

УДК 543.054 543.34 543.58:532.63

Исследование анионного состава объектов окружающей среды промышленной зоны г. Красноярска методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

**Л.Г. Бондарева^{а*}, О.П. Калякина^а, Г.В. Бурмакина^б,
В.В. Сурсякова^{а,в}, С.Н. Калякин^б, А.И. Рубайло^{а,б}**

^а *Сибирский федеральный университет,*

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Институт химии и химической технологии СО РАН,*

Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса 42,

^в *Институт физики СО РАН,*

Россия 660036, Красноярск, Академгородок-50, стр. 38 ¹

Received 16.11.2009, received in revised form 7.12.2009, accepted 15.12.2009

Адаптированы методы капиллярного электрофореза и ионной хроматографии для определения анионного состава объектов окружающей среды промзоны г. Красноярска. Были подобраны условия подготовки образцов снега и воды для определения фторид-ионов. Полученные результаты показали, что уровень загрязнения атмосферных осадков выбросами промышленных предприятий существенно влияет на уровень загрязнения воды р. Енисей, особенно в период интенсивного таяния снега, талые воды которого рано или поздно попадают в воду р. Енисей.

Ключевые слова: окружающая среда, капиллярный электрофорез, ионная хроматография, антропогенные загрязнения.

Существование и развитие биосферы Земли тесно связано с круговоротами веществ в природе, наиболее важный из которых гидрологический цикл. На планете большая часть поверхности покрыта водными источниками. Это служит причиной и значительных испарений воды, которые, в зависимости от времени года, выпадают в виде атмосферных осадков (снега или дождя) на поверхность суши. Атмосферные осадки могут накапливать в

себе значительные количества техногенных газообразных загрязнений, которые впоследствии попадают на землю. Заключительный процесс – перенос загрязнений с талыми водами или стоками с водосборной территории в поверхностные водоемы [1].

Водная среда считается наиболее меняющимся компонентом в биогенном цикле. В зависимости от состава водного раствора стабильные и радиоактивные изотопы металлов

* Corresponding author E-mail address: l-bondareva@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

могут образовывать соединения с различными анионами, которые, присутствуя в водной фазе, могут влиять на процессы распределения в системе «твердое вещество-вода» [2]. В свою очередь, типы образующихся в водной среде соединений значительно влияют на процессы распределения в рассматриваемых системах. Основными лигандами, участвующими в процессе комплексообразования в данной системе, являются ионы CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , а также молекулы растворенных органических соединений (гумусовых веществ, липидов и др.). В зависимости от содержания того или иного вида анионов в водной фазе могут протекать процессы, связанные с увеличением или уменьшением доли миграционных форм антропогенных загрязнений в поверхностном водоеме [3].

Актуальной проблемой в экспрессном и селективном определении качественного и количественного состава атмосферных осадков и воды поверхностных водоемов служит выбор метода, удовлетворяющего необходимым требованиям.

Ионная хроматография (ИХ) на сегодня зарекомендовала себя широко распространенным аналитическим методом для определения неорганических ионов, в особенности анионов. В последнее время все большее внимание привлекает новый метод разделения и анализа ионного состава многокомпонентных водных растворов – капиллярный электрофорез (КЭ) [4-8]. Он дополняет метод ионной хроматографии, уступая ему в воспроизводимости и точности, но характеризуется большей эффективностью разделения, низкой стоимостью расходных материалов и большей толерантностью к матрице образца при анализе сложных объектов [9]. К отличительным особенностям метода КЭ можно отнести возможность концентрирования пробы непосредственно в капилляре, использо-

вание напряжения и давления для улучшения эффективности разделения анионов с близкой электрофоретической подвижностью и уменьшение времени анализа.

Цель данной работы – исследование анионного состава снега и воды р. Енисей методами капиллярного электрофореза и ионной хроматографии и сопоставление результатов, полученных этими методами.

Экспериментальная часть

1. Объекты исследования и их пробоподготовка

Воду р. Енисей отбирали в черте г. Красноярска, пробы снега – возле завода РУСАЛ на расстоянии: на юг – 1,5 км; на север – 1,5, 2,5 км; на запад – 1,5, 2,5, 5,0, 7,5 км; на восток – 1,5, 2,5, 5,0, 7,5 км, в марте 2009. Для определения низких концентраций фторид-ионов методом капиллярного электрофореза пробы упаривали с добавлением 0.1 М раствора HCl .

2. Приборы и методики определения

2.1. Капиллярный электрофорез

Измерения проводили с применением системы капиллярного электрофореза с диодно-матричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, USA). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 64,5 см (эффективной длиной 56 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 °С. Детектирование проводили в УФ-области при 375 нм с опорной длиной волны 450 нм. Сигнал детектора обрабатывали при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02. Ввод пробы гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 4-20 с.

В качестве фонового электролита применяли хроматный буферный раствор с концентрацией от 3 до 10 мМ и рН 6-8.

Использовали реактивы не ниже ч.д.а. Все растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной с использованием системы очистки воды Direct – Q3 (Millipore, France) с электропроводностью менее $0,1 \cdot 10^{-6}$ Ом \cdot см $^{-1}$. Перед использованием растворы отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и дегазировали под вакуумом 10^4 Па в течение 2 мин.

Перед работой капилляр последовательно промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 10 мин, затем дважды по 10 мин деионизованной водой, 10 мин раствором фонового электролита, между анализами – раствором фонового электролита в течение 10 мин.

2.2. Ионная хроматография

При определении анионов методом ионной хроматографии использовали высокоэффективный жидкостный хроматограф LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) с кондуктометрическим (CDD-10 Avp/10Asp) и спектрофотометрическим (SPD-M20A) детекторами. Определение проводили в варианте двухколоночной ионной хроматографии. В качестве разделяющей использовали колонку 5x120 мм с биполярным центрально-локализованным сорбентом КанК-Аст зернением 14 мкм, емкостью 12 мкэкв/мл (ГЕОХИ РАН, г. Москва), подавительная колонка - 6x200 мм, КУ-2, зернение 100-200 мкм, емкость 2,5 мэкв/мл в H $^{+}$ -форме.

3. Приготовление растворов

Фоновый электролит готовили в колбе вместимостью 100 мл, добавляя точную навеску K $_2$ Cr $_2$ O $_7$, доводили бидистиллированной водой до метки, затем раствором KOH доводили pH до 7,25. Значение pH определяли с помощью pH-метра Radelkis (Венгрия), оснащенного комбинированным электродом.

Исходный элюент для ионной хроматографии готовили в колбе вместимостью 200 мл, добавляя 50 мл 0,1 М Na $_2$ CO $_3$ и 60 мл 0,1

М NaHCO $_3$, и, перемешивая, доводили бидистиллированной водой до метки. Для приготовления рабочего элюента в мерную колбу на 250 мл помещали 25 мл исходного раствора и доводили бидистиллированной водой до метки. Концентрация элюента составляла 2,5 мМ Na $_2$ CO $_3$ и 3 мМ NaHCO $_3$.

Исходные растворы анионов готовили из ГСО. Стандартные растворы сравнения смеси анионов, содержащие фторид-, хлорид-, фосфат-, нитрат- и сульфат-ионы, готовили, внося соответствующие аликвоты исходных растворов в мерную колбу и доводя до метки бидистиллированной водой.

Результаты и обсуждения

1. Оптимизация условий определения неорганических анионов методом ионной хроматографии

При оптимизации условий хроматографирования смеси F $^{-}$, Cl $^{-}$, HPO $_4^{2-}$, NO $_3^{-}$, SO $_4^{2-}$ анионов установили, что наилучшее разделение на применяемой хроматографической системе наблюдается при использовании элюента состава 2,5 ммоль/л NaHCO $_3$ и 3,0 ммоль/л Na $_2$ CO $_3$ при скорости элюента 1,5 мл/мин. В выбранных оптимальных условиях проводили разделение пятикомпонентной смеси неорганических анионов. Хроматограмма стандартной смеси анионов приведена на рис. 1.

2. Оптимизация условий определения неорганических анионов методом капиллярного электрофореза

В методе КЭ на электрофоретическое перемещение ионов всегда накладывается электроосмотический поток (ЭОП), связанный с наличием заряда на стенке кварцевого капилляра вследствие диссоциации поверхностных силанольных групп. ЭОП в таком капилляре имеет направление, противоположное электромиграции анионов, и анионы с низкой подвижностью могут не достигать

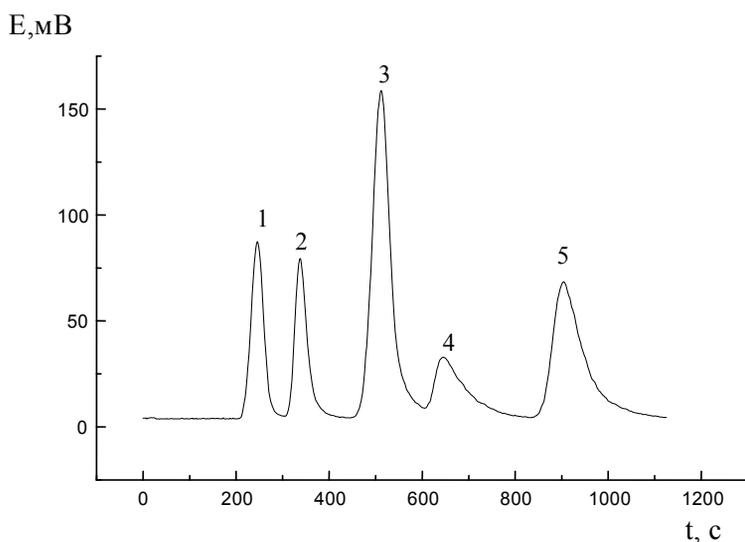


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси анионов: 1) F^- , 2) Cl^- , 3) HPO_4^{2-} , 4) NO_3^- , 5) SO_4^{2-} , ($C_{F^-} = 5$ мг/л; $C_{Cl^-} = 10$ мг/л; $C_{HPO_4^{2-}} = 100$ мг/л; $C_{NO_3^-} = 50$ мг/л; $C_{SO_4^{2-}} = 50$ мг/л)

детектора. Для уменьшения или обращения ЭОП используют различные способы модификации поверхности капилляров, чаще всего за счет введения в состав фонового электролита различных ПАВ, например солей четвертичных аммонийных оснований. Однако такие растворы неустойчивы; кроме того, применение модификаторов ЭОП при анализе природных вод, содержащих также поверхностно-активные вещества, приводит к нестабильности времен электрофоретической миграции ионов. Для повышения надежности идентификации ионов и точности измерения их концентраций методом КЭ с косвенным спектрофотометрическим детектированием предложено вместо модификаторов ЭОП использовать постоянное гидродинамическое давление между концами капилляра [10]. Давление позволяет уменьшать ЭОП при определении анионов с низкой электрофоретической подвижностью или ускорять ЭОП для оптимизации разделения анионов с высокой электрофоретической подвижностью.

В качестве фонового электролита был выбран хроматный электролит, выполняющий одновременно буферирующую функцию и обеспечивающий возможность косвенного спектрофотометрического детектирования. В литературе данный фоновый электролит используют одновременно с модификаторами, и при применении литературных значений концентрации и pH хроматного фонового электролита было обнаружено, что в этих условиях не достигается полного разделения сульфат-, нитрит- и нитрат-анионов. Поэтому возникла необходимость в подборе оптимальной концентрации и pH. В ходе оптимизации условий варьировали значения pH от 6 до 8 и концентрацию фонового электролита от 3 до 10 мМ. Установлено, что для разделения бромид-, хлорид-, сульфат-, нитрит-, нитрат-, фторид- и гидрофосфат-ионов оптимально использование в качестве фонового электролита 5 мМ хроматного буфера с pH 7,25. Найдено, что эффективное подавление ЭОП для капилляра общей длиной 64,5 см, достигается при напряжении 12 кВ и гидродинамиче-

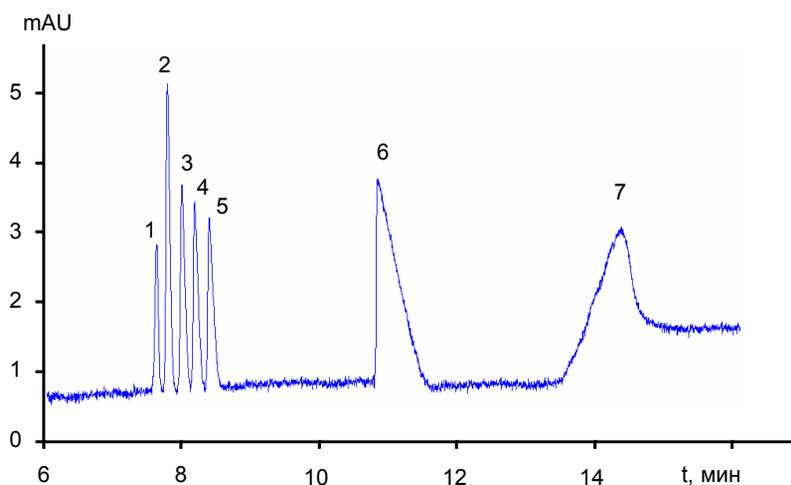


Рис. 2. Электрофореграмма анионов: 1) Br; 2) Cl; 3) SO_4^{2-} ; 4) NO_2^- ; 5) NO_3^- ; 6) F; 7) H_2PO_4^- ; C = 50 мг/л

ском давлении 45 мБар. На рис. 2 приведена электрофореграмма модельной смеси семи ионов, полученная в перечисленных выше оптимальных условиях. Пик гидрофосфат-иона искажен из-за близости рН фонового электролита к pK_{a2} .

Идентификацию пиков анионов проводили по рассчитываемой с учетом метки ЭОП и гидродинамического давления эффективной электрофоретической подвижности анионов [10]. Относительное стандартное отклонение эффективной электрофоретической подвижности для модельной смеси составило 0,3 %. Относительное стандартное отклонение концентраций анионов в диапазоне концентраций от 0,20 до 1,0 мг/дм³ равнялось 20 %, от 1,0 до 10 мг/дм³ – 10-15 %, от 10 до 40 мг/дм³ – 5-7 %. Относительное стандартное отклонение может быть уменьшено до 2-3 % для концентрационного диапазона 1-40 мг/дм³, если использовать метод внутреннего стандарта с пересчетом площадей электрофоретических пиков [11].

Установлено, что предел обнаружения по фторид-иону методом КЭ составляет 0,5 мг/л. С целью определения более низких концентраций необходимо применять концентриро-

вание. Исследована эффективность концентрирования для определения фторид-ионов методом КЭ с использованием стандартной методики концентрирования для элементного анализа, которая включает в себя упаривание растворов в присутствии HCl. Выявлено, что данный способ концентрирования позволяет снизить предел обнаружения фторид-иона методом КЭ до 0,2 мг/л.

Рассчитаны эффективности разделения двух методов по SO_4^{2-} -иону. Для КЭ $N = 4000$ теоретических тарелок, для ИХ $N = 1500$ теоретических тарелок. Однако следует сравнить два метода по селективности разделения.

В случае ИХ последовательность получения аналитических сигналов в системе (селективность) является результатом взаимодействия между анализируемым веществом, неподвижной фазой и элюентом. Это взаимодействие управляется такими параметрами, как: а) заряд иона; б) поляризуемость; в) размер и гидрофобность ионов анализируемого вещества; г) рН; д) природа элюента. Параметры, которые неподвижная фаза (сорбент) оказывает на селективность разделения, зависят в основном от природы сорбента и типа

функциональной группы. Эти параметры позволяют варьировать селективность разделения в ИХ в весьма широких пределах.

Селективность разделения в методе КЭ также может варьироваться в широких пределах посредством изменения прикладываемого напряжения, длины капилляра, температуры термостатирования, концентрации, pH и состава фонового электролита, в том числе добавления комплексообразующих реагентов, органических растворителей. Поскольку в основе разделения ионов методами ИХ и КЭ лежат разные свойства (распределение между подвижной и неподвижной фазой и электрофоретическая подвижность), эти методы в большей степени дополняют друг друга, чем конкурируют.

Выявленные методические подходы для определения анионного состава модельных растворов впоследствии использовались для определения содержания различных анионов в объектах окружающей среды.

3. Результаты определения анионов в объектах окружающей среды промышленной зоны г. Красноярска

В качестве объектов исследования были выбраны образцы воды р. Енисей, отобранные в разное время года, и снега, отобранного в районах с различным антропогенным воздействием (табл. 1). Пример хроматограммы воды представлен на рис. 3. На рис. 4. изображена электрофореграмма воды.

Для сравнения результатов определения анионного состава водных образцов методами КЭ и ИХ использовали статистический критерий – F-распределение.

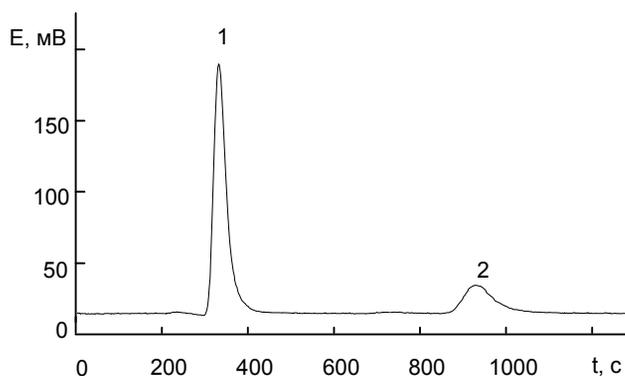
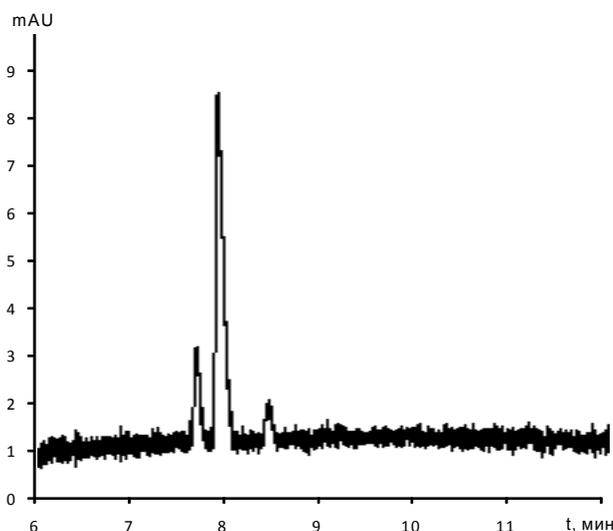
Для всех проб, приведенных в табл. 1, установлено относительно низкое содержание F-иона и значимое различие средних определяемых концентраций. По всей видимости, это связано с недостаточной селективностью определения F-иона методом ионной хроматографии. Известно, что его определению могут мешать ацетат-, формит-ионы и большое содержание хлорид-иона [13].

Снег, отобранный в зоне антропогенного влияния, отличается повышенным содержанием нитрат-ионов. В пробах воды р. Енисей в период интенсивного таяния сне-

Таблица 1. Результаты определения неорганических анионов в пробах снега и воды р. Енисей методами капиллярного электрофореза (КЭ) и ионной хроматографии (ИХ)

№ образца	Отбор	Содержание анионов, мг/л							
		F ⁻		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
		ИХ	КЭ	ИХ	КЭ	ИХ	КЭ	ИХ	КЭ
Вода р. Енисей									
1	октябрь	0.15± 0.01	-	1.31± 0.09	1.1± 0.1	1.6± 0.4	0.95± 0.03	10.3± 0.5	13.5± 0.5
2	октябрь*	0.10± 0.05	0.20± 0.05	5.4± 0.4	4.9± 0.3	-	-	10.3± 0.3	9.5± 0.2
3	март	-	-	23.5± 0.9	19.8± 0.4	-	0.08± 0.01	16±4	17.4± 0.5
Снег									
1	март	0.30± 0.03	0.40± 0.05	0.63± 0.05	0.45± 0.05	40±3	35.7± 0.8	6±1	4.3± 0.2
2	март*	0.30± 0.03	0.40± 0.06	0.25± 0.04	0.30± 0.04	4.5± 0.4	3.2± 0.8	6.4± 0.2	5.9± 0.5

* Промышленная зона.

Рис. 3. Хроматограмма образца воды: 1) Cl^- ; 2) SO_4^{2-} Рис. 4. Электрофореграмма образца воды реки Енисей: 1) Cl^- ; 2) SO_4^{2-} ; 3) NO_3^-

гов содержание F-ионов ниже предела обнаружения, однако растет содержание Cl^- и SO_4^{2-} -ионов.

В табл. 2 приведены результаты определения анионов в образцах снега, отобранных в зоне влияния алюминиевого завода компании РУСАЛ.

Из полученных данных было сделано заключение, что максимальное загрязнение наблюдается в зоне фонового загрязнения до 5 км от выбросов алюминиевого завода, именно на этом участке происходит интенсивное

выпадение аэрозолей со значительным количеством фторидов. При этом интенсивность выпадения находится в прямой зависимости от основных направлений ветров на территории Красноярского края. Так, основной вынос F^- , SO_4^{2-} -ионов происходит в северном и восточном направлении, что полностью соответствует «розе ветров».

Исходя из полученных результатов было сделано заключение о существенном влиянии уровня загрязнения атмосферных осадков выбросами промышленных предприятий на

Таблица 2. Содержание неорганических анионов в пробах снега в зоне влияния алюминиевого завода

Анионы	С, мг/л											
	На юг		На север		На запад				На восток			
	1.5 км	1.5 км	2.5 км	1.5 км	2.5 км	5 км	7.5 км	1.5 км	2.5 км	5 км	7.5 км	
F ⁻	2.0 ±0.1	7.1 ±0.8	18 ±2	1.0 ±0.2	0.40 ±0.02	0.37 ±0.05	-	20.0 ±0.5	0.68 ±0.02	6.2 ±0.1	1.4 ±0.1	
Cl ⁻	1.9 ±0.4	1.8 ±0.1	8.0 ±0.6	2.0 ±0.6	6±1	1.7 ±0.2	1.0 ±0.1	7.4 ±0.8	0.68 ±0.02	5.2 ±0.2	3.8 ±0.6	
NO ₃ ⁻	3.1 ±0.9	-	-	6.0 ±0.4	-	30 ±0.3	-	-	4.3 ±0.4	9.0 ±0.2	-	
SO ₄ ²⁻	9±1	10±1	128 ±2	16.3 ±0.6	14.6 ±0.2	-	8.4 ±0.1	114 ±6	12.2 ±0.5	-	18.0 ±0.2	
HPO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-	0.42 ±0.18	-	-	-	-	-	

уровень загрязнения воды р. Енисей, особенно в период интенсивного таяния снега, талые воды которого рано или поздно попадают в воду реки.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-05-00137 и РФФИ_Сибирь 09-05-98002.

Список литературы

1. Шумный В.К. Комплексная междисциплинарная оценка последствий антропогенных воздействий// Сибирский экологический журнал. – 2000. – 1. – С.1-4.
2. Salbu B., Lind O.C., Skipperud L. Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments// Journal of Environmental Radioactivity, 2002. V.74, Issues 1-3. P. 233-242.
3. Бондарева Л.Г., Калякина О.П., Болсуновский А.Я. Изучение влияния гуминовой кислоты на процессы поглощения-выделения в системе донные отложения-вода р. Енисей методами двухколоночной хроматографии и гамма-спектрофотометрии// Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, №4. – С.388-392.
4. Беленький Б.Г., Белов Ю. В., Касалайнен Г. Е. Высокоэффективный капиллярный электрофорез в экологическом мониторинге// Журн. аналит. химии. – 1996. – Т.51, № 8. – С.817-834.
5. Kaniansky D., Masar M., Marak J., Bodor R. Capillary electrophoresis of inorganic anions. J. Chromatogr. A. 1999. V. 834. P. 133-178.
6. Timerbaev A.R., Dabek – Zlotorzynska E., Var den Hoop M. Inorganic environmental analysis by capillary electrophoresis. Analyst. 1999. V. 124. P. 811-826.
7. Timerbaev A.R., Buchberger W. Prospects for detection and sensitivity enhancement of inorganic ions in capillary electrophoresis. J. Chromatogr. A. 1998. V. 834. P. 117-132.
8. Wei-Ping Yang, Brian O'Flaherty, and Ashok L. Cholli. Fast analysis of water samples for detection of anions by capillary zone electrophoresis. J. Environ.SCI.Health. 2001. V. A36 (7), P.1271–1285.

9. Timerbaev A.R. Recent trends in CE of inorganic ions: From individual to multiple elemental species analysis I. Electrophoresis. 2007. V. 28. P. 3420–3435.
10. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном электрофорезе с косвенным фотометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т.64, № 4. – С.415-420.
11. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Использование внутреннего стандарта при определении анионов методом капиллярного электрофореза с косвенным фотометрическим детектированием // Журн. сиб. фед. ун-та. Химия. – 2009. – Т.2, №1. – С.42-47.
12. Haddad, P.R. Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for determination of inorganic ions // P.R.Haddad//Journal of Chromatography A. – 1997. - Vol. 770. – P. 281-290.
13. Калякина О.П., Долгоносов А.М. Ионохроматографическое определение фторид ионов в атмосферных осадках и природных водах // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.58, №10. – С.1064-1066.

The Study of Anionic Composition of the Environment of the Krasnoyarsk's Industrial Zone by Ion Chromatography and Capillary Electrophoresis

**Lydia G. Bondareva^a, Olga P. Kalyakina^a,
Galyna V. Burmakina^b, Victoria V. Sursyakova^{a,c},
Sergei N. Kalyakin^b and Anatoly I. Rubailo^{a,b}**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42. K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^c *Institute of Physics SB RAS,
50/38 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

Adapted methods of capillary electrophoresis and ion chromatography for determination of anionic composition of the environment of the Krasnoyarsk's industrial zone. The results showed that the level of contamination of precipitation industrial emissions significantly affect the level of water contamination of the Yenisei River, especially during intensive thawing of snow melt-water, which sooner or later fall into the water district Yenisei.

Keywords: Environment, capillary electrophoresis, ion chromatography, anthropogenic pollution.
