



УДК:544

Определение концентрации фенолов в газовых выбросах промышленных предприятий методом газовой хроматографии с твердофазной микроэкстракцией

Волков С.М., Черновец А.Н.

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

Поступила в редакцию 27.04.2010 г.

Аннотация

Предложена методика для количественного определения содержания фенолов: гваякол (о-метоксифенол), м-крезол (м-метилфенол), 2,4-ксиленол (2,4-диметилфенол), п-тимол (2-изопропил-5-метилфенол), фенол (оксибензол) в газовых выбросах промышленных предприятий.

Измерение основано на количественном определении аналитов в воздушной матрице методом газовой хроматографии с предварительным концентрированием пробы. Газо-воздушные выбросы пропускаются через водный щелочной поглотитель, определяемые фенолы извлекаются из подкисленного раствора методом твердофазной микроэкстракции (SPME) с прямым погружением. Анализ проводится на макрокапиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой.

Методика обеспечивает измерение содержания анализируемых компонентов в промышленных выбросах с расширенной неопределенностью около 20% в диапазоне концентраций от 0,1 мг/м³ до 100 мг/м³ при отборе пробы воздуха объемом от 1 дм³ до 30 дм³. Методика пригодна для определения фенолов в питьевых и поверхностных водах.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярная колонка, промышленные выбросы, воздух, градуировка, твердофазная микроэкстракция, фенолы.

A quantitative gas chromatographic method is proposed for the determination of phenolics vapours in gas emissions from industry (guaiacol, m-cresol, 2,4-dimethylphenol, p-thymol, phenol).

The method is based on the gas absorption by alkaline solution with successive extraction of determinate compounds by solid phase microextraction (SPME) with direct immersion. The analysis is performed on open tubular macro column with unpolar stationary phase.

The target phenols were quantified in range from 0.1 mg/m³ to 100 mg/m³ with a satisfactory relative standard deviation for all the analytes (RSD = 20%).

The method is suitable for determination of the analytes in drinking and surface waters.

Keywords: gas chromatography, capillary column, gas emissions, air, calibration, phenols, microextraction

Введение

Фенолы – токсичные вещества с потенциальным канцерогенным действием - содержатся в газовых выбросах промышленных предприятий производства

красителей, полимерных материалов, парфюмерных и фармацевтических препаратов, лаков и красок [1-2].

Проблемы экологического мониторинга обуславливают необходимость разработки надежного метода определения фенолов в газовых выбросах. Решение задачи включает предварительное концентрирование фенолов, поскольку присутствие в окружающей среде на уровне следов делает невозможным их прямое определение [2].

Известен способ определения паров фенолов из газовых выбросов путем концентрирования их в щелочном растворе с образованием нелетучих фенолятов [3-6]. Для того чтобы обеспечить возможность ввода сконцентрированного вещества в испаритель газового хроматографа необходима провести обратное превращение фенолятов в летучие соединения и осуществить их экстракцию из водного раствора. Для реализации этой стадии обычно применяют подкисление соляной кислотой до рН 2 и дальнейшую экстракцию диэтиловым эфиром.

Целью работы является замена стадии экстракции жидким органическим растворителем на стадию твердофазной микроэкстракции.

Твердофазная микроэкстракция (SPME) представляет собой способ концентрирования пробы, совмещенный с газовым хроматографом. Этот способ предполагает сорбцию аналита на слой сорбента, нанесенного на поверхность тонкого кварцевого волокна с последующей десорбцией в испарителе хроматографа [7]. Такой подход позволяет достичь высокой чувствительности и отказаться от применения органических растворителей.

Эксперимент

Аппаратура и материалы

Газовый хроматограф «Хромос GX-1000», снабженный ионизационно-пламенным детектором (порог чувствительности по пропану 2·10⁻¹² г/с).

Хроматографическая колонка: материал – стекло + кварц; длина 55 м; внутренний диаметр 0,63 мм; неподвижная фаза - полидиметилсилоксан, толщина пленки 0,5 мкм, эффективность колонки 73000 тт. по толуолу, (НП ОДО "Люкэп").

Устройство для твердофазной микроэкстракции, снабженное экстракционной нитью, покрытой слоем полиакрилата толщиной 85 мкм ("Supelco").

Градуированные стеклянные сосуды (виалы) для приготовления градуировочных водных проб и проведения твердофазной микроэкстракции вместимостью 2 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками ("Supelco").

Поглотительные устройства с пористым стеклянным фильтром (поглотительные приборы Зайцева).

Микрошприцы: 10, 100 мм³, погрешность дозирования 1% ("HAMILTON").

Градуировка хроматографа

Как показали предварительные исследования, коэффициент проскока фенолов при поглощении из газовой фазы в щелочной раствор весьма близок к нулю, поэтому градуировка хроматографа проводилась по жидким водным растворам.

Для воспроизведения единиц концентрации определяемых компонентов готовили растворы компонентов методом смешивания чистых веществ с последующим трехкратным разбавлением. Для воспроизведения условий микроэкстракции на стадии градуировки второе и третье разбавление проводили 0,05 М раствором соляной кислоты.

- Стандартный раствор 1. В калиброванную виалу вместимостью 1,5 см³ вносили 9 - 11 мг каждого компонента, затем объем раствора в виале доводили до метки этанолом.

- Стандартный раствор 2. После тщательного перемешивания, определенный объем стандартного раствора 1 с помощью микрошприца вносили в калиброванную виалу вместимостью 1.5 см³, затем объем раствора в виале доводили до метки 0,05 М раствором соляной кислоты.

- Градуировочные растворы 1-5. После тщательного перемешивания, определенный объем стандартного раствора 2 с помощью микрошприца вносили в калиброванную виалу вместимостью 1,5 см³, затем объем раствора в виале доводили до метки 0,05 М раствором соляной кислоты.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей хроматографических пиков определяемых компонентов от их концентраций в градуировочной пробе устанавливали по 5 растворам различной концентрации.

Каждую градуировочную пробу хроматографировали 5 раз, начиная с самой низкой концентрации определяемых компонентов. Условия проведения градуировки приведены в таблице 1.

Отбор пробы из калиброванной виалы производили путем прокалывания резиновой прокладки иглой устройства для твердофазной микроэкстракции, введения кварцевой нити в раствор и выдерживания нити в растворе в течение 30 минут. Затем нить переносили в сосуд с дистиллированной водой и выдерживают в воде в течение нескольких секунд. После этого кварцевую нить вдвигали в иглу, и вводили пробу в испаритель газового хроматографа. Длительность процесса десорбции в испарителе хроматографа - 3 минуты.

Таблица 1. Газохроматографические условия проведения градуировки и анализа

Показатель	Значение
Температура термостата колонки, °С:	
Начальный изотермический участок, температура, °С	120
Начальный изотермический участок, продолжительность, мин	2
Скорость подъема температуры, °С/мин	5
Конечный изотермический участок, температура, °С	170
Конечный изотермический участок, продолжительность, мин	15
Температура испарителя, °С	280
Температура детектора, °С	250
Суммарный расход газа-носителя, см ³ /мин	35
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, см ³ /мин:	
водород	20
воздух	200

Отбор проб

Способ отбора проб – аспирационный, скорость аспирации 1,0 дм³/мин, продолжительность аспирации – от 1 до 30 минут (в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов).

Отбор проб производили электроаспиратором в два последовательно соединенных поглотителя. В качестве поглотительной жидкости использовали 1 М раствор гидроксида натрия. Общий объем поглотительной жидкости – 10 мл. После отбора проб поглотители герметизировали.

Растворы из поглотительных приборов переносили в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 см³ и подкисляли 1 М соляной кислотой до рН 2 при охлаждении. Фиксировали объем подкисленного раствора и переносили аликвоту объемом 1,5 см³ в калиброванную вialу с завинчивающейся пробкой и эластичной прокладкой.

Результаты и их обсуждение

Извлечение фенолов из водных матриц представляет сложную экстракционную проблему, поскольку предполагает экстракцию полярных аналитов из полярной матрицы. Для успешного осуществления этой процедуры экстрагент тоже должен быть полярным. При реализации этой задачи методом жидкостной экстракции приходится использовать диэтиловый эфир. Этот растворитель является нестабильным соединением, его перегонка и очистка сопряжена с опасностью взрыва. В данном случае метод твердофазной микроэкстракции позволяет отказаться от применения органических растворителей и как нельзя лучше подходит для решения указанной задачи.

Нами были испытаны три типа волокон: волокно с полиэтиленгликолем, дивинилбензолом и полиакрилатом.

Волокно с полиэтиленгликолем оказалось нестабильным при прямом погружении в кислый раствор. Волокно с дивинилбензолом не позволило достичь необходимой чувствительности. У волокна с полиакрилатом коэффициенты распределения оказались наиболее высокими и оно наиболее стабильно в кислой среде, но, тем не менее, на стадии ввода волокна в испаритель проводили процедуру промывки волокна в дистиллированной воде (рН 7), в противном случае волокно разрушалось через несколько вводов, в то время, как при указанном режиме волокно выдерживает свыше ста циклов термодесорбции.

Особенностью метода твердофазной микроэкстракции является влияние на чувствительность коэффициентов распределения аналитов между полимером и водной матрицей. Это явление приводит к тому, что разные аналиты при одной и той же концентрации дают на хроматограмме пики с разной площадью (Таблица 2).

Как видно из приведенной таблицы 2, на стадии градуировки стандартное отклонение не превышало 9%, а коэффициент корреляции не опускался ниже 0,98 для линейной зависимости типа $y=ax$ по каждому компоненту. Линейная зависимость указанного типа сохранялась во всем диапазоне концентраций градуировочных растворов.

При определении количественного содержания фенолов в водных растворах использовали метод абсолютной калибровки. Концентрацию указанных веществ в воздухе (C , мг/м³) определяли по формуле (1). Для этого использовали среднее арифметическое площадей пиков, полученных при обработке не менее 2 хроматограмм.

$$C_a = 1000 \times C_g \times V_1 / V_0 \quad (1)$$

где C_a - концентрация паров компонента в воздушной пробе, мг/м³; C_g - концентрация компонента в поглотительной жидкости после подкисления, мг/см³, соответствующая концентрации компонента в градуировочном растворе C_i , V_1 - объем поглотительной жидкости после подкисления, см³, V_0 - объем воздуха, пропущенного через поглотительную жидкость и приведенный к стандартным условиям при температуре 20°C (293°K) и атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. (101 кПа), дм³.

Таблица 2. Оценка метрологической характеристики градуировочной зависимости (C_i , мкг/мл - 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
Гваякол	1	0,73	0,050	8,4	79	0,984
	2	1,7	0,10	6,0		
	3	3,5	0,26	8,3		
	4	5,2	0,39	7,4		
	5	6,9	0,58	7,5		
Фенол	1	0,62	0,040	9,0	46	0,990
	2	1,4	0,070	8,6		
	3	2,8	0,12	7,4		
	4	4,2	0,19	9,4		
	5	5,6	0,26	7,4		
м-Крезол	1	0,51	0,24	8,5	96×10	0,987
	2	1,3	1,0	7,3		
	3	2,6	2,04	8,9		
	4	3,8	3,73	6,7		
	5	5,1	5,15	8,9		
2,4-Ксиленол	1	0,65	0,81	8,2	21×10^2	0,987
	2	1,6	3,0	8,3		
	3	3,2	6,0	7,8		
	4	4,8	9,9	9,2		
	5	6,4	14	8,4		
п-Тимол	1	0,79	0,52	8,1	13×10^2	0,985
	2	1,8	2,0	8,4		
	3	3,7	4,1	7,8		
	4	5,5	7,1	6,6		
	5	7,4	9,6	8,9		

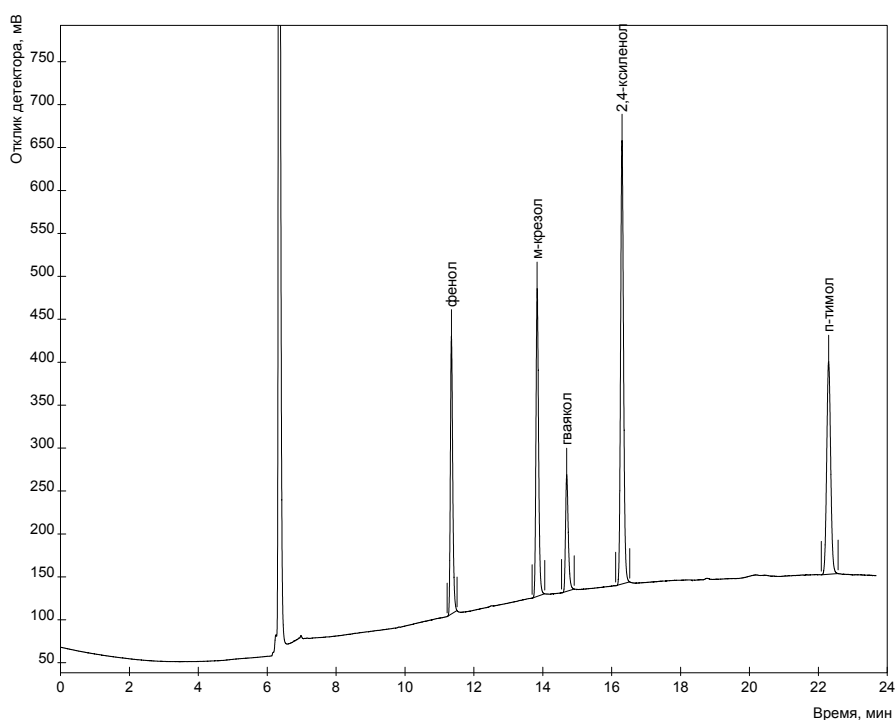


Рис.1. Типовая хроматограмма смеси фенолов

Заключение

В предлагаемой работе произведена замена стадии экстракции жидким органическим растворителем на стадию твердофазной микроэкстракции.

Методика внесена в Государственный реестр «Методик допущенных к применению в лабораториях и организациях экологического и санитарного контроля РБ» (МВИ.МН 1822 - 2002).

Список литературы

1. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник/М.: Химия, 1989 – 286 с
2. Калинкина С. П. и др. Селективное определение фенолов в водных средах после экстракционно-хроматографического концентрирования. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. №5. С. 740
3. Методические указания МУК 4.1.733-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе.
4. Коренман Я.И., Фокин В.Н. Экстракционное концентрирование и газохроматографическое определение микроколичеств летучих фенолов в водах // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44. №9. С.1607-1610.
5. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Двухстадийное концентрирование и газохроматографическое определение фенолов в природных водах // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №11. С.1137-1139.
6. Кириченко В. Е. и др. Определение фенолов в воде методом газовой хроматографии в виде ацетильных производных. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №1. С.72
7. Pawliszyn J. US Patent 5,691,206 25.11.1997

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

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

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

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