

## 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 визуальнo сравнивают с окраской шкалы. Так как сравнение окраски анализируемых растворов визуальнo 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 <sup>3</sup> /мин	30
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	300

График хроматограммы диизоамиловых эфиров представлен на рисунке 1.

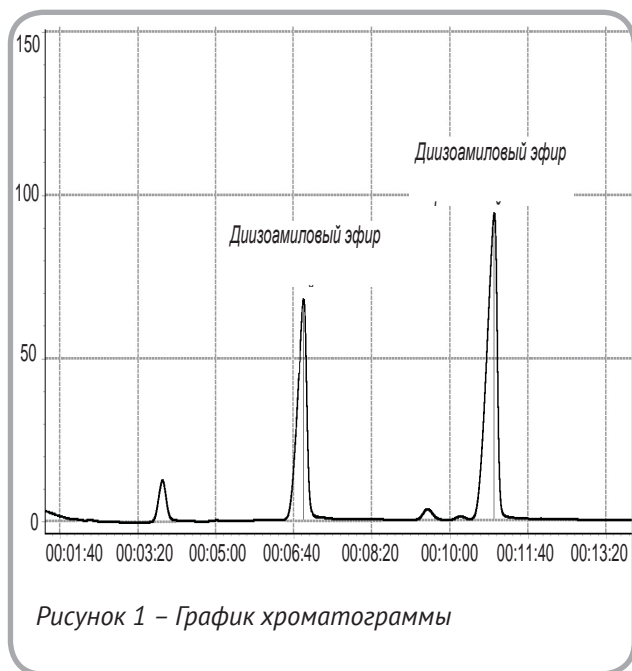


Рисунок 1 – График хроматограммы

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.*