

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА В СТОЧНОЙ ВОДЕ

Ключевые слова: газохроматографическое определение, акрилонитрил, винилцианид, сточная вода.

Описан газохроматографический метод определения акрилонитрила в сточных водах, направляемых после очистки на биологических очистных сооружениях в водоемы рыбохозяйственного назначения. Метод заключается в концентрировании акрилонитрила методом дистилляции и последующем газохроматографическом определении в дистилляте с использованием высокоэффективной капиллярной колонки. Показано, что разработанная методика соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям.

Keywords: gas chromatography determination, acrylonitrile, vinilcyanid, waste water.

Described by gas chromatography method for determination of acrylonitrile in effluents destined after cleaning on biological wastewater treatment plants in reservoirs destined for fishing. The method consists in concentrating of acrylonitrile by distillation and then gazohromatografičeskom definition in distillate using high performance capillary column. It is shown that the developed method is presented to her the metrological requirements.

С тенденцией роста доли пластмасс в мировом производстве и потреблении конструкционных материалов увеличивается количество сточных вод, с характерными для них загрязняющими веществами. Одним из таких веществ является акрилонитрил, применяемый при получении ударопрочного и эластичного АБС пластика, путем сополимеризации трех мономеров: акрилонитрила, бутадиена, стирола.

Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты, 2-пропеннитрил, винилцианид) $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, мол. масса 53,06; бесцветная жидкость с резким запахом; т. кип. $77,3^\circ \text{C}$; относительная плотность $0,8064 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; растворим в воде (7,3% при 20°C); образует азеотропную смесь с водой (87,5 % А, т. кип. $70,5^\circ \text{C}$); [1] химически стабилен, в воде разрушается медленно; БПК 0,7; БПК_{полн} 1,56; ХПК 1,81. [2] относится к 3 классу опасности; ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов $0,01 \text{ мг/дм}^3$ [3]; ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно - бытового водопользования $2,0 \text{ мг/дм}^3$. Оказывает вредное воздействие на санитарный режим водоемов. При концентрации 10 мг/дм^3 значительно тормозит процессы аммонификации и нитрофикации сточных вод; 50 мг/дм^3 снижает БПК на 20%; концентрация более 20 мг/дм^3 тормозит сбрасывание осадка сточных вод в анаэробных условиях [2].

Приведенные данные показывают, что для аналитического контроля водных объектов на содержание акрилонитрила необходимо иметь методики количественного химического анализа, обеспечивающие точное его определение в широком диапазоне концентраций. Наиболее важным, а для рыбных водоемов, отличающихся чрезвычайно малыми нормативными концентрациями загрязняющих веществ, и проблемным является обеспечение соответствия нижнего предела измерения (чувствительности) методики нормативу качества воды. [4, 5].

В соответствии с требованием ГОСТ Р 8.613 – 2005 [6] для методик количественного химического анализа проб вод, применяемых для измерения

компонента на уровне норматива качества воды, при установлении диапазона содержаний компонента нижняя граница диапазона содержаний определяемого компонента C_n должна удовлетворять условию

$$C_n \leq 0,5HKB,$$

где HKB - норматив качества воды.

В ГОСТ 8.556 требование к чувствительности методики изложено в редакции: «нижняя граница диапазона значений определяемого компонента (c_k) должна удовлетворять условию

$$c_k + \Delta \leq \text{ПДК}$$

где Δ - полуширина интервала, в котором погрешность методики находится с принятой вероятностью P ; ПДК – предельно допустимая концентрация [7].

Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества вод) показателей состава и свойств природных и сточных вод зависят от уровня ПДК [8].

Таблица 1 – Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества вод)

Норматив состава качества воды (ПДК), г/дм^3	Нормы погрешности, $\pm\sigma_n$, %
0,001 – 0,01	50
0,01 – 0,1	40
0,1 – 1	35
1-10	30
10-100	25

Для определения акрилонитрила в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения рекомендованы следующие газохроматографические методики.

Газохроматографический метод по МУК 4.1.1206-03 [9] обеспечивает выполнение измерений пяти азотсодержащих соединений – акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина, триэтиламина с погрешностью, не превышающей $\pm 11,4$ %. Диапазон определяемых концентраций акрилонитрила (0,3 - 20,0) мг/дм^3 . Метод заключается в прямом вводе воды в испаритель, газохроматографическом разделении веществ с азотно-фосфорным детектированием и количественном определении методом абсолютной градуировки. Для разделения компонентов используют одну из двух

колонок: колонку №1 длиной 1 м, заполненную сорбентом Cromosorb 103 или колонку №2 длиной 3 м, заполненную сорбентом Gas Crom R с жидкой фазой AT 223.

Газохроматографический метод, изложенный в МУК 4.1.658-96 [10] обеспечивает определение акрилонитрила в диапазоне концентраций $0,5 \div 15 \text{ мг/дм}^3$ с погрешностью, не превышающей $\pm 12 \%$. Измерения выполняют концентрированием акрилонитрила из воды методом газовой экстракции. Равновесную паровую фазу хроматографируют на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором с применением колонки длиной 3 м и диаметром 3 мм с насадкой на основе реактива Апиезон L 5 % на хроматоне T-FW HMDS с зернением 0,125-0,160 мм. Количественное определение акрилонитрила проводят методом абсолютной градуировки.

Рассмотренные методики не обеспечивают требуемый уровень чувствительности по акрилонитрилу для вод рыбохозяйственного назначения.

Методические указания МУК 2.3.3.052-96 [11] по аналитическому контролю за соответствием гигиеническим требованиям изделий из полистирола, и сополимеров стирола, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, содержат спектрофотометрический, колориметрический и две хроматографические методики определения акрилонитрила в *водных* вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом.

Спектрофотометрический метод заключается в дистилляции летучей части водной вытяжки и измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре. Из 200 см^3 водной вытяжки и отгоняют 24 см^3 дистиллята на песчаной бане в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 , содержащий 1 см^3 дистиллированной воды. Затем измеряют оптическую плотность дистиллята на спектрофотометре в цилиндрических кюветках с рабочей длиной 50 мм при $\lambda 195 \text{ нм}$. Для определения коэффициентов погашения акрилонитрила в аналогичных условиях проводят отгон искусственных смесей с концентрациями акрилонитрила $0,005; 0,010 \dots 0,200 \text{ мг/дм}^3$. Предел обнаружения акрилонитрила $0,002 \text{ мг/дм}^3$, относительная погрешность определения не превышает 20% .

Колориметрический метод основан на образовании бромистого циана при действии брома на акрилонитрил. Бромистый циан при взаимодействии с пиридин-бензидиновым реактивом образует интенсивно окрашенное соединение. Интенсивность окраски раствора образовавшегося соединения фотометрируют при длине волны 540-550 нм. Градуировочный график строят фотометрированием аналогично приготовленных растворов, содержащих 0,5; 1,0; ... 10,0 мкг акрилонитрила. Предварительное концентрирование проводят отгонкой 9 см^3 дистиллята из 50 см^3 водной вытяжки в охлаждаемый приемник с 1 см^3 дистиллированной воды. Чувствительность метода $0,025 \text{ мг/дм}^3$.

По методике газохроматографического определения акрилонитрила проводят термостатирование 10 см^3 водной вытяжки в стеклянной герме-

тично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами. Затем в испаритель хроматографа с пламенно-ионизационным детектором вводят 5 см^3 паровоздушной смеси. Газохроматографическое разделение компонентов, входящих в состав смеси проводят в насадочной колонке с использованием в качестве неподвижной фазы - полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) или полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), нанесенный на твердый носитель диатомитовый или динохром-N с частицами размером 0,20-0,315 мм. Чувствительность метода $0,002 \text{ мг/дм}^3$. Относительная погрешность 15% .

Другой газохроматографический метод с нижним пределом обнаружения акрилонитрила $0,008 \text{ мг/дм}^3$ реализован с отбором на анализ паровоздушной смеси, образующейся над водными и масляными вытяжками из полимерных материалов, находящихся в герметично закрытых сосудах. Используют хроматограф типа Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором, насадочной колонкой длиной 3 м, диаметром 3 мм. В качестве неподвижной фазы используют карбовакс 20 М, нанесенный в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS (0,2-0,25) мм.

Как видно газохроматографический метод с отбором на хроматографическое разделение равновесной паровоздушной смеси и спектрофотометрический метод характеризуются достаточно высокой чувствительностью. Однако отличительной особенностью водных проб, анализируемых по этим методикам, по сравнению со сточными водами, является ограниченное количество примесей, экстрагируемых дистиллированной водой из пластиков. Известно, что в сточных водах только одного химического производства, вырабатывающего различную продукцию, даже по неполным данным, идентифицировано 123 органического соединения. В сточных водах различных производств идентифицировано до 12 тысяч химических ингредиентов. [2,12]. Такое многообразие органических веществ затрудняет возможность определения каждого из них в сточных водах. В этой связи разработка более совершенных методик, обеспечивающих требуемую чувствительность, избирательность и обладающих доступностью приобретает особую актуальность.

Эффективность разделения многокомпонентных смесей в процессе хроматографии существенно повышается при применении капиллярных колонок, что обусловлено минимизацией диффузионных путей сорбата как в газовой фазе, так и в предельно тонком слое сорбента.

Авторами разработаны условия хроматографического определения акрилонитрила в сточной воде, направляемой после очистки на биологических очистных сооружениях на объекты рыбохозяйственного назначения. Методика предусматривает предварительное концентрирование акрилонитрила дистилляцией с отбором первой порции дистиллята, составляющей 2% от первоначального объема пробы воды. Полученный дистиллят анализируют методом газовой хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки длиной

50-60 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной слоя жидкой фазы CP WAX 52CB - 1,0 мкм или CP WAX 58 FFAP - 0,5 мкм. Измерения проводились на хроматографе КристалЛюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), делителем потока, возможностью программирования температуры термостата и компьютером с программой управления и обработки хроматограмм, при следующих параметрах: температура детектора (250±2)°С; температура испарителя проб (200±2) °С (при колонке CP WAX 58 FFAP (220±2) °С); начальная температура колонки (70,0±0,3) °С; время элюирования компонентов при начальной температуре термостата колонки 5 мин; скорость повышения температуры термостата колонки 5 °С/мин (при колонке CP WAX 58 FFAP – 7 °С/мин); конечная температура термостата колонки (200±2) °С; расход газа-носителя (азота) на выходе из колонки (3,0±0,3) см³/мин (при колонке CP WAX 58 FFAP (1,0±0,3) см³/мин); время элюирования компонентов при конечной температуре термостата колонки 30 мин; объём вводимой в испаритель пробы 2 мм³; расход газа-носителя через линию сброса 50,0 см³/мин (при колонке CP WAX 58 FFAP 30 см³/мин); поддув газа-носителя (азота) в детектор 45 см³/мин; (при колонке CP WAX 58 FFAP 30 см³/мин).

Количественное определение осуществляется методом внутреннего стандарта, в качестве которого принят пиридин. Вычисления массовой концентрации акрилонитрила в исследуемой воде проводятся с учетом кратности его концентрирования при перегонке.

Для установления градуировочной характеристики зависимости массовой концентрации акрилонитрила в воде от соотношения площади его пика к площади пика стандарта ($S_a/S_{ст}$) готовят ступенчатым разбавлением четыре образца для градуировки (ОГ) с массовыми концентрациями 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 мг/дм³ (срок хранения ОГ 7 ч). В каждый ОГ вводят водный раствор принятого стандарта, перемешивают и хроматографируют при дозировке раствора объемом 2 мм³.

Поправочный коэффициент для акрилонитрила ($K_{поп}$) относительно стандарта вычисляют с помощью компьютерной программы, либо по формуле

$$K_{поп} = \frac{S_{ст} \cdot C_a}{S_a \cdot C_{ст}}$$

где $S_{ст}, S_a$ – площадь пика стандарта и акрилонитрила на хроматограмме ОГ, соответственно, мВ*мин; $C_a, C_{ст}$ – массовая концентрация акрилонитрила и стандарта в ОГ, соответственно, мг/дм³.

Для установления коэффициента концентрирования готовят 4 раствора объемами по 1000 см³ с массовыми концентрациями акрилонитрила 0,005; 0,02; 0,05; 0,10 мг/дм³. В колбу для перегонки вносят 500 см³ раствора и проводят перегонку каждого раствора с отбором первой порции дистиллята объемом 10 см³.

В каждый полученный отгон добавляют раствор стандарта, перемешивают и хроматографи-

руют в выбранных условиях. Массовые концентрации акрилонитрила в отгонах ($C_{отг}$) определяют в соответствии с алгоритмом программы, либо вычисляют по формуле

$$C_{отг} = \frac{K_{поп} \cdot S'_a \cdot C'_{ст}}{S'_{ст}}$$

где $S'_a, S'_{ст}$ – площадь пика акрилонитрила и стандарта на хроматограмме дистиллята, соответственно, мВ*мин; $C'_{ст}$ – массовая концентрация стандарта в дистилляте, мг/дм³;

Коэффициент концентрирования ($K_{конц}$)

вычисляют по соотношению:

$$K_{конц} = \frac{C_{отг}}{C_{ок}}$$

где $C_{ок}$ – массовая концентрация акрилонитрила в образцах для концентрирования мг/дм³.

Анализ пробы воды проводят в аналогичных условиях процедур концентрирования и хроматографирования. Идентификацию пика акрилонитрила на хроматограмме анализируемой пробы производят по образцовой хроматограмме или по абсолютному времени удерживания.

Массовую концентрацию акрилонитрила в отгоне анализируемой пробы ($X_{отг}$, мг/дм³) вычисляют с использованием компьютерной программы, либо по формуле

$$X_{отг} = \frac{K_{поп} \cdot S''_a \cdot C''_{ст}}{S''_{ст}}$$

где $S''_a, S''_{ст}$ – площадь пика акрилонитрила и стандарта на хроматограмме дистиллята анализируемой пробы, соответственно, мВ*мин; $C''_{ст}$ – массовая концентрация стандарта в дистилляте анализируемой пробы, мг/дм³;

Массовую концентрацию акрилонитрила в анализируемой пробе (X , мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{X_{отг}}{K_{конц}}$$

Достоверность методики проверена методом «введено-найденно» с использованием реального образца сточной воды*, направляемой в рыбохозяйственный водоем после очистки на биологических очистных сооружениях (табл.2). Результаты показывают, что методика соответствует к предъявленным к ней метрологическим требованиям.

Таблица 2 – Результаты измерений массовой доли акрилонитрила

Введено, мг/дм ³	Найдено: $\bar{X} \pm \Delta_r, (n = 5; P = 0,95), \text{мг/дм}^3$
0,0050	0,0055 ± 0,0007
0,0100	0,0100 ± 0,0013
0,020	0,017 ± 0,003
0,100	0,096 ± 0,009
0,200	0,206 ± 0,021

Примечания: *в исходной сточной воде акрилонитрил не обнаружен (содержание ниже нижнего предела определяемых концентраций); Δ_r – доверительные границы случайной погрешности, мг/дм³.

Литература

- 1 Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1:Редкол.: Кнунянц И.Л. др.-М.: Сов.энцикл., 1988. С.118.
- 2 Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник-2-е изд., перераб и доп..Химия, Л., 1982. С.23-24.
- 3 Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: «Мединор», 1995.
- 4 Е.В. Рыжова, А.А. Мухутдинов, Вестник КГТУ.2003 №, 2. С. 402-407.
- 5 Т.И. Ахметова, Г.В. Кияненко / Вестник КГТУ. 2012. Т.16. № 21. С.12-14. 6 ГОСТ Р 8.613-2005 ГСИ Методики количественного химического анализа проб вод. Общие требования к разработке.
- 7 ГОСТ 8.556-91 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке. М.1991.
- 8 ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.,2002.
- 9 МУК4.1.1206-03 Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина в воде. Минздрав России. М.2004.
- 10МУК 4.1.658-96 Методические указания по газохроматографическому определению акрилонитрила в воде. Госкомсанэпиднадзор России. М.1996.
- 11 МУК 2.3.3.052-96 Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола. Методические указания. Госкомэпиднадзор России. М.1996.
- 12 МУК 4.1.743-99 Газохроматографическое определение дивинилбензола в воде.

© **Т.И. Ахметова** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», **Г.В. Кияненко** – начальник исследовательской лаборатории НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», **Л.Я. Гатиятуллина** – начальник исследовательской лаборатории аналитической химии НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», **Я.М. Султанова** – инженер 1 категории исследовательской лаборатории хроматографии НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».