

Oznaczanie fluoru i innych nieorganicznych związków w powietrzu z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej

Rajmund Michalski*

Wprowadzenie

Analiza gazowych zanieczyszczeń powietrza należy do trudniejszych problemów chemii analitycznej. Klasyczny pomiar składa się z trzech zasadniczych etapów:

- poboru próbek,
- analizy jakościowej i ilościowej,
- przeliczeniu uzyskanych wyników na wymagane jednostki.

Dla niskich stężeń zanieczyszczeń stosuje się metodę aspiracyjną, polegającą na przepuszczeniu znanej objętości powietrza przez odpowiednio dobrane sorbenty ciekłe lub stałe. Wybór metody powinien być uzależniony od następujących parametrów:

- selektywności;
- przyjęta metoda powinna być specyficzna lub przy najmniej selektywna dla określonych zanieczyszczeń, a wpływ innych substancji możliwy do wyeliminowania,
- czułości i zakresu;
- minimalne stężenie powinno być znacznie mniejsze od dopuszczalnej wartości możliwej do oznaczenia daną metodą, a zakres pomiarowy powinien obejmować wartości większe od wartości spodziewanych,
- stabilności próbek;
- próbka powinna wykazywać dostateczną stabilność od czasu poboru do chwili analizy,
- dokładności wskazań;
- względny błąd pomiarowy powinien być dostatecznie mały, a błąd systematyczny łatwy do wyznaczenia,
- nieczułości na warunki zewnętrzne;
- pobór próbek powinien być niezależny od warunków zewnętrznych, takich jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność.

Jednoczesne spełnienie wszystkich powyższych warunków jest bardzo trudne, jednakże przy obecnym rozwoju techniki wydaje się możliwe do zrealizowania.

Rozwój współczesnych metod analizy substancji gazowych zmierza w kierunku jednoczesnego oznaczania kilku związków na niskich poziomach stężeń w małych objętościach próbki.

Możliwości takie stwarza chromatografia jonowa, do zalet której należy m.in.:

- możliwość jednoczesnego oznaczania kilkunastu jonów,
- szybkość analiz (od kilku do kilkunastu minut),
- dobra wykrywalność (ppb),
- łatwość przygotowania próbki do analizy,
- mała objętość próbki (około 0,5 ml).

Wetzel (1979) podaje przykłady zastosowania chromatografii jonowej do oznaczania jonów NO_3^- , SO_4^{2-} i NH_4^+ w gazach odlotowych, produktach spalania węgla i ropy naftowej oraz oznaczania krzemianów w pyłe emitowanym podczas produkcji mie-

dzi i ołowiu. Jedno z pierwszych kompleksowych opracowań dotyczących zastosowań chromatografii jonowej do badania zanieczyszczeń powietrza zawiera praca Sawickiego i n. (1978).

Otterson (1979) opisuje metodę oznaczania anionów pobieranych na filtry na dużych wysokościach. Stosując chromatografię jonową można oznaczać śladowe ilości kwasu solnego (Lindgren, 1992) i kwasu azotowego (Ferm, 1986) w powietrzu.

W krajach wysoko uprzemysłowionych większość rutynowych analiz nieorganicznych jonów w różnego rodzaju próbkach wykonuje się z wykorzystaniem chromatografii jonowej. Ważniejsze możliwości wykorzystania tej techniki do badania atmosfery dotyczą:

- oznaczania jonów w opadach atmosferycznych (Oikawa i in., 1994; Seymour & Shout, 1983)
- określaniu składu chemicznego mgły i śniegu (Niekus & Kuhn, 1994; Michalski, 1993a).

W Polsce chromatografia jonowa jest wciąż mało znana i rzadko stosowana. Pierwszą jednostką naukową, stosującą tę technikę do badania stanu środowiska w naszym kraju był Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze (Michalski & Skrok, 1996a; Olsńska & Michalski, 1997; Michalski & Węglarz, 1998).

Część eksperymentalna

Zastosowano układ pomiarowy: automatyczny aspirator powietrza o przepływach od 0,6–4,0 dm³/min. (±5%), dwie szeregowo połączone płuczki Dreschla, zawierające po 10 ml 0,01N NaOH lub 0,01% H₂O₂, i chromatograf jonowy analizujący jony F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻, powstałe w wyniku absorpcji oznaczanych substancji w roztworach pochłaniających.

Dla roztworów silnie zasadowych obserwuje się w chro-

Tab. 1. Informacje dotyczące miejsca i sposobu poboru próbek

Numer próbki	Miejsce poboru	Data pobrania	Roztwór pochłaniający	Czas poboru [min.]	Temp. [°C]
4/1, 4,2	Ustroń-Równica	11.10.95	0,01 N NaOH	30	22
5/1, 5/2	Ustroń-Równica	11.10.95	0,01% H ₂ O ₂	30	24
6/1, 6/2	Ustroń-Równica	11.10.95	0,01% H ₂ O ₂	150	24
7/1, 7/2	Ustroń-Równica	11.10.95	0,01 N NaOH	150	22
8/1, 8/2	Zabrze skrzyż.	12.10.95	0,01 N NaOH	30	15
9/1, 9/2	Zabrze skrzyż.	12.10.95	0,01 N NaOH	150	26
10/1, 10/2	Zabrze skrzyż.	12.10.95	0,01% H ₂ O ₂	30	25
11/1, 11/2	Zabrze skrzyż.	12.10.95	0,01% H ₂ O ₂	150	25
12/1, 12/2 z filtrem	IPIŚ PAN Zabrze	16.10.95	0,01% H ₂ O ₂	150	15
13/1, 13/2	IPIŚ PAN Zabrze	16.10.95	0,01% H ₂ O ₂	150	14
14/1, 14/2 z filtrem	IPIŚ PAN Zabrze	17.10.95	0,01 N NaOH	150	10
15/1, 15/2	IPIŚ PAN Zabrze	17.10.95	0,01 N NaOH	150	15
16/1, 16/2	zakład pracy	30.10.95	0,01 N NaOH	120	19
17/1, 17/2	zakład pracy	30.10.95	0,01 N NaOH	120	19

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Tab. 2. Zawartość w [ppm] jonów F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻ w roztworach pochłaniających przed przepuszczeniem powietrza

Roztwór pochłaniający 0,01 N NaOH				
Pomiar	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	—	1,94	—	—
2	—	2,02	—	—
3	—	2,11	—	—
Średnia	—	2,02	—	—
Roztwór pochłaniający 0,01% H ₂ O ₂				
Pomiar	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	—	2,01	—	—
2	—	1,91	—	—
3	—	1,81	—	—
Średnia	—	1,91	—	—

Tab. 3. Zawartość oznaczanych jonów w płuczkach [ppm] oraz po przybliżonym przeliczeniu ich stężeń w powietrzu [mg/m³]

Próbka		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Miejsce poboru: Ustron-Równica Data: 11.10.95 Przepływ: 1,0 dm ³ /min.	próbki 4/1 + 4/2, pobór 30 min., 0,01 N NaOH				
	1*	—	—	—	—
	2**	—	—	—	—
	próbki 5/1 + 5/2, pobór 30 min., 0,01% H ₂ O ₂				
	1*	—	—	—	0,58
	2**	—	—	—	0,077
	próbki 7/1 + 7/2, pobór 150 min., 0,01 N NaOH				
	1*	—	—	1,35	0,78
	2**	—	—	0,18	0,104
	próbki 6/1 + 6/2, pobór 150 min., 0,01% H ₂ O ₂				
	1*	—	—	—	3,32
	2**	—	—	—	0,445

Uwagi: 1* — dotyczy sumy oznaczanych jonów w płuczkach 1 i 2 [ppm]
2** — dotyczy stężeń oznaczanych substancji w powietrzu [mg/dm³]

matografii jonowej tzw. „pik wodny”, który jest miarą obecności w próbce jonów OH⁻ i przeszkadza w oznaczaniu jonów F⁻ i Cl⁻. Dlatego korzystniejsze jest stosowanie roztworów silnie rozcieńczonych, nawet gdyby wiązało się to z koniecznością wydłużenia poboru lub zwiększeniem prędkości przepływu. Wybór roztworów pochłaniających oparto na pracy Michalskiego (1993b).

Wykaz punktów pomiarowych oraz warunki poboru podano w tab. 1. W roztworach pochłaniających przed poborem próbek powietrza oznaczono zawartość badanych anionów (tzw. „ślepa próba”). Uzyskane wyniki dla „tła” zawiera tab. 2. Ich obecność świadczy o stopniu czystości odczynników (NaOH, H₂O₂ oraz wody) i traktuje się ją jako tło, które odejmowano od uzyskiwanych wyników. Płuczki Dreschla połączono szeregowo (przykładowe oznaczenie 5/1 — płuczka 1 od strony sondy pomiarowej, 5/2 — płuczka 2).

Kalibrację roztworów wzorcowych anionów oraz oznaczania jonów F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻ w roztworach pochłaniających przed i po absorpcji powietrza wykonano w następujących warunkach analitycznych:

- chromatograf jonowy
- detektor konduktometryczny
- kolumna rozdzielająca
- kolumna tłumienia
- Biotronik IC 5000,
- BT 0331,
- BT I AN,
- BT S AG,

Tab. 4. Zawartość oznaczanych jonów w płuczkach [ppm] oraz po przybliżonym przeliczeniu ich stężeń w powietrzu [mg/m³]

Próbki		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Miejsce poboru: Zabrze, obręb skrzyżowania ulic Wolności i de Gaulle’a Data: 12.10.95 Przepływ 1,0 dm ³ /min.	próbki 8/1 + 8/2, pobór 30 min., 0,01 N NaOH				
	1*	0,40	—	1,16	0,38
	2**	0,266	—	0,773	0,253
	próbki 10/1 + 10/2, pobór 30 min., 0,01% H ₂ O ₂				
	1*	—	—	—	—
	2**	—	—	—	—
	próbki 9/1 + 9/2, pobór 150 min., 0,01 N NaOH				
	1*	2,39	1,85	0,96	3,84
	2**	0,318	0,246	0,128	0,512
	próbki 11/1 + 11/2, pobór 150 min., 0,01% H ₂ O ₂				
	1*	2,40	0,87	1,29	3,30
	2**	0,32	0,116	0,172	0,522

Uwagi: 1* — dotyczy sumy oznaczanych jonów w płuczkach 1 i 2 [ppm]
2** — dotyczy stężeń oznaczanych substancji w powietrzu [mg/dm³]

Tab. 5. Zawartość oznaczanych jonów w płuczkach [ppm] oraz po przybliżonym przeliczeniu ich stężeń w powietrzu [mg/m³]

Próbki		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Miejsce poboru: IPIS PAN Zabrze Data: 16.10.95, 17.10.95 Przepływ: 1,0 dm ³ /min.	próbki 15/1 + 15/2, pobór 150 min. 0,01 N NaOH				
	1*	11,04	—	1,50	1,56
	2**	1,427	—	0,20	0,208
	próbki 14/1 + 14/2, pobór 150 min. 0,01N NaOH, pobór z filtrem				
	1*	9,10	—	1,78	2,65
	2**	1,213	—	0,237	0,353
	próbki 13/1 + 13/2, pobór 150 min. 0,01% H ₂ O ₂				
	1*	9,20	0,38	1,78	3,96
	2**	1,226	0,051	0,237	0,527
	próbki 12/1 + 12/2, pobór 150 min. 0,01% H ₂ O ₂ , pobór z filtrem				
	1*	8,66	—	—	2,61
	2**	1,155	—	—	0,348

Uwagi: 1* — dotyczy sumy oznaczanych jonów w płuczkach 1 i 2 [ppm]
2** — dotyczy stężeń oznaczanych substancji w powietrzu [mg/dm³]

Tab. 6. Zawartość oznaczanych jonów w płuczkach [ppm] oraz po przybliżonym przeliczeniu ich stężeń w powietrzu [mg/m³]

Próbki		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Miejsce poboru: Zakład pracy (spawalnica) Data: 30.10.95 Przyptyw 1,0 dm ³ /min.	próbki 16/1 + 16/2, pobór 120 min., 0,01 N NaOH				
	1*	4,17	—	1,77	3,30
	2**	0,695	—	0,295	0,55
	próbki 17/1 + 17/2, pobór 120 min., 0,01 N NaOH, pobór z filtrem				
	1*	2,18	—	1,51	2,44
	2**	0,363	—	0,251	0,406

Uwagi: 1* — dotyczy sumy oznaczanych jonów w płuczkach 1 i 2 [ppm]
2** — dotyczy stężeń oznaczanych substancji w powietrzu [mg/dm³]

- eluent 5,0 mM Na₂CO₃ + 3,0 mM NaHCO₃,
- przepływ eluentu 0,3 dm³/min.,
- ciśnienie wsteczne 32 bar.

Wyniki oznaczeń jonów w próbkach oraz obliczonych stężeń w powietrzu podano w tab. 3–6.

Podsumowanie i wyniki

Przeprowadzone badania oraz uzyskane wyniki pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zaproponowana metodyka pozwala w ciągu kilkunastu minut (czas analizy roztworu po poborze) oznaczać jednocześnie jony F^- , Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} powstałe w wyniku stechiometrycznej reakcji analizowanych substancji z roztworem pochłaniającym.

2. Zastosowanie układu dwóch płuczek z 10 ml 0,01 N NaOH lub 0,01% H_2O_2 w każdej pozwala przy przepływie powietrza 1,0 dm³/min. na całkowitą absorpcję badanych związków. Potwierdzają to wyniki oznaczeń w drugiej płuczce.

3. Pomiar 30-, 120- i 150-minutowe pozwoliły określić zawartość oznaczanych jonów w roztworach pochłaniających w zakresie stężeń jonów w płuczkach:

fluorki	0,25–9,34 ppm,
chlorki	1,72–3,93 ppm,
azotany	0,35–1,88 ppm,
siarczany	0,11–3,87 ppm.

4. Granica oznaczalności dla każdego z jonów wynosi około 0,01 ppm (z możliwością obniżenia o 2–3 rzędy przy zastosowaniu wstępnej kolumny zagęszczającej). Górna granica stężeń każdego z jonów w płuczce to około 100 ppm (w przypadku wyższych stężeń próbkę można rozcieńczyć).

5. Tak szeroki zakres stężeń oraz możliwość regulacji szybkości przepływu powietrza, stężeń i objętości roztworów pochłaniających w płuczkach, a także ilości płuczek w zestawie sprawia, że zaproponowana metodyka jest uniwersalna zarówno dla stężeń emisyjnych, jak i imisyjnych badanych substancji w powietrzu.

6. W roztworach pochłaniających oznaczono przed przepuszczeniem powietrza zawartość nieorganicznych anionów, takich jak: F^- , Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} (tab. 2). Ilość tę traktowano jako tło i odejmowano od wyników umieszczonych w tab. 3–6.

7. Błąd względny pojedynczego pomiaru w zaledwie kilku przypadkach na 108 wykonanych analiz wyniósł kilkanaście procent. W zdecydowanej większości wynosi on od około pół do kilku procent, co stawia chromatografię jonową na czołowym miejscu wśród technik analitycznych oznaczania jonów. Szczegółowe obliczenia statystyczne uzyskanych wyników zawarto w pracy Michalskiego & Skrota (1996b).

8. Próbkę o nr. 4/1, 4/2, 5/1, 5/2, 6/1, 6/2, 7/1 i 7/2 pobierano 11.10.1995 r. w godzinach od 10⁰⁰–17⁰⁰ w Ustroniu na Równicy (880 m n.p.m.) podczas słonecznej wyżowej pogody. Obecność jonów NO_3^- i SO_4^{2-} w płuczkach po poborze 150-minutowym może być spowodowana bliskością czynnego schroniska turystycznego na Równicy, w którym do opalania stosuje się drewno i węgiel.

9. Próbkę o nr. 8/1, 8/2, 9/1, 9/2, 10/1, 10/2, 11/1 i 11/2 pobierano w dniu 12.X.1995 r. w godz. 9⁰⁰–16⁰⁰ w Zabrze w obrębie ruchliwego skrzyżowania ulic Wolności i de Gaulle'a. Dla poborów 150-minutowych ilość oznaczonych jonów zarówno dla roztworów pochłaniających 0,01 N NaOH, jak i 0,01% H_2O_2 jest zbliżona.

Zastanawia brak oznaczanych jonów w płuczkach z 0,01% H_2O_2 podczas pomiarów 30-minutowych, ponieważ w roztworze 0,01 N NaOH wykryto jony F^- , NO_3^- i SO_4^{2-} . Można to wytłumaczyć różnymi zdolnościami absorpcyjnymi tych roztworów pochłaniających lub tym, że pomiarów dokonano w różnym czasie.

10. Próbkę o nr. 12/1, 12/2, 13/1, 13/2, 14/1, 14/2, 15/1 i 15/2 pobierano w godz. 11⁰⁰–17⁰⁰ na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze w dniach 16 i 17.10.1995 r. Ponieważ oznaczane jony w płuczkach mogą pochodzić od różnych substancji (np. jony F^- mogą pochodzić od NaF, HF, SiF₄, CaF₂), co utrudnia ich szczegółową interpretację, zastosowano podczas tych poborów układ z i bez filtra powietrza. Pozwoliło to rozdzielić badane substancje na gazowe i stałe osadzające się na pyłach. Uzyskane wyniki potwierdzają te przypuszczenia tylko dla związków fluoru, których w każdym przypadku było więcej w układzie bez filtra. Nie dotyczy to jonów NO_3^- i SO_4^{2-} dla roztworu pochłaniającego 0,01 N NaOH, co można wytłumaczyć pobieraniem próbek w różnym czasie. Przyczyną bardzo wysokich stężeń fluorków może być bliskie sąsiedztwo huty oraz zakładu ceramiki budowlanej.

11. Próbkę o nr. 16/1, 16/2, 17/1 i 17/2 pobierano na terenie jednego z zabrzańskich zakładów pracy w pomieszczeniu spawalni podczas godzin pracy (9⁰⁰–15⁰⁰) w dniu 30.10.1995 r. Zgodność wyników dla poboru z filtrem i bez jest w tym przypadku najlepsza, podobnie jak precyzja i dokładność oznaczeń. Wyznaczone stężenia związków fluoru, tlenków azotu i siarki na stanowiskach jest uzasadnione warunkami pracy oraz stosowanymi materiałami (m.in. otuliny elektrod).

12. Szeroki zakres stężeń oznaczanych jonów w złożonych mieszaninach, szybkość analiz, dobra powtarzalność i wykrywalność oraz łatwość przygotowania próbki sprawia, że chromatografia jonowa jest najlepszą metodą oznaczania nieorganicznych jonów, a połączenie tej techniki z prostą metodą aspiracyjną poboru powietrza pozwala stosować zaproponowaną metodykę oznaczania wybranych substancji w różnych warunkach pomiarowych.

13. Badania porównawcze oznaczania jonów fluorkowych techniką chromatografii jonowej i za pomocą elektrody jonoselektywnej wykazały bardzo dobrą zgodność (błąd względny 2–4%).

Literatura

- FERM M. 1986 — Atmos. Environ., 20: 1193.
 LINDGREN P.F. 1992 — Atmos. Environ., 26: 43.
 MICHALSKI R. 1993a — Oznaczanie nieorganicznych anionów i kationów w śniegu metodą chromatografii jonowej. Arch. Ochr. Środ., 3/4: 232.
 MICHALSKI R. 1993b — Oznaczanie wybranych nieorganicznych jonów w powietrzu i wodzie techniką chromatografii jonowej. Pr. dokt. Uniwersytet Śląski, Katowice.
 MICHALSKI R. & SKROK R. 1996a — Jednoczesne oznaczanie związków fluoru i chloru oraz tlenków azotu i siarki z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej. Chem. Inż. Ekol., 3/5: 615–629.
 MICHALSKI R. & SKROK R. 1996b — Zastosowanie chromatografii jonowej w badaniach stanu zanieczyszczeń powietrza. Pr. statutowa IPIŚ PAN Zabrze, nr a1–35/96.
 MICHALSKI R. & WĘGLARZ A. 1998 — Metody oznaczania fluoru i jego związków w powietrzu. Ochr. Powietrza, 1: 9–11.
 NICKUS U. & KUHN M. 1994 — J. Chromatogr., 671: 225.
 OIKAWA K., MURANO K., ENOMATO Y., WADA K. & INOMATA T. 1994 — J. Chromatogr., 671: 211.
 OLSIŃSKA U. & MICHALSKI R. 1997 — Wpływ dawki ozonu i nadtlenu wodoru na stężenie bromianów. Arch. Ochr. Środ., 23: 45–54.
 OTTERSON D.A. 1979 — Ion chromatographic determination of anions collected on filters at altitudes between 9,6 and 13,7 kilometers, 87 [W:] Sawicki E., Mulik J.D., Wittgenstein E. — Ion chromatographic analysis of environmental pollution, Ann Arbor, Michigan.
 SAWICKI E., MULIK J.D. & WITTGENSTEIN E. 1978 — Ion chromatography analysis of environmental pollution. Ann Arbor, Michigan.
 SEYMOUR M.D. & SHOUT T. 1983 — Atmos. Environ., 17: 1483.
 WETZEL R. 1979 — Environ. Science Technol., 13: 214.