

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА И ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ТОЧНОСТИ

Парофазный анализ (ПФА) широко используется при определении содержания загрязняющих веществ, в питьевых, природных и сточных водах. Однако при работе с летучими компонентами возникает опасность потери исследуемого компонента и снижения точности анализа. Поэтому целью нашей работы было определение ключевых моментов и сложностей ПФА (с использованием ручного ввода и применением парофазных шприцев) и предложение оптимальных решений. В работе рассмотрены проверенные практикой рекомендации, позволяющие упростить процедуру анализа и повысить его точность. Рекомендации относятся в первую очередь к приготовлению градуировочных растворов, пробоподготовке и собственно анализу. Целесообразно заменить летучие растворители на менее летучие и более вязкие, выполнять холостую пробу, хранить основной раствор при более низких температурах (от -10°C до -20°C). Необходимо также уделить внимание укупорке проб, выбору септ и состоянию парофазных шприцев. Более стабильные результаты могут быть получены на приборе SHIMADZU GC 2010 со среднеполярной капиллярной колонкой Rtx-VRX, деление потока 2:1, скорость 1,3 мл/минуту, температура колонки 120°C , время анализа 14,0 минут. Соблюдение этих и некоторых других рекомендаций, приведенных в статье, позволяет существенно сократить трудозатраты, повысить безопасность и точность анализа, что особенно важно при проведении массовых мониторинговых исследований.

Ключевые слова: парофазный анализ, инжектирование, холостая проба, пробоподготовка, хроматограмма, точность определения.

L.P. Mayorova, L.A. Sobolevskaya

FEATURES OF THE GAS CHROMATOGRAPHY VAPOR-PHASE ANALYSIS AND METHODS OF INCREASING ITS ACCURACY

Headspace analysis is widely used in determining the content of pollutants in drinking, natural and waste waters. However, when working with volatile components there is a risk of loss of the investigated component and reduce the accuracy of the analysis. The aim of the study was the investigation of practice-proven ways of simplifying the analysis and increasing its accuracy. The recommendations relate primarily to the preparation of calibration solutions, sample preparation and analysis. It is advisable to replace volatile solvents by less volatile and more viscous and to perform a single sample and store the stock solution at lower temperatures (from -10°C to -20°C). It is also necessary to pay attention to the sealing of samples, the selection of sept and the condition of syringes. More stable results can be obtained on the instrument SHIMADZU GC 2010 with middle lays capillary column Rtx-VRX, the division of the flow of 2:1, at a rate of 1.3 ml/min, column temperature 120°C , the analysis time of 14, 0 minutes.

The compliance with these and other recommendations in the article can significantly reduce labor costs; improve safety and precision of the analysis, which is especially important for the mass monitoring studies.

Key words: vapor-phase analysis, injecting, single test, sample preparation, chromatogram, definition accuracy.

Введение. Парофазный анализ (ПФА) – это метод определения состава жидкостей и твердых тел, основанный на химическом анализе контактирующей с ними газовой фазы. Метод основан на экстракции летучих компонентов исследуемого образца газом (воздухом, азотом, гелием и другими газами) в статических или динамических условиях, то есть дискретными порциями или непре-

рывным потоком экстрагента. ПФА требует особой аккуратности, точности и быстроты проведения анализа, чтобы избежать потерь летучих компонентов и снижения точности определения [1, 2].

Идентификацию по данным парофазного анализа применяют в криминалистике, микробиологии, медицинской диагностике и диагностике состояния изоляции мощных трансформаторов [3]. ПФА дает возможность определять летучие компоненты в объектах, прямой ввод которых в газовый хроматограф невозможен [4, 5].

Определение следовых количеств летучих веществ в растворах является наиболее частым в использовании этого метода.

Повышение чувствительности ПФА может достигаться:

- способами понижения коэффициентов распределения анализируемых веществ в исследуемом объекте;
- промежуточным адсорбированием или криогенным накоплением веществ, содержащихся в равновесном газе, перед введением их в хроматографическую колонку;
- повышением температуры системы в процессе установления равновесия;
- снижением растворимости определяемых веществ.

Снижения коэффициентов распределения и повышения чувствительности ПФА при анализе водных растворов летучих органических веществ можно добиться введением в раствор минеральных солей. Уменьшение растворимости вещества дает выигрыш в чувствительности.

В статических системах прямое введение равновесного пара в хроматограф из сосудов с постоянным объемом может производиться разными методами:

- с помощью газовых шприцев или газового крана;
- пневматическим дозированием;
- с использованием парофазного автосемплера.

Несмотря на то что главным достоинством ПФА является достаточно простая процедура подготовки пробы к анализу в сочетании с высокой чувствительностью, обеспечивающей необходимый предел обнаружения летучих соединений, на практике часто возникают проблемы.

Цель работы. Определить ключевые моменты и сложности ПФА с использованием ручного ввода и применением парофазных шприцев и предложить оптимальные решения.

Задачи исследования: подобрать оптимальные параметры газохроматографического метода на примере компонента этилбензол; провести практическую работу по количественному определению компонента с использованием различных условий метода; выполнить сравнительный анализ показателей точности полученных результатов. Элементы данной работы можно использовать для других модификаций ПФА.

Приготовление градуировочных растворов

- Паспорта на ГСО, СОП, а также ПНД Ф и ГОСТы предписывают готовить основной раствор весовым способом. Однако это требует больших затрат времени, а в случае с легколетучими компонентами может отрицательно сказаться на точности градуировки хроматографа и результатах проводимых исследований. Эффективнее готовить основной раствор объемным способом с учетом плотности исследуемого вещества.

- Необходимо обратить внимание на выбор посуды для приготовления основного и градуировочных растворов. Целесообразно выбирать посуду с широким горлом, что устранил необходимость добавлять нужный объем раствора порциями, в несколько приемов.

- При разведении растворов погружение конца пипетки в жидкость помогает избежать потерь вещества.

- Для отмеривания малых объемов лучше пользоваться соответствующими микрошприцами, чем микропипетками. При добавлении компонента в раствор кончик иглы микрошприца также должен быть погружен в жидкость.

- Хорошие результаты дает хранение основного раствора при более низких температурах (от -10 до -15°C), особенно в летний период времени.

- Целесообразно заменить летучие растворители на менее летучие и более вязкие (например, метанол, ацетон заменить этиленгликолем). Более вязкий растворитель лучше удерживает легколетучие компоненты и позволит дольше сохранять основной раствор, а при непосредственном приготовлении градуировочных растворов более точно выполнить разведение без потерь вещества. Использование этиленгликоля для приготовления основного раствора позволяет получать точные хроматографические результаты контроля градуировочных характеристик (рис. 1) [6].

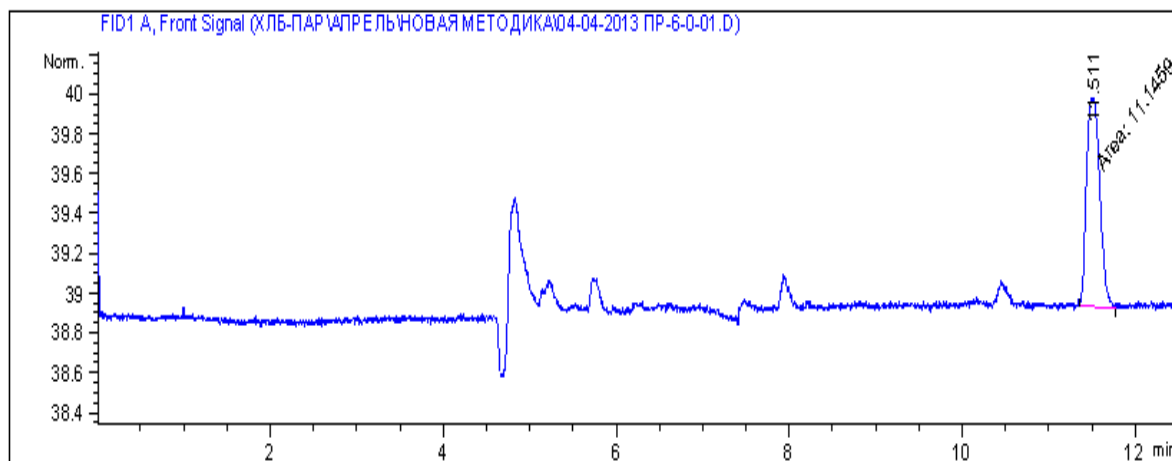


Рис. 1. Паровая фаза исследуемой концентрации хлорбензола. Injection Date 04.04.2013; 15:56:32; проба – 0,01 мг/дм³; Пр-6 (1-пар.); найденная концентрация 0,01043 мг/дм³, исполнитель Л.А. Соболевская

- При построении калибровочных графиков (особенно с учетом низких концентраций веществ) хорошие результаты дает использование реагентной воды, очищенной от определяемого компонента.

Пробоподготовка

При пробоподготовке необходимо свести к минимуму потери анализируемых летучих компонентов и влияние условий лаборатории.

Полезными могут оказаться следующие приемы:

- Пробу быстро переносят во флакон и герметично укупоривают. Следует убедиться в герметичности укупорки.

- При определении хлороформа и четыреххлористого водорода (ЧХУ) лучше навески используемого для высаливания хлорида натрия прокаливать сразу в подготовленных флаконах, что обеспечивает сокращение затрат времени.

- Обязательное условие подготовки пробы к анализу – поддержание постоянной и хорошо воспроизводимой температуры в сосуде установления равновесия.

Процесс дозирования должен гарантировать сохранение уже достигнутого значения концентрации вещества в газовой фазе сосуда. Поэтому конструкция применяемых устройств должна обеспечивать как можно меньшее время подготовки пробы к анализу, а выбранный способ введения пробы исключать выход системы жидкость–газ из равновесия и потери анализируемых веществ.

Ввод парофазной пробы в хроматограф

При введении пробы в хроматограф парофазным шприцем целесообразно учитывать ряд особенностей

- Необходимо следить за парофазными шприцами на предмет утечек паровой фазы, которые происходят из шприцев и со сменной, и с фиксированной иглой. При частом нагреве шприца в термостате (Т от 60 до 90 °С, что требуют условия пробоподготовки) и введении пробы с нажимом место соединения иглы со шприцем может пропускать паровую фазу. Возможны утечки паровой фазы из-за неплотно прилегающего к стенкам шприца плунжера. При сбоях в проведении анализа следу-

ет заменить шприц. Если такой возможности нет, можно устранить утечку с помощью ленты ФУМ (маслобензостойкая, антикоррозийностойкая, самосмазывающаяся, нетоксичная, термохимически-стойкая уплотнительная пленка из фторопласта с интервалом температур от -60 до +200°C).

- Флакон с разогретой пробой лучше встряхнуть перед окончательным набором паровой фазы, сначала набрать в шприц и выпустить первую порцию внутрь флакона, затем отобрать нужный объем паровой фазы. Игла парофазного шприца при наборе пробы должна быть расположена на удалении 0,7 см от поверхности раствора.

- При введении парофазной пробы в испаритель хроматографа лучше после выпуска паровой фазы в испаритель прибора не сразу вынимать иглу шприца из проколотовой септы. Иглы парофазных шприцев достаточно толстые и быстро «разбивают» септу.

- Необходимо также уделить внимание выбору септ. Лучше всего в парофазном анализе показали себя NonThermogree GC septa, ss-174 PTFE-Faced septa и синяя септа, Longlife, для ГХ МА-ЭСТРО 7820А. Для хроматографа Shimadzu GC 2010 параметры для септ будут следующими: Diam 6,0 (1/4 in) cat. N 22654 Supelco, диапазон температур от 200 до 300°C. Выдерживают до 100 проколов и более (синяя). Для сравнения: красная септа выдерживает от 20 до 60 проколов иглы парофазного шприца.

Выполнение измерений

Анализ природных и сточных вод на содержание, например, летучего компонента этилбензол рекомендуется проводить на приборе SHIMADZUGC 2010 со среднеполярной капиллярной колонкой Rtx-VRX. Лучше использовать деление потока 2:1, поток по колонке 1,3 мл/минуту, температуру колонки 120°C, тогда продолжительность анализа составит 14,0 минут. Необходимо отметить, что технические возможности газовых хроматографов фирмы SHIMADZU позволяют определять низкие концентрации загрязняющих веществ, находящиеся за пределами требуемых официальными методиками ранее.

Проведение анализа

- Выполнение холостой пробы является обязательным (анализ на условия лаборатории: легковлетучие компоненты в воздухе, реагентной воде и используемых реактивах). Результаты холостой пробы используются при работе с малыми концентрациями компонентов.

- Весь анализ от начала до конца необходимо выполнять как можно быстрее и заботиться, чтобы помещение для парофазных анализов было отдельным, с хорошей вентиляцией и возможностью проветривания.

Преимущество парофазного метода наглядно продемонстрировано при сравнении результатов газохроматографического исследования ацетона и метанола. Парофазный способ исследования позволяет более точно определить концентрации исследуемых компонентов (рис. 2, 3; табл. 1), нежели способ прямого ввода водной фазы (ПНД Ф 14.1:2:4.201-03).

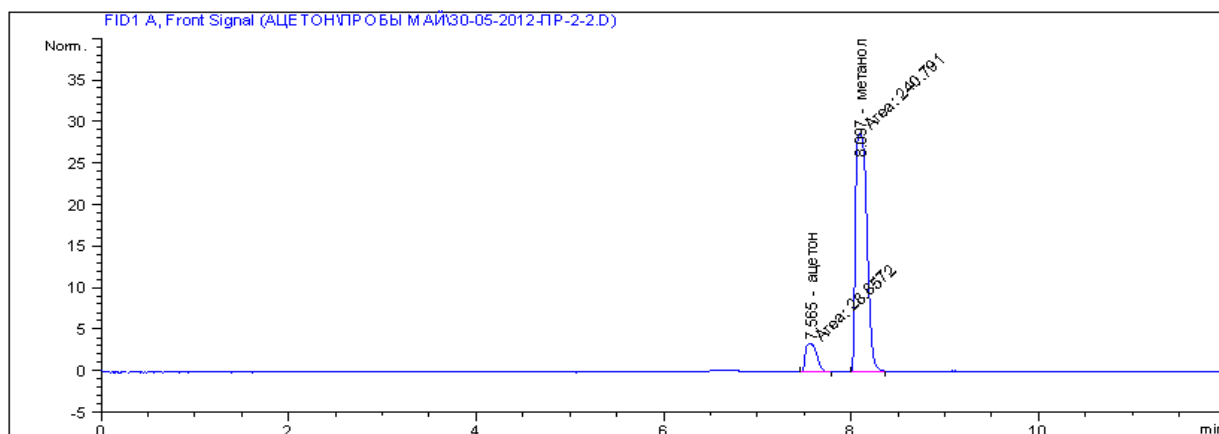


Рис. 2. Паровая фаза исследуемых концентраций. InjectionDate 30.05.2012; 14:33:52; проба 2-2 (1-пар.); концентрация 3,0 мг/дм³; исполнитель Л.А. Соболевская

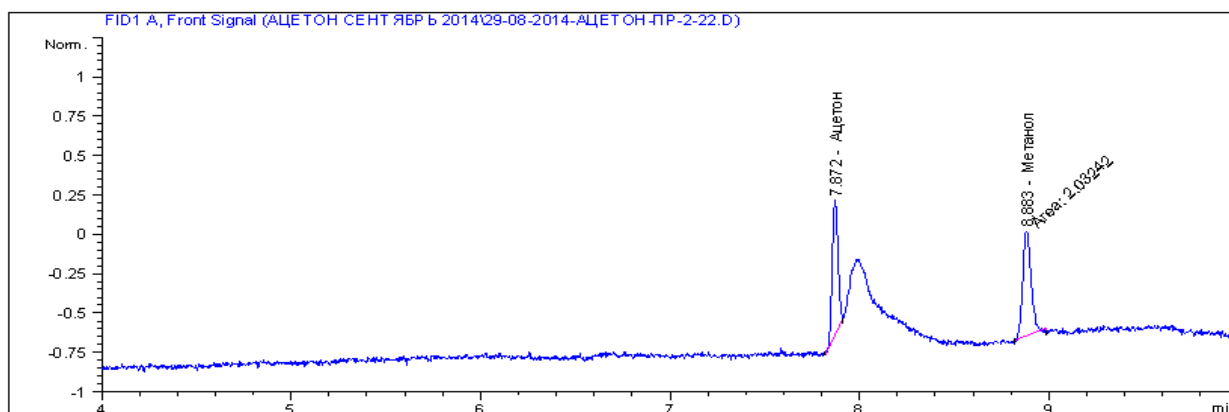


Рис. 3. Водная фаза исследуемых концентраций. Injection Date 29.08.2014; 17:22:00; проба-2-11 (2-пар.); концентрация 3,0 мг/дм³

Таблица 1

Хроматографические характеристики исследуемых компонентов

Метод	Номер пика	Время удерживания, мин	Площадь пика, Hz×с	Концентрация, мг/дм ³	Компонент
Парофазный	1	7,553	28,8572	3,0714	Ацетон
	2	8,089	240,791	3,1072	Метанол
ПНД Ф 14.1:2:4.201-03	1	7,872	1,7695	2,2040	Ацетон
	3	8,883	2,0324	2,3553	Метанол

Повышение показателей точности и повторяемости парофазного анализа показано на примере результатов газохроматографического количественного анализа проб природной воды парофазным способом с использованием приведенных выше рекомендаций при определении в них этилбензола.

Проведены три серии анализов для различных концентраций исследуемых веществ, охватывающих весь диапазон определения этилбензола: от 0,0005 до 0,01 мг/дм³ [7]. При сравнительной оценке результатов использованы рекомендации РМГ 76-2004 [8] в части определения показателя точности результатов анализа для двух вариантов методики. Дополнительно определено среднее квадратическое отклонение повторяемости для искомых концентраций. Сводные данные, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительный анализ показателей точности результатов анализа по ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 и предлагаемому варианту

Концентрация этилбензола, мг/дм ³	$X_{срОК}$, мг/дм ³	СКО повторяемости, %	$\sum S^2$ – выборочная дисперсия, мг/дм ³	Θ л – оценка математического ожидания системной погрешности, %	Δ л – показатель точности результатов, %
1	2	3	4	5	6
ПНД Ф 14.1:2:4.57-96					
0,003	0,00311	11,3445	0,00000047	0,00011	0,012
0,009	0,00909	5,3689	0,0000409	0,0001	0,017
0,04	0,03906	11,1294	0,0004516	0,03607	0,060

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
Вариант методики с изменениями					
0,0009	0,000897	2,3788	0,0000004	0,000003	0,011
0,004	0,004043	2,35508	0,0000082	0,00004	0,012
0,008	0,008031	1,03786	0,0000320	0,00003	0,015
0,003	0,003050	1,48509	0,000005	0,00005	0,012
0,009	0,009044	1,09855	0,000041	0,00006	0,012
0,04	0,040449	1,52668	0,00014	0,00015	0,015

Заключение. Анализ показателей точности результатов исследования по ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 и предлагаемому варианту показывает, что точность предлагаемого варианта методики выше, что позволяет заложить в нее меньшее допустимое значение погрешности. Приведенные рекомендации по совершенствованию парового анализа позволяют сократить продолжительность анализа, трудозатраты и повысить повторяемость определения легколетучих органических соединений.

Литература

1. ПНД Ф 14.1:2:4.57-96. Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом // Методическое обеспечение для «Хромос ГХ-1000». – URL: <http://www.tsvet.com/upload/gh-1000%20-%20metodiki.pdf> (дата обращения: 25.01.2014).
2. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией // Единая база ГОСТов РФ. – URL: http://www.opengost.ru/download/3982/GOST_R_51392-99_Voda_pit_evaya_Opredelenie_soderzhaniya_letuchih_galogenorganicheskikh_soedineniy_gazozhidkostnoy_hromatografey.html (дата обращения: 15.02.2013).
3. Паровый анализ // Химическая энциклопедия. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3197.html> (дата обращения: 22.01. 2014).
4. Веницианов Е.В. Экологический мониторинг: шаг за шагом. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 252 с.
5. Сафарова В.И., Кудашева Ф.Х. Экоаналитический контроль в системе оценки качества окружающей среды. – М.: Интер, 2004. – 227 с.
6. Соболевская Л.А. Оптимизация паровых методик определения массовой концентрации хлорбензола в пробах природных и сточных вод газохроматографическим методом // Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 1. – С. 50–53.
7. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20, г. Москва // Электронный фонд правовой нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902199367> (дата обращения: 05.11.2014).
8. РМГ 76-2004-ГСИ. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа // Гостбанк, ГОСТы, стандарты, нормы, правила. – URL: http://gostbank.metaltorg.ru/data/norms_/rmg/22.pdf (дата обращения: 09.05.2014).

Literatura

1. PND F 14.1:2:4.57-96. Metodika izmerenii massovykh koncentracii aromaticeskikh uglevodorodov v pit'evykh, prirodnnykh i stochnnykh vodakh gazohromatograficheskim metodom // Metodicheskoe obespechenie dlya «Hromos GH-1000». – URL: <http://www.tsvet.com/upload/gh-1000%20-%20metodiki.pdf> (data obrashcheniya: 25.01.2014).
2. GOST R 51392-99. Voda pit'evaya. Opredelenie sodержaniya letuchih galogenorganicheskikh soedinenii gazozhidkostnoi hromatografiei // Edinaya baza GOSTov RF. – URL: http://www.opengost.ru/download/3982/GOST_R_51392-99_Voda_pit_evaya_Opredelenie_soderzhaniya_letuchih_galogenorganicheskikh_soedineniy_gazozhidkostnoy_hromatografiei.html (data obrashcheniya 15.02.2013).
3. Parofaznyi analiz // Himicheskaya ehnciklopediya.URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3197.html> (data obrashcheniya: 22.01. 2014).
4. *Venicianov E.V.* Ehkologicheskii monitoring: shag za shagom. – M.: Izd-vo RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2003. – 252 s.
5. *Safarova V.I., Kudasheva F.H.* Ehkoanaliticheskii kontrol' v sisteme ocenki kachestva okruzhayushchei sredy. – M.: Inter, 2004. – 227 s.
6. *Sobolevskaya L.A.* Optimizaciya parofaznykh metodik opredeleniya massovoi koncentracii hlorbenzola v probakh prirodnnykh i stochnnykh vod gazohromatograficheskim metodom // Vestnik KrasGAU. – 2015. – № 1. – S. 50–53.
7. Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh ob"ektov rybohozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh koncentracii vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob"ektov rybohozyajstvennogo znacheniya: Prikaz Federal'nogo agentstva po rybolovstvu ot 18 yanvarya 2010 g. № 20, g. Moskva // Ehlektronnyj fond pravovoi normativno-tekhnicheskoi dokumentacii. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902199367> (data obrashcheniya: 05.11.2014).
8. RMG 76-2004-GSI. Rekomendacii po mezhgosudarstvennoi standartizacii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo himicheskogo analiza // Gostbank, GOSTy, standarty, normy, pravila. – URL: http://gostbank.metaltorg.ru/data/norms_/rmg/22.pdf (data obrashcheniya: 09.05.2014).

