

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

Н.С. Черкес

УДК 628.512:543.26

РЕФЕРАТ

В статье представлен сравнительный анализ фотометрических, спектрофотометрических, флуоресцентных и газохроматографических методов количественного определения фталевого ангидрида в жидкой и газообразной средах. Тематика работы актуальна, поскольку контроль содержания фталевых соединений в жидких и газообразных средах представляет определенные сложности, обусловленные одновременным присутствием веществ, обладающих близкими к фталевым соединениям свойствами. На основании сравнения достоинств и недостатков опробованных методов разработана газохроматографическая методика выполнения измерений содержания фталевого ангидрида в промышленных выбросах.

ABSTRACT

The development of the technologies for polyether production on the basis of phthalic compounds has led to necessity of creation of a selective measuring techniques of phthalic anhydride for industrial emissions. The analysis of photometric, spectrophotometric, fluorescent and gas chromatographic methods for quantitative definition of phthalic anhydride is presented in the article.

При производстве фталевого ангидрида парофазным каталитическим окислением ароматических углеводородов кислородом воздуха образуется большое количество токсичных газов, подлежащих очистке перед выбросом в атмосферу. Состав отходящих газов определяется качеством исходного сырья, свойствами применяемого катализатора, температурой процесса контактирования, методом очистки отходящих газов и другими факторами.

К основным загрязняющим веществам, входящим в состав отходящих газов и подлежащим обязательному экологическому контролю, относятся фталевый ангидрид (ангидрид 1,2-бензолдикарбоновой кислоты) и малеиновый ангидрид (ангидрид цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты) [1].

Фталевый ангидрид очень реакционноспособен. Данный факт, с одной стороны, расширяет возможности проведения различных реакций, продуктами которых являются окрашенные соединения, пригодные для фотометрического определения, но с другой стороны, высокая реакционная способность вызывает ряд трудностей, связанных с устранением мешающих веществ из

реакционной смеси из-за общности их свойств с фталевым ангидридом. К таким веществам относится малеиновый ангидрид.

При проведении анализа существующих методов определения фталевого ангидрида рассматривались фотометрические, спектрофотометрические, флуоресцентные и газохроматографические методы. Целью работы являлся поиск метода определения фталевого ангидрида в жидких и газообразных средах, отличающегося высокой селективностью.

Определение фталевого ангидрида с индикатором арсеназо I [2]. Метод основан на получении из растворов арсеназо I и меди комплекса, окрашенного в фиолетовый цвет, и разрушении этого комплекса фталевой кислотой, образующейся в водной смеси из фталевого ангидрида.

Согласно методике, окраску раствора визуально сравнивают с окраской шкалы. Так как сравнение окраски анализируемых растворов визуально нельзя назвать точным, подготовку проб проводили согласно методике [2], а анализ полученных растворов – спектрофотометрическим методом. С целью установления длины волны, отвечающей максимальному поглощению

света пробой, обработанной составным индикатором на основе арсеназо I на спектрофотометре «СФ-56», были сняты спектры поглощения. Диапазон измерений соответствовал 190–1100 нм с шагом дискретизации 1 нм. Проанализировав полученные спектры, установили, что поглощение света пробой происходит интенсивней при 220 нм.

С целью исследования влияния малеинового ангидрида на результат количественного определения фталевого ангидрида было приготовлено три пробы. В первой пробе содержалось 50 мкг фталевого ангидрида, во второй – 50 мкг малеинового ангидрида. Третья проба представляла смесь 50 мкг фталевого ангидрида и 50 мкг ангидрида. Подготовленные пробы обрабатывали составным индикатором на основе арсеназо I, после проводили измерение оптической плотности растворов при 220 нм (D). Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений

№ пробы	Наименование пробы	Оптическая плотность при 220 нм
1	Фталевый ангидрид	0,85
2	Малеиновый ангидрид	0,79
3	Смесь фталевого и малеинового ангидридов	1,36

Как видно из данных таблицы 1, наличие в третьей пробе малеинового ангидрида заметно увеличивает оптическую плотность. Этот факт позволяет предположить, что примесь малеинового малеинового ангидрида оказывает существенное влияние на достоверность количественного определения фталевого ангидрида.

В результате опробования методики измерения фталевого ангидрида с индикатором арсеназо I можно выделить как достоинства, так и недостатки. Несомненным достоинством методики является простота, экспрессность и высокая чувствительность по отношению к фталевому ангидриду (10–5000 мкг в пробе). Недостатком является чувствительность метода по отношению к малеиновому ангидриду, что затрудняет использование рассмотренной методики определения фталевого ангидрида при совместном

присутствии его с малеиновым ангидридом в промышленных выбросах.

Определение фталевого ангидрида с гидрохиноном [3]. При конденсации фталевого ангидрида с гидрохиноном в присутствии концентрированной серной кислоты образуется интенсивно окрашенный хинизарин (1,4-диоксиантрахинон).

Для опробования вышеназванного метода было приготовлено два раствора фталевого ангидрида с содержанием 0,5 и 4 мг в пробе соответственно; два раствора малеинового ангидрида с содержанием 0,5 и 4 мг в пробе соответственно; два раствора, представляющих собой смеси фталевого и малеинового ангидридов с содержанием ангидридов в первой пробе по 0,5 мг и во второй по 4 мг. Отметим, что фталевый ангидрид растворяли в бензоле (около 10 мин до полного растворения), а малеиновый ангидрид растворяли в ацетоне (около 10 мин до полного растворения), так как малеиновый ангидрид почти не растворился в бензоле даже при нагревании. Пробы обрабатывались согласно методике [3], после фотометрировались при 480 нм на фотоэлектроколориметре «КФК-3». Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерений

Наименование пробы	D при 480 нм	
	содержание вещества в пробе 0,5 мг	содержание вещества в пробе 4 мг
Фталевый ангидрид	0,01	0,5
Малеиновый ангидрид	0,001	0,002
Смесь фталевого и малеинового ангидридов	0,01	0,5

Основываясь на результатах испытания методики определения фталевого ангидрида с гидрохиноном, можно выделить как достоинства, так и недостатки. Основным достоинством метода является высокая селективность по отношению к фталевому ангидриду. К недостаткам следует отнести большую продолжительность стадии пробоподготовки (около 4-х часов); большой расход

бензола (на одну пробу около 110 мл); низкую чувствительность метода – 0,5–4 мг (500–4000 мкг) фталевого ангидрида в пробе.

Определение фталевого ангидрида с резорцином [4]. Метод основан на том, что при сплавлении фталевого ангидрида с резорцином образуется флуоресцеин, который определяют в щелочной среде по интенсивности флуоресценции в ультрафиолетовом свете.

Для опробования метода определения фталевого ангидрида с резорцином был приготовлен раствор фталевого ангидрида с содержанием 0,5 мг в пробе; раствор малеинового ангидрида с содержанием 0,5 мг в пробе и раствор, представляющий собой смесь 0,5 мг фталевого ангидрида и 0,5 мг малеинового ангидрида. Пробы обрабатывались согласно методике [4], а интенсивность флуоресценции измеряли при помощи флуориметра «Флюорат-02-2М».

На основании полученных экспериментальных данных выявлена зависимость интенсивности флуоресценции от содержания фталевого ангидрида в пробе. Однако при многократных попытках приготовления растворов градуировочной шкалы и построения градуировочных зависимостей коэффициент аппроксимации, в лучшем случае, составлял 0,82, что свидетельствует о невысокой точности метода. Данный факт, скорее всего, связан с большой многостадийностью и продолжительностью анализа. Рассмотренный метод обладает невысокой чувствительностью по отношению к фталевому ангидриду: 0,05–0,5 мг (50–500 мкг) в пробе, отличается многостадийностью.

Определение фталевого ангидрида газохроматографическим методом. В литературе описание газохроматографического метода определения фталевого ангидрида не найдено. Однако фталевый ангидрид обладает большим сродством к изомерам фталевой кислоты и другим родственными по строению и свойствам веществам, которые определяют газохроматографическим методом. В основном все методики сводятся к проведению реакции этерификации в присутствии серной кислоты [5]. Продуктом реакции является эфир фталевой кислоты. Перед вводом эфира в хроматографическую колонку в реакционной смеси нейтрализуют оставшуюся серную кислоту, так как кислая среда агрессивна к материалам и узлам хроматографа. Серную

кислоту нейтрализуют разными способами: добавлением солей слабых неорганических кислот и сильных оснований, добавлением органических оснований, экстракцией полученного эфира из кислой реакционной смеси и др. [6]. Рассмотренные методы также разнятся между собой типом и фазой хроматографической колонки, используемой при анализе.

При опробовании газохроматографического метода определения фталевого ангидрида варьировались условия проведения реакции этерификации, способы нейтрализации серной кислоты, условия хроматографирования как на капиллярной колонке, так и на насадочной с использованием разных неподвижных фаз.

Наилучшие результаты были достигнуты при переводе фталевого и малеинового ангидридов по реакции этерификации в диизоамиловые эфиры с последующим их газохроматографическим анализом на насадочной колонке с неподвижной фазой Хроматон N-AW-HMDS, обработанной 5 % апиезоном L. Условия проведения хроматографического анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия проведения хроматографического анализа

Показатель	Значение
Температура термостата колонки:	
Начальный изотермический участок, температура, °С	140
Начальный изотермический участок, продолжительность, мин	1
Скорость подъема температуры, °С/мин	10
Конечный изотермический участок, температура, °С	240
Конечный изотермический участок, продолжительность, мин	10
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	250
Расход газоносителя, см ³ /мин	30
Расход водорода, см ³ /мин	30
Расход воздуха, см ³ /мин	300

График хроматограммы диизоамиловых эфиров представлен на рисунке 1.

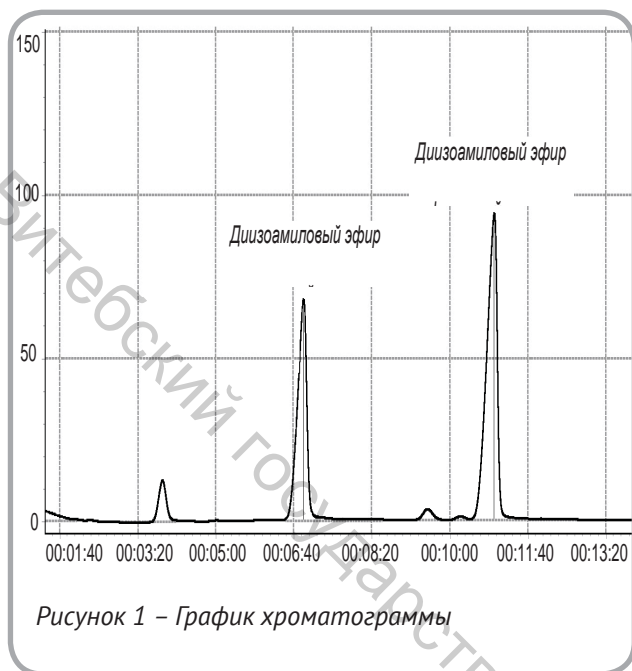


Рисунок 1 – График хроматограммы

Время элюирования диизоамилового эфира малеиновой кислоты составило 6,50 минут; диизоамилового эфира о-фталевой кислоты – 10,52 минуты.

Несомненными достоинствами газохроматографического метода определения фталевого ангидрида в присутствии малеинового ангидрида являются высокая селективность, высокий предел обнаружения и точность. К недостаткам следует отнести продолжительность анализа.

Определение фталевого ангидрида с солянокислым гидроксиламином [7]. Метод основан на переводе фталевого ангидрида в диметиловый эфир и взаимодействии диметилового эфира о-фталевой кислоты с гидроксиламином в щелочной среде с образованием гидроксамовой кислоты, которая с хлорным железом образует гидроксамат железа, окрашенный в желто-зеленый цвет.

Для опробования метода определения фталевого ангидрида с солянокислым гидроксиламином было приготовлено три пробы. В первой пробе содержалось 100 мкг фталевого ангидрида, во второй – 100 мкг малеинового ангидрида. Третья проба представляла смесь 100 мкг фталевого ангидрида и 100 мкг малеинового ангидрида. Подготовленные пробы обрабатывали по методике [7] и далее фотометрировали при 420

нм на фотоэлектроколориметре «КФК-3».

При сопоставлении значений оптической плотности было отмечено, что наличие в пробе малеинового ангидрида заметно влияет на количественное определение фталевого ангидрида. Данный факт нельзя игнорировать при определении фталевого ангидрида при его совместном присутствии с малеиновым ангидридом. Значимыми недостатками опробованного метода являются многостадийность и продолжительность анализа. К достоинствам метода следует отнести высокую чувствительность по отношению к фталевому ангидриду – 0,03–3 мг (30–3000 мкг) в пробе.

Титриметрический метод определения фталевого ангидрида по ГОСТ 24445.1–80. Метод определения основан на титровании фталевого ангидрида раствором гидроокиси натрия в присутствии смешанного индикатора, приготовленного по ГОСТ 4919.1–77. Так как метод имеет очень низкую чувствительность, опробование его не проводили.

На основании полученных экспериментальных данных и сравнения достоинств и недостатков опробованных методов определения фталевого ангидрида в присутствии малеинового ангидрида на кафедре промышленной экологии БГТУ была разработана газохроматографическая методика выполнения измерений содержания фталевого ангидрида и малеинового ангидрида в промышленных выбросах. Разработанная методика включает концентрирование ангидридов из воздуха, экстрагирование и растворение уловленных соединений смесью изоамилового спирта и бензола, перевод ангидридов по реакции этерификации в диизоамиловые эфиры и последующий их газохроматографический анализ.

Разработанная методика прошла метрологическую аттестацию в БелГИМ, допущена к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь и внесена в реестр Методик выполнения измерений в области экологического контроля в Республике Беларусь.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гуревич, Д. А. Фталевый ангидрид / Д. А. Гуревич. – Москва : Химия, 1968. – 232 с.
2. Быховская, М. Л. Методы определения вредных веществ в воздухе: Практическое руководство / О. Д. Хализова. – Москва : Медицина, 1966. – 531 с.
3. Коренман, И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – Москва : Химия, 1975. – 313 с.
4. Перегуд, Е. А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий / Е. А. Перегуд, Е. В. Гернет, И. М. Коренман. – Москва : Химия, 1965. – 209 с.
5. Березина, В. Г. Хроматографический анализ окружающей среды / В. Г. Березина. – Москва : Химия, 1979. – 608 с.
6. Робертс, Д. Основы органической химии : Учебное пособие. Т.2. // Д. Робертс, М. Кассерио, – Москва : Мир, 1978. – 457 с.
7. Дмитриев, М. Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочное издание / И. А. Пингина. – Москва : Химия, 1989. – 106 с.

Статья поступила в редакцию 21.02.2013 г.