

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

SLEDOVÁNÍ KONCENTRACÍ ANIONTŮ V MĚSTSKÉM AEROSOLU POMOCÍ MINIATURIZOVANÉHO IMPAKTORU

LUKÁŠ ČAPKA^a, JAN SEDLÁČEK^b
a PAVEL MIKUŠKA^a

^a Ústav analytické chemie AV ČR, Veveří 97, 602 00 Brno,

^b Střední průmyslová škola chemická, Vranovská 65,
614 00 Brno
capka@iach.cz

Došlo 3.8.20, přijato 24.8.20.

Klíčová slova: aerosol, anionty, osobní kaskádový impaktor, iontová chromatografie

Úvod

Aerosoly patří k nejdůležitějším polutantům v ovzduší z důvodu jejich přímého vlivu na životní prostředí a zdraví člověka^{1,2}. Z hlediska environmentálního dopadu hraje velmi důležitou roli průměr částice. Obecně platí, že čím je průměr částice menší, tím částice vykazuje více negativních zdravotních účinků^{3,4}. Aerosoly se v atmosféře vyskytují v širokém rozmezí velikostí, od několika nanometrů do desítek mikrometrů, proto je důležité pro hodnocení jejich dopadu na životní prostředí a zdraví znát nejenom chemické složení a koncentraci aerosolů, ale i informace o jejich velikostní distribuci¹.

Pro analýzu aerosolů byla vyvinuta celá řada metod. Dnes stále nejpoužívanější metody jsou založeny na vzorkování aerosolů pomocí jejich zachycování na vhodné medium. Analyzovaný vzduch je prosáván přes filtry v rámci zvoleného časového intervalu pomocí velkoobjemových nebo nízkoobjemových vzorkovačů^{5,6}. Touto cestou lze zjistit informaci o chemickém složení a hmotnostní koncentraci aerosolu pouze v 1 velikostní frakci (např. PM10, PM2.5 nebo PM1), avšak nezískáme informace o velikostní distribuci v širším rozmezí velikostí částic⁷. Proto se v těchto případech využívá vzorkování aerosolů pomocí kaskádových impaktorů, které umožňují získat požadované informace ve 3 a více velikostních frakcích aerosolů zároveň.

Kaskádový impaktor je typ vzorkovače, který slouží k třídění částic na jednotlivých patrech impaktoru podle jejich aerodynamického průměru. Kaskádový impaktor je tvořen několika patry s tryskami, kterými je vzorek prosáván a zachycován na povrchu sberného média (filtry, fó-

lie). Za posledním patrem je umístěn koncový filtr, který zachytí nejmenší částice^{8,9}. Exponované filtry nebo fólie (s adhezni vrstvou) jsou po skončení vzorkování extrahovány vhodným rozpouštědlem nebo rozloženy v kyselině a extrakt je následně analyzován na obsah studovaných sloučenin.

Běžné kaskádové impaktory pracují za atmosférického tlaku v rozsahu částic 0,3–10 μm (cit.^{10–12}). Pro lepší separaci částic o menších průměrech lze využít nízkotlaké impaktory, které umožňují dělit částice v rozsahu 0,03–10 μm na 10–13 patrech^{9,13,14}. Aby bylo možné dosáhnout požadovaného průtoku vzduchu na vstupu do impaktoru, je nutné použít výkonné čerpadlo, což může způsobovat komplikace při mobilních měřeních kvůli napájení a hmotnosti. Tento nedostatek řeší miniaturizovaný kaskádový impaktor Sioutas pro osobní použití¹⁵. Tento impaktor umožňuje zachyt aerosolu v 5 velikostních frakcích a při použití speciálně dodávaného čerpadla s dobíjecím zdrojem ho lze využít pro mobilní vzorkování.

Cílem práce bylo využít osobní kaskádový impaktor Sioutas ve spojení s iontovou chromatografií ke sledování koncentrací běžně se vyskytujících anorganických aniontů v městském aerosolu v závislosti na velikostní distribuci částic.

Experimentální část

Přístroje a zařízení

Osobní kaskádový impaktor Sioutas (SKC, USA), vzduchové čerpadlo DA7SE (Charles Austen Pumps Ltd, Velká Británie), odstředivý odlučovač cyklon na PM2.5 částice URG-2000-30EN (URG, USA), plynoměr Gallus 2000 G4 (Itron, USA), průtokoměr Gilibrator 2 (Sensidyne, USA), mikrováhy M5P (Sartorius, Německo), ultrazvuková vodní lázeň Transsonic T310 (Elma, Německo), iontový chromatograf ICS-2100 (Dionex, USA), senzory pro měření meteorologických veličin (Comet System, ČR).

Chemikálie a standardy

Všechny standardy byly čistoty p.a., fluorid sodný, chlorid sodný, síran sodný (Lach-Ner s.r.o., ČR), dusičnan sodný (Sigma-Aldrich, Německo), dusitan sodný, fosforečnan sodný (Penta, ČR). Roztoky byly připraveny z deionované vody (Millipore, USA).

Pracovní postupy

Vzorkování aerosolu

Pro vzorkování městského aerosolu byl využit osobní kaskádový impaktor Sioutas, na který bylo připojeno

vzduchové čerpadlo, a celé zařízení bylo umístěno na balkonu Ústavu analytické chemie AV ČR na Veveří ulici v Brně. Tento impaktor, složený ze 4 pater (A–D) a koncového filtru, umožňuje separaci částic o velikostech 2,5–10 μm (A), 1,0–2,5 μm (B), 0,5–1,0 μm (C), 0,25–0,5 μm (D) a <0,2 μm (koncový filtr). Na jednotlivá patra (A–D) byly umístěny teflonové filtry Zefluor (Pall, USA) o průměru 25 mm a porozitě 0,5 μm . Pod poslední patro byl, pro zachyt nejmenších částic, umístěn koncový teflonový filtr (SKC, USA) o průměru 37 mm a porozitě 2 μm . Vzorování bylo prováděno po dobu 24 hodin a celkový objem nasátého vzduchu byl měřen plynoměrem umístěným za čerpadlem. Před každým měřením byl nastaven průtok vzduchu na vstupu do impaktoru na 9 dm³ min⁻¹ pomocí průtokoměru. Po dobu měření byly zaznamenávány hodnoty teploty a vlhkosti vzduchu pomocí meteorologických senzorů.

Extrakce a identifikace analytů

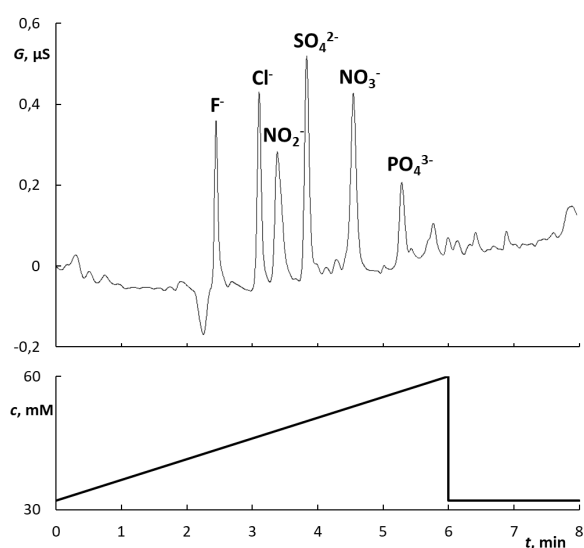
Exponované filtry byly po ukončení vzorkování pomocí pinzety přemístěny do plastových vial s fritou, kam bylo přidáno 6 ml deionizované vody. Nádoby byly poté umístěny pro extrakci po dobu 20 min do ultrazvukové lázně a následně do autosampleru iontového chromatografu. Pro analýzu aniontů byla použita separační kolona Dionex IonPac AS11-HC 2 × 250 mm (Thermo Scientific, USA) s předkolonou Dionex IonPac AG11-HC 2 × 50 mm (Thermo Scientific, USA), mobilní fáze hydroxid draselný (Dionex EGC III KOH RFIC, Thermo Scientific, USA) s průtokem 0,38 ml min⁻¹ a gradientem 32–60 mM, supresor Dionex AERS 500 2 mm (Thermo Scientific, USA), odstraňovač uhlíčanů Dionex CRD 200 2 mm RFIC AS11-HC (Thermo Scientific, USA) a vodivostní detektor ICS-2100 (Dionex, USA). Pro nástříky vzorku byla použita smyčka s objemem 50 μl .

Výsledky a diskuse

Analýza standardů

Optimalizace vhodných podmínek pro identifikaci a kvantifikaci sledovaných analytů na iontovém chromatografu byla provedena pomocí standardů (fluorid, chlorid, síran, dusičnan, dusitan a fosforečnan). Ze standardních roztoků o koncentraci 0,1 M byly připraveny směsné roztoky (1 mM), které byly použity pro optimalizaci koncentračního gradientu mobilní fáze. Doba analýzy byla 6 min s následnými 2 min promývání separační kolony mobilní fází (obr. 1).

Pro kalibraci bylo připraveno 5 směsných roztoků v koncentračním rozpětí 0,1 mM až 50 mM. Obr. 2 zobrazuje kalibrační křivky a tab. I uvádí limity detekce (počítané jako trojnásobek poměru signálu k šumu) ve vodném roztoku (nM) a limit detekce v aerosolu včetně vzorkovacího a extrakčního procesu (ng m⁻³). Jako slepý pokus byla použita deionizovaná voda.

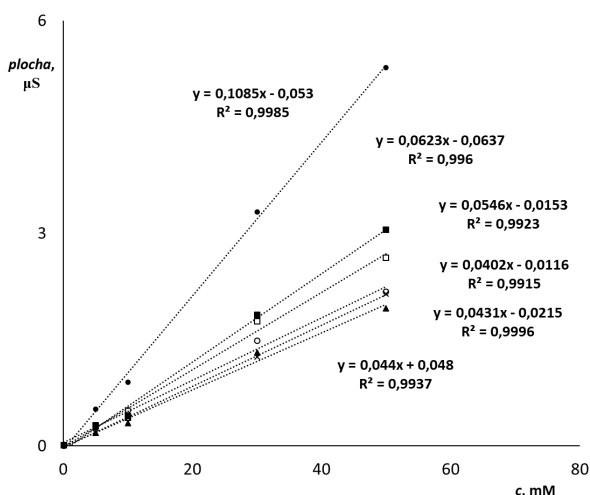


Obr. 1. Chromatogram směsi vybraných aniontů (1 μM) a použitý koncentrační gradient mobilní fáze; 32–60 mM KOH, 6 min

Analýza městského aerosolu

Měření koncentrací aniontů v městském aerosolu bylo prováděno ve dnech 12.–25. ledna 2016. Po dobu měření se teplota vzduchu pohybovala v rozmezí od -12,5 do 6,3 °C s průměrem -1,9 °C a relativní vlhkost byla 46,0 až 97,5 % (průměr 77,9 %). Jednodenní vzorky na filtrech byly ihned po vyjmutí z impaktoru extrahovány a analyzovány. Pro analýzu a následné vyhodnocení byly použity dva nástříky vzorku.

Celková koncentrace aniontů v aerosolu ze všech frakcí je uvedena spolu s denními průměry teploty a vlh-

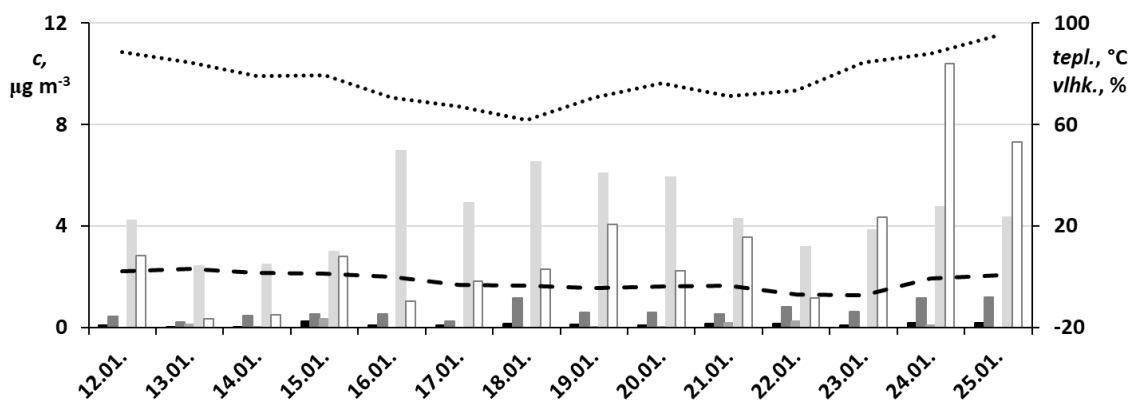


Obr. 2. Kalibrační křivky pro stanovení sledovaných aniontů; ○ fluoridy, □ chloridy, ▲ dusitany, ● sírany, ■ dusičnany, × fosforečnany (směsné roztoky 0,1; 5; 10; 30 a 50 mM)

Tabulka I

Limity detekce (*LOD*) pro stanovené anionty ve vodném roztoku (nM) a v aerosolu (ng m^{-3})

Hodnota	Stanovené anionty					
	F^-	Cl^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
<i>LOD</i> , nM	40,3	49,3	58,4	50,3	37,8	38,6
<i>LOD</i> , ng m^{-3}	0,43	0,98	1,51	2,70	1,31	2,05



Obr. 3. Denní průběh celkové koncentrace aniontů v aerosolu PM10; ■ fluoridy, ■ chloridy, ■ dusitany, ■ sírany, □ dusičnany, --- teplota, vlhkost

kosti na obr. 3. Koncentrace fosforečnanů se ve všech vzorcích pohybovaly pod limitem detekce, a proto nejsou dále ve výsledcích zahrnuty. Nejvyšší koncentrace (suma všech frakcí) byly naměřeny u síranů (s průměrnou hodnotou $4,49 \mu\text{g m}^{-3}$), následované dusičnany ($3,19 \mu\text{g m}^{-3}$), fluoridy ($0,11 \mu\text{g m}^{-3}$) a dusitany ($0,07 \mu\text{g m}^{-3}$). Z hlediska velikosti částic se nejvyšší koncentrace aniontů vyskytovaly ve frakci $0,25\text{--}0,5 \mu\text{m}$, přičemž několikanásobně převyšovaly koncentrace v ostatních frakcích (tab. II). U dusičnanů byla naměřena průměrná hodnota koncentrací $2,19 \mu\text{g m}^{-3}$, následovaná sírany ($1,82 \mu\text{g m}^{-3}$), chloridy ($0,24 \mu\text{g m}^{-3}$) a fluoridy ($0,04 \mu\text{g m}^{-3}$). Koncentrace fluoridů se pohybovaly po celou dobu měření ve všech frakcích

blízko limitu detekce a hodnoty dusitanů se ve většině případů nacházely pod limitem detekce.

Paralelní vzorkování aerosolů na filtr

Ve dnech 19. a 22. ledna 2016 byl aerosol frakce PM2.5 paralelně vzorkován 24 hodin pomocí předřazeného cyklonu ($2,5 \mu\text{m}$ cutoff, $16,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, URG-200-30EH) na teflonové filtry (Zefflor, průměr 47 mm , porozita $1 \mu\text{m}$, Pall, USA) umístěné ve speciálním držáku (NILU, 9633). Po skončení vzorkování byly filtry analyzovány na iontovém chromatografu na obsah studovaných aniontů. Srovnání koncentrací aniontů na filtru a impakto-

Tabulka II

Průměrné koncentrace aniontů v jednotlivých frakcích aerosolu (v ng m^{-3})

Frakce [μm]	Stanovené anionty									
	fluoridy		chloridy		dusitany		sírany		dusičnany	
	konc.	[%]	konc.	[%]	konc.	[%]	konc.	[%]	konc.	[%]
2,5–10	13,1	11	82,9	14	60,4	30	431	10	115	4
1,0–2,5	25,7	22	116	19	34,2	17	478	11	196	7
0,5–1,0	19,7	17	91,0	15	45,1	23	540	13	186	6
0,25–0,5	38,6	33	238	40	ND	0	1919	46	2189	74
<0,2	20,8	18	70,9	12	58,9	30	821	20	291	10

Tabulka III

Porovnání koncentrací aniontů v impaktoru a na filtru ve frakci PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Vzorkování	Stanovované anionty				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
19.1.2016 Impaktor	104	479	32,2	5555	4030
19.1.2016 Filtr PM _{2.5}	75,6	501	68,7	5290	4096
Rozdíl, %	-27,5	4,46	195	-4,79	1,65
22.1.2016 Impaktor	143	648	238	2700	1245
22.1.2016 Filtr PM _{2.5}	180	748	216	3085	1409
Rozdíl, %	25,2	15,4	-9,34	14,3	12,4

ru (bez frakce 2,5–10 μm) je uvedeno v tab. III. U síranů, které byly ve vzorkovaném aerosolu zastoupeny v nejvyšších koncentracích, byl zjištěn rozdíl obou použitých metod -4,79 a 14,3 %, u dusičnanů 1,65 a 12,4 % a u chloridů 4,46 a 15,4 %. Vyšší rozdíly ve srovnávacích měření zejména u fluoridů (-27,5 a 25,2 %) a dusitanů (195 a -9,34 %) byly způsobeny velmi nízkými koncentracemi těchto aniontů v aerosolu, kdy v případě impaktoru bylo mnoho jednotlivých měření pod limitem detekce. Vliv teploty na možné vypařování analytů z filtrů nebyl prokázán, přičemž se teplota vzduchu po celou dobu měření pohybovala okolo bodu mrazu.

Pro srovnání hmotnostních koncentrací aerosolu byly všechny filtry používané 19. ledna předem a po skončení vzorkování uchovány při konstantní teplotě (20 °C) a vlhkosti (50 %) po dobu 48 hodin a následně zváženy na mikrováhách. Pomocí impaktoru byla určena celková hmotnostní koncentrace PM_{2.5} aerosolu 32,75 $\mu\text{g m}^{-3}$ a pomocí filtru 29,79 $\mu\text{g m}^{-3}$ (rozdíl činil 9,92 %).

Nejistoty měření obou metod jsou obecně ovlivněny několika parametry. Např. rychlost průtoku vzduchu prosávaného přes impaktor nebo filtr se může u manuálních vzorkovačů během doby vzorkování mírně měnit. Důvodem je vzrůstající odpor na vzorkovačích způsobený postupným usazováním aerosolu. Dalšími zdroji nejistot může být postupné vypařování semivolatilních sloučenin z navzorkovaných aerosolů zejména při vyšších teplotách a následné extrakci filtrů, přičemž v případě impaktoru všechny chyby narůstají s rostoucím počtem pater. Všechny jmenované vlivy jsou však zanedbatelné ve srovnání s hlavní nejistotou měření vznikající při separaci a detekci sledovaných analytů na iontovém chromatografu. Tento jev byl však částečně eliminován použitím několika nástříků vzorku a jejich následným průměrováním. Nejistoty měření pro studované anionty byly následující: fluoridy 8 %, chloridy 13 %, dusitany 15 %, sírany 7 % a dusičnany 7 %.

Závěr

Osobní kaskádový impaktor Siutas byl využit pro vzorkování městského aerosolu a ve spojení s iontovou chromatografií využit pro stanovení běžně se vyskytujících

anorganických aniontů v ovzduší. Byla optimalizována metoda pro stanovení fluoridů, chloridů, dusitanů, síranů, dusičnanů a fosforečnanů v 5 frakcích aerosolu dle velikosti (2,5–10; 1,0–2,5; 0,5–1,0; 0,25–0,5 a <0,2 μm) s limity detekce 0,43; 0,98; 1,38; 2,70; 1,31 a 2,05 ng m^{-3} . Měření bylo prováděno pomocí 24 h vzorků ve dnech 12. až 25. ledna 2016. Zároveň bylo ve dnech 19. a 22. ledna 2016 provedeno paralelní měření pomocí vzorkování na filtry, při kterém byly naměřeny srovnatelné koncentrace aniontů ve vzduchu. Při použití vzduchového čerpadla s baterií lze impaktor Siutas využít pro mobilní vzorkování aerosolů.

LITERATURA

- Seinfeld J. H., Pandis S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, Wiley and Sons, New York 1998.
- Dockery D. W., Pope C. A., Xu X. P., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris Jr. B. G., Speizer F. E.: *N. Engl. J. Med.* 24, 1753 (1993).
- Heinzerling A., Hsu J., Yip F.: *Water Soil Pollut.* 227, 32 (2016).
- Chen R., Hu B., Liu Y., Xu J., Yang G., Xu D., Chen C.: *Biochim. Biophys. Acta* 1860, 2844 (2016).
- Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P., Večeřa Z.: *Atmos. Environ.* 40, 2180 (2006).
- Křůmal K., Mikuška P.: *Atmos. Pollut. Res.* 11, 401 (2020).
- McMurry P. H.: *Atmos. Environ.* 34, 1959 (2000).
- Berner A., Lurzer C.: *J. Phys. Chem.* 84, 2079 (1980).
- Wang C., Seames W. S., Gadgil M., Hrdlicka J., Fix G.: *Aerosol Sci. Technol.* 41, 1049 (2007).
- Marple V., Liu B. Y. H.: *Environ. Sci. Technol.* 8, 648 (1974).
- Willeke K.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 36, 683 (1975).
- Vaughan N. P.: *J. Aerosol Sci.* 20, 67 (1989).
- Hering S. V.: *Aerosol Sci. Technol.* 7, 257 (1987).
- Berner A.: *Staub - Reinhalt. Luft* 32, 315 (1972).
- Misra C., Singh M., Shen S., Siutas C., Hall P. M.: *Aerosol Sci.* 33, 1027 (2002).

L. Čapka^a, J. Sedláček^b, and P. Mikuška^a (^a *Czech Academy of Sciences, Institute of Analytical Chemistry;*
^b *Higher School of Chemistry, Brno*): **Monitoring of Anion Concentration in Urban Aerosol Using Miniaturized Impactor**

This study is focused on the use of a miniaturized impactor to monitor common anions in urban aerosol. The personal cascade impactor sampler was used for 24h sampling (between 12th and 25th January 2016) of aerosol in 5 fractions (2.5–10 μm, 1.0–2.5 μm, 0.5–1.0 μm, 0.25–0.5 μm and <0.2 μm) on filters, consequently extracted by ultrasonic bath. The target anions (fluorides, chlorides, nitrites, sulphates, nitrates and phosphates) in extracts were determined by ion chromatography.

Keywords: aerosol, anions, personal cascade impactor, ion chromatography