

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В. А. ПЛЕХАНОВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, КСИЛОЛА И ТОЛУОЛА В
СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ КРИСТАЛЛЮКС-4000М**

Лабораторная работа по курсу

**Техника и технологии переработки и
утилизации отходов**

(Продолжительность лабораторной работы – 4 часа)

Казань 2010 г.

УДК 628.5:574

ББК

П

Рецензенты:

доц. каф. ИЭР Апкин Ренат Нуриханович

Плеханова В.А.

Определение бензола, ксилола и толуола в сточных водах методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М. Лабораторная работа. Плеханова В.А. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010.

В работе даны теоретические сведения о загрязнении окружающей среды бензолом, ксилолом и толуолом, описан метод газовой хроматографии, газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М и работа на нем. В практической части работы описаны этапы анализа сточных вод по содержанию в них бензола, ксилола и толуола согласно нормативной методике ПНД Ф 14.1:2.57-96.

Работа предназначена для студентов специальности 280202.65 «Инженерная защита окружающей среды».

УДК 628.5:574

ББК

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение бензола, ксилола и толуола в сточных водах
методом газовой хроматографии на приборе
Кристаллюкс-4000М (Согласно ПНД Ф 14.1:2.57-96)

Цель работы: Изучение метода определения ароматических углеводородов в сточных водах на приборе Кристаллюкс-4000М. Сравнение полученных результатов с ПДК.

Измерительный прибор: газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М.

Оборудование:

холодильник «Аляска»;

посуда стеклянная лабораторная ГОСТ 1770-74;

микрошприц на 0,1 мкл.

Материалы:

фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Реактивы:

ГСО раствора бензола ГСО 7141-95;

аттестованный раствор: стандартный образец состава раствора м-ксилола № 2-2002;

ГСО толуола ГСО 7814-2000;

н-пентан, х.ч.

Требования техники безопасности:

При работе с газовым хроматографом Кристаллюкс-4000М следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

При работе с газовыми баллонами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Изученный в лабораторной работе № 1 ИК-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов не дает представления о компонентном составе такого сложного органического вещества как нефть. Между тем для наиболее информативного химического мониторинга требуется количественное определение широкого спектра органических веществ и их отдельных компонентов. Эта сложная задача осуществляется наиболее эффективно методами газовой хроматографии. В данной лабораторной работе рассмотрено определение ароматических углеводородов нефти в сточных водах.

Загрязнение окружающей среды ароматическими углеводородами: Ароматические углеводороды - наиболее токсичные компоненты нефти. В концентрации всего 1% в воде они убивают все водные растения; нефть, содержащая 38% ароматических углеводородов, значительно угнетает рост высших растений. С увеличением ароматичности нефти увеличивается ее гербицидная активность.

К очень активным и быстродействующим токсикантам относятся низкокипящие арены - бензол, ксилол, толуол и др. Многие ароматические углеводороды характеризуются ярко выраженной мутагенностью и канцерогенностью.

В нефтегазодобывающей промышленности загрязнение водных объектов и почвогрунтов происходит в результате аварий при транспорте нефти, нарушении обваловок шламовых амбаров при строительстве скважин, паводках и подтоплении территории буровой в период интенсивного снеготаяния, при несоблюдении правил хранения нефти и горючесмазочных материалов в резервуарах (утечки) и незначительном использовании углеводородного сырья.

ПДК в природных водах (мг/л): бензол – 0,5; ксилолы – 0,05; толуол – 0,5 (СанПиН 2.1.5.980-00).

Описание метода определения

Один из методов качественного и количественного определения содержания веществ – **газовая хроматография** – позволяет составить информационную модель для объекта наблюдения и прогнозировать изменения состояния природной среды.

С помощью этого метода возможен анализ воздуха с целью обнаружения вредных примесей, в том числе аэрозолей, определение газов и веществ в неизвестном физическом состоянии (пары или аэрозоли), а также проведение производственного токсикологического анализа.

В промышленности локально высокие концентрации химических веществ, например, на химических заводах, можно обнаружить и определить этим методом.

Газовая хроматография применяется при определении вредных примесей в воздухе, состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, поскольку в них содержится большое число токсичных компонентов, а также для получения информации о содержании того или иного конкретного соединения, когда невозможно обойтись без предварительного разделения смеси.

Метод, обладая достаточно высокой чувствительностью при малых концентрациях веществ, может быть применен для эффективного контроля загрязнений, попадающих в поверхностные воды, когда необходимо идентифицировать отдельные примеси и измерить их концентрацию.

Определение наличия отдельных соединений часто необходимо и для обнаружения источника загрязнения, и для более эффективного повседневного контроля.

Газовая хроматография позволяет точно, быстро и с высокой чувствительностью определять пестициды, экстрагированные из почвы, осадочных пород и тканей растений.

Таким образом, газовая хроматография – метод количественного определения содержания вредных веществ в атмосферном воздухе, в питьевой воде, поверхностных и сточных водах, позволяющий дать оценку состояния окружающей среды.

Газовая хроматография – физико-химический метод разделения веществ, основанный на явлениях адсорбции и десорбции. Любая хроматографическая система в принципе должен состоять из двух несмешивающихся фаз - неподвижной и подвижной фазы, которая перемещается в некотором заданном направлении, обеспечивая массоперенос вещества. Анализируемая проба, растворяясь в подвижной фазе, протекает через неподвижную фазу.

Устанавливается равновесие компонентов анализируемой смеси между двумя фазами, однако, обычное статическое равновесие является невозможным, так как движение подвижной фазы-носителя постоянно смещает это равновесие. Неподвижная фаза представлена в виде твердого вещества. При этом основным процессом, используемым для достижения равновесия, является адсорбция.

Чтобы избежать потенциально отрицательных последствий конвективного перемешивания и обеспечить быстрый массообмен между

двумя фазами, неподвижная фаза должна иметь довольно большую удельную поверхность, быть инертной (не влиять путем адсорбции на равновесие между подвижной и неподвижной фазами).

Основная задача хроматографического исследования – полное разделение веществ за короткое время.

На эффективность разделения веществ влияют следующие факторы: подбор соответствующей неподвижной фазы колонки, ее длина и внутренний диаметр, химический состав и давление газа носителя, температурный режим термостата, детектора и испарителя, чувствительность детектора на определенные классы веществ.

Время выхода веществ из колонки зависит от химического состава и строения веществ, температуры их кипения, молекулярного веса, а также параметров газохроматографической колонки.

Меняя вышеописанные параметры, можно подбирать оптимальные условия эффективного разделения веществ.

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис.1.

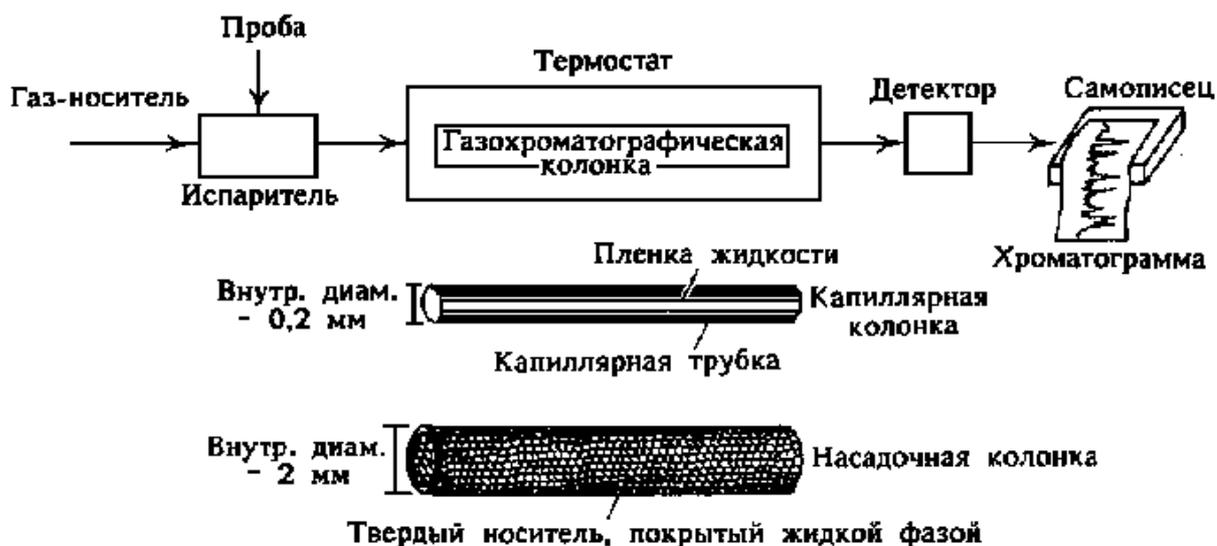


Рисунок 1 – принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ-адсорбент или газ-жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки данных.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии. Она представляет собой устройство с самоуплотняющейся резиновой мембраной или кран-дозатор. Устройство ввода пробы необходимо термостатировать при температуре, равной температуре колонки или выше на 20 – 30°C.

Система детектирования преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом носителем) в электрический сигнал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси.

Система термостатирования служит для установки и поддержания рабочих температур термостатов колонок (до 350°C), испарителя, детектора и других узлов хроматографа.

Система регистрации преобразует изменения физико-химических параметров в электрический сигнал, величина и форма которого регистрируются на ленте самописца или в современном варианте – на

мониторе компьютера. Прибор должен быть снабжен соответствующим электрометрическим усилителем, обеспечивающим получение на выходе электрического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента в газе-носителе, выходящем из колонки.

Система инструментальной обработки данных позволяет вести управление экспериментом и обработку результатов в диалоговом режиме. С помощью компьютерных программ, имеющих алгоритм распознавания и сформированных банков данных, можно решать задачи расшифровки сложных хроматограмм и количественного определения компонентов.

Помимо этих общих основных элементов дополнительное оснащение газового хроматографа определяется его назначением: он может служить в качестве универсального аналитического прибора, для изучения физико-химических величин, в качестве универсального аналитического анализатора для контроля за составом смесей и для регулирования производственного процесса или в качестве анализатора элементного состава органических соединений. Во всех случаях для надежного функционирования прибора необходимо подбирать соответствующие газы, параметры электрической схемы, насадочные или капиллярные колонки, приспособления для закрепления колонок в термостате и устройства для отбора и внесения проб в дозатор.

Описание газового хроматографа Кристаллюкс-4000М

Внешний вид газового хроматографа Кристаллюкс-4000М представлен на рис. 2.

Конструкция прибора. Хроматограф полностью автоматизирован, начиная от ввода пробы и заканчивая обработкой хроматографической информации, в т.ч. реализованы функции автоматического регулирования температуры термостатов, расходов и давление газа-носителя,

вспомогательных газов, автоматического поджига детекторов, контроля горения пламени в процессе работы, измерения сигналов детекторов.



Рисунок 2 – внешний вид газового хроматографа Кристаллюкс-4000М вместе с персональным компьютером.

Хроматограф состоит из аналитического блока и станции управления, контроля и обработки хроматографической информации, в качестве которой используется персональный компьютер, и программы "Хромоллюкс" (возможности программы приведены в Приложении 1), работающей в среде "Windows". Кроме того, разработаны программы: диагностики трансформаторного масла, расчета контрольных карт Шухарта, идентификации многокомпонентных смесей (например, растительного масла, коньяка, углеводородного топлива и др.), вывода данных на внешний монитор.

Обмен информацией между компьютером, аналитическими блоками и хроматографами осуществляется по стандартному интерфейсу типа RS-232C, USB. Имеется возможность задания и контроля параметров хроматографа с помощью выносной панели управления на базе микрокомпьютера PocketPC.

Аналитический блок имеет 2 независимых канала разделения и обработки информации и состоит из термостата колонок, сменного

аналитического модуля и блока электронного управления потоками газов (ЭУПГ). Для запуска анализа в каждом канале предусмотрена кнопка "Старт", которая дублируется программной кнопкой.

Термостат колонок имеет объем 7 л и позволяет разместить в нем до четырех насадочных (металлических или стеклянных) или не менее двух капиллярных колонок. Управление термостатом осуществляется с помощью нового высокоточного алгоритма термостатирования. Возможен одновременный анализ на двух капиллярных колонках с независимым управлением потоками газа-носителя. Возможно деление потока после колонки на два детектора.

ЭУПГ управляет в зависимости от модели хроматографа от 2 до 7 потоками, в т.ч. водородом и воздухом, с помощью электронных регуляторов расхода газа и давления, предусмотрен режим программирования расхода и давления газа-носителя. Для управления потоком в регуляторах применен новый надежный электромагнитный клапан. Расход газа-носителя через капиллярную колонку задается при помощи электронного регулятора давления. Сброс пробы из капиллярного инжектора (режимы split, split-splitless) осуществляется с помощью электронного регулятора расхода газа, и ловушки, которая служит также буфером давления для испаренной пробы. Предусмотрен режим экономии газа, режим "сна".

Возможно поддержание оптимального газового режима капиллярной колонки путем программирования потока газа-носителя по давлению, линейной скорости или массовому расходу. Входное давление газов стабилизируется электронными регуляторами давления. Возможно использование двух газов носителей, а также их переключение.

Сменный аналитический модуль (рис. 3), устанавливаемый на термостат колонок, содержит детектор (мультидетектор), два инжектора и дополнительные линии.



Рис. 3 – сменный аналитический модуль

Работа с прибором:

Открыть вентиль баллона с гелием, включить компрессор и установить с помощью редуктора по манометру давление не более 0,4 МПа;

Включить тумблер СЕТЬ хроматографа;

Включить компьютер;

Загрузить программу ХРОМЛЮКС и задать необходимые режимы работы хроматографа:

Задать конфигурацию включения хроматографа: тип модуля, номер порта компьютера, тип газа-носителя, тип сброса пробы, предельные значения температур аналитических объектов и тока моста ДТП, минимального давления перед колонкой, набрать при необходимости «имя» хроматографа, режим удаления хроматограмм, текущие дату и время, мнемосхему включения колонок;

Сформировать методику анализа, если в библиотеке ПК нет соответствующей: задать режимы анализа, обработки данных, параметры анализируемых компонентов, сформировать алгоритм управления внешним устройством;

Передать методику в хроматограф для исполнения;

Задать объем пробы, «имя» файла хроматограммы для записи в библиотеку, записать комментарии к анализу, при необходимости задать структуру вывода информации на принтер;

Ожидать выхода хроматографа на этап ГОТОВНОСТЬ (ВВОД ПРОБЫ).

При загорании индикатора ГОТОВ ввести пробу в испаритель микрошприцем (краном-дозатором) и нажать кнопку СТАРТ, при этом должен загореться соответствующий индикатор АНАЛИЗ. Программа перейдет на этап **Работа**.

По истечении времени анализа на экране появится окно **Сохранить хроматограмму**.

Текущее состояние хроматографа отображается в диалоговом окне **Состояние хроматографа**.

Для охлаждения прибора выбрать в меню **Прибор** команду **Охлаждение**.

Концентрация вещества рассчитывается программой.

Вывести результаты анализа на печать.

В связи со сложностью и повышенной опасностью выполнения измерений на газовых приборах все подготовительные работы и измерения на газовом хроматографе проводят сотрудники Эколого-химической лаборатории. Студенты проводят только экстракцию определяемых веществ из образца сточной воды.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Экстракция:

Охлаждают пробу приблизительно до 4°C. Пробу объемом 20 мл переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл пентана.

Экстрагируют, встряхивая вручную в течение 5 мин. Во избежание испарения необходимо охлаждать воронку во время экстракции.

После расслоения водную фазу сливают, а органическую (экстракт) переносят в пробирку с притертой пробкой и измеряют объем.

Как можно скорее анализируют аликвотную (выделенную) часть экстракта методом газовой хроматографии.

Для проведения анализа необходимы следующие условия:

- кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м с внутренним диаметром 0,20 мм;
- неподвижная жидкая фаза OV-101;
- детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 180°С, температура испарителя - 80° С;
- газ-носитель – гелий марки В;
- давление на вход в колонку 0,6 атм;
- расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин;
- количество вводимой пробы 0,2 мкл.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

- Краткие сведения о загрязнении окружающей среды ароматическими углеводородами нефти.
- Краткие сведения о приборе Кристаллюкс-4000М.
- Сводные результаты анализа содержания ароматических углеводородов: один из студентов выписывает на доске индивидуальные результаты анализа, остальные студенты сводят данные в таблицу 1 и рассчитывают среднее арифметическое и среднее квадратичное отклонение:

Сводные результаты анализа образца сточной воды

№	Фамилия студента	Результаты анализа образца сточной воды (мг/ дм ³)		
		бензол	ксилол	толуол
Среднее арифметическое:				
Среднее квадратичное отклонение:				

Среднее квадратичное отклонение s рассчитывается по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2}{n}},$$

где a – индивидуальный результат анализа, n – количество результатов анализа.

• Выводы по проведенной работе: один из выводов – сравнение полученных результатов с ПДК.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Опишите сущность метода газовой хроматографии.
- Как газовая хроматография позволяет дать оценку состоянию окружающей среды?
- Перечислите основные конструктивные узлы (блоки) газовых хроматографов.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

Описать ароматические углеводороды как компонент нефти.

Источники загрязнения окружающей среды ароматическими углеводородами.

Приложение 1

Основные возможности программы «Хромолукс»:

- автоматическое выявление до 2000 хроматографических пиков с возможностью ручной настройки алгоритма детектирования пиков, возможность выявления пиков на хроматограмме при помощи процедуры "события интегрирования";
- идентификация до 1000 анализируемых соединений (компонентов) и до 200 групп соединений по заранее созданным пользователем в процессе градуировок моделям, с использованием абсолютного и относительного времени удерживания, соотношения сигналов одновременно работающих детекторов, индексов удерживания (Ковача), температуры кипения компонентов;
- расчет концентрации и количества вещества различными методами непосредственно в программе, в т.ч. расчет теплотворности природного газа, плотности сжиженного газа, различных характеристик углеводородных топлив, примесей в спиртных напитках и др.;
- многоточечная градуировка (до 100 точек), построение градуировочной характеристики компонентов с использованием как линейных, так и нелинейных (до кривой третьего порядка) характеристик, возможность объединения нескольких характеристик, расчет отклонения точек от построенной

характеристики, построение градуировочной характеристики с помощью специальных математических формул;

- удобная процедура ручного редактирования расположения характерных точек пиков на хроматограмме;
- запись на винчестер компьютера хроматограмм почти неограниченной длительности, результатов расчета и условий проведения анализа;
- возможность визуального сравнения нескольких хроматограмм на одном графике;
- запись и графическое представление основных параметров диагностической информации, в т.ч. в процессе анализа;
- отображение на экране компьютера информации о результатах различных этапов обработки выходных сигналов детекторов, в т.ч., параметров созданных методик и компонентов, параметров диагностического контроля, результатов статистической обработки и т.д.;
- расчеты различных физических свойств анализируемых соединений;
- реализация технологии RTL (retention time lock), позволяющей переносить методы с идентификацией компонентов с одной хроматографической колонки на другую без корректировки;
- регистрация изменений, произведенных пользователем в хроматограмме;
- запись неисправностей возникших при проведении анализа и всех событий в электронный журнал, автоматическая сигнализация о необходимости проведения регламентных работ;
- проведение операций над хроматограммами (сложение, вычитание, сравнение, фильтрация), расчет площади зашкаленных пиков, флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала, предела

детектирования, среднего квадратического отклонения, параметров расхода потока через капиллярные колонки;

- диагностика неисправностей хроматографа не только по значению параметров режима, но и по форме хроматографического сигнала;
- интуитивно понятный интерфейс пользователя и наличие контекстно-зависимой справочной системы;
- экспорт/импорт данных в различные форматы: Word, Excel, XML и др;
- возможность повысить производительность хроматографа, путем независимой обработки сигналов от каждого из двух каналов разделения при одинаковых температурных параметрах разделения ("два хроматографа в одном");
- возможность обработки сигнала неавтоматизированного хроматографа с помощью незадействованного канала обработки (усилитель и АЦП) хроматографа;
- ограничение доступа к программе посторонним лицам и управление доступом к программе обслуживающего персонала;
- возможность выбора и переключения рабочих языков программы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гарин В.М., Соколова Г.Н. Обращение с опасными отходами. Учебное пособие. – М.: Проспект, 2005.
2. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практическое руководство. – 2 изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.

3. ПНД Ф 14.1:2.57-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, ксилола, стирола в природных и сточных водах методом газовой хроматографии.

Учебное издание

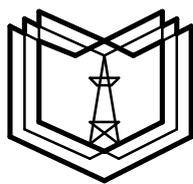
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, КСИЛОЛА И ТОЛУОЛА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ
КРИСТАЛЛЮКС-4000М**

Методические указания
к лабораторной работе

Для студентов очной формы обучения

Составители: **Вера Александровна Плеханова**

Кафедра инженерной экологии и рационального природопользования
КГЭУ



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В. А. ПЛЕХАНОВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, КСИЛОЛА И ТОЛУОЛА В
СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ КРИСТАЛЛЮКС-4000М**

Лабораторная работа по курсу

**Техника и технологии переработки и
утилизации отходов**

(Продолжительность лабораторной работы – 4 часа)

Казань 2010 г.

УДК 628.5:574

ББК

П

Рецензенты:

доц. каф. ИЭР Апкин Ренат Нуриханович

Плеханова В.А.

Определение бензола, ксилола и толуола в сточных водах методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М. Лабораторная работа. Плеханова В.А. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010.

В работе даны теоретические сведения о загрязнении окружающей среды бензолом, ксилолом и толуолом, описан метод газовой хроматографии, газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М и работа на нем. В практической части работы описаны этапы анализа сточных вод по содержанию в них бензола, ксилола и толуола согласно нормативной методике ПНД Ф 14.1:2.57-96.

Работа предназначена для студентов специальности 280202.65 «Инженерная защита окружающей среды».

УДК 628.5:574

ББК

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение бензола, ксилола и толуола в сточных водах
методом газовой хроматографии на приборе
Кристаллюкс-4000М (Согласно ПНД Ф 14.1:2.57-96)

Цель работы: Изучение метода определения ароматических углеводородов в сточных водах на приборе Кристаллюкс-4000М. Сравнение полученных результатов с ПДК.

Измерительный прибор: газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М.

Оборудование:

холодильник «Аляска»;

посуда стеклянная лабораторная ГОСТ 1770-74;

микрошприц на 0,1 мкл.

Материалы:

фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Реактивы:

ГСО раствора бензола ГСО 7141-95;

аттестованный раствор: стандартный образец состава раствора м-ксилола № 2-2002;

ГСО толуола ГСО 7814-2000;

н-пентан, х.ч.

Требования техники безопасности:

При работе с газовым хроматографом Кристаллюкс-4000М следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

При работе с газовыми баллонами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Изученный в лабораторной работе № 1 ИК-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов не дает представления о компонентном составе такого сложного органического вещества как нефть. Между тем для наиболее информативного химического мониторинга требуется количественное определение широкого спектра органических веществ и их отдельных компонентов. Эта сложная задача осуществляется наиболее эффективно методами газовой хроматографии. В данной лабораторной работе рассмотрено определение ароматических углеводородов нефти в сточных водах.

Загрязнение окружающей среды ароматическими углеводородами: Ароматические углеводороды - наиболее токсичные компоненты нефти. В концентрации всего 1% в воде они убивают все водные растения; нефть, содержащая 38% ароматических углеводородов, значительно угнетает рост высших растений. С увеличением ароматичности нефти увеличивается ее гербицидная активность.

К очень активным и быстродействующим токсикантам относятся низкокипящие арены - бензол, ксилол, толуол и др. Многие ароматические углеводороды характеризуются ярко выраженной мутагенностью и канцерогенностью.

В нефтегазодобывающей промышленности загрязнение водных объектов и почвогрунтов происходит в результате аварий при транспорте нефти, нарушении обваловок шламовых амбаров при строительстве скважин, паводках и подтоплении территории буровой в период интенсивного снеготаяния, при несоблюдении правил хранения нефти и горючесмазочных материалов в резервуарах (утечки) и незначительном использовании углеводородного сырья.

ПДК в природных водах (мг/л): бензол – 0,5; ксилолы – 0,05; толуол – 0,5 (СанПиН 2.1.5.980-00).

Описание метода определения

Один из методов качественного и количественного определения содержания веществ – **газовая хроматография** – позволяет составить информационную модель для объекта наблюдения и прогнозировать изменения состояния природной среды.

С помощью этого метода возможен анализ воздуха с целью обнаружения вредных примесей, в том числе аэрозолей, определение газов и веществ в неизвестном физическом состоянии (пары или аэрозоли), а также проведение производственного токсикологического анализа.

В промышленности локально высокие концентрации химических веществ, например, на химических заводах, можно обнаружить и определить этим методом.

Газовая хроматография применяется при определении вредных примесей в воздухе, состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, поскольку в них содержится большое число токсичных компонентов, а также для получения информации о содержании того или иного конкретного соединения, когда невозможно обойтись без предварительного разделения смеси.

Метод, обладая достаточно высокой чувствительностью при малых концентрациях веществ, может быть применен для эффективного контроля загрязнений, попадающих в поверхностные воды, когда необходимо идентифицировать отдельные примеси и измерить их концентрацию.

Определение наличия отдельных соединений часто необходимо и для обнаружения источника загрязнения, и для более эффективного повседневного контроля.

Газовая хроматография позволяет точно, быстро и с высокой чувствительностью определять пестициды, экстрагированные из почвы, осадочных пород и тканей растений.

Таким образом, газовая хроматография – метод количественного определения содержания вредных веществ в атмосферном воздухе, в питьевой воде, поверхностных и сточных водах, позволяющий дать оценку состояния окружающей среды.

Газовая хроматография – физико-химический метод разделения веществ, основанный на явлениях адсорбции и десорбции. Любая хроматографическая система в принципе должен состоять из двух несмешивающихся фаз - неподвижной и подвижной фазы, которая перемещается в некотором заданном направлении, обеспечивая массоперенос вещества. Анализируемая проба, растворяясь в подвижной фазе, протекает через неподвижную фазу.

Устанавливается равновесие компонентов анализируемой смеси между двумя фазами, однако, обычное статическое равновесие является невозможным, так как движение подвижной фазы-носителя постоянно смещает это равновесие. Неподвижная фаза представлена в виде твердого вещества. При этом основным процессом, используемым для достижения равновесия, является адсорбция.

Чтобы избежать потенциально отрицательных последствий конвективного перемешивания и обеспечить быстрый массообмен между

двумя фазами, неподвижная фаза должна иметь довольно большую удельную поверхность, быть инертной (не влиять путем адсорбции на равновесие между подвижной и неподвижной фазами).

Основная задача хроматографического исследования – полное разделение веществ за короткое время.

На эффективность разделения веществ влияют следующие факторы: подбор соответствующей неподвижной фазы колонки, ее длина и внутренний диаметр, химический состав и давление газа носителя, температурный режим термостата, детектора и испарителя, чувствительность детектора на определенные классы веществ.

Время выхода веществ из колонки зависит от химического состава и строения веществ, температуры их кипения, молекулярного веса, а также параметров газохроматографической колонки.

Меняя вышеописанные параметры, можно подбирать оптимальные условия эффективного разделения веществ.

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис.1.

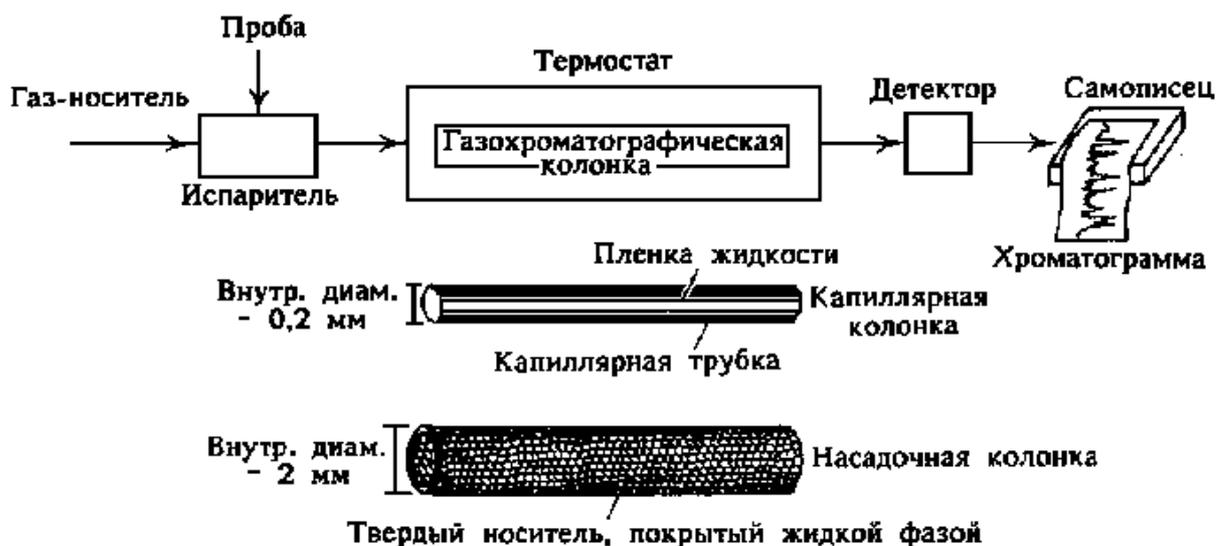


Рисунок 1 – принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ-адсорбент или газ-жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки данных.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии. Она представляет собой устройство с самоуплотняющейся резиновой мембраной или кран-дозатор. Устройство ввода пробы необходимо термостатировать при температуре, равной температуре колонки или выше на 20 – 30°C.

Система детектирования преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом носителем) в электрический сигнал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси.

Система термостатирования служит для установки и поддержания рабочих температур термостатов колонок (до 350°C), испарителя, детектора и других узлов хроматографа.

Система регистрации преобразует изменения физико-химических параметров в электрический сигнал, величина и форма которого регистрируются на ленте самописца или в современном варианте – на

мониторе компьютера. Прибор должен быть снабжен соответствующим электрометрическим усилителем, обеспечивающим получение на выходе электрического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента в газе-носителе, выходящем из колонки.

Система инструментальной обработки данных позволяет вести управление экспериментом и обработку результатов в диалоговом режиме. С помощью компьютерных программ, имеющих алгоритм распознавания и сформированных банков данных, можно решать задачи расшифровки сложных хроматограмм и количественного определения компонентов.

Помимо этих общих основных элементов дополнительное оснащение газового хроматографа определяется его назначением: он может служить в качестве универсального аналитического прибора, для изучения физико-химических величин, в качестве универсального аналитического анализатора для контроля за составом смесей и для регулирования производственного процесса или в качестве анализатора элементного состава органических соединений. Во всех случаях для надежного функционирования прибора необходимо подбирать соответствующие газы, параметры электрической схемы, насадочные или капиллярные колонки, приспособления для закрепления колонок в термостате и устройства для отбора и внесения проб в дозатор.

Описание газового хроматографа Кристаллюкс-4000М

Внешний вид газового хроматографа Кристаллюкс-4000М представлен на рис. 2.

Конструкция прибора. Хроматограф полностью автоматизирован, начиная от ввода пробы и заканчивая обработкой хроматографической информации, в т.ч. реализованы функции автоматического регулирования температуры термостатов, расходов и давление газа-носителя,

вспомогательных газов, автоматического поджига детекторов, контроля горения пламени в процессе работы, измерения сигналов детекторов.



Рисунок 2 – внешний вид газового хроматографа Кристаллюкс-4000М вместе с персональным компьютером.

Хроматограф состоит из аналитического блока и станции управления, контроля и обработки хроматографической информации, в качестве которой используется персональный компьютер, и программы "Хромоллюкс" (возможности программы приведены в Приложении 1), работающей в среде "Windows". Кроме того, разработаны программы: диагностики трансформаторного масла, расчета контрольных карт Шухарта, идентификации многокомпонентных смесей (например, растительного масла, коньяка, углеводородного топлива и др.), вывода данных на внешний монитор.

Обмен информацией между компьютером, аналитическими блоками и хроматографами осуществляется по стандартному интерфейсу типа RS-232C, USB. Имеется возможность задания и контроля параметров хроматографа с помощью выносной панели управления на базе микрокомпьютера PocketPC.

Аналитический блок имеет 2 независимых канала разделения и обработки информации и состоит из термостата колонок, сменного

аналитического модуля и блока электронного управления потоками газов (ЭУПГ). Для запуска анализа в каждом канале предусмотрена кнопка "Старт", которая дублируется программной кнопкой.

Термостат колонок имеет объем 7 л и позволяет разместить в нем до четырех насадочных (металлических или стеклянных) или не менее двух капиллярных колонок. Управление термостатом осуществляется с помощью нового высокоточного алгоритма термостатирования. Возможен одновременный анализ на двух капиллярных колонках с независимым управлением потоками газа-носителя. Возможно деление потока после колонки на два детектора.

ЭУПГ управляет в зависимости от модели хроматографа от 2 до 7 потоками, в т.ч. водородом и воздухом, с помощью электронных регуляторов расхода газа и давления, предусмотрен режим программирования расхода и давления газа-носителя. Для управления потоком в регуляторах применен новый надежный электромагнитный клапан. Расход газа-носителя через капиллярную колонку задается при помощи электронного регулятора давления. Сброс пробы из капиллярного инжектора (режимы split, split-splitless) осуществляется с помощью электронного регулятора расхода газа, и ловушки, которая служит также буфером давления для испаренной пробы. Предусмотрен режим экономии газа, режим "сна".

Возможно поддержание оптимального газового режима капиллярной колонки путем программирования потока газа-носителя по давлению, линейной скорости или массовому расходу. Входное давление газов стабилизируется электронными регуляторами давления. Возможно использование двух газов носителей, а также их переключение.

Сменный аналитический модуль (рис. 3), устанавливаемый на термостат колонок, содержит детектор (мультидетектор), два инжектора и дополнительные линии.



Рис. 3 – сменный аналитический модуль

Работа с прибором:

Открыть вентиль баллона с гелием, включить компрессор и установить с помощью редуктора по манометру давление не более 0,4 МПа;

Включить тумблер СЕТЬ хроматографа;

Включить компьютер;

Загрузить программу ХРОМЛЮКС и задать необходимые режимы работы хроматографа:

Задать конфигурацию включения хроматографа: тип модуля, номер порта компьютера, тип газа-носителя, тип сброса пробы, предельные значения температур аналитических объектов и тока моста ДТП, минимального давления перед колонкой, набрать при необходимости «имя» хроматографа, режим удаления хроматограмм, текущие дату и время, мнемосхему включения колонок;

Сформировать методику анализа, если в библиотеке ПК нет соответствующей: задать режимы анализа, обработки данных, параметры анализируемых компонентов, сформировать алгоритм управления внешним устройством;

Передать методику в хроматограф для исполнения;

Задать объем пробы, «имя» файла хроматограммы для записи в библиотеку, записать комментарии к анализу, при необходимости задать структуру вывода информации на принтер;

Ожидать выхода хроматографа на этап ГОТОВНОСТЬ (ВВОД ПРОБЫ).

При загорании индикатора ГОТОВ ввести пробу в испаритель микрошприцем (краном-дозатором) и нажать кнопку СТАРТ, при этом должен загореться соответствующий индикатор АНАЛИЗ. Программа перейдет на этап **Работа**.

По истечении времени анализа на экране появится окно **Сохранить хроматограмму**.

Текущее состояние хроматографа отображается в диалоговом окне **Состояние хроматографа**.

Для охлаждения прибора выбрать в меню **Прибор** команду **Охлаждение**.

Концентрация вещества рассчитывается программой.

Вывести результаты анализа на печать.

В связи со сложностью и повышенной опасностью выполнения измерений на газовых приборах все подготовительные работы и измерения на газовом хроматографе проводят сотрудники Эколого-химической лаборатории. Студенты проводят только экстракцию определяемых веществ из образца сточной воды.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Экстракция:

Охлаждают пробу приблизительно до 4°C. Пробу объемом 20 мл переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл пентана.

Экстрагируют, встряхивая вручную в течение 5 мин. Во избежание испарения необходимо охлаждать воронку во время экстракции.

После расслоения водную фазу сливают, а органическую (экстракт) переносят в пробирку с притертой пробкой и измеряют объем.

Как можно скорее анализируют аликвотную (выделенную) часть экстракта методом газовой хроматографии.

Для проведения анализа необходимы следующие условия:

- кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м с внутренним диаметром 0,20 мм;
- неподвижная жидкая фаза OV-101;
- детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 180°С, температура испарителя - 80° С;
- газ-носитель – гелий марки В;
- давление на вход в колонку 0,6 атм;
- расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин;
- количество вводимой пробы 0,2 мкл.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

- Краткие сведения о загрязнении окружающей среды ароматическими углеводородами нефти.
- Краткие сведения о приборе Кристаллюкс-4000М.
- Сводные результаты анализа содержания ароматических углеводородов: один из студентов выписывает на доске индивидуальные результаты анализа, остальные студенты сводят данные в таблицу 1 и рассчитывают среднее арифметическое и среднее квадратичное отклонение:

Сводные результаты анализа образца сточной воды

№	Фамилия студента	Результаты анализа образца сточной воды (мг/ дм ³)		
		бензол	ксилол	толуол
Среднее арифметическое:				
Среднее квадратичное отклонение:				

Среднее квадратичное отклонение s рассчитывается по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2}{n}},$$

где a – индивидуальный результат анализа, n – количество результатов анализа.

• Выводы по проведенной работе: один из выводов – сравнение полученных результатов с ПДК.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Опишите сущность метода газовой хроматографии.
- Как газовая хроматография позволяет дать оценку состоянию окружающей среды?
- Перечислите основные конструктивные узлы (блоки) газовых хроматографов.

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

Описать ароматические углеводороды как компонент нефти.

Источники загрязнения окружающей среды ароматическими углеводородами.

Приложение 1

Основные возможности программы «Хромолукс»:

- автоматическое выявление до 2000 хроматографических пиков с возможностью ручной настройки алгоритма детектирования пиков, возможность выявления пиков на хроматограмме при помощи процедуры "события интегрирования";
- идентификация до 1000 анализируемых соединений (компонентов) и до 200 групп соединений по заранее созданным пользователем в процессе градуировок моделям, с использованием абсолютного и относительного времени удерживания, соотношения сигналов одновременно работающих детекторов, индексов удерживания (Ковача), температуры кипения компонентов;
- расчет концентрации и количества вещества различными методами непосредственно в программе, в т.ч. расчет теплотворности природного газа, плотности сжиженного газа, различных характеристик углеводородных топлив, примесей в спиртных напитках и др.;
- многоточечная градуировка (до 100 точек), построение градуировочной характеристики компонентов с использованием как линейных, так и нелинейных (до кривой третьего порядка) характеристик, возможность объединения нескольких характеристик, расчет отклонения точек от построенной

характеристики, построение градуировочной характеристики с помощью специальных математических формул;

- удобная процедура ручного редактирования расположения характерных точек пиков на хроматограмме;
- запись на винчестер компьютера хроматограмм почти неограниченной длительности, результатов расчета и условий проведения анализа;
- возможность визуального сравнения нескольких хроматограмм на одном графике;
- запись и графическое представление основных параметров диагностической информации, в т.ч. в процессе анализа;
- отображение на экране компьютера информации о результатах различных этапов обработки выходных сигналов детекторов, в т.ч., параметров созданных методик и компонентов, параметров диагностического контроля, результатов статистической обработки и т.д.;
- расчеты различных физических свойств анализируемых соединений;
- реализация технологии RTL (retention time lock), позволяющей переносить методы с идентификацией компонентов с одной хроматографической колонки на другую без корректировки;
- регистрация изменений, произведенных пользователем в хроматограмме;
- запись неисправностей возникших при проведении анализа и всех событий в электронный журнал, автоматическая сигнализация о необходимости проведения регламентных работ;
- проведение операций над хроматограммами (сложение, вычитание, сравнение, фильтрация), расчет площади зашкаленных пиков, флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала, предела

детектирования, среднего квадратического отклонения, параметров расхода потока через капиллярные колонки;

- диагностика неисправностей хроматографа не только по значению параметров режима, но и по форме хроматографического сигнала;
- интуитивно понятный интерфейс пользователя и наличие контекстно-зависимой справочной системы;
- экспорт/импорт данных в различные форматы: Word, Excel, XML и др;
- возможность повысить производительность хроматографа, путем независимой обработки сигналов от каждого из двух каналов разделения при одинаковых температурных параметрах разделения ("два хроматографа в одном");
- возможность обработки сигнала неавтоматизированного хроматографа с помощью незадействованного канала обработки (усилитель и АЦП) хроматографа;
- ограничение доступа к программе посторонним лицам и управление доступом к программе обслуживающего персонала;
- возможность выбора и переключения рабочих языков программы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гарин В.М., Соколова Г.Н. Обращение с опасными отходами. Учебное пособие. – М.: Проспект, 2005.
2. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практическое руководство. – 2 изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.

3. ПНД Ф 14.1:2.57-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, ксилола, стирола в природных и сточных водах методом газовой хроматографии.

Учебное издание

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, КСИЛОЛА И ТОЛУОЛА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ
КРИСТАЛЛЮКС-4000М**

Методические указания
к лабораторной работе

Для студентов очной формы обучения

Составители: **Вера Александровна Плеханова**

Кафедра инженерной экологии и рационального природопользования
КГЭУ