reduction reaction of nitrate–ions in aqueous media. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2009, 31(6), P. 360-366. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063455X09060034>
7. **Mazna Yu.I., Zuy O.V.** Ion chromatographic determination of bromides in iodinated waters. *Kyiv Conference on Analytical Chemistry "Modern Trends 2017". Book of Abstracts*. Kyiv: Taras Shevchenko University, 2017. P. 97.
8. **Zui O.V.** Chemiluminescence method for the determination of chloride in waters using dynamic gas extraction of chlorine. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1995. Vol. 351, No 2-3. P. 209-211. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00321639>
9. **Zui O.V., Terletsкая A.V.** Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1995. Vol. 351, No 2-3. P. 212-215. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00321640>
10. **Mamaenko A.V., Dolenko S.A., Zuy O.V., Prikhod'ko R.V., Goncharuk V.V.** Application of ion chromatography for establishing the mechanism of anionic surfactants destruction by vacuum

UV irradiation and corona discharge. *East European Scientific Journal (Warsaw, Poland)*. 2019, 41(1), P. 46-52.

11. **Pilipenko A.T., Bolshak Yu.V., Zuy O.V., Manilevich T.M.** Determination of nitrates in waters by ion chromatographic and ionometric methods. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1991, 13(10), P. 904-908.

12. **Zuy O.V., Terletska A.V., Falendysh E.R., Drapailo O.M.** Rational methods for anion determination in waters. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 1994, 16(4), P. 444-450.

13. *DSTU ISO 10304-1:2003*. Water Quality. Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulphate ions by liquid chromatography method. Part 1. Metod for slightly polluted waters. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004. 14 p.

14. *DSTU ISO 10304-2:2003*. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 2. Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulphate in wastewater. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004. 15 p.

15. *DSTU ISO 10304-3:2003*. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 3. Determination of chromate, iodide, sulphite, thiocyanate and thiosulphate. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005. 18 p.

16. *DSTU ISO 10304-4:2003*. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 4. Determination of chlorate, chloride and chlorite in slightly polluted water. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005. 13 p.

17. *DSanPiN Ukrainy 2.2.4-171-10*. Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. Approved by the order of the Ministry of Health of Ukraine dated 12.05.2010 for N 400.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України*

*Надійшло до редакції 04 вересня 2021 р.*