

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ АЛКІЛТІОЛІВ C_1 - C_4 В АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ

Разработан метод измерения концентраций алкилтиолов C_1 - C_4 в атмосферном воздухе. Отбор проб проводится на твёрдый сорбент, из которого исследуемые вещества экстрагируются 3 %-м водным раствором едкого натрия. Анализ равновесной паровой фазы выполняется на газовом хроматографе, оснащённом пламенно-ионизационным детектором.

The method of alkylthiols C_1 - C_4 concentration measurement in an atmospheric air is developed. The sampling is carried out on solid sorbent, from which investigated substances extracted by 3 % solution of sodium hydroxide. The headspace analysis carried out on gas chromatograph with flame-ionization detector.

Алкілтіолі C_1 - C_4 (меркаптани, тіоспирти) – газоподібні і легколеткі алкілпохідні сірководню – можуть забруднювати атмосферне повітря в районі розміщення паперово-целюлозних і нафтопереробних підприємств та підприємств з виробництва біопродуктів. Ці сполуки мають специфічний неприємний запах, здатні викликати нудоту і головний біль. У значних концентраціях діють на нервову систему, викликають судоми і паралічі. Відносяться до 2-го класу небезпеки. Гранично допустимі концентрації метил-, етил-, пропіл- та бутилтіолів в атмосферному повітрі досить низькі і становлять відповідно 0,10, 0,03, 0,05 та 0,03 мг/м³.

Найбільшого визнання у практиці санітарно-гігієнічної служби набув простий нефелометричний метод визначення тіолів у повітрі за реакцією з нітратом срібла. Однак цей метод недостатньо чутливий та неспецифічний [1].

У Російській Федерації у 1996 році затверджено газохроматографічний метод визначення метил- та етилмеркаптанів [2]. При його використанні концентрування токсикантів із атмосферного повітря проводиться на сорбент при температурі рідкого азоту з подальшою термодесорбцією проби в газовий хроматограф, оснащений полум'яно-фотометричним детектором. Незважаючи на незаперечні переваги використаних у методиці підходів, він занадто складний для практичного використання санітарною службою внаслідок технічної складності виконання аналізів та калібрування приладу дифузійним методом. Запропонований метод придатний, в основному, для наукових установ, а не для практичного використання.

Труднощі експериментального та технічного характеру відсутні у газохроматографічній методиці визначення алкілтіолів в атмосферному повітрі, запропонованій у США [3]. Ця методика передбачає поглинання алкілтіолів із атмосферного повітря на скляні фільтри, імпрегновані ацетатом ртуті з утворенням меркаптидів ртуті. Після екстракції сумішшю соляної кислоти і 1,2-дихлоретану аналіз екстракту проводиться на газовому хроматографі з полум'яно-фотометричним детектором. Розділення компонентів відбувається при програмованому підвищенні температури від 30 до 200 °С. Калібрування приладу проводять розчинами алкілтіолів в екстрагенті. У запропонованій методиці викликає сумнів можливість поглинання скляними імпрегнованими фільтрами летких метил- і етилтіолів, температури кипіння яких складають, відповідно, 5,95 та 35 °С, оскільки експериментально доведено, що скляні імпрегновані фільтри ефективно поглинають із повітря тільки аерозолі.

Вищенаведені дані свідчать про необхідність подальшого спрощення методу визначення алкілтіолів в атмосферному повітрі.

Розроблений нами метод ґрунтується на принципі нерівноважного адсорбційного концентрування алкілтіолів із атмосферного повітря на твердий сорбент, з подальшою екстракцією досліджуваних речовин розбавленим розчином луґу. Газохроматографічний аналіз алкілтіолів у рівноважній парі проводиться після нейтралізації екстракту кислотою.

Нижня межа аналітичного виявлення алкілтіолів складає 0,002 мкг в 5 мл матричного сольового розчину при кількісній межі визначення у повітрі – 0,013 мкг/м³ (або 0,000013 мг/м³) та діапазоні вимірюваних концентрацій 0,013–5,2 мкг/м³ (або 0,000013–0,00052 мг/м³).

Відбір проби повітря здійснюють при температурі оточуючого середовища протягом 30 хв зі швидкістю 5,0 дм³/хв у поглинаючий прилад з пористою скляною пластинкою типу І-ПС-І, в який поміщено 150 мг активованого вугілля марки СКТ. При цьому користуються з'єднувальними поліпропіленовими трубками та заглушками. Адсорбент з пробю повітря може зберігатись при температурі нижче 0 °С протягом 10 днів – без якісних та кількісних змін.

Активоване вугілля марки СКТ (зернінням 1,0–1,5 мм), що використовується для відбору повітря, попередньо очищують від сторонніх домішок методом термічної газової екстракції при температурі 350 °С протягом 8 год.

Екстракцію алкілтіолів з активованого вугілля проводять у 5 мл 3 %-го розчину їдкого натру, який додають у поглинаючі прилади. Ці прилади герметизують поліпропіленовими заглушками і витримують у водяному термостаті при температурі 50 °С протягом 3 год при частому перемішуванні. Охолоджену до кімнатної температури суміш кількісно декантують у пеніцилінові флакони, в які потім поміщають стаканчики з одним мілілітром 12,5 %-го розчину сірчаної кислоти. Активоване вугілля, яке використовувалось в аналізі, висушують протягом 3 год у термостаті при температурі 200 °С та очищують, як описано вище, протягом 1 год, і використовують у подальших дослідженнях.

Флакони герметизують з використанням тефлонових прокладок та пристрою для проведення парогазового аналізу. Пристрій являє собою дві пластини з нержавіючої сталі, паралельно з'єднані за допомогою металевих стержнів з гайками, закріплених на нижній пластині. Верхня пластина містить отвори діаметром 1,5 мм для вводу голки шприца у флакон. Лужний екстракт нейтралізують кислотою, обережно перевертаючи пристрій, а потім витримують його протягом 1 год у водяному термостаті при температурі 80 °С. Медичним шприцом об'ємом п'ять мілілітрів по чергово відбирають із флаконів по 2 мл парогазової фази і вводять до випарника хроматографа. Шприц попередньо термостатують при температурі 50 °С.

Для розділення алкілмеркаптанів використовують скляну колонку (300x3 мм), заповнену хроматоном N-AW-DMCS (0,20-0,25 мм) з 5 %-ю масовою добавкою метилсиліконової фази SE-30. Аналізи виконують при температурі термостата колонок – 60 °С, випарника – 120 °С і витратах газу-носія (азоту), водню та повітря, відповідно, 40, 40 і 240 см³/хв. Детектор – полум'яно-іонізаційний.

Градування приладу проводять методом парофазового аналізу стандартних розчинів алкілтіолів у діапазонах 0,02–0,04 мкг і 0,08–0,80 мкг у 5 мл розчину. Шкали стандартів готують шляхом розведення робочих розчинів з концентраціями алкілтіолів 0,008 та 80 мкг/мл у 3 %-му натрієвому лузі. Градувальний графік для виконання розрахунків будують у координатах: "висота хроматографічного піку, мм – концентрація алкілтіолів, мкг/мл". Середнє квадратичне відхилення вимірювань складає 19,6 %, відносна похибка визначення не перевищує 21,0 %.

Алкілмеркаптани одержують реакцією алкілгалогенідів із тіосечовиною [4]. Лужні розчини метилмеркаптану готують шляхом насичення 3 %-го натрієвого лугу, який видається з реактора переривчастим потоком азоту. Розчини етил-, пропіл-, та бутилтіолів готують ваговим методом. Концентрацію розчинів з високим вмістом алкілтіолів, з яких потім готують робочі розчини, визначають йодометричним методом.

На нашу думку, використання парофазового аналізу значно спрощує визначення алкілтіолів у повітрі, оскільки виключає використання пристроїв для термодесорбції, калібрувальних дифузійних установок та недешевих полум'яно-фотометричних детекторів. Розроблений метод не потребує дефіцитних реактивів.

1. *Алексеева М. В., Андронов Б. Е., Гурвич С. С., Житкова А. С.* Определение вредных веществ в воздухе производств/ М.–1954.
2. *Методические указания* по газохроматографическому определению метил- и этилмеркаптанов в атмосферном воздухе № 4.1.623–96.
3. *Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth Edition/ 08.15.1994.
4. *G. G. Urguhart, J. W. Gattes* // *Org. Synth.*–1941.– v. 21.– P. 36–40.