

Определение фенольных соединений в пробах воды

Ключевые слова:

Автоматизированная система ТФЭ, ГХ-МС, антибиотики, Fotector Plus, Auto EVA-30 Plus

Введение

Фенолы –

общее название класса ароматических соединений, в молекулах которых гидроксильные группы OH – связаны с атомами углерода ароматического кольца. По количеству гидроксильных групп, содержащихся в молекулах, фенолы можно разделить на одноатомные и многоатомные.

Фенолы являются загрязнителями водных объектов окружающей среды. Фенолосодержащие сточные воды являются одними из вредных и широко распространённых сточных вод в современном мире. Фенолы используются в таких отраслях промышленности, как газовая, коксохимическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая и машиностроительная промышленности, стекольная, нефтехимическая, промышленного синтеза, производства пластмасс, медицинская, лакокрасочная, производства пестицидов и многих других.

В случае, если сточные воды таких производств не прошли очистку, они являются причиной заражения атмосферы, почв и водоёмов.

Описанная пробоподготовка относится к методике 744-2015 «Усовершенствованный метод газовой хроматографии для определения фенольных соединений в пробах воды». Данный метод подходит для определения содержания 14 сложноэфирных соединений в пробах воды методом ГХМС с предварительной подготовкой проб с помощью автоматизированных систем ТФЭ и упаривателя в токе азота от RayKol.

1. Оборудование и реагенты

- Автоматизированная система дозирования жидких проб Auto Prep 200
- Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus
- Автоматизированная система упаривания в токе азота EVA-30Plus.
- Газовый хроматограф с масс-спектрометром.
- Картридж ТФЭ HLB (RayCure HLB, 500 мг/6 мл, RC-204-36477)
- Этилацетат, н-гексан, ацетон, ацетон и метилхлорид (для хроматографии)
- Серная кислота (H₂SO₄): ρ (H₂SO₄) = 1,84 г/мл
- Соляная кислота (HCl): ρ (HCl) = 1,19 г/мл
- Безводный сульфат натрия: перед использованием пропечь в муфельной печи при 400°C в течение 4 часов
- Раствор соляной кислоты: C(HCl) = 0,05 моль/л
- Реагент для дериватизации пентафторбензилбромида: 0,500 г пентафтора.
- Бензилбромид, растворенный в 9,5 мл ацетона;
- Раствор K₂CO₃ 0,1 г/мл: взвесьте 1,0 г K₂CO₃, растворите его в воде и доведите объем до 10,0 мл;
- Стандартный маточный раствор фенольных соединений: ρ = 1000 мг/л; Стандартный маточный раствор заменителей: ρ = 2000 мг/л, опционально в качестве заменителей используют фторфенол и 2,4,6-трибромфенол, а в качестве растворителя – ацетон; Исходный раствор внутреннего стандарта: ρ = 1000 мг/л, 2,5-Дибромтолуол используется в качестве внутреннего стандарта для определения фенольных соединений с относительно низкой температурой кипения, таких как метилфенол, диметилфенол, моноклорфенол и дихлорфенол, трихлорфенол, тетрахлорфенол и нитрофенол, в качестве растворителя используется н-гексан.

2. Приготовление стандартного раствора

2.1 Подготовка калибровочной кривой

С помощью системы дозирования жидкостей Auto Prep 200 подготовьте растворы для калибровочной кривой. Возьмите 10 мкл, 20 мкл, 40 мкл, 100 мкл и 200 мкл стандартного раствора фенольного соединения (10 ppm) соответственно. Добавьте тот же объем стандартного раствора-заменителя (10 частей на миллион), что и фенольный стандартный раствор, а затем доведите объем до 8,0 мл ацетоном, чтобы создать рабочую кривую.

2.1 Производные стандартной серии

После того, как вышеуказанные растворы стандартной серии будут дериватизированы в соответствии с этапом 1.3.2,

Перед тестированием замените растворитель и упарьте его до 1,0 мл.

Концентрации фенольных соединений и производных-заместителей в 1,0 мл концентрата составляют 0,100 мг/л, 0,200 мг/л, 0,400 мг/л, 1,00 мг/л и 2,00 мг/л. Если вам необходимо использовать метод внутреннего стандарта для количественного определения, добавьте 50 мкл стандартного раствора внутреннего стандарта (10 частей на миллион) точно к вышеупомянутому раствору, чтобы концентрация внутреннего стандарта в растворе составляла 500 мкг/л.

3. Пробоподготовка

3.1 Очистка

Возьмите пробу воды объемом 250 мл. Если вам необходимо использовать заменитель для подтверждения полной эффективности восстановления пробы, вы можете добавить в воду 50,0 мкл (10 ppm) стандартного раствора-заменителя (2-фторфенола или 2,4,6-трибромфенола, например), так что имитирующая концентрация находится вблизи средней точки калибровочной кривой.

Кондиционируйте картридж ТФЭ 5 мл метилхлорида (хроматографического качества), затем используйте 5 мл метанола (хроматографического качества) и 5 мл раствора соляной кислоты (0,05 г/л) для промывки картриджа, сорбент сохранять влажным. После этого загрузите пробу воды в картридж со скоростью потока примерно 15 мл/мин, после чего, картридж промойте и просушите азотом. Затем используйте от 8 до 10 мл смешанного раствора дихлорметана и этилацетата (1:1) для элюирования со скоростью около 1 мл/мин. Экстракт соберите, после чего сконцентрируйте в упаривателе в токе азота Auto EVA-60. Замените растворитель на ацетон и доведите объем примерно до 8 мл.

3.2 Дериватизация и конечный объём

Добавьте 100 мкл реагента для дериватизации пентафторбензилбромида и 100 мкл раствора K₂CO₃ к 8 мл экстракта (0,1 г/мл). Закройте, осторожно перемешайте. После дериватизации при 60°C в течение 60 минут охлаждайте до комнатной температуры. Используйте упариватель Auto EVA-30Plus, чтобы заменить растворитель на н-гексан, а затем упарить до объема 1,0 мл.

Если вам необходимо использовать метод внутреннего стандарта для количественного определения, добавьте 50 мкл раствора внутреннего стандарта (2,5-дибромтолуол или 2,2',5,5'-тетрабромдифенил) к вышеупомянутому раствору (500 мкг/л).

Подробные этапы очистки следующие:

	этап	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объем (мл)	время (мин)
1	кондиционирование	СН ₂ С1 ₂	слив орг.	3	5	2.5
2	кондиционирование	СН ₃ ОН	слив орг.	3	5	2.1
3	кондиционирование	СОЛЯНАЯ КИСЛОТА	слив вода	3	5	2.1
4	загрузка образцов большого объема		слив вода	15	285	33.6
5	промывка	H ₂ O	слив вода	6	10	2.2
6	сушка		слив вода	80	10	0.9
7	очистка шприца	СН ₃ ОН		80	3	0.4
8	очистка шприца	этилацетат: метиленхлорид (1:1)		80	3	0.5
9	сушка					20
10	элюирование	этилацетат: метиленхлорид (1:1)	сбор	1	5	5.6
11	пауза					3
12	элюирование	этилацетат: метиленхлорид (1:1)	сбор	1	5	5.6
13	продувка		сбор	30	10	1.1
14	конец программы					

Рисунок 1. Процесс твердофазной экстракции

4.Обработка пиков

Добавьте 20 ,50 и 100 мкл к образцу воды.

Используйте стандартный раствор фенольных соединений с концентрацией 10 ppm, затем проведите эксперимент в соответствии с методами 2.1–2.2, добавьте внутренний стандарт и, наконец, доведите объем до 1 мл с помощью н-гексана, чтобы определить скорость восстановления шипа.

5. Условия газовой хроматографии-масс-спектрометрии

Хроматографическая колонка: 30 м*0,25 мм*0,25 мкм; температура инъекционного порта: 280 °С; без деления потока; скорость потока в колонке: 1,0 мл/мин; режим постоянного потока.

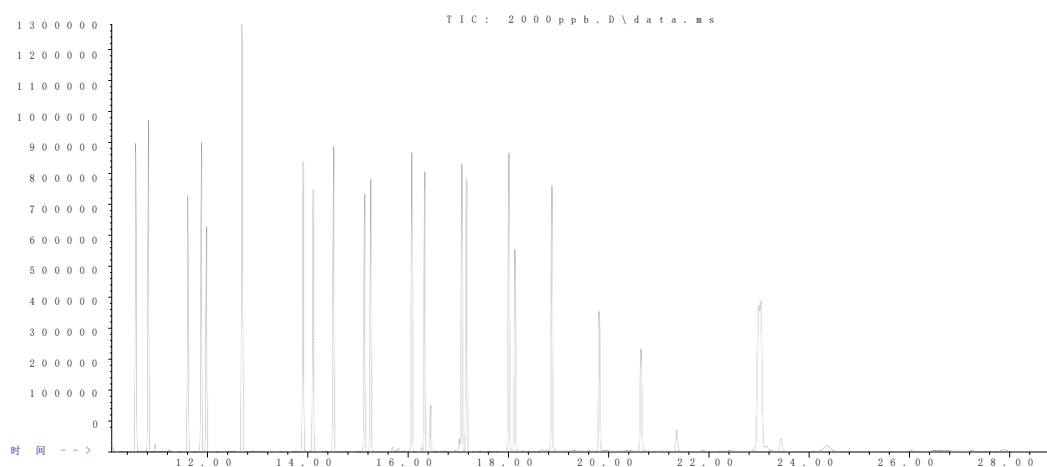
Объем ввода: 1,0 мкл, температура колонки: от 50°С до 250°С со скоростью 8°С/мин, выдержка 10 мин.

Источник электронного удара (ЭУ);

температура квадруполя: 150 °С; температура источника ионов: 230 °С; температура вспомогательного нагрева: 290 °С; режим сканирования: полное сканирование; диапазон сканирования: 45 а.е.м.~450 а.е.м.; время задержки растворителя: 10 минут.

6. Результаты и обсуждение

6.1 SIM-диаграмма 14 стандартных производных фенольных соединений


Рисунок 2.14 SIM-диаграммы стандартных производных фенольных соединений

6.2 Холостой образец SIM-диаграммы

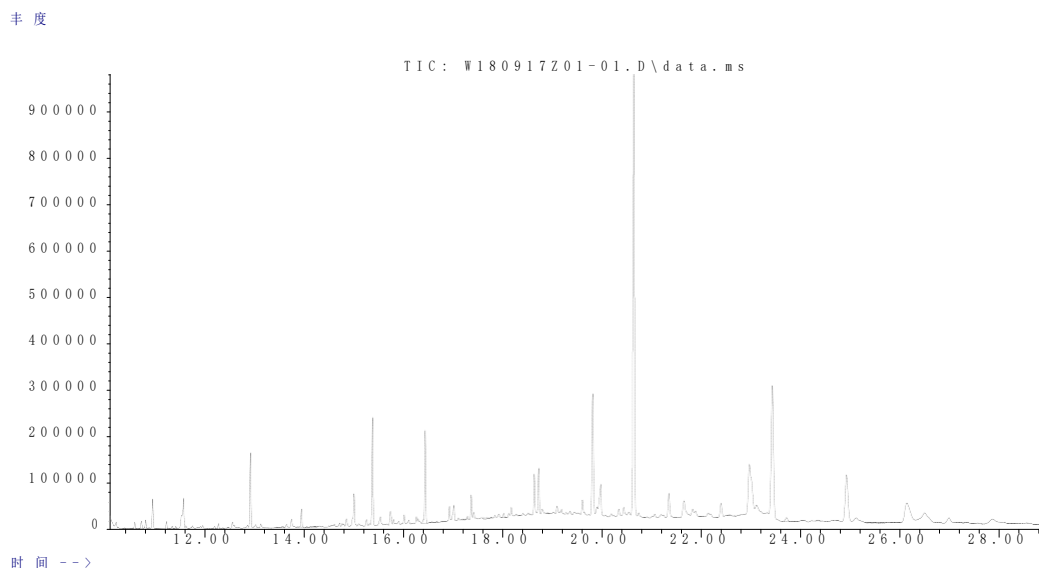


Рисунок 3. Холостой образец SIM-диаграммы

6.3 Хроматограмма SIM-образца с добавками

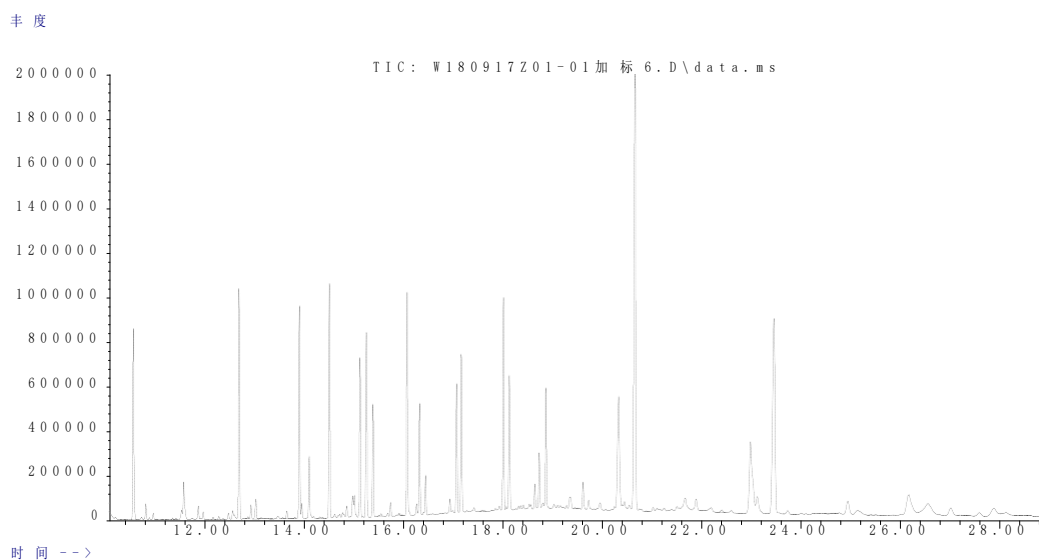


Рисунок 4. SIM-карта образца с добавками

6.4 Результаты

В таблице ниже показаны результаты восстановления для пиков, 3 уровней пиков, 3

Средняя степень извлечения параллельных проб колебалась от 77,7% до 105,8%, а RSD – от 1,0% до 4,6%.

номер	Название	Степень извлечения (%)			Avg.	RSD(%)
		1	2	3		
1	2-фторфенол	85.9	84.1	82.9	84.3	1.1
2	фенол	110.1	108.3	98.9	105.8	4.6
3	3-крезол	100.3	93.9	97.3	97.7	2.5
4	2-крезол	91.4	94.8	90.6	92.3	1.5
5	4-крезол	92.5	90.6	86.9	90.0	2.1
6	2-хлорфенол	92.4	91.6	93.0	92.3	1.0
7	4-хлорфенол	95.4	94.5	92.3	94.1	1.1

8	2,4-ксиленол	77.2	79.6	76.6	77.8	1.6
9	2,6-Дихлорфенол	93.3	90.5	91.3	91.7	1.5
10	2,4-дихлорфенол	91.8	87.6	90.3	89.9	1.3
11	2,4,6-Трихлорфенол	94.5	88.0	81.3	87.9	4.6
12	2,4,5-Трихлорфенол	87.1	75.8	86	82.9	4.5
13	4-нитрофенол	90.1	87.6	91.3	89.7	1.5
14	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	87.5	81.3	85.0	84.6	2.2
15	2,4,6-трибромфенол	81.6	82.3	87.7	83.9	2.6
16	Пентахлорфенол	79.3	75.8	77.9	77.7	1.3

6.5 Заключение

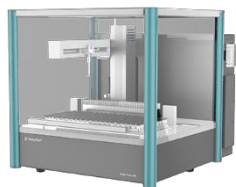
14 фенольных соединений в воде определяли методом ГХ-МС, пробоподготовку проводили с помощью автоматизированной системы твердофазной экстракции серии Fotector. Стандартная степень извлечения составляла 60–90 %, а среднее стандартное отклонение составляло 2–4 %.

7. Преимущества решения

Полностью автоматическая система дозирования RayKol Auto Prep 200 производит полную подготовку растворов стандартов, помогая оператору лаборатории легко приготовить рабочие калибровочные кривые смешанных стандартов.

Высокопроизводительная автоматизированная система твердофазной экстракции Fotector Plus может одновременно обрабатывать 6 проб, и составляет 60 проб за одну партию. В системе полностью автоматизированы все стадии ТФЭ от кондиционирования, промывки, загрузки образца, до элюирования, что значительно повышает точность и надежность прибора и обеспечивает скорость извлечения.

Автоматизированный упариватель в токе азота AutoEVA-30 Plus автоматически выполняет быстрое параллельное концентрирование образцов небольшого и среднего объема.



Автоматизированная рабочая станция для дозирования жидких проб

дозирование



Автоматизированная система твердофазной экстракции

очистка



Автоматизированная система упаривания в токе азота

концентрирование

