



УДК 544

Определение концентрации паров летучих органических соединений при их совместном присутствии в газовых выбросах промышленных предприятий методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Волков С.М., Черновец А.Н.

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

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

Аннотация

Предложена методика для определения содержания паров 1,4-диоксана, акрилонитрила, ацетона, бензола, и-бутанола, и-бутилацетата, изопентилацетата, изопропанола, п-ксилола, м-ксилола, о-ксилола, кумола, метанола, метилэтилкетона, н-бутанола, н-бутилацетата, н-пентилацетата, н-пентана, н-гексана, н-гептана, н-октана, сольвента нефтяного, псевдокумола, стирола, толуола, уайт-спирита, трихлорэтилена, этанола, этилацетата, этилбензола, этилцеллозольва в газовых выбросах промышленных предприятий при совместном присутствии с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии.

Методика обеспечивает измерение содержания анализируемых компонентов в промышленных выбросах с точностью около 20% в диапазоне концентраций от 10 мг/м³ до 5000 мг/м³ при отборе пробы объемом 100 - 500 см³.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярная колонка, летучие органические соединения, промышленные выбросы, воздух, градуировка, паровоздушная смесь

The capillary gas chromatography method has been developed for the simultaneous determination of volatile organic compounds (VOC) in air samples.

Determined substances: Dioxane, Acrylonitrile, Acetone, Benzene, 2-Methyl-1-propanol, Isobutyl acetate, 2-Propanol, Isopentyl acetate, Styrene, Cumene, Methanol, 2-Butanone, m-Xylene, 1-Butanol, Butyl acetate, Hexane, Heptane, Octane, Pentane, Pentyl acetate, o-Xylene, p-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene, Toluene, Trichloroethylene, Ethanol, Ethyl acetate, Ethyl benzene, 2-Ethoxyethanol, 1-Propanol, Propyl acetate.

The method gave a precision of about 20% in the range of 10 to 5000 mg/m³ for all related substances at sample volumes up to 500 ml.

Keywords: gas chromatography, capillary column, volatile organic compounds, VOC, industrial emissions, graduation, vapor/air mixture

Введение

Контролю качества воздуха посвящается в настоящее время большое число научных публикаций [1-5]. При контроле воздуха рабочей зоны промышленных предприятий и их газовых выбросов чаще всего приходится иметь дело с парами

органических растворителей. Исходя из вышесказанного, выбрали 29 приоритетных веществ, выделяемых окрасочными камерами, и предложили методику их определения в воздушных матрицах.

В отличие от существующих ранее стандартных методов экологического контроля с применением насадочных колонок [6], использовали макрокапиллярные колонки, высокая эффективность которых позволяет разделить многокомпонентную паровоздушную смесь летучих органических соединений без предварительного концентрирования.

Экспериментальная часть.

Аппаратура и материалы

Газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000», снабженный ионизационно-пламенным детектором (порог чувствительности по пропану $1 \cdot 10^{-11}$ г/с.

Микрошприцы типа "HAMILTON": 10, 100, 1000 мм³, погрешность дозирования 1%.

Хроматографическая колонка 1: материал - стекло; длина 55-60 м; внутренний диаметр 0,6 - 0,65 мм; неподвижная фаза - полиэтиленгликоль (Карбовакс 20М), эффективность колонки не менее 60000 эфф. тт. по толуолу при 70°C, производства НП ОДО "Люкэп".

Хроматографическая колонка 2: материал - стекло; длина 55-60 м; внутренний диаметр 0,6 - 0,65 мм; неподвижная фаза - полидиметилсилоксан (SE 30), эффективность колонки не менее 50000 эфф. тт. по толуолу при 70°C, производства НП ОДО "Люкэп".

Градуированные стеклянные сосуды (виалы) для приготовления градуировочных проб емкостью 2 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками (Supelco).

Стеклянные сосуды для приготовления градуировочных газообразных проб емкостью 100-120 см³, снабженные завинчивающимися пробками и эластичными прокладками (Supelco). Электроаспиратор мод. 822 по ТУ 25-11.1660-85, приведенная погрешность $\pm 5\%$ (ротаметр 0-20 л/мин).

Подготовка посуды

Калибровку виал проводили при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Снабженные метками виалы тщательно промывали, высушивали и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Затем заполняли дистиллированной водой до метки «1 мл» и снова взвешивали. Истинный объем вычисляли по формуле

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \text{ (см}^3\text{)}, \quad (1)$$

где V – истинный объем виалы, см³; m_1 - масса заполненной виалы, г; m_2 - масса пустой виалы, г; ρ - плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

Калибровку сосудов проводили при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Стеклянные сосуды объемом примерно 100 см³ тщательно промывали, высушивали, вносили в него перемешивающий элемент магнитной мешалки и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,1 г. Затем заполняли дистиллированной водой до верхнего среза горловины и снова взвешивали. Объем сосуда вычисляли по формуле

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \text{ (см}^3\text{)}, \quad (2)$$

где V - объем сосуда, см³; m_1 - масса заполненного сосуда, г; m_2 - масса пустого сосуда, г; ρ - плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

В качестве пробки использовали плоскую резиновую прокладку, размещенную внутри завинчивающейся крышки и прилегающую к горловине сосуда сверху.

После повторной сушки внутреннюю поверхность сосуда силанизировали 10% раствором диметилдихромсилана в толуоле.

Приготовление градуировочных газообразных проб

Для воспроизведения единиц концентрации определяемых компонентов готовили исходный раствор определяемых компонентов методом смешивания чистых веществ с последующим их разбавлением. При проведении градуировки на колонке №1 (Карбовакс 20М) в качестве растворителя применяли *n*-пропилацетат, при проведении градуировки на колонке №2 (SE30) в качестве растворителя применяли *n*-пропанол. Допускается применение иного растворителя, пик которого на хроматограмме не интерферирует с пиками определяемых компонентов.

- Стандартный раствор 1. В калиброванную виалу вместимостью 2 см³, с помощью микрошприца на 50 мм³ (прокалывая прокладку завинчивающейся пробки виалы) вносили 15 – 20 мг каждого компонента, затем объем раствора в виале доводили до метки (1 см³) подходящим растворителем.

- Стандартные растворы 2-6. После тщательного перемешивания, определенный объем стандартного раствора 1 с помощью микрошприца вносили в калиброванную виалу вместимостью 2 см³, затем объем раствора в виале доводили до метки (1 см³) подходящим растворителем.

- Градуировочные смеси вредных веществ с воздухом. После тщательного перемешивания 30 мм³ стандартного раствора 2 - 6 с помощью микрошприца помещали на дно градуировочного сосуда, помещали в сосуд перемешивающий элемент, закрывали его пробкой и ставят на включенную магнитную мешалку. Перемешивание проводили в течение 40 – 60 минут.

Массовая концентрация C_i компонента i в газообразной градуировочной смеси равна

$$C_i = 1000 (K_i \cdot m_i \cdot V_{sol}) / (V_m \cdot V), \quad (3)$$

где C_i - концентрация компонента в градуировочной пробе, мг/м³; m_i - масса компонента, взятая для приготовления исходного раствора №1, мг; V_{sol} - объем раствора, вводимого в стеклянный калиброванный сосуд, мм³; V_m - истинный объем стандартного раствора №1, см³; V - объем стеклянного калиброванного сосуда, см³; K_i - коэффициент разбавления при приготовлении стандартного раствора №2, равный отношению объема стандартного раствора №1, помещенного в градуированную виалу к объему градуированной виалы 2 (V_{p-pa1}/V_{B2}).

Каждую градуировочную газообразную пробу хроматографировали 5 раз, начиная с самой низкой концентрации определяемых компонентов. Условия проведения градуировки приведены в таблице 2.

Отбор пробы из калиброванного сосуда производили путем прокалывания резиновой прокладки иглой газового шприца, ввод пробы в газовый хроматограф производят тем же газовым шприцем.

Отбор проб

Отбор проб производили в стеклянные контейнеры с помощью ветеринарных шприцов объемом 100 см³, достаточно пятикратного обмена анализируемого воздуха. В качестве контейнеров использовали градуировочные стеклянные сосуды. Объем стеклянных контейнеров – от 100 до 140 см³.

Каждую пробу отбирали в два отдельных контейнера для проведения двух параллельных определений.

Результаты и их обсуждение

Градуировочную характеристику, выраженную зависимостью площадей хроматографических пиков определяемых компонентов от концентраций их паров в градуировочной газообразной пробе, устанавливали по 5 смесям на каждой из двух колонок.

Применение градуировочных стеклянных сосудов небольшого объема для приготовления аттестованных пара-воздушных смесей возможно за счёт применения растворов низкой концентрации. Диапазон концентраций при котором сохраняется линейность градуировочной зависимости зависит от температуры кипения анализа. При температурах кипения не превышающих 150°C линейность сохраняется в диапазоне от 0 до 1000 мг/м³ для градуировочных сосудов объемом 120-140 см³. При интенсивном перемешивании градуировочных растворов полностью испаряется в закрытом сосуде в течении 30-40 минут (растворитель - н-пропилацетат, объем пробы 10 мкл).

В результате градуировки стандартное отклонение не превышало 8%, а коэффициент корреляции не опускался ниже 0,99 для линейной зависимости типа $y=ax$ по каждому компоненту. Линейная зависимость указанного типа сохранялась во всём диапазоне концентраций градуировочных растворов.

Таблица 1. Условия проведения градуировки

Показатель	Значение
Объем пробы, мм ³	300-500
Температура термостата колонки, °C:	70
Температура испарителя, °C	150
Температура детектора, °C	150
Суммарный расход газа-носителя, мл/мин (на одну колонку)	35
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, мл/мин:	
Водород	30
Воздух	300
поддув газа-носителя в детектор	30

В испаритель хроматографа вводили 300-500 мм³ пробы. Для получения количественных результатов использовали колонку, на которой производили градуировку хроматографа. Вторую колонку использовали для подтверждения идентификации компонентов. Измеряли площадь хроматографических пиков, соответствующих определяемым компонентам. Каждую пробу хроматографировали не менее трех раз.

Порядок элюирования компонентов:

- на колонке 1 (Карбовакс 20М): н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, ацетон, этилацетат, метилэтилкетон, метанол, изопропанол, танол, бензол, трихлорэтилен, акрилонитрил, и-бутилацетат, толуол, 1,4-диоксан, н-бутилацетат, и-бутанол, изопентилацетат, этилбензол, п-ксилол, м-ксилол, н-бутанол, кумол, о-ксилол, н-пентилацетат, этилцеллозольв, стирол, псевдокумол;
- на колонке 2 (SE 30): метанол, этанол, ацетон, изопропанол, акрилонитрил, н-пентан, метилэтилкетон, этилацетат, н-гексан, и-бутанол, н-бутанол, бензол, 1,4-диоксан, трихлорэтилен, этилцеллозольв, н-гептан, и-бутилацетат, толуол, н-

бутилацетат, н-октан, этилбензол, изопентилацетат, н-пентилацетат, п-ксилол, м-ксилол, стирол, о-ксилол, кумол, псевдокумол.

При определении количественного содержания паров углеводородов в промышленных выбросах использовали метод внешнего стандарта. Для этого использовали среднее арифметическое площадей пиков, полученных при обработке не менее 3 хроматограмм. Концентрацию компонента в воздухе (C , $\text{мг}/\text{м}^3$) определяли из калибровочного графика или по формуле (7). В случае, если концентрация компонента в рабочей пробе превышает $1000 \text{ мг}/\text{м}^3$, следует уменьшить объем пробы, вводимой в газовый хроматограф. Тогда концентрацию компонента в воздухе определяли по формуле

$$C_i = H_i \cdot V_g / (a \cdot V_a), \quad (4)$$

где V_g - объем пробы, вводимой в хроматограф на стадии градуировки, см^3 ; V_a - объем пробы, вводимой в хроматограф на стадии анализа, см^3 .

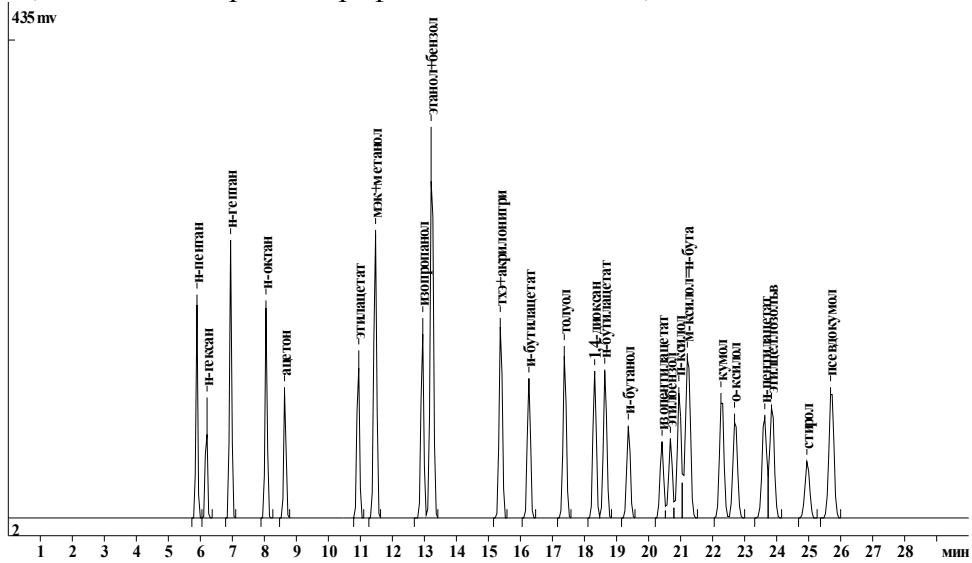


Рис. 1. Типовая хроматограмма смеси паров растворителей.
Колонка 1 (CW 20M)

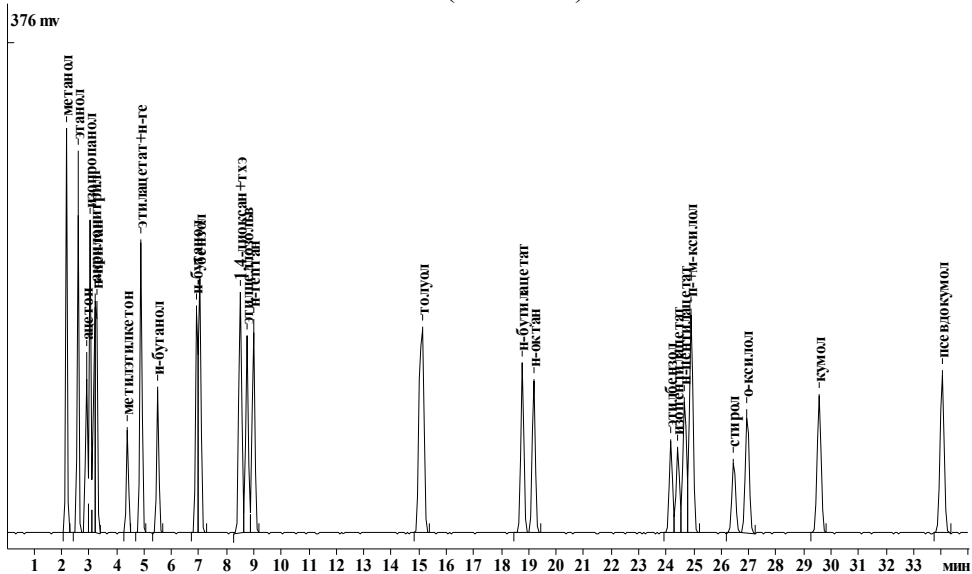


Рис. 2. Типовая хроматограмма смеси паров растворителей.
Колонка 2 (SE 30)

Список литературы

1. Котов Г.Н., Конопелько Л.А., Другов Ю.С. Газохроматографическое определение ароматических углеводов в городском воздухе// Журнал аналитической химии. 1999. Т.54. Вып 5. С. 531
2. Другов Ю.С., Ягодовский В.Д. Методы концентрирования при анализе воздуха // В сб.: Успехи аналитич. химии. – 1990. – Т. 4. – С. 113–143.
3. Buczynska A.J. et. al. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic// Atmospheric Environment. 2009.Vol. 43, Iss. 2. P. 311
4. Manomaiphiboon K., Vongmahadlek C. Development of an inventory and temporal allocation profiles of emissions from power plants and industrial facilities in Thailand// Science of The Total Environment. 2008. Vol. 397, Iss. 1-3. P. 103
5. Begerow J., Jermann E., Keles T., Koch T. and Dunemann L. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection// Journal of Chromatography A. 1996. Vol. 749, Iss. 1-2. P. 181
6. Дмитриев М. Т., Кознина Н. И. // Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. С. 368.

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, e-mail: vsm@tut.by

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