

Для принятия действенных мер по предотвращению загрязнения окружающей среды необходимым условием является наличие методик анализа, обеспечивающих точное определение концентраций загрязнений в воздухе и воде. Точность анализа складывается из чувствительности метода анализа, воспроизводимости и правильности результатов измерений. Чувствительность аналитического метода (минимально определяемая концентрация вещества в анализируемой пробе с помощью используемого метода) должна быть достаточной для измерения содержания вредного вещества, на уровне 0,5 - 0,8 частей ПДК. Применение методик с чрезмерно высокой чувствительностью при анализе сточных вод или технологических продуктов может привести к обратному эффекту - к снижению точности анализа, вследствие возрастания роли чистоты реактивов, посуды и других факторов анализа. Поэтому оптимальная чувствительность методики анализа - является важнейшим условием получения достоверных результатов [1]. При выборе метода анализа особое значение имеет также селективность метода. Малая селективность метода может привести к совершенно недопустимым, причем систематическим ошибкам в результатах. Что касается продолжительности проведения анализа, то следует учесть, что своевременное получение информации о содержании вредных примесей в воде или воздухе является важнейшим условием предотвращения ущерба окружающей среде и сокращения срока ликвидации нарушений технологического процесса. Для решения указанных аналитических задач, как правило, может быть предложено несколько альтернативных решений. Однако важно чтобы метод, максимально удовлетворяющий по своим основным характеристикам решению поставленной задачи, был доступен для контролирующих лабораторий как по применяемым приборам, реактивам, так и по квалификационным требованиям к оператору. С учетом перечисленных факторов химик должен быстро разрабатывать методику для конкретной задачи, используя методы оптимизации и планирования эксперимента, позволяющие уменьшить количество опытов и возможных ошибок. При этом важными являются - изучение различных факторов на аналитический сигнал с целью выявления наиболее значимых из них, а также поиск условий выполнения методики, наилучших с точки зрения правильности, воспроизводимости и чувствительности. В настоящей работе приведены расчеты по прогнозированию метрологических характеристик и планирование эксперимента, использованные при разработке методики определения диметидформамида в воде. Основным источником загрязнения сточных вод диметилформамидом при производстве мономеров для синтетического каучука является узел водной отмывки углеводородов, выделенных экстрактивной дистилляцией с применением в качестве растворителя диметилформамида. Промывная вода, пройдя систему ректификационной очистки, частично сбрасывается в химзагрязненную канализацию. Сточные воды перед спуском их в водоемы проходят через

различные очистные сооружения, что вызывает необходимость контроля состава вод на всех ступенях очистки. Для определения диметилформамида в сточной воде используют метод, основанный на образовании гидроксамовой кислоты при взаимодействии с гидроксиламином [2,3]. Гидроксамовая кислота образует с солями трехвалентного железа в кислой среде комплекс красного цвета, который фотокolorиметрируют. Из-за низкой чувствительности ( $\approx 1$  мг/дм<sup>3</sup>) метод не может быть предложен для аналитического контроля воды водоемов (ПДКвр 0,25 мг/дм<sup>3</sup>), а также очищенных сточных вод, сбрасываемых в водоемы, ПДС загрязняющего вещества для которых «не выше 0,05 мг/дм<sup>3</sup>».

Продолжительность анализа, которая составляет 1,5-2 ч, так же не позволяет своевременно обнаружить превышающие норму содержания загрязняющего вещества в воде. Известен хроматографический метод, определения диметилформамида в воздухе рабочей зоны, по которому анализируемый воздух протягивают через поглотительный прибор, содержащий жидкий поглотитель и концентрат хроматографируют на приборе с детектором ионизации в пламени [4, 5]. При этом чувствительность хроматографического определения диметилформамида в концентрате составляет 2 мг/дм<sup>3</sup>. Метод, предназначенный для аналитического контроля воздуха населенных пунктов, заключается в пропускании анализируемого воздуха через поглотительный прибор с раствором соляной кислоты, в проведении щелочного гидролиза диметилформамида в полученном концентрате, в отгонке образующихся аминов, обработке отгона 2,4 динитрохлорбензолом и фотометрировании окрашенного в желтый цвет раствора [6]. Учитывая, что по данному методу последний этап проведения анализа сводится к определению содержания диметиламина, образующегося при гидролизе диметилформамида, представляет интерес изучение особенностей способов определения аминов. Для отдельного определения аминов чаще всего применяют газохроматографические методы с использованием пламенно-ионизационного детектора и реже детектора по теплопроводности. Разделение проводят на колонках с диатомитом, хроматоном, хромосорбом, сферохромом и др. В качестве жидкой фазы используют диэтилфталат, апиезон L, этиленгликольсукцинат, полиэтиленгликольадипинат и др. [7, 8]. Предварительное концентрирование аминов производят выпариванием подкисленной пробы с последующей диффузией или их отгонкой [7]. При низких концентрациях аминов считается более целесообразным концентрирование ионным обменом на сильноокислых сульфокатионитах (например КУ-2 в Н<sup>+</sup>-форме) [9]. Выделение свободных аминов для непосредственного введения пробы в хроматограф производят вымораживанием в вакууме, вымораживанием в токе азота, получением водных растворов при охлаждении. Превращение аминов в свободные амины иногда производят в испарителе хроматографа. Наиболее доступным и простым представляется метод, реализованный для определения диэтиламина [10,11] по

которому амин переводят из воды в равновесную паровую фазу, которую затем хроматографируют. Использование для хроматографирования паровой фазы в статических условиях повышает чувствительность определения, так как исчезает экранирование пика сигналом воды и отсутствует эффект «памяти» колонки, характерные для прямого определения. Для увеличения чувствительности в воду вводят карбонат калия, хлорид натрия или гидроксид натрия до насыщения. Герметично закрытую пробу термостатируют при 65°C в течение 1 ч. Из паровой фазы нагретым шприцем отбирают 1 см<sup>3</sup> пробы и вводят в колонку хроматографа. Предел обнаружения 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Возможность повышения чувствительности определения диметилформамида (ДМФА) в воде может быть прогнозирована расчетами и исследованиями по проведению щелочного гидролиза, перевода образующегося диметиламина из реакционной среды в равновесную паровую фазу и хроматографирования последней. Расчеты максимально возможной кратности повышения чувствительности, выполненные исходя из условий хроматографического определения диметилформамида в водной пробе и диметиламина в паровой фазе, показали следующее. Чувствительность хроматографического определения диметилформамида в соответствии с [5] 2 мг/дм<sup>3</sup> достигается при использовании 3 мм<sup>3</sup> (0,003 см<sup>3</sup>) пробы воды. При проведении гидролиза в реакторе объемом 25 см<sup>3</sup> с использованием 10 см<sup>3</sup> пробы воды и 10 г гидроксида калия (натрия) образующийся диметиламин частично переходит в паровую фазу, ориентировочный объем которой составляет 13 см<sup>3</sup>. Отсюда следует, что при достижении 100%-го перехода продукта реакции в паровую фазу 5 см<sup>3</sup> ее объема (объем паровой фазы, который может быть введен в испаритель хроматографа) эквивалентны  $10 \cdot 5 / 13 = 3,9$  см<sup>3</sup> жидкой пробы. Из соотношения объемов, используемых для хроматографирования жидкой пробы (0,003 см<sup>3</sup>) и паровой фазы (соответствующей 3,9 см<sup>3</sup>), видно что максимальная кратность повышения чувствительности (при равенстве пределов обнаружения диметилформамида и диметиламина) составляет  $3,9 : 0,003 = 1300$  при требуемой  $2 : 0,05 = 40$  (где 2 — чувствительность хроматографического определения ДМФА по рассматриваемой методике, мг/дм<sup>3</sup>; 0,05 — требуемая чувствительность, мг/дм<sup>3</sup>). Проведенные расчеты показывают, что метод может быть реализован в достаточно мягких условиях проведения гидролиза и установления межфазного равновесия. К важному фактору, трудно поддающемуся контролю в прогнозируемом методе, следует отнести температуру паровой фазы в реакторе в момент отбора и ввода паровой фазы в хроматограф. Если принять, что неизбежными являются колебания температуры паровой фазы в дозирующем устройстве (шприц с «рубашкой»)  $\pm 5$  оС, то ориентировочное значение погрешности измерения отбираемого объема 5 см<sup>3</sup> (без учета погрешности измерения шприца) составит,  $0,034 \cdot 5 = 0,17$  см<sup>3</sup>; где 0,034 разность коэффициентов, применяемых для приведения объема воздуха к

стандартным условиям при разности температур, равной 10 оС. Отсюда относительная погрешность измерения объема ( ) 5 см<sup>3</sup> пробы паровой фазы составит 3,4 %, что не является недопустимо высокой, так как суммарная величина допустимой погрешности измерения методики составляет 25 % [12]. Следует также учесть, что гидролиз ускоряется в присутствии кислот, оснований, и ионов металлов, способных прочно связываться с одним из продуктов гидролиза и смещать тем самым равновесие реакции. Поскольку концентрации таких примесей в составе воды не являются постоянными величинами, то определение расчетным способом величины вклада данного фактора в погрешность метода не представляется возможным. Отсюда следует, что в методике необходимо предусмотреть способ устранения мешающего их влияния на результат анализа, что может быть реализовано с использованием метода «внутреннего стандарта». Рис. 1 - Хроматограмма методики определения диметилформамида в воде методом гидролиза в закрытом реакторе: 2 — ДМА С

учетом рассмотренных исследований, проведены эксперименты с использованием стандартных растворов диметилформамида с концентрацией от 0,05 до 1 мг/дм<sup>3</sup> в следующих условиях. В два одинаковых реактора вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносили по 10,0±0,1 г гидроксида калия и герметично закрывали навинчивающейся пробкой с резиновой прокладкой. Слянку помещали в металлический контейнер с навинчивающейся пробкой с отверстием в центре крышки. В один герметично закрытый реактор вносили 10 см<sup>3</sup> анализируемой пробы воды с помощью шприца, быстро вынимали иглу из пробки и интенсивно перемешивали содержимое реактора в течение 2 мин. При этом температура в реакторе повышалась до 60-70°С за счет теплоты растворения щелочи, что обеспечивало протекание реакции гидролиза диметилформамида и переход образующегося диметиламина в паровую фазу без подвода тепла извне. По окончании встряхивания, быстро — в течение не более 20 с, отбирали 5 см<sup>3</sup> паровой фазы с помощью нагретого до 60°С шприца с рубашкой и вводили в испаритель хроматографа. Хроматографирование проводили с использованием хроматографа Кристалл с пламенно-ионизационным детектором и сорбента 10 % мас. этилендиамина 3,3,3,3-тетрапропионитрила на порохроме-1, фракции 0,16±0,25 мм, модифицированном раствором гидроксида калия с массовой долей 1%. Температура колонки составляла 60±5°С, а испарителя проб 150±5°С. Расход газа-носителя (азот) 1,5 дм<sup>3</sup>/ч. Расход водорода и воздуха устанавливали согласно инструкции, прилагаемой к прибору. Скорость движения диаграммной ленты 200 мм/ч. Объем вводимой пробы 5 см<sup>3</sup>. Затем готовили стандартный раствор диметилформамида в анализируемой пробе (проба с добавкой). Количество добавки (0,1 или 0,5 мг/дм<sup>3</sup>) выбирали в зависимости от высоты пика, соответствующего диметиламину на хроматограмме для анализируемой пробы. Содержание диметилформамида в пробе (X) в мг/дм<sup>3</sup> рассчитывали по формуле где С — количество искусственно введенного в пробу ДМФА (0,1 или 0,5

мг/дм<sup>3</sup>); Н1, Н2 — высота пика ДМФА, измеренная по хроматограмме, при анализе проб газовых фаз из первого (с исходной пробой) и второго (проба с добавкой) реакторов, соответственно, мм; М1, М2 — масштаб записи пика ДМФА, зафиксированный на хроматограммах при анализе газовых фаз из первого (с исходной пробой) и второго (проба с добавкой) реакторов, соответственно. Хроматограмму, полученную в указанных условиях (рис. 1), оценивали по высоте пика диметиламина и коэффициенту разделения. Хроматограмму принимали к количественной обработке при  $N \geq 8$  мм и коэффициенте разделения  $\geq 1,2$ . Набором экспериментальных данных с последующей статистической обработкой результатов ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева в соответствии с требованиями ГОСТ 8.563 установлено, что для диапазона измерений массовой концентрации диметилформамида от 0,05 до 2,0 мг/дм<sup>3</sup> границы относительной погрешности результата (при доверительной вероятности 0,95) составляют  $\pm 20$  % при допустимом значении  $\pm 25$  %.