

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДА, МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ В  
АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ Г. КРАСНОЯРСКА МЕТОДОМ  
ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Азнаева М.Р., Галынская И.С.**

**Научный руководитель канд. хим. Наук, доцент Калякина О.П.**

*Сибирский федеральный университет*

Атмосферный воздух является 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 являются 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. Для экспрессной оценки степени загрязнения воздушного объекта, в том числе на месте, применяют более простые варианты хроматографических, спектральных или электрохимических методов. Одним из них является метод ионной хроматографии с хорошо развитым стационарным и портативным инструментарием. Так, стандартная методика позволяет определять в атмосферном воздухе вредные газы и пары, обладающие кислотными ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ) и основными ( $\text{NH}_3$ ) свойствами с использованием метода двухколоночной ионной хроматографии. Определению  $\text{F}^-$  мешают формиат- и ацетат-ионы, которые попадают в атмосферу в результате 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.

Одноколоночный ионный хроматограф PIA-1000 хорошо зарекомендовал себя ранее для определения некоторых слабоудерживаемых органических кислот и, в частности, муравьиной и уксусной.

Цель данной работы – исследование возможности применения портативного одноколоночного ионного хроматографа PIA-1000 для определения фтороводорода, муравьиной и уксусной кислоты в смеси и апробация методики при анализе атмосферного воздуха г. Красноярска.

#### Экспериментальная часть

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.

Отбор проб атмосферного воздуха и пробоподготовку проводили с использованием пробоотборного устройства «АПВ-4-128-40».

Ионохроматографические измерения проводили на одноколоночном хроматографе PIA-1000 производства Shimadzu с кондуктометрическим детектором (разделяющая колонка Shim-pack IC-A1, 4,6×100 мм). Элюентом служил фталатный буферный раствор (2 мМ С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>(СООН)<sub>2</sub> + 1,23 мМ NaOH до рН=3,5). Объем вводимой пробы – 20 мм<sup>3</sup>; скорость элюирования – 0,7 см<sup>3</sup>/мин; температура колонки – 30 °С.

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

#### Результаты исследования и их обсуждения

Оптимизацию условий определения F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> - ионов при их совместном присутствии проводили варьированием рН элюента. Известно, что наиболее эффективное хроматографическое разделение карбоновых кислот происходит в области рН элюента, близкой к значениям их рК. Для расчета соответствующих концентраций ионных форм компонентов элюента применяли справочно-информационную систему расчета химических равновесий в водных раствора разработанную в Институте химии и химической технологии СО РАН г. Красноярск. Установлено, что оптимальным является следующий состав элюента: 2 мМ С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>(СООН)<sub>2</sub> с добавлением 1,23 мМ NaOH до рН=3,5. Наблюдается удовлетворительное разрешение хроматографических пиков, необходимое для количественного определения F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> - ионов при их совместном присутствии. Данное условие выполняется для отдельного аниона в присутствии десятикратных избытков остальных анионов.

В табл. 1 приведены выборочные метрологические данные ионохроматографического определения F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> -ионов в модельной смеси на хроматографе PIA – 1000. Диапазоны определяемых содержаний, указанных в табл. 1 анионов, составляют 0,1 – 50 мг/дм<sup>3</sup>. Границы относительной суммарной погрешности измерения концентрации отдельного аниона при доверительной вероятности Р = 0,95 не превышают ±25%.

Таблица – 1 Выборочные метрологические данные ионохроматографического определения анионов в модельной смеси на хроматографе PIA - 1000 (n = 3, Р = 0,95)

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

Полученные удовлетворительные метрологические характеристики дают основание использовать хроматографическую систему на основе хроматографа PIA – 1000 для определения фтороводорода, паров уксусной и муравьиной кислот в атмосферном воздухе г. Красноярск.

Результаты анализа проб атмосферного воздуха г. Красноярск представлены в табл. 2, 3. Во всех пунктах отбора содержание паров уксусной кислоты составляло менее 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Таблица 2 - Содержание фтороводорода в атмосферном воздухе г. Красноярск (n = 3, Р = 0,95)

Пункт отбора	С±ΔС, мг/м <sup>3</sup>		
	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±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01

Таблица 3 - Содержание муравьиной кислоты в атмосферном воздухе г. Красноярска (n=3, P=0,95)

Пункт отбора	C±ΔC, мг/м <sup>3</sup>		
	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

Таким образом, портативный одноколоночный ионный хроматограф РІА-1000 можно рекомендовать для селективного определения фтороводорода, муравьиной и уксусной кислот в атмосферном воздухе.