



УДК:544

Определение метанола и этанола в сточных водах промышленных предприятий методом ГХ с МТМЕ с высаливанием карбонатом калия

Волков С.М., Черновец А.Н.

Научно-производственное Общество с дополнительной ответственностью «ЛюкЭп» Минск, Республика Беларусь

Лещев С.М.

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 3.10.2010 г.

Аннотация

Предложена методика для количественного определения метанола и этанола в сточных водах промышленных предприятий. Измерение основано на определении анализируемого компонента методом газовой хроматографии с ионизационно-пламенным детектированием и предварительным концентрированием пробы методом капиллярной твердофазной микроэкстракции (МТМЕ) равновесной газовой фазы. Анализ проводится на макрокапиллярной колонке с полярной неподвижной фазой. Отбор пробы основан на равновесном диффузионном концентрировании анализируемых компонентов в сорбционных ловушках с угольными молекулярными ситами «Карбосив III» в качестве сорбента. На стадии отбора пробы применялась высаливание карбонатом калия для понижения пределов обнаружения метанола и этанола в водных матрицах при их газохроматографическом определении. Методика обеспечивает измерение содержания анализируемых компонентов в водных матрицах с расширенной неопределенностью около 20% в диапазоне концентраций от 5 мг/дм³ до 50 мг/дм³. Применение карбоната калия в качестве высаливающего агента снижает предел обнаружения в 20 раз.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярная колонка, вода, сорбент, карбонат калия, капиллярная твердофазная микроэкстракция, метанол, этанол, градуировка.

The method of quantitative determination of methanol and ethanol in industrial waste waters is proposed. Measurement is based on GC/FID determination of the estimated analyte with preliminary concentration by the MTME method. Analysis is performed on the macro capillary column with polar stationary phase. Sampling is based on the reversed diffusion concentration on the carbon molecular sieves "Carbosieve™ III". During the sampling salting out of the analytes by potassium carbonate was used for the lowering of the detectable quantities. The method allowed the measurement of the determined analytes concentration in the range from 5 to 50 mg/l with relative uncertainty not more than 20%. The applying of potassium carbonate as salting out agent allows to low the detection limit by factor 20.

Keywords: gas chromatography, capillary column, water, sorbents, potassium carbonate, micro tube micro extraction, methanol, ethanol, calibration

Введение

Газохроматографическое определение летучих органических соединений в гидрообъектах является общепризнанным методом в современном арсенале методов

аналитической химии [1-3]. Имеется ряд модификаций этого метода, основанных на хроматографировании как водных растворов органических веществ, так и равновесной газовой фазы.

Анализ равновесной газовой фазы (газовая экстракция) позволяет расширить круг анализируемых объектов за счет включения в него таких сложных матриц, как сточные воды, биологические жидкости, пищевые продукты. Кроме того, газовая экстракция зачастую позволяет повысить чувствительность определения.

Известно [4,5], что чувствительность можно повысить применением высаливания. Использование высаливания, приводит к повышению эффективности экстракционного извлечения полярных аналитов из водных матриц. При этом, наиболее сильно высаливаются вещества с наибольшим числом гидрофобных метиленовых групп в молекуле, а одним из самых эффективных высаливателей является карбонат калия [5].

Цель работы. В предлагаемой работе рассматривается возможность повышения чувствительности газохроматографического определения метанола и этанола в водных растворах за счет сочетания высаливания с микроэкстракцией из газовой фазы.

Капиллярная твердофазная микроэкстракция (МТМЕ) представляет собой способ концентрирования пробы, совмещенный с газовым хроматографом. Этот способ предполагает концентрирование определяемых компонентов на поверхности сорбента, нанесенного на внутренние стенки микропробирки с последующей десорбцией в испарителе хроматографа [6].

Эксперимент

Аппаратура и материалы. Газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000», снабженный ионизационно-пламенным детектором (порог чувствительности по пропану $2 \cdot 10^{-12}$ г/с). Хроматографическая колонка: материал – стекло + кварц; длина 30 м; внутренний диаметр 0,63 мм; неподвижная фаза - полиэтиленгликоль, толщина пленки 0,5 мкм, эффективность колонки 73000 тт. по толуолу, (НП ОДО "Люкэп"). Сорбционная трубка: стеклянная микропробирка, длина 20 мм, внутренний диаметр 1,0 мм; наружный диаметр 1,3 мм, сорбент – Карбосив III (НП ОДО "Люкэп"). Градуированные стеклянные сосуды (виалы) для приготовления градуировочных водных проб и проведения твердофазной микроэкстракции вместимостью 2 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками ("Supelco"). Стеклянные сосуды (виалы) вместимостью 22 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками, ("Supelco"). Микрошприц 10 мм³, погрешность дозирования 1% ("HAMILTON").

Для определения влияния высаливания готовили водные растворы спиртов и карбоната калия. В стеклянную виалу (22 см³) помещали 10 см³ искусственной смеси метанола и этанола в воде, с молярной концентрацией 1,25 и 0,87 моль/л соответственно. Внутри закрытой виалы размещали контейнер с ловушками МТМЕ [6]. Указанная концентрация аналитов является нижним пределом их обнаружения методом МТМЕ. Эффект высаливания определяли по увеличению площадей пиков при внесении в раствор различных количеств карбоната калия.

Для десорбции сконцентрированных примесных компонентов из сорбционного устройства использовали модифицированный испаритель хроматографа, который нагревали до 300°C. Микропробирку вводили в горячую зону дозатора таким образом, чтобы входной конец капиллярной колонки оказался внутри

устройства. После завершения процесса термодесорбции микропробирку извлекали из дозатора за счет потока газа-носителя.

Хроматографический анализ десорбатов проводили на газовом хроматографе - "Хромос GX-1000" с модифицированным испарителем и ионизационно-пламенным детектором. Условия проведения анализа и градуировки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения анализа и градуировки

Показатель	Значение
Температура термостата колонки, °С:	70
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	250
Суммарный расход газа-носителя, см ³ /мин	30
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, см ³ /мин:	
водород	20
воздух	200

Результаты и их обсуждение

Исходя из рисунка 1 видно, что площади пиков спиртов растут с увеличением концентрации соли. При этом, при увеличении концентрации карбоната калия от 0,72 моль/л до 5,8 моль/л площади пиков спиртов возрастают примерно в 20 раз. Площади пика обоих спиртов выходят на плато в области концентрации соли 5,8 моль/л.

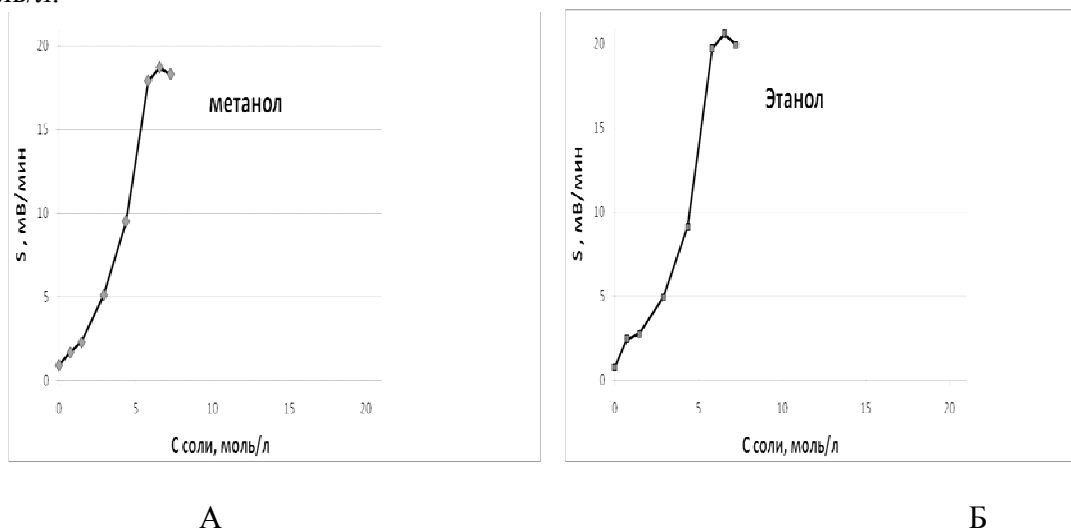


Рис. 1. Влияние высаливания карбоната калия на площади пиков метанола (А) и этанола (Б)

Возрастание площадей пиков при высаливании находится в согласии с концепцией природы эффекта высаливания, заключающейся в структурировании водного раствора и дальнейшему выталкиванию солью неполярных углеводородных радикалов.

На основании полученных экспериментальных данных разработана и аттестована методика выполнения измерений МВИ.МН-3355-2010 «Методика

количественного газохроматографического определения метанола и этанола в сточных водах».

В таблице 2 приведены метрологические характеристики разработанной методики. Как видно из таблицы, на стадии градуировки стандартное отклонение не превышало 11%, а коэффициент корреляции не опускался ниже 0,98 для линейной зависимости типа $y=ax$ по каждому компоненту во всём диапазоне концентраций градуировочных растворов.

Таблица 2. Оценка метрологической характеристики градуировочной зависимости (C_i , мг/л - концентрация градуировочного раствора, S , мВ×мин – площадь пика, σ – относительное стандартное отклонение по 5 измерениям, K – градуировочный коэффициент, R^2 – коэффициент корреляции зависимости $y = ax$)

Аналит	№ градуировочной точки	C_i	S	σ , %	K	R^2
Метанол	1	4,7	1,3	10,8	0,24	0,987
	2	9,5	2,1	9,5		
	3	19,0	4,7	8,8		
	4	28,5	7,4	7,9		
	5	47,5	10,7	7,6		
Этанол	1	4,7	1,5	9,9	0,29	0,995
	2	9,5	2,4	8,6		
	3	19,0	5,8	10,4		
	4	28,4	7,9	9,4		
	5	47,4	13,9	7,4		

При определении количественного содержания спиртов в водных растворах использовали метод абсолютной калибровки. Концентрацию компонентов в пробе воды (C_i , мг/л) определяли по формуле (1) или по градуировочному графику. Для этого использовали среднее арифметическое площадей пиков, полученных при обработке не менее 2 хроматограмм.

$$C_i = N_i / a \quad (1)$$

где - N_i - площадь пика определяемого компонента; C_i - концентрация определяемого компонента, мг/л; a - коэффициент регрессии, определяемый в процессе градуировки.

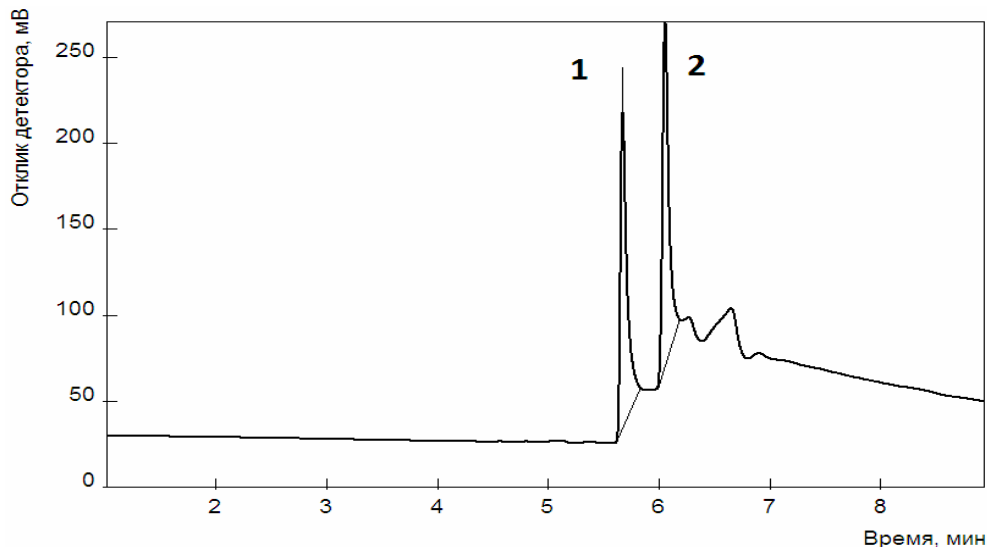


Рис. 2. Типовая хроматограмма смеси спиртов. 1-Метанол, 2-Этанол

Хроматограмма сгенерирована программой "Хромос". Порядок элюирования компонентов: метанол, этанол.

Методика внесена в Государственный реестр «Методик допущенных к применению в лабораториях и организациях экологического и санитарного контроля РБ» (МВИ.МН 3355-2010).

Заключение

В ходе исследований разработана и аттестована методика количественного газохроматографического определения метанола и этанола в сточных водах (МВИ.МН-3355-2010). Метод измерения основан на определении анализируемого компонента методом газовой хроматографии с ионизационно-пламенным детектированием и предварительным концентрированием пробы методом капиллярной твердофазной микроэкстракции (МТМЕ) равновесной газовой фазы. За счет сочетания высаливания карбонатом калия с микроэкстракцией из газовой фазы предел обнаружения метанола и этанола понижен в 20 раз.

Список литературы

1. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: ТЭЗА, 1999, с. 427.
2. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторного анализа и промышленного контроля. М.: Мир, 1991. - т.2. - 375с
3. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Санкт-Петербург, «Анатолия» 1999, с. 246.
4. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии.– М.: «Мир», 1991.– 763 с.
5. Лещев С. М., Заяц М. Ф., Юрченко Р. А., Винарский В. А. Распределение многоатомных спиртов между низшими алифатическими спиртами и водными растворами неорганических солей.// Вестник Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. - 2008. - No. 1. - С. 26-31.
6. Волков С.М., Черновец А.Н. Новая конструкция устройства для осуществления микроэкстракции.//Сорбционные и хроматографические процессы. 2011., Т. 11, Вып. 3., С. 367-371.

Волков Сергей Михайлович - заместитель директора по науке НП ОДО «Люкэп», Минск тел. (375) 17-233-40-67

Volkov Sergey M. – Deputy Director of Scientific Affairs of «Lucap» Ltd, Minsk, email: vsm@tut.by

Черновец Александр Николаевич - старший научный сотрудник НП ОДО «Люкэп», Минск тел. (375) 29-762-92-95

Chernovets Aleksandr N. – senior scientist of «Lucap» Ltd, Minsk, e-mail: lexchernovez@gmail.com

Лещев Сергей Михайлович - д.х.н. профессор, профессор кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета, Минск.

Leshchev Sergey M - Doctor of Chemistry Science, Professor, Professor of the Department of Analytical Chemistry, Belarusian State University