



УДК 543.544

Определение н-бутанола, бутилацетата и стирола в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии

Анисимова Н.В.¹, Красникова Е.М.¹, Комарова Ю.Н.²

¹Липецкий государственный технический университет, Липецк

²ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Липецк

Поступила в редакцию 1.09.2012 г.

Аннотация

Показан газохроматографический способ определения н-бутанола, бутилацетата и стирола в атмосферном воздухе с использованием фотоионизационного детектора и устройства термической десорбции. Предложенный способ позволяет определять указанные вещества при их совместном присутствии в пробе, полностью исключив стадию пробоподготовки и сократив время анализа по сравнению с индивидуальным определением.

Ключевые слова: н-бутанол, бутилацетат, стирол, газовая хроматография, фотоионизационный детектор

The gaschromatography way of determination of n-butanol, butylacetate and styrene in air with use of the fotoionizatsionny detector is described, and also optimum conditions of carrying out the analysis are defined. The offered technique allows to define the specified substances in one test and to reduce analysis time in comparison with individual definition of substances.

Keywords: n-butanol, butylacetate, styrene, gas chromatography, fotoionizatsionny detector

Введение

Бутилацетат, н-бутанол и стирол являются типичными органическими поллютантами, присутствующими в атмосфере крупных городов. Однако методики их совместного определения в атмосферном воздухе отсутствуют. Все три вещества можно определить в одной пробе совместно с еще двадцатью экотоксикантами в водных вытяжках из различных материалов [1]. Также все три поллютанта можно определять с помощью фотоионизационного детектирования при условии присутствия только одного, определяемого в данном случае, вещества [2]. На Новолипецком металлургическом комбинате в Управлении промышленной экологии разработана и успешно применяется методика совместного определения бензола, толуола, о-, м-ксилолов, этилбензола, фенола и нафталина в атмосферном воздухе методом газожидкостной хроматографии с помощью фотоионизационного детектирования.

Целью данной работы явилось расширение спектра органических поллютантов, определяемых фотоионизационным детектированием в одной пробе, и

разработка методики определения н-бутанола, бутилацетата и стирола методом газовой хроматографии с фотоионизационным детектированием.

Эксперимент

Основным аналитическим инструментом, используемым в данной работе, являлся газожидкостный хроматограф «Кристалл – 2000 М» с фотоионизационным детектором (потенциал ионизации 10,6эВ) и устройством термической десорбции (термодесорбер ТДС-1). Разделение определяемых веществ выполняли с помощью капиллярной колонки ZB-5 (длина – 30 м, диаметр - 0,53 мм, неподвижная жидкая фаза – 5%-фенил-95%-диметилполисилоксан, толщина пленки неподвижной фазы – 1,50 мкм). В качестве подвижной фазы (далее по тексту - газ-носитель) применяли гелий, расход которого составлял 120 мл/мин.

Улавливание определяемых веществ из атмосферного воздуха проводили аспирационным способом. Для этого анализируемый воздух в течение 10 мин пропускали со скоростью 0,2 л/мин через стеклянный сорбционный патрон (длина патрона - 7 см, внешний диаметр - 6 мм, внутренний - 4 мм), заполненный сорбентом Tenax GR.

Патрон с уловленными на нем поллютантами помещали в термодесорбер (температура термодесорбера 350⁰С) для осуществления десорбции сконцентрированных примесей. Десорбированные примеси потоком газа-носителя доставлялись в хроматографическую колонку, где происходило их разделение с последующей регистрацией фотоионизационным детектором. Анализ проводили в режиме программирования температуры термостата колонки от 60 до 150 °С, скорость нагрева колонки 10 °С/мин, время анализа 10 мин.

Обсуждение результатов

Для идентификации анализируемых веществ и решения вопроса о возможности их разделения на используемой хроматографической колонке были определены индивидуальные времена удерживания (t_R) каждого вещества. С этой целью 1 мкл исследуемого вещества классификации «х.ч. для хроматографии» наносили на стекловолокно сорбционного патрона и хроматографировали в указанных выше условиях.

В связи с тем, что повышение температуры колонки приводит к уменьшению времени удерживания, и как следствие, к сокращению времени анализа, было исследовано влияние температуры колонки на времена удерживания анализируемых веществ (табл.1). Для этого хроматографирование вели при трех различных температурах (начала, середины и окончания диапазона изменения температур в режиме программирования).

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты селективности α (табл.2), свидетельствующие о возможности полного разделения исследуемых веществ при их совместном присутствии в пробе.

Таблица 1. Индивидуальные времена удерживания н-бутанола, бутилацетата и стирола при различных температурах колонки

Температура, °С	t _R , мин		
	н-бутанол	бутилацетат	стирол
60	2.08	5.17	8.83
100	1.97	5.06	8.77
150	1.88	4.97	8.61

Таблица 2. Коэффициенты селективности для смеси н-бутанола, бутилацетата и стирола

Температура, °С	α		
	н-бутанол и бутилацетат	н-бутанол и стирол	бутилацетат и стирол
60	2.5	4.2	1.7
100	2.6	4.4	1.7
150	2.6	4.6	1.7

Было установлено, что увеличение температуры колонки приводит к равномерному уменьшению времен удерживания всех исследуемых веществ и практически не влияет на их разделение. При этом суммарное время анализа меняется незначительно (на 20-25 секунд). Поэтому разделение н-бутанола, бутилацетата и стирола можно осуществлять как в изотермическом режиме, так и в режиме градиентного повышения температуры. Учитывая, что разделение смеси бензола, толуола, этилбензола, м-ксилола, фенола и нафталина в лаборатории осуществляется в градиентном режиме, для исследуемых поллютантов был предложен тот же режим (температура колонки - 60 - 150 °С, скорость нагрева колонки - 10 °С/мин). Продолжительность анализа при этом составила 10 минут.

Известно, что времена удерживания индивидуальных веществ могут отличаться от таковых в смеси, содержащей другие компоненты. С целью уточнения времен удерживания исследуемых веществ, провели хроматографирование смеси н-бутанола, бутилацетата и стирола (смешивали по 0,5 мл каждого вещества марки «хч для хроматографии») при выбранных условиях

Уточненные времена удерживания составили 1,98 мин. – для н-бу-танола, 4,97 мин. – для бутилацетата и 8,47мин. – для стирола. Так как времена удерживания индивидуальных веществ практически не отличались от аналогичных в смеси, в дальнейшем их использовали для качественной оценки состава пробы.

Для количественного определения анализируемых веществ в атмосферном воздухе применяли метод градуировочного графика.

Построение градуировочного графика вели по искусственно созданным стандартным растворам исследуемых веществ в ацетонитриле. Для приготовления исходного стандартного раствора в мерную колбу на 25 мл помещали 12,5 мл ацетонитрила, закрывали притертой пробкой и взвешивали. Затем последовательно добавляли по 0,5 мл н-бутанола, бутилацетата и стирола, каждый раз взвешивая колбу и фиксируя ее массу. После последнего взвешивания объем раствора в колбе доводили до метки ацетонитрилом. Концентрацию (C_i) каждого i-го компонента рассчитывали по формуле (1):

$$C_i = \frac{m_i}{V}, \quad (1)$$

m_i – масса i -го компонента, мг; V – объем приготовленного исходного раствора, мл.

Растворы 1-7 получали объёмным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

Рабочий стандарт 1. В мерную колбу на 50 мл помещали 1 мл исходного стандартного раствора и разбавляли ацетонитрилом до метки.

Рабочий стандарт 2. В мерную колбу на 50 мл помещали 0,5 мл исходного стандартного раствора и разбавляли ацетонитрилом до метки.

Стандарт 3. В мерную колбу на 50 мл помещали 16,7 мл раствора рабочего стандарта 1 (отмеряли из бюретки) и доводили до метки ацетонитрилом.

Стандарт 4. В мерную колбу на 50 мл помещали 25 мл раствора рабочего стандарта 2 и доводили до метки ацетонитрилом.

Стандарт 5. В мерную колбу на 50 мл помещали 10 мл раствора рабочего стандарта 1 и доводили до метки ацетонитрилом.

Стандарт 6. В мерную колбу на 50 мл помещали 5 мл раствора рабочего стандарта 1 и доводили до метки ацетонитрилом.

Стандарт 5. В мерную колбу на 50 мл помещали 5 мл раствора рабочего стандарта 2 и доводили до метки ацетонитрилом.

Концентрации полученных растворов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрации стандартных растворов для градуировки хроматографа

	Концентрация, мг/мл		
	н-Бутанол	Бутилацетат	Стирол
Исходный стандартный раствор	8.800	9.500	9.700
Рабочий стандарт 1	0.176	0.190	0.195
Рабочий стандарт 2	0.088	0.095	0.097
Стандарт 3	0.059	0.063	0.065
Стандарт 4	0.044	0.475	0.049
Стандарт 5	0.035	0.038	0.039
Стандарт 6	0.018	0.019	0.020
Стандарт 5	0.009	0.010	0.010

Приготовленные стандартные растворы хроматографировали в выбранном режиме. Образец хроматограммы стандартного раствора приведен на рис. 1.

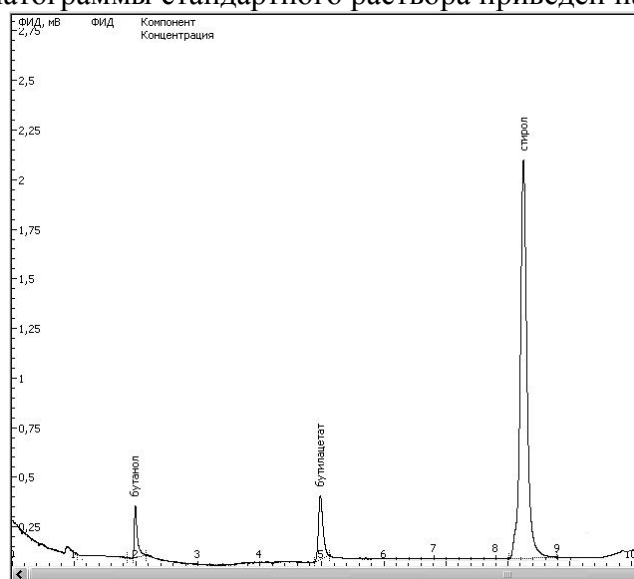


Рис. 1. Хроматограмма рабочего стандарта № 2

По полученным данным для каждого вещества строили градуировочные зависимости площади пика от концентрации стандартного раствора. Построение градуировочных графиков и расчет уравнений линейной регрессии осуществляли в автоматическом режиме с помощью специализированного программного обеспечения «ХроматэкАналитик» [3].

Правильность разработанной методики оценивали методом «введено-найдено» (табл.4).

Таблица 4. Проверка правильности определения органических поллютантов

Компонент	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	Относительное стандартное отклонение, S_r
1-бутанол	4.40	4.53±0.32	0.020
Бутилацетат	4.75	4.80±0.12	0.007
Стирол	4.85	4.92±0.17	0.010

Методику апробировали на реальных пробах атмосферного воздуха г. Липецка (всего проанализировано 25 проб). Типичная хроматограмма пробы атмосферного воздуха приведена на рисунке 2.

Концентрации исследуемых веществ в атмосферном воздухе находили по формуле (2):

$$X = \frac{C_i \cdot k}{V}, \quad (2)$$

где C_i – концентрация i -го компонента, найденная по градуировочному графику, мг/мл; V – объем пропущенного воздуха, л; k - коэффициент приведения объема к нормальным условиям (табличное значение [4]).

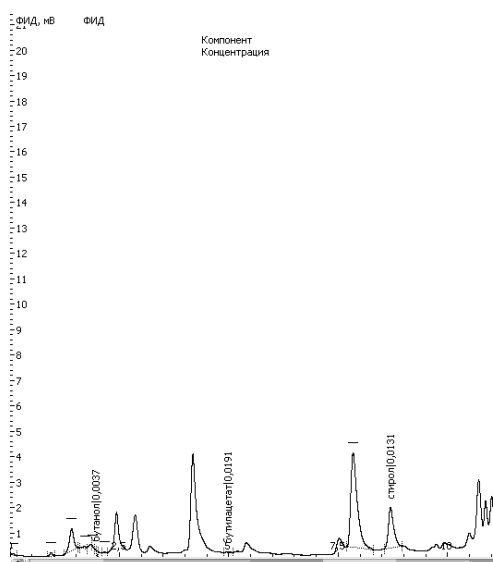


Рис. 2. Хроматограмма пробы атмосферного воздуха г. Липецка

Полученные результаты (табл. 5) указывают на весьма низкое содержание исследуемых органических поллютантов в атмосферном воздухе г. Липецка.

Таблица 5. Концентрации н-бутанола, бутилацетата и стирола в атмосферном воздухе г. Липецка

Вещество	ПДК, мг/м ³	Концентрация, мг/м ³	
		Максимальная	Средняя
Бутанол	0.1	0.048	0.004
Бутилацетат	0.1	0.067	0.013
Стирол	0.04	0.002	0.001

Заключение

Разработанная методика позволяет определять н-бутанол, бутилацетат и стирол при их совместном присутствии в пробе и может быть рекомендована в качестве методики контроля содержания указанных экотоксикантов в атмосферном воздухе.

Список литературы

1. Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изо-пропилбензола, стирола, α-метилстирола в водных вытяжках из материалов различного состава: Методические указания, - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2007.
2. Определение массовых концентраций паров вредных веществ в воздухе рабочей зоны методом фотоионизационного детектирования: Методические указания, - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
3. Хроматограф «Кристалл-2000М», Руководство по эксплуатации ОКП 94 4300.
4. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы, _М.: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1991.

Красникова Елена Михайловна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии Липецкого государственного технического университета, Липецк, тел. (4742) 32-82-21

Комарова Юлия Николаевна – к.х.н., начальник физико-химической лаборатории Управления промышленной экологии ОАО НЛМК, Липецк

Анисимова Наталья Валерьевна – студентка Липецкого государственного технического университета, Липецк

Krasnikova Helena M. – с.chem.sci., assistant professor of the chair of chemical- technology of Lipetsk state technical university, Lipetsk, e-mail: k.elena-73120@yandex.ru

Komarova Yuliya N. – с.chem.sci., chief of physical and chemical laboratory of de- partment of industrial ecology ОАО “НЛМК”, Lipetsk

Anisimova Natalyia V. – the student of the 5-th course of Lipetsk state technical university, Lipetsk