

АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Д.Р. Исмагилов (ЗАО СКБ "Хроматэк")

Показана возможность использования метода динамической газовой экстракции для анализа летучих органических соединений в воде. В эксперименте используется концентратор *Purge and Trap CDS 7000*.

Ключевые слова: летучие органические соединения, питьевая вода, динамическая газовая экстракция, концентратор.

При контроле качества питьевой воды очень важным является определение летучих органических компонентов, в частности, галогенсодержащих и ароматических соединений. Их воздействие на здоровье человека еще полностью не изучено. Однако есть исследования влияния этих веществ на риск раковых заболеваний мочевого пузыря, толстой и прямой кишки, поджелудочной железы и головного мозга [1, 2].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) летучих органических соединений в питьевой воде постоянно снижаются и составляют 1...100 мкг/дм³ согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.5.1315-03 и ГН 2.1.5.2280-07. Определение компонентов на таком уровне концентраций невозможно без соответствующего концентрирования пробы. В соответствии с российскими (МУК 4.1.649-96) и международными (ISO 15680:2003 и EPA Method 524.2) стандартами для пробоподготовки питьевой воды может использоваться метод динамической газовой экстракции.

В настоящей работе показывается возможность использования метода динамической газовой экстракции для анализа летучих органических соединений в воде.

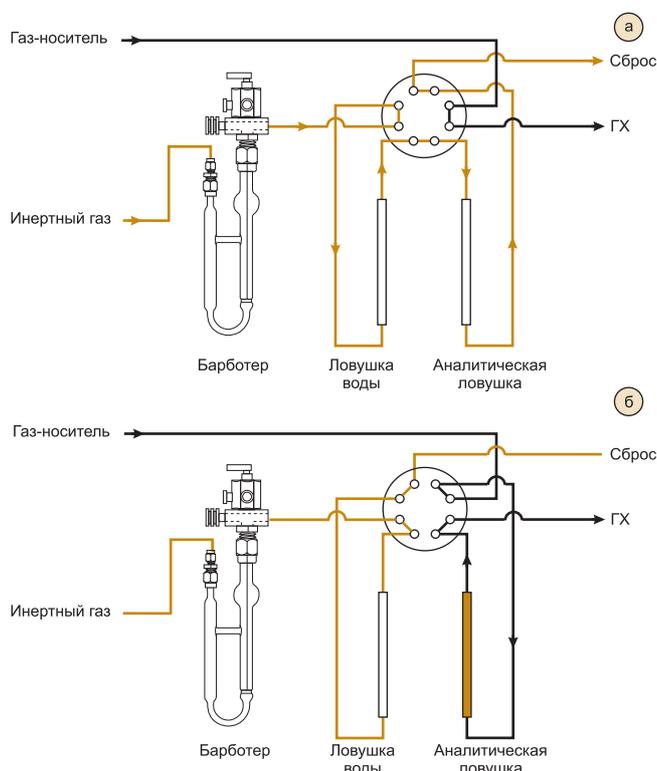


Рис. 1. Газовая схема концентратора *Purge and Trap*:
а) этап барботирования; б) этап десорбции

Основы метода динамической газовой экстракции

При анализе летучих органических компонентов в воде используются два метода концентрирования: статический или динамический парофазный анализ. В статическом парофазном анализе проба воды помещается в герметичный сосуд. Молекулы летучих компонентов частично переходят из жидкой в газовую фазу, и между двумя фазами устанавливается равновесие. После достижения равновесия из сосуда отбирается определенный объем парогазовой фазы и вводится в хроматограф. Большинство проблем статического парофазного анализа связаны с установлением равновесия в системе. Для получения воспроизводимых результатов требуется точно поддерживать температуру сосуда. Анализ полярных компонентов в воде не позволяет достигнуть низкой чувствительности, поскольку коэффициенты распределения данных соединений очень высокие. Кроме этого, чувствитель-

Таблица 1. Используемое оборудование и условия анализа

Концентратор <i>Purge and Trap</i>	CDS 7000
Объем пробы, см ³	5
Ловушка	Vocarb 3000
Температура крана и переходной линии, °С	130
Температура барботера	комнатная
Время барботирования, мин	11
Расход инертного газа (гелий), см ³ /мин	40
Время осушки, мин	2
Температура ловушки (сорбция, прогрев, десорбция), °С	комнатная, 240, 250
Время десорбции, мин	2
Температура кондиционирования ловушки, °С	270
Время кондиционирования ловушки, мин	10
Газовый хроматограф	Хроматэк "Кристалл 5000.2"
Капиллярная колонка	CP Sil 5CB, 50 м x 0,32 мм x 1,2 мкм
Газ-носитель	гелий, постоянный расход 1 см ³ /мин
Температура колонки	40°С (7 мин), 10°С/мин до 100°С, 6°С/мин до 220°С
Температура испарителя, °С	150
Сброс	1:20
Масс-спектрометрический детектор	Thermo Scientific DSQ
Температура ионного источника, °С	200
Диапазон сканирования, а.е.м.	35...260
Число сканов в секунду, ед.	5
Задержка выхода растворителя, мин	0
Коэффициент усиления детектора	3·10 ⁵

ность статического парофазного анализа ограничена объемом вводимой пробы в газовый хроматограф.

Динамический парофазный анализ (стриппинг) обладает более высокой чувствительностью по сравнению со статическим вариантом. Этот метод также называют Purge and Trap, что можно перевести как "выдувание и улавливание" или динамическая газовая экстракция с улавливанием компонентов на сорбенте. Типичное устройство для проведения динамического парофазного анализа состоит из барботера, крана-переключателя, аналитической ловушки с сорбентом и переходной линии, соединяемой с газовым хроматографом. Проба воды помещается в барботер и через нее в течение определенного времени с постоянной скоростью пропускается инертный газ. Летучие компоненты выдуваются из воды в газовую фазу и концентрируются на сорбенте, находящемся в ловушке (рис. 1, а). После этого ловушка быстро нагревается, и летучие компоненты уносятся потоком инертного газа в хроматографическую колонку (рис. 1, б).

Эксперимент

Анализ летучих органических соединений в воде проводили методом динамической газовой экстракции на концентрате CDS Purge and Trap 7000, соединенном с хромато-масс-спектрометром "Хроматэк-Кристалл DSQ". Условия анализа приведены в табл. 1. На рис. 2 приведена хроматограмма по полному ионному току стандартной смеси с концентрацией компонентов 10 мкг/дм³. Время удерживания определяемых компонентов приведено в табл. 2.

В концентрате CDS Purge and Trap 7000 процесс подготовки пробы полностью автоматизирован. После анализа проба воды сливается из барботера и во время очистки ловушки он продувается инертным газом для удаления остаточного количества веществ в

Таблица 2. Время удерживания определяемых компонентов

Компонент	Время удерживания, мин
Ацетон	5,38
Дихлорметан	6,58
1,2-Дихлорэтилен	8,37
Хлороформ	9,75
1,2-Дихлорэтан	10,66
Бензол	11,52
Тетрахлорметан	11,71
Дихлорбромметан	12,68
Трихлорэтилен	12,72
Толуол	14,85
Дибромхлорметан	15,38
Тетрахлорэтилен	16,29
Этилбензол	17,65
м, п-Ксилолы	17,89
Бромоформ	18,02
Стирол	18,41
о-Ксилол	18,58

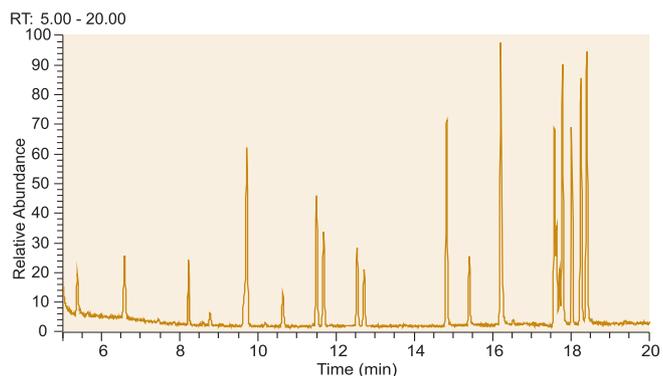


Рис. 2. Хроматограмма стандартной

смеси с концентрацией компонентов 10 мкг/дм³

барботере. Также до момента загрузки в барботер следующей пробы вся система продувается инертным газом, чтобы исключить попадание воздуха и искажение результатов анализа. Последующий холостой анализ показывает отсутствие памяти системы, вызванное предыдущим анализом.

Эффективность извлечения

После анализа воды с концентрацией летучих органических соединений 200 мкг/дм³ была проведена повторная экстракция. Остаточные количества компонентов (в частности бензола и толуола) составляют порядка 5 мкг/дм³. То есть эффективность извлечения ароматических соединений составляет около 97,5% (для полярных компонентов значительно меньше).

Таким образом, для анализа неполярных компонентов в воде (углеводороды, галогенсодержащие соединения и др.), у которых низкие коэффициенты распределения (<50), не обязательно термостатировать барботер, при комнатной температуре достигается высокая эффективность извлечения. Увеличение температуры существенно повышает минимальную

Таблица 3. Результаты градуировки и расчета минимальной определяемой концентрации

Компонент	СКО, %	Коэффициент корреляции	Характерные ионы		Минимальная определяемая концентрация, мкг/дм ³	ПДК, мкг/дм ³
			основной	подтверждающие		
Ацетон	8,1	0,9912	43	58	1,3	2200
Дихлорметан	5,3	0,9935	84	49, 86	0,15	20
1,2-Дихлорэтилен	4,1	0,9940	96	61, 98	0,05	50
Хлороформ	5,2	0,9957	83	85	0,08	60
1,2-Дихлорэтан	7,4	0,9993	62	98	0,05	3
Бензол	2,5	0,9995	78	77	0,03	1
Тетрахлорметан	4,0	0,9955	117	119	0,04	2
Дихлорбромметан	3,9	0,9938	83	85	0,05	30
Трихлорэтилен	6,3	0,9914	95	130, 132	0,07	5
Толуол	3,2	0,9996	92	91	0,03	24
Дибромхлорметан	4,7	0,9922	129	127	0,05	30
Тетрахлорэтилен	9,1	0,9921	166	168, 129	0,08	5
Этилбензол	6,6	0,9980	91	106	0,03	2
м, п-Ксилолы	4,0	0,9969	106	91	0,04	50
Бромоформ	8,3	0,9903	173	175, 252	0,08	100
о-Ксилол	5,4	0,9964	104	78	0,04	50
Стирол	4,1	0,9981	106	91	0,03	20



Рис. 3

определяемую концентрацию полярных компонентов (спирты, альдегиды, кетоны и др.), поскольку при комнатной температуре их эффективность извлечения из воды довольно низкая (0,1% для этанола, 20% для ацетона, 50% для этилацетата).

Градуировка, линейность, минимальная определяемая концентрация

Диапазон определяемых концентраций по методике МУК 4.1.649-96 составляет 1...200 мкг/дм³. Градуировка проводилась по пяти уровням концентраций: 1, 10, 50, 100 и 200 мкг/дм³. Градуировочные графики линейны во всем диапазоне определяемых концентраций, коэффициенты корреляции имеют значения выше 0,990. Результаты градуировки по отдельным соединениям приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3 СКО результатов анализа составляет <10%, что связано с погрешностями дозирования пробы, точности поддержания параметров анализа (расходы газов, температуры и т.д.). Согласно МУК 4.1.649-96 градуировочная зависимость строится методом абсолютной градуировки, что требует контроля случайных погрешностей анализа. Использование метода внутреннего стандарта сводит эти погрешности к минимуму, повышая повторяемость результатов анализа.

Исмагилов Дмитрий Рамазанович – инженер-химик методической лаборатории ЗАО СКБ "Хроматэк".

Контактные телефоны: (8362) 68-59-42, 68-59-68.

E-mail: d.ismagilov@chromatec.ru <http://www.chromatec.ru>

Концентратор Purge and Trap CDS 7000 (рис. 3) обеспечивает высокую чувствительность анализа летучих органических компонентов в воде на уровнях ниже ПДК. Минимальная определяемая концентрация рассчитывалась в соответствии с ГОСТ ИСО 11843-2-2007 по результатам семи последовательных анализов градуировочного раствора с самой низкой концентрацией 1 мкг/дм³ и составляет для галогеносодержащих и ароматических соединений <0,1 мкг/дм³.

Метод динамической газовой экстракции позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью без использования высаливания и термостатирования пробы, что упрощает процесс подготовки пробы, уменьшает время для установления равновесия в системе и исключает артефакты, связанные с добавлением солей (чистота реагентов, масса высаливателя и т.д.) и влиянием температуры на изменение состава пробы.

Заключение

Метод динамической газовой экстракции позволяет определять летучие органические компоненты в воде на уровне концентраций мкг/дм³ и ниже. Данная чувствительность достигается практически полным извлечением летучих соединений из воды и их последующим концентрированием на сорбенте. Динамическую газовую экстракцию можно проводить при комнатной температуре, исключая разложение термолабильных компонентов и изменение состава пробы.

Список литературы

1. Иксакова Т.И., Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Егорова Н.А., Красовский Г.Н., Николаев М.Г. Гигиеническая оценка комплексного действия хлороформа питьевой воды // Гигиена и санитария. 2006. №2.
2. Doyle T.J., Zheng W., Cerhan J.R., Hong C.P., Sellers T.A., Kushi L.H., Folsom A.R. The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study // Am. J. Pub. Health. 1997. V.87.

КАК ЗАСТАВИТЬ РАБОТАТЬ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ: ГАЗОВЫЕ КВОТЫ

Компания GRUNDFOS

Кратко представлены основные задачи и механизмы Киотского протокола. Предложено использовать энергосберегающее оборудование, чтобы снизить вредные выбросы, в частности, наносное оборудование компании GRUNDFOS.

Ключевые слова: Киотский протокол, газовая квота, энергосберегающее оборудование.

Важнейшим условием сохранения и развития цивилизации на Земле является обеспечение человечества достаточным объемом энергии (тепловой и электрической). Но в основе ее производства в большинстве случаев лежит сжигание огромного количества органического топлива (нефти, газа, разнообразных сортов угля и пр.), что, в свою очередь, оказывает катастрофическое воздействие на окружающую среду. О масштабах проблемы можно судить по явной деформации

естественного климата планеты вследствие парникового эффекта. Его причиной служат, прежде всего, колоссальные выбросы двуокиси углерода CO₂ и других газов (так называемые "парниковые газы"), основная масса которых образуется в результате сжигания ископаемых видов топлива. Глобальное потепление медленно, но верно меняет лицо планеты, что сопровождается необычными погодными условиями и участвующими природными катаклизмами.