

УДК 543.544

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛАБОУДЕРЖИВАЕМЫХ ИОНОВ В ПРОБАХ СНЕГА Г. КРАСНОЯРСКА

к.х.н. Полынцева Е.А., Тимофеева Е.А.

Научные руководители – доцент, к.х.н. Калякина О.П.

Сибирский федеральный университет

Центр коллективного пользования «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» СФУ

Оптимизированы условия селективного определения фторид-ионов в смеси с формиат- и ацетат-ионами на переносном ионном анализаторе PIA-1000, что позволяет проводить мониторинг объектов окружающей среды в полевых условиях.

Красноярский алюминиевый завод выбрасывает в окружающую среду соединения фтора, что может представлять опасность для экологии региона. Существует стандартная ионохроматографическая методика определения F^- в маломинерализованных растворах. Определению мешают формиат- и ацетат-ионы, которые являются продуктами сгорания топлива, что может приводить к завышенным результатам определения фторидов в объектах окружающей среды и, в частности, к преувеличению вклада алюминиевого завода в их антропогенное загрязнение.

Данная работа посвящена повышению надежности идентификации и количественному анализу фторид-ионов в пробах снега г. Красноярск методом ионной хроматографии.

Экспериментальная часть

Определение содержания хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов проводили на ионном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), снабженном разделяющей колонкой размером 120x5 мм с биполярным центрально-локализованным сорбентом КанК-Аст (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН) и подавительной колонкой СПС-SAC-50 мкм с катионитом в H^+ -форме. В качестве элюента применяли водный раствор карбоната и гидрокарбоната натрия: 1,9 мМ Na_2CO_3 + 2,4 мМ $NaHCO_3$. Скорость потока элюента составляла 1,5 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Для идентификации и определения формиат- и ацетат-ионов использовали одноколоночный вариант ионной хроматографии: ионный анализатор PIA-1000 (Shimadzu, Япония) с разделяющей колонкой Shim-pack IC-A1S 100x4,6 мм. В качестве элюента применяли смесь фталевой кислоты и гидроксида натрия: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH. Скорость потока элюента - 0,7 мл/мин.

В качестве объектов исследования были выбраны пробы снега, отобранные в экологически чистом районе г. Красноярск (Академгородок), в меньшей степени подверженном влиянию КраЗа (рис. 1). Пробоотбор проводили в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85.

Снег таяли и отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» для удаления грубых частиц, а затем через ацетат-целлюлозный фильтр фирмы «Sartorius stedim» с диаметром пор 0,45 мкм.

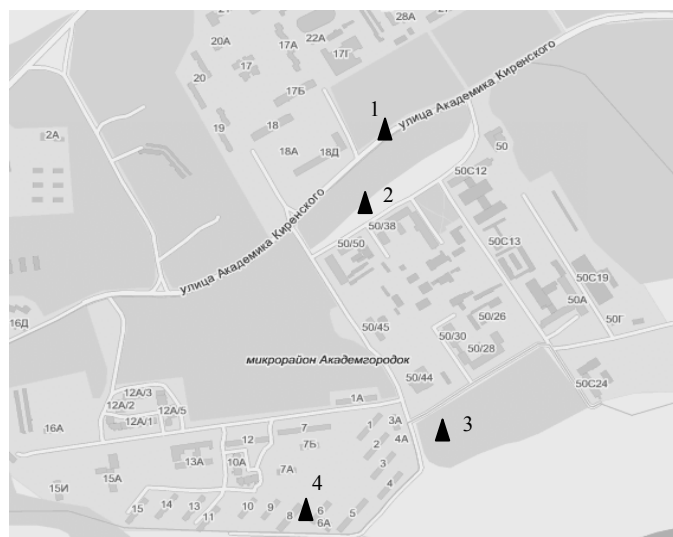


Рис. 1. Расположение мест отбора снега

Обсуждение результатов

При анализе проб снега двухколоночным вариантом ионной хроматографии в условиях, оптимальных для определения смеси среднеудерживаемых анионов, первый пик, по времени удерживания совпадающий с фторид-ионом, имел неправильную форму (рис. 2а). По литературным данным искривление пика F^- связано с возможным мешающим влиянием формиат- и ацетат-ионов.

В ранее проведенных исследованиях нами оптимизированы условия разделения и определения карбоновых кислот методом одноколоночной ионной хроматографии: элюент состава 2 мМ $C_6H_4(COOH)_2 + 1,23$ мМ NaOH (pH=3,46), скорость потока элюента 0,7 мл/мин. Хроматографирование проб в указанных условиях позволило разделить фторид-, формиат- и ацетат-ионы (рис. 2б).

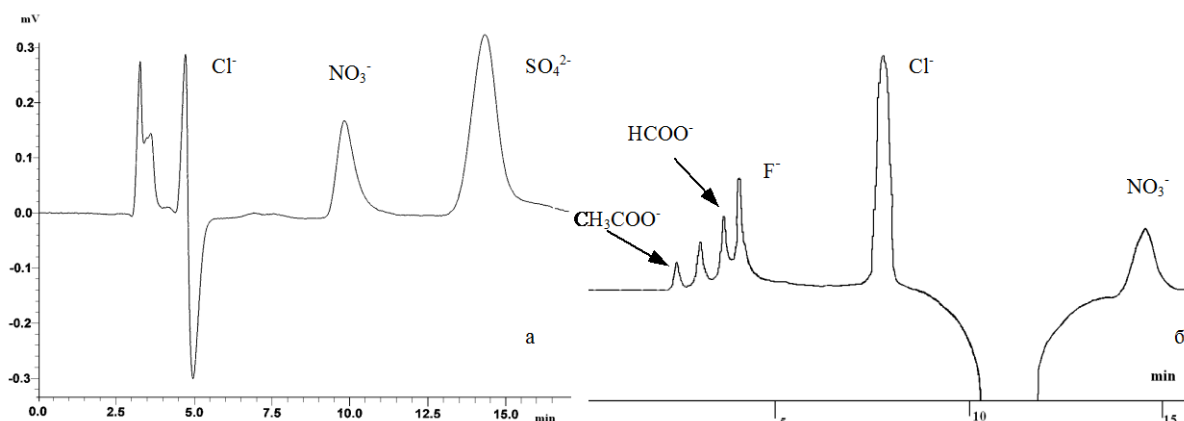


Рис. 2. Хроматограмма образца снега, отобранного в точке 3

а) двухколоночный вариант: разделяющая колонка размером 120x5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка размером 100x10 мм, СПС-SAC-50 мкм в H^+ -форме; элюент: 1,9 мМ $Na_2CO_3 + 2,4$ мМ $NaHCO_3$. Скорость потока 1,5 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл

б) одноколоночный вариант: разделяющая колонка Shim-pack IC-A1S 100x4,6 мм; элюент: 2 мМ $C_6H_4(COOH)_2 + 1,23$ мМ NaOH, pH = 3,46. Скорость потока 0,7 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл

Идентификацию пиков по хроматограммам проб осуществляли, используя времена удерживания модельных растворов кислот. Содержания анионов рассчитывали, исходя из соотношения площадей пиков стандартных растворов и исследованных образцов.

В выбранных оптимальных условиях проанализированы пробы снега Академгородка г. Красноярска (таблица 1).

Табл. 1. Результаты определения анионов в образцах снега (n = 3, P = 0,95)

Точка отбора	C±ΔC, мг/л					
	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	6,6±0,4	5,9±0,5	7,9±0,4	3,6±0,2	3,5±0,2	10,90±0,04
2	0,31±0,02	1,3±0,1	1,31±0,09	3,4±0,2	3,8±0,2	7,89±0,02
3	0,62±0,03	1,9±0,1	0,51±0,03	1,5±0,1	1,4±0,1	4,68±0,02
4	0,9±0,1	3,1±0,2	1,22±0,06	1,1±0,1	2,5±0,1	4,19±0,05

Установлено, что во всех исследованных пробах помимо фторид-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов, идентифицированных методом двухколоночной ионной хроматографии, присутствуют формиат- и ацетат-ионы. Повышенные содержания органических ионов наблюдаются в пробах снега, отобранных вблизи автомобильных дорог (точка 1 и 4), максимальные значения концентраций – в точке 1, соответствующей более оживленному автомобильному движению. Достоверность идентификации фторид-ионов подтверждена использованием одноколоночного варианта ионной хроматографии.

Выводы

Таким образом, предложенный подход позволяет существенно повысить селективность определения фторид-ионов методом ионной хроматографии, что может быть использовано для определения фторидов в объектах окружающей среды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов: РФФИ 08-05-00137 и РФФИ-Сибирь 09-05-98002.