

УДК 543.054 543.34 543.544.5.068.7

Ионохроматографическое определение газов и паров, обладающих кислотными свойствами, в атмосферном воздухе г. Красноярска

**О.П. Калякина, С.В. Качин,
М.Р. Азнаева*, И.С. Галынская, Е.А. Полынцова**
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Методика определения газов и паров, обладающих кислотными свойствами (HF, HCl, HNO₃, NO₂, NO, H₃PO₄, SO₃, H₂SO₄, SO₂), с использованием портативного одноколоночного PIA-1000 и стационарного двухколоночного LC-20 хроматографов (Shimadzu) адаптирована к анализу атмосферного воздуха г. Красноярска. Оптимизированы условия отбора проб воздуха и пробоподготовки. Подобран состав элюента, обеспечивающий повышение селективности определения фтороводорода в присутствии формальдегида и паров уксусной кислоты. Проведен анализ атмосферного воздуха в различных точках г. Красноярска.

Ключевые слова: ионная хроматография, атмосферный воздух, антропогенные загрязнения.

Атмосферный воздух считают одним из наиболее трудных объектов анализа, с которыми имеет дело аналитическая химия. Сложность подобных анализов объясняется многокомпонентностью системы, низкими содержаниями (ppm – ppt) и трансмиссией определяемых веществ. Задачи определения атмосферных загрязнителей во многом характеризуются особенностями региона. В г. Красноярске основными источниками антропогенного воздействия на атмосферу служат предприятия металлургии, теплоэнергетики, жилищно-коммунального комплекса, автотранспорт. Поэтому типичными загрязняющими веществами являются фтороводород, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, формальдегид, твердые частицы, следы металлов и др.

Традиционная схема анализа атмосферного воздуха включает стадию концентрирования определяемых компонентов и их последующее определение методами газовой, высокоэффективной жидкостной хроматографии при использовании в качестве детекторов масс-спектрометра или нескольких хроматографических детекторов, а также атомно-эмиссионной

спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [1]. Для экспрессной оценки степени загрязнения воздушного объекта, в том числе на месте, применяют более простые варианты хроматографических, спектральных или электрохимических методов [2]. Одним из них признан метод ионной хроматографии с хорошо развитым стационарным и портативным инструментарием [3]. Так, стандартная ионохроматографическая методика [4] позволяет определять в атмосферном воздухе вредные газы и пары, обладающие кислотными (NO , NO_2 , H_2S , HNO_3 , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , HCl) и основными (NH_3) свойствами. Методика основана на количественном переводе неорганических компонентов в жидкую фазу с их последующим определением на хроматографах типа «Цвет 3006», «ЦветЯуза» (стационарные) или «Стайер» (портативный), укомплектованных колонками с сорбентами «Аниекс», «Катиекс», КРС-8П, «АРА». Однако определению, например, фтороводорода в атмосферном воздухе по данной методике мешают формальдегид и пары уксусной кислоты, что приводит к завышенным результатам. Представляло интерес изучить другие хроматографические системы и сорбенты.

Цель данной работы – адаптация методики [4] к анализу атмосферного воздуха г. Красноярска и повышение селективности ионохроматографического определения фтороводорода с использованием портативного PIA-1000 и стационарного LC-20 хроматографов (Shimadzu).

Экспериментальная часть

1. Объекты исследования

Пробы атмосферного воздуха отбирали в четырех точках г. Красноярска в марте, ноябре 2010 г. и в апреле 2011 г. (рис. 1). Точка № 1 (Академгородок) – район, воздух которого в меньшей степени подвержен влиянию промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Точка № 2 расположена в том же районе вблизи автомобильной дороги. Точка № 3 (Октябрьский район, вблизи автодороги) – небольшое влияние промышленных предприятий, значительное влияние автомобильного транспорта. Точка № 4 (Советский район) характеризуется наибольшим влиянием промышленных предприятий и автомобильного транспорта.

2. Приборы и условия измерений

Отбор проб атмосферного воздуха и пробоподготовку проводили с использованием пробоотборного устройства «АПВ-4-128-40» в соответствии с рекомендациями методики [4].

Ионохроматографические измерения осуществляли на хроматографах производства Shimadzu. Высокоэффективный жидкостной хроматограф LC-20 Prominence с кондуктометрическим (CDD-10 Avp/10A_{sp}) детектором в варианте двухколоночной (разделяющая колонка Shodex IC SI-90 4E, 4×250 мм; подавительная колонка СПС-SAC, 6×200 мм) ионной хроматографии. В качестве элюента применяли карбонатный буферный раствор (1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ NaHCO_3). Объем вводимой пробы 20 мм³. Скорость потока элюента составляла 1,0 см³/мин. Температура термостата колонки 33 °С. Одноколоночный хроматограф PIA-1000 с кондуктометрическим детектором (разделяющая колонка Shim-pack IC-A1, 4,6×100 мм). Элюентом служил фталатный буферный раствор (2 мМ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ + 1,23 мМ NaOH до pH=3,5). Объем вводимой пробы 20 мм³; скорость элюирования 0,7 см³/мин; температура колонки 30 °С.

Градуировочные растворы готовили из стандартных образцов состава водных растворов соответствующих анионов.



Рис. 1. Расположение мест отбора проб атмосферного воздуха: 1 – Академгородок, 8; 2 – Академгородок, 50; 3 – ул. Телевизорная, 1; 4 – ул. Рокоссовского, 20

Результаты и обсуждения

На рис. 2 приведена хроматограмма модельной смеси ионов, полученная на хроматографе LC-20.

Как видно из рис. 2, удовлетворительное разрешение хроматографических пиков, необходимое для количественного определения, наблюдается для Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} -ионов. Данное условие выполняется для отдельного аниона в присутствии пятидесятикратных избытков остальных анионов. В то же время хроматографические пики F^- , HCOO^- , CH_3COO^- -ионов перекрываются и возможна лишь их качественная идентификация.

В табл. 1 приведены выборочные метрологические данные ионохроматографического определения Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} -ионов в модельной смеси на хроматографе LC-20. Диапазоны определяемых содержаний анионов, указанных в табл. 1, составляют 0,05–50 мг/дм³. Границы относительной суммарной погрешности измерения концентрации отдельного аниона при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышают $\pm 25\%$.

Вместе с тем оказалось, что указанные в методике [4] концентрации H_2O_2 (10 %) и KMnO_4 (5 %), необходимые для окисления NO и SO_2 в атмосферном воздухе при пробоподготовке, не дают соответствующего прироста содержаний NO_3^- и SO_4^{2-} -ионов в водных растворах, по-видимому, из-за различий выбранных хроматографических систем. В результате проведенных исследований установлены оптимальные концентрации H_2O_2 (5 %) и KMnO_4 (0,05 %), обеспечивающие максимальный прирост содержаний NO_3^- и SO_4^{2-} -ионов.

Полученные удовлетворительные метрологические характеристики дают основание использовать хроматографическую систему на основе хроматографа LC-20 для определения NO_2 и HNO_3 (суммарно) NO , SO_2 , SO_3 и H_2SO_4 (суммарно), HF (в отсутствие формальдегида и уксусной кислоты), HCl , H_3PO_4 в атмосферном воздухе г. Красноярска. Рассчитанные диапазоны определяемых концентраций указанных веществ в атмосферном воздухе составляют 0,01–0,5 мг/м³.

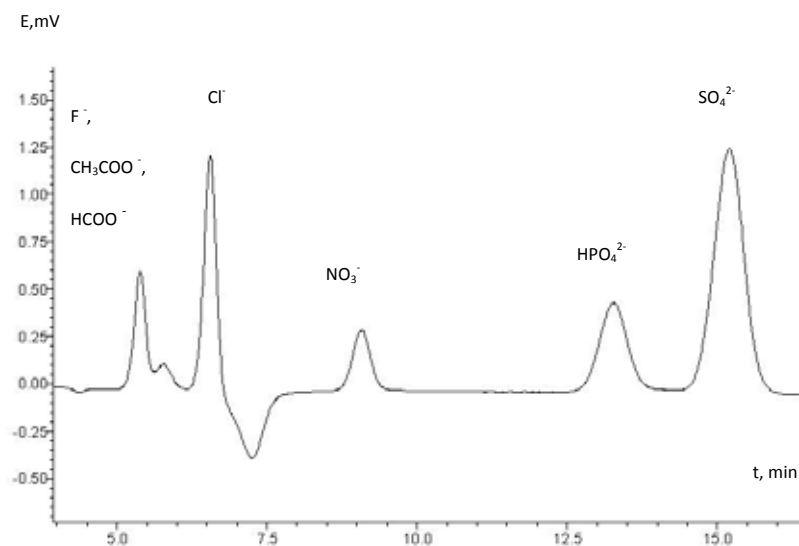


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси ионов: CH_3COO^- , HCOO^- (по $0,25 \text{ мг/дм}^3$); F^- , Cl^- , NO_3^- , F^- (по $0,5 \text{ мг/дм}^3$); PO_4^{2-} , SO_4^{2-} (по 5 мг/дм^3)

Таблица 1. Выборочные метрологические данные ионохроматографического определения анионов в модельной смеси на хроматографе LC-20 ($n = 3$, $P = 0,95$)

Определяемый анион	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции, r	Диапазоны определяемых содержаний, мг/дм^3
Cl^-	$S=6,73 \cdot 10^{-4}C+1,16$	0,998	0,1 – 50
PO_4^{3-}	$S=1,28 \cdot 10^{-4}C+0,84$	0,999	0,1 – 50
NO_3^-	$S=1,38 \cdot 10^{-4}C+0,56$	0,999	0,05 – 50
SO_4^{2-}	$S=1,03 \cdot 10^{-4}C+1,31$	0,998	0,2 – 50

Для повышения селективности определения фторид-ионов в присутствии ацетат- и формиат-ионов использовали хроматограф PIA-1000, который хорошо зарекомендовал себя ранее для определения некоторых слабоудерживаемых органических кислот и, в частности, муравьиной и уксусной кислот [5, 6]. Оптимизацию условий определения F^- , HCOO^- и CH_3COO^- ионов при их совместном присутствии проводили варьированием pH элюента. Известно, что наиболее эффективное хроматографическое разделение карбоновых кислот происходит в области pH элюента, близкой к значениям их pK [7]. Для расчета соответствующих концентраций ионных форм компонентов элюента применяли справочно-информационную систему [8]. Установлено, что оптимальным является следующий состав элюента: 2 мМ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ с добавлением 1,23 мМ NaOH до pH=3,5. На рис. 3 представлена хроматограмма модельной смеси ионов.

Как видно из рис. 3, наблюдается удовлетворительное разрешение хроматографических пиков, необходимое для количественного определения F^- , HCOO^- и CH_3COO^- ионов при их совместном присутствии. Данное условие выполняется для отдельного аниона при десятикратных избытках остальных анионов.

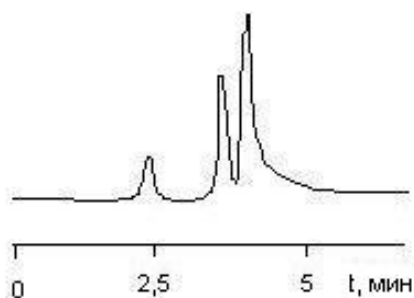


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси ионов: CH_3COO^- , HCOO^- (по $0,25 \text{ мг/дм}^3$); F^- ($0,5 \text{ мг/дм}^3$)

Таблица. 2. Выборочные метрологические данные ионохроматографического определения анионов в модельной смеси на хроматографе PIA-1000 ($n = 3$, $P = 0,95$)

Определяемый анион	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции, r	Диапазоны определяемых содержаний, мг/дм^3
F^-	$S=5,02 \cdot 10^{-4}C+0,43$	0,998	0,1 – 50
HCOO^-	$S=1,92 \cdot 10^{-4}C+0,56$	0,999	0,1 – 50
CH_3COO^-	$S=1,74 \cdot 10^{-4}C+1,18$	0,998	0,2 – 50

Таблица 3. Содержание фтороводорода в атмосферном воздухе г. Красноярск ($n = 3$, $P = 0,95$)

Пункт отбора	$C \pm \Delta C$, мг/м^3		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	<0,01	<0,01	<0,01
4	$0,02 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$

В табл. 2 приведены выборочные метрологические данные ионохроматографического определения F^- , HCOO^- и CH_3COO^- -ионов в модельной смеси на хроматографе PIA-1000.

Диапазоны определяемых содержаний, указанных в табл. 2 анионов, составляют $0,1-50 \text{ мг/дм}^3$. Границы относительной суммарной погрешности измерения концентрации отдельного аниона при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышают $\pm 25 \%$.

Полученные удовлетворительные метрологические характеристики дают основание использовать хроматографическую систему на основе хроматографа PIA – 1000 для определения фтороводорода, формальдегида и паров уксусной кислот в атмосферном воздухе г. Красноярск. Рассчитанные диапазоны определяемых концентраций указанных веществ в атмосферном воздухе составляют $0,01-0,5 \text{ мг/м}^3$.

Результаты анализа проб атмосферного воздуха г. Красноярск представлены в табл. 3-9.

Содержания фтороводорода, близкие к ПДК ($0,02 \text{ мг/м}^3$), зафиксированы в точке № 4 (табл. 3). Относительно небольшие концентрации хлороводорода (ПДК = $0,2 \text{ мг/м}^3$) в сравни-

Таблица 4. Содержание хлороводорода в атмосферном воздухе г. Красноярска (n = 3, P = 0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	0,14±0,03	0,12±0,02	0,15±0,03
4	0,13±0,02	0,13±0,02	0,17±0,03

Таблица 5. Содержание оксида азота, диоксида азота, паров азотной кислоты (суммарно) в атмосферном воздухе г. Красноярска (n = 3, P = 0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	0,28±0,04	0,30±0,04	0,31±0,05
3	0,30±0,04	0,29±0,04	0,32±0,05
4	0,27±0,04	0,33±0,05	0,28±0,04

Таблица 6. Содержание паров фосфорной кислоты в атмосферном воздухе г. Красноярска (n = 3, P = 0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	<0,01	<0,01	<0,01
4	0,12±0,02	0,11±0,02	0,12±0,02

Таблица 7. Содержание диоксида серы, триоксида серы, паров серной кислоты (суммарно) в атмосферном воздухе г. Красноярска (n=3, P=0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	0,30±0,04	0,31±0,05	0,24±0,03
4	0,32±0,04	0,30±0,04	0,21±0,03

Таблица 8. Содержание формальдегида в атмосферном воздухе г. Красноярска (n=3, P=0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	0,04±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01
4	0,03±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01

Таблица 9. Содержание паров уксусной кислоты в атмосферном воздухе г. Красноярска (n=3, P=0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м ³		
	март 2010 г.	ноябрь 2010 г.	апрель 2011 г.
1	<0,01	<0,01	<0,01
2	<0,01	<0,01	<0,01
3	<0,01	<0,01	<0,01
4	<0,01	<0,01	<0,01

мых количествах обнаружены в точках пробоотбора № 3, 4 (табл. 4). Прослеживается зависимость содержания оксидов азота и паров азотной кислоты от работы автомобильного транспорта (табл. 5). Разные содержания серосодержащих соединений и формальдегида (табл. 7, 8) можно, по-видимому, связать с работой промышленных предприятий в данных районах. И, наконец, во всех точках пробоотбора обнаружены следовые количества паров фосфорной и уксусной кислот (табл. 6, 9).

Выводы

1. Ионохроматографическая методика определения газов и паров, обладающих кислотными свойствами (HF, HCl, HNO₃, NO₂, NO, H₃PO₄, H₂SO₄, SO₂, SO₃), с использованием стационарного LC-20 и портативного PIA-1000 хроматографов адаптирована к анализу атмосферного воздуха г. Красноярска.

2. Для повышения селективности определения фтороводорода в присутствии формальдегида и паров уксусной кислоты предложен оптимальный состав элюента на основе фталатного буферного раствора (2 мМ C₆H₄(COOH)₂ + 1,23 мМ NaOH до pH=3,5).

3. Подобраны концентрации KMnO₄ (5 %) и H₂O₂ (0,05 %), обеспечивающие максимальный прирост содержаний NO₃⁻ и SO₄²⁻-ионов при окислении NO и SO₂ в процессе пробоподготовки.

4. Обнаружены содержания фтороводорода, формальдегида, оксидов азота и паров азотной кислоты, оксидов серы и паров серной кислоты на уровне ПДК в районах интенсивного движения автотранспорта и работы промышленных предприятий.

5. Во всех точках пробоотбора обнаружены следовые количества паров фосфорной и уксусной кислот.

Список литературы

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 893 с.
2. Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 424 с.
3. Шпигун О. А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: МГУ, 1990. 199 с.
4. Методика выполнения измерений массовых концентраций диоксида азота и азотной кислоты (суммарно), оксида азота, триоксида серы и серной кислоты (суммарно), диоксида серы, хлороводорода, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и аммиака в пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны методом ионной хроматографии. № М102. Свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 242/125-07.
5. Yusenko E.V., Kalyakina O.P., Polyntseva E.A., Kalyakin S.N. Determination of acidity regulators and preservatives in drinks using ion chromatography. Polish Journal of Food and Nutrition Science. 2011. Vol. 61, Suppl. 1, P. 52.
6. Юсенко Е.В., Янушкевич Е.Н., Полинцева Е.А., Калякина О.П. Применение персонального ионного анализатора PIA-1000 для определения пищевых добавок в напитках // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез: материалы Всеросс. конф. Краснодар, 2010. С. 120.
7. Полинцева Е.А., Тимофеева Е.А. Ионохроматографическое определение слабоудерживаемых ионов в пробах снега г. Красноярска // Молодежь и наука: Сборник материалов VI Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / отв. ред. О.А. Краев [Электронный ресурс]. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011.
8. Калякин С.Н., Лыткин П.Ю., Сурсякова В.В., Калякина О.П. Справочно-информационная система химических равновесий в водных растворах // 25 лет Институту химии и химической технологии СО РАН: итоги и перспективы: сб. научн. тр. 2006. Т. 1. С. 321-326.

Determination of Gases and Vapors with Acidic Properties by Ion Chromatography in the Air of Krasnoyarsk

**Olga P. Kalyakina,
Sergey V. Kachin, Milana R. Aznaeva,
Irina S. Galynskaya and Evgeniya A. Polyntseva**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The procedure for determination of gases and vapors with acidic properties (HF, HCl, HNO₃, NO₂, NO, H₃PO₄, SO₃, H₂SO₄, SO₂) using a portable single-column PIA-1000 and a stationary two-column LC-20 chromatographs (Shimadzu) was adapted to the analysis of atmospheric air of Krasnoyarsk city. The conditions for sampling and sample pretreatment of laboratory air sampling were optimized. The mobile-phase composition for increase of the selectivity of the determination of fluorine hydride mixed formaldehyde and acetate acid' vapors was proposal. The analysis of atmospheric air of Krasnoyarsk city was made.

Keywords: ion chromatography, air, anthropogenic pollution.
