



УДК 543.544.054.9 + 543.83/.832

Газохроматографическое определение этиленгликоля и его ближайших гомологов в водно-спиртовых растворах

Поваров В.Г., Соколова О.Б., Лисовенко Г.Б., Карпова И.Л.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20.10.2010 г.

Аннотация

Предложен метод газохроматографического определения этиленгликоля и других простейших диолов, содержащихся в водно-спиртовых растворах. Метод основан на предварительном переводе диола из водно-спиртовой среды в раствор ацетонитрила при помощи процесса азеотропной отгонки. Затем производилась дериватизация диолов в соответствующие диацетаты, которые, после упаривания избытка ацетонитрила, дозировались в испаритель хроматографа. Чувствительность метода (при использовании пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки) составила 10 мкг/л. В качестве дополнительного параметра идентификации определены коэффициенты распределения исследованных диацетатов в системе гексан-ацетонитрил и их арифметические индексы удерживания.

Ключевые слова: газовая хроматография, этиленгликоль, дериватизация, ацилирование, концентрирование, коэффициенты распределения, азеотропная перегонка

The method of gas-chromatographic definitions ethylene alcohol and other elementary diols, containing in aqueous-alcoholic solutions is offered. The method is based on preliminary transfer of a diol from aqueous-alcoholic area in a solution of an acetonitrile by means of process azeotropic distillation. Then it was made derivatisation diols in corresponding diacetates which, after evaporation excess of an acetonitrile, were dosed in the chromatograph evaporator. Sensitivity of a method (the flame-ionization detector and a capillary column) was 10 mkg/l. As additional identification parametre of the diacetates were investigated distribution coefficients in system heksan-acetonitrile and their arithmetic indexes of keeping are defined.

Keywords: gas chromatography, ethylene glycol, derivatization, acylation, concentration, partition coefficients, azeotropic distillation

Введение

Задача определения простейших диолов в продуктах питания бытовых и технических жидкостях, а также в биологических тканях весьма актуальна по причине широкого использования этиленгликоля (ЭГ) в технических и бытовых целях, а 1,3 пропандиола (ПГ) в качестве растворителя лекарственных препаратов и пищевых добавок. При использовании для этой цели газовой хроматографии возникает ряд проблем. Во-первых, необходимо отделить диолы от больших количеств сопутствующих веществ (обычно это вода и легкокипящие спирты), Во-

вторых, типовые системы детектирования газовых хроматографов (пламенно-ионизационный, теплопроводности) обладают низкой чувствительностью к диолам. В третьих, для диолов характерна несимметричная и размытая форма пиков на большинстве широко применяемых колонок [1]. Наличие гидроксильных групп в молекуле диола указывает на перспективность использования дериватизации (например, путем перевода их в сложные эфиры) для повышения чувствительности и улучшения хроматографических характеристик и формы пиков, но в своем классическом виде этот метод пробоподготовки неприемлем, поскольку большая часть реагента будет истрачена на реакции с сопутствующими спиртами и водой. Количество пиков на хроматограмме после такой дериватизации увеличится, а анализируемая смесь значительно разбавится. Следовательно, необходимо сначала избавиться от спиртово-водной составляющей.

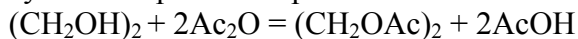
Наша работа посвящена газохроматографическому определению диолов с их предварительным концентрированием и последующей дериватизацией. В рамках данной работы мы попытались решить вышеперечисленные проблемы на примере ЭГ, ПГ и БГ (1-4. Бутандиола).

Выбор метода концентрирования, дериватирующего агента, параметры удерживания и коэффициенты распределения аналитов.

Для концентрирования слаболетучих органических соединений из разбавленных водных растворов применяются методы упаривания, вымораживания, сорбционного концентрирования и экстракции [2]. К сожалению два первых метода требуют большого времени и сопровождаются потерями веществ, часть которых либо теряется вместе с парами и брызгами, либо остается в пространстве между кристаллами льда. Вымораживание становится неприемлемым, если в растворе кроме воды имеется большое количество спиртов. Сорбционное концентрирование хорошо себя зарекомендовало при анализе летучих органических соединений из водных растворов, но в нашем случае неизбежно возникает проблема полноты извлечения аналитов при десорбции. Возможно, здесь были бы полезны так называемые поверхностно-слоиные и пленочные сорбенты, применяемые в твердофазной микроэкстракции, эффективность десорбции с поверхности которых гораздо выше, чем у обычных, объемно-пористых сорбентов [3]. Но эти сорбенты мало изучены и не производятся отечественной промышленностью. Что касается экстракции, этого самого распространенного метода извлечения нелетучих органических соединений из водных сред, то ни расчетным путем, ни прямыми экспериментами нам не удалось подобрать среди типовых экстрагентов (диэтиловый эфир, гексан, алкилацетаты, алкилбензолы) такой, который бы удовлетворительно извлекал исследуемые диолы даже из чисто водных растворов при разумном соотношении объема фазы экстрагента к объему экстрагируемой фазы. К тому же этот метод требует больших затрат времени на очистку экстрагента. Именно по этой причине мы применили метод полного удаления воды и легких спиртов из исходного раствора при помощи азеотропной отгонки с ацетонитрилом. Составы (мольные %) и температуры кипения азеотропов воды, метанола и этанола с ацетонитрилом соответственно равны [4]:
84%CH₃CN+16%H₂O (77°C), 81%CH₃CN+19%CH₃OH (63°C),
44%CH₃CN+56%C₂H₅OH (73°C).

Как показала практика и подтвердили расчеты по модели процесса открытого испарения для полного удаления воды из 1 мл пробы достаточно добавить

десятикратный объем ацетонитрила и упаривать его в сушильном шкафу при температурах 60-70°C до первоначального объема 1 мл. Как и в случае экстракции, результат процедуры получается лучше, если удаление воды производить двумя одинаковыми порциями ацетонитрила по 5 мл каждая. Полученный раствор можно затем сконцентрировать дополнительным упариванием до 200-500 мкл и после этого провести дериватизацию. В качестве дериватирующего агента мы применили уксусный ангидрид в присутствии примеси серной кислоты.



Как показали специальные эксперименты, для полного ацилирования диола по двум OH-группам раствор необходимо термостатировать при 60°C не менее 15 мин. Для выполнения серийных анализов мы рекомендуем значение 25 мин. В результате дериватизации образуется диацетат этиленгликоля, дающий симметричный пик. Этот пик хорошо отделяется как от пика растворителя, так и уксусной кислоты с ее ангидридом. Общий вид хроматограммы показан на рис.1.

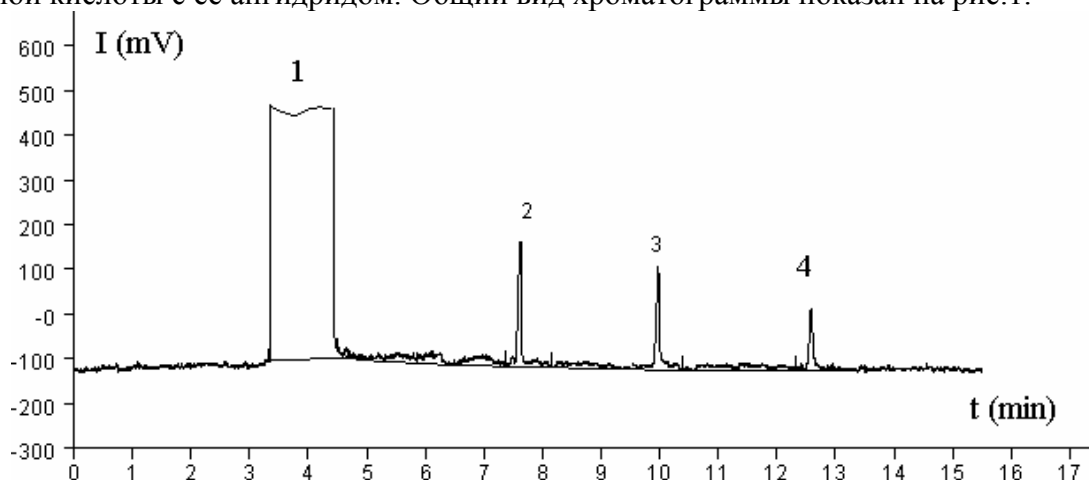


Рис.1. Хроматограмма градуировочного раствора диацетатов 1-2 этандиола (пик 2), 1-3 пропандиола (пик 3) и 1-4 бутандиола (пик 4) в ацетонитриле. Пики CH_3CN , AcOH и Ac_2O объединены в пик номер 1

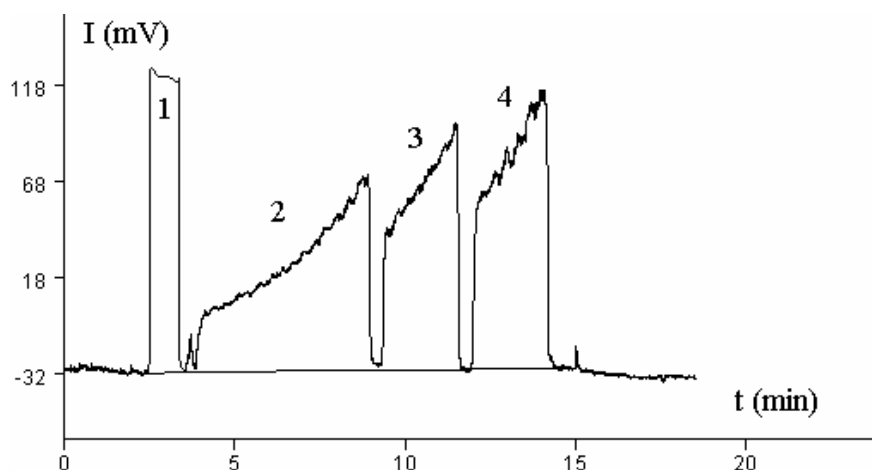


Рис.2. Хроматограмма 1 градуировочного раствора тех же диолов без дериватизации. Из-за низкой чувствительности детектора к диолам их количество в пробе увеличено в 40 раз по сравнению с хроматограммой на рис. 1

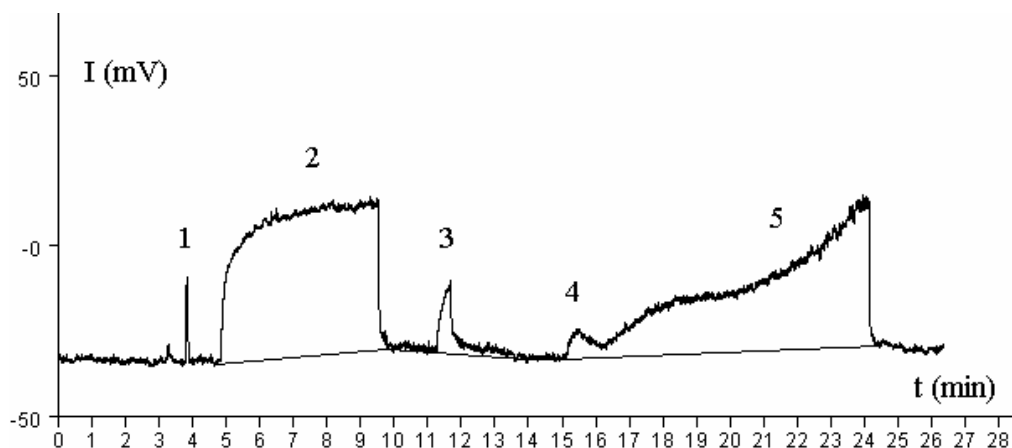


Рис.3. Хроматограмма антифриза без дериватизации. Доза 1 мкл. Этиленгликолю отвечает пик 2, другие компоненты в ходе работы не идентифицировались

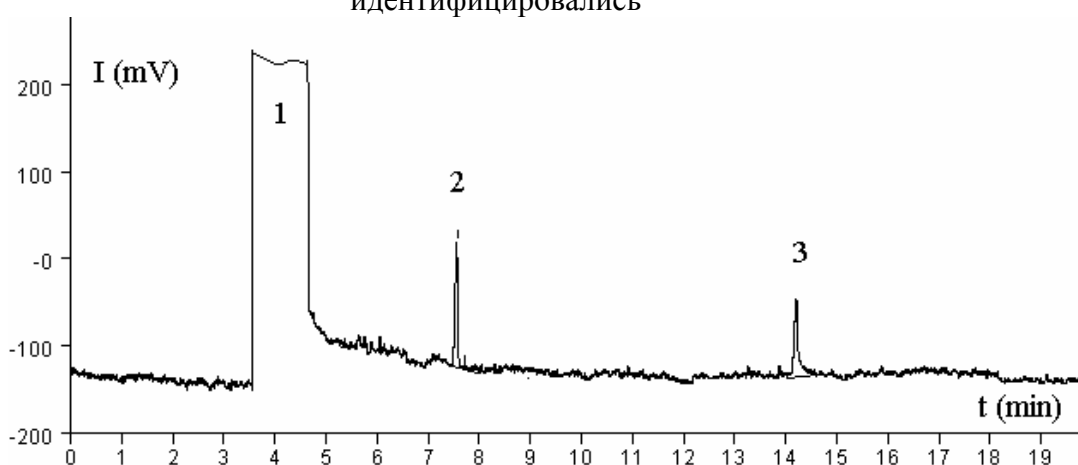


Рис. 4. Хроматограмма 3 мкл ацетонитрильного раствора (0.1% по массе) антифриза, дериватизированного по описанной в тексте схеме. Пик 2 отвечает диацетату этиленгликоля, пик 3 не идентифицировался. Высококипящие компоненты, показанные на рис.3 не вышли даже через 40 мин после начала хроматографирования.

Большинство анализов выполнялось на хроматографе Цвет-500М, снабженном капиллярной колонкой DB-5 (30м*0.25мм), газ-носитель – азот «ОСЧ», расход через колонку 0.6 мл/мин, сброс в атмосферу 8 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный (ДИП). Разделение проводили в режиме программирования температуры 80°C–210°C со скоростью 6°C/мин. Регистрация сигнала производилась на персональный компьютер через аналого-цифровой преобразователь.

Полнота дериватизации дополнительно подтверждалась масс-спектрометрическим контролем состава реакционной смеси на приборе LKB-2091 (Швеция), снабженном такой же капиллярной колонкой с газом-носителем гелием. Соотнесение времен выхода и масс-спектров анализируемых соединений (особенно это касается отсутствующего в продаже моноацетата этиленгликоля) мы производили по искусственным смесям, получение которых описано в нашей работе [5], посвященной изучению кинетики этерификации этиленгликоля концентрированной уксусной кислотой.

В табл.1 представлены результаты определения чувствительности детектора к эквимольным количествам этиленгликоля и его диацетата. Как можно видеть, в

результате дериватизации площадь хроматографического пика увеличивается в 4.4 раза. При анализе на капиллярной колонке в вышеописанных условиях было получено, что 1 мкг диацетата дает аналитический сигнал (площадь пика), равный 10.5, 10.8 и 7.1 мВ*мин для ЭГ, ПГ и БГ соответственно. Погрешность определения составила 5%.

Таблица 1. Сравнительная чувствительность пламенно-ионизационного детектора к этиленгликолю и диацетату этиленгликоля. (Анализ выполнялся на насадочной колонке (3 мм х 5 м), 10 % фазы карбовакс-20М на инертоне, газ носитель – азот ОСЧ, 30 мл/мин, ДИП, 165°C)

Номер опыта	Этиленгликоль		Диацетат этиленгликоля	
	Масса пробы (мкг)	Площадь (отн.ед.)	Масса пробы (мкг)	Площадь (отн.ед.)
1	2	265599	2	507666
2	2	288745	2	513330
3	2	268211	2	501122
Среднее на 1 мкг	137090		253680	
Среднее на 10 ⁻⁶ моль	8499580		37037280	

Арифметические индексы удерживания определяли по смеси *n*-алканов C₆ – C₁₄ (анализ проводили в тех же условиях, что и выше). Расчет выполняли по формуле:

$$I_x = 100 * n + 100 * (t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n),$$

здесь t_x , t_n и t_{n+1} – времена удерживания вещества и *n*-алканов с числом углеродных атомов *n* и *n*+1 соответственно. Коэффициенты распределения диацетатов исследуемых диолов определяли в системе гексан-ацетонитрил [5, 6]. Эта система выгодно отличается от часто используемой системы вода-октанол тем, что расслоение фаз в ней происходит очень быстро и не осложняется образованием эмульсий [6]. К тому же в нашем случае мы уже имеем ацетонитрильный раствор диацетатов и для создания нужной двухфазной системы нужно только добавить равный объем гексана.

К 1 мл ацетонитрильного раствора, содержащего диацетаты диолов в концентрации 100 мкг/мл добавляли 1 мл гексана, смесь встряхивали в течение 15 мин и термостатировали при 20°C. Для измерения коэффициентов распределения в испаритель микрошприцем МШ-10 дозировали последовательно 1, 2 и 5 мкл каждой фазы. Далее при помощи метода наименьших квадратов строились зависимости площади пика соответствующего диацетата от объема введенной пробы ($S_i = V_i V$). Коэффициент распределения рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{C_i^{\Gamma}}{C_i^A} = \frac{B_i^{\Gamma}}{B_i^A}$$

Здесь символы А и Г означают ацетонитрил и гексан, C_i – объемная концентрация компонента *i* в соответствующей фазе. Такой, несколько более сложный способ измерения коэффициентов распределения, чем применяется обычно, позволяет снизить погрешность измерений за счет неточности дозирования жидкой фазы отечественными микрошприцами. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Индексы удерживания и коэффициенты распределения (при 20°С) в системе гексан-ацетонил диацетатов диолов выполнялся на насадочной колонке при условиях табл.1.

Диацетат	Индекс удерживания, I_x	Коэффициент распределения, k_p
1,2 – этандиола	970±10	2,1 10 ⁻²
1,3 – пропандиола	1080±5	3,0 10 ⁻²
1,4 – бутандиола	1206±5	4,0 10 ⁻²

3. Определение этиленгликоля в реальных объектах.

В качестве первого объекта нами был взят антифриз, заведомо содержащий значительное количество этиленгликоля. Был приготовлен раствор 10 мг антифриза в 10 мл ацетонитрила, который затем был упарен до 7 мл при 80°С для удаления части спиртов и воды. Затем к раствору было добавлено 1 мл Ас₂О, объем раствора был доведен ацетонитрилом до 10 мл и термостатирован в соответствии с описанной процедурой. После дериватизации раствор был охлажден, его объем доведен строго до 10 мл и тщательно перемешан. По разработанной методике были проанализированы косметические средства, вещества используемые в технике, в бытовых целях, спиртные напитки и т.д. Содержание гликолей представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что методика работает в широком диапазоне концентраций от 2 до 550 г/л, но реально чувствительность метода позволяет анализировать и объекты в которых концентрация составляет 1мкг/мл.

Таблица 3. Содержание диолов в объектах

Название исследуемого объекта	ЭГ	ПГ
Тосол	550г/л	-
Средство Для мытья стекол “Help”	6г/л	-
Бимс- 1	2г/л	-
Ароматизатор пищевой МОККО	-	42г/л
Крем для лица “С добрым утром” , Avon	5 г/л	3 г/л
Молочко для тела “Коттаж персик”	2 г/л	-

Список литературы

1.Б.В.Столяров, И.М.Савинов, А.Г.Витенберг, А.А.Карцова, И.Г.Зенкевич, В.И.Калмановский, Ю.А.Каламбен. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб., изд-во СПбГУ, 2002, 360с.

2.В. А. Исидоров, И. Г. Зенкевич. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере; Л., «Химия», 1982, 175 с.

3.Москвин Л.Н., Родинков О.В., Карпов Д.С. Концентрирование органических соединений из водных растворов на поверхностно-пористых углеродно-тефлоновых сорбентах. Докл. на II Международном симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии”, Краснодар-2005, С.72-73.

4.А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. М., Мир, 1976, с.33-41.

5. Поваров В.Г., Соколова О.Б., Карпова И.Л. Модифицированные уравнения Марселена-Де-Донде в кинетике одно и двухстадийных обратимых химических реакций в неидеальных растворах. Ж. физ. химии, 2006, т. 80, № 11, С.2103-2019

6. В.Г. Березкин, В. Д. Лоцилова, А. Г. Панков, В. Д. Ягодовский. Хромато-распределительный метод. М., Наука, 1976.

7. И.Г.Зенкевич, А.В.Васильев. Сравнительная оценка информативности дополнительных данных при газохроматографической идентификации. Новые возможности использования коэффициентов распределения в системе гексан/ацетонитрил. Журнал Аналитической химии, 1993, т. 48, Вып., 3, с. 473-486.

Поваров Владимир Глебович – проф., д.х.н.
СПбГУ, С-Петербург

Соколова Ольга Борисовна – доц., к.х.н.
РГПУ им. Герцена, С-Петербург

Лисовенко Глеб Борисович – аспирант
СПбГУ, С-Петербург

Карпова Ирина Леонидовна – студентка
СПбГУ, С-Петербург

Povarov Vladimir G. – professor of
St.Petersburg State University, St.Petersburg, e-
mail: povarovvg@rambler.ru

Sokolova Olga B. – Ph. D. of
Herzen Pedagogical State University of Russia,
St.Petersburg

Lisovenko Gleb B. – Ph. D student of
St.Petersburg State University, St.Petersburg

Karpova Irina L. –student of St.Petersburg
State University, St.Petersburg