Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 141–146.

Сопоставление газохроматографического метода определения малых содержаний воды в спиртах с титриметрическим ее определением по Фишеру

Я. Н. Макаровская, А. И. Федоров, Т. А. Бланк, В. А. Аверин, Л. П. Экспериандова

НТК "Институт монокристаллов", Национальная Академия Наук Украины; просп. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина; e-mail: eksperiand@isc.kharkov.com

Разработана газохроматографическая методика определения малых содержаний воды в спиртах. Поскольку концентрационная зависимость аналитического сигнала в области малых концентраций воды (до 0,8 мг/мл в метаноле и 0,2 мг/мл в изо-пропаноле) не является линейной, предложено проводить градуировку при помощи независимого метода, например, титрования по К. Фишеру. Оценены метрологические характеристики предложенной методики.

The method for gas-chromatography determination of small contents of water in alcohols is developed. Since the concentration dependence of analytical signal isn't linear in the area of small water concentration (to 0.8 mg/ml in methanol and to 0.2 mg/ml in iso-propanole) it is proposed to carry out the calibration by means of independence method, for example titration by K. Fischer. The metrological characteristics are determined for the proposed method.

Ключевые слова: *определение малых содержаний воды, влажность спиртов, способ нормировки, способ градуировки.*

Keywords: *determination for small quantities of water, humidity of alcohols, normalization method, calibration method.*

Одной из актуальных задач аналитической химии является определение влажности органических растворителей, в частности, спиртов. Например, такая задача может возникнуть при контроле влажности некоторых неорганических солей, которые предварительно растворяют в метаноле или изопропаноле либо экстрагируют одним из указанных спиртов из нерастворимой в них соли воду, а затем определяют ее в полученном растворе [1]. Для определения влажности наряду с классическим методом титрования по К. Фишеру [2] применяются молекулярная абсорбциометрия [3], оптические сенсоры [4, 5], диэлькометрия [6] газовая хроматография [7, 8]. Метод К. Фишера с визуальным способом регистрации точки эквивалентности, является высокочувствительным, высокоточным и часто используется в качестве арбитражного. К недостаткам этого метода можно отнести токсичность и неприятный запах пиридина, входящего в состав реактива, нестойкость при длительном хранении и большую долю субъективности, влияющей на получаемые результаты. Метод газовой хроматографии избирателен, доступен и прост в исполнении, и в некоторых случаях, когда требуется экспрессность и не нужна высокая точность, предпочтительнее.

При определении малых содержаний воды по чувствительности с титриметрическим методом Фишера может конкурировать лишь реакционная газовая хроматография, в которой воду определяют косвенно по продукту, образующемуся в результате превращения специально введенного компонента под воздействием определяемой воды [9]. Такими продуктами могут служить водород (реакция с гидридом), ацетилен (реакция с карбонатом кальция), этилен (дегидратация этанола). Но указанные методы отличаются громоздкостью и невысокой точностью.

Прямое определение малых содержаний воды методом газовой хроматографии затруднено из-за неизбежного присутствия в системе воды, сорбированной в узлах хроматографа [10]. Поэтому целью нашей работы явилось изучение возможности прямого газохроматографического метода определения малых содержаний воды в спиртах на отечественном хроматографе и его сопоставление с классическим методом титрования по Фишеру. При этом

© Я. Н. Макаровская, А. И. Федоров, Т. А. Бланк, В. А. Аверин, Л. П. Экспериандова

рассматривался только вариант анализа с использованием насадочной колонки, поскольку разделение воды и спирта на такой колонке не представляет трудности, а применение более эффективных и дорогостоящих капиллярных колонок предусматривает дополнительное комплектование хроматографа специальным детектором – микрокатарометром.

Материалы и методика исследования

Газохроматографические измерения проводили на газовом хроматографе ЦВЕТ-500 с детектором по теплопроводности. Аналитическим сигналом служило отношение площади пика воды к сумме площадей пиков воды и анализируемого спирта. При построении градуировочного графика и проведении анализа аналитический сигнал делили на установленный заранее поправочный коэффициент. Значения поправочных коэффициентов и градуировочный график сохраняют постоянство в течение 1 года. Условия анализа указаны в табл. 1. Обработка хроматограмм производилась при помощи программного обеспечения "Аналитика" версии 3.67 (разработчик НПФ "Аналитика", Харьков), работающего совместно с системой приема и обработки данных "Мультиспектр".

При подборе оптимальных условий анализа использовали следующие сорбенты: полисорб-1, 60–140 меш; полисорб-1, 60–140 меш, модифицированный полиэтиленгликолем-6000 (2%); полисорб-1, 60–140 меш, модифицированный полидиметилсиликсаном (2,4%) и полиэтиленгликолем-6000 (2%); Тенакс GC, 60–80 меш; Porapak P, 50–80 меш; Porapak P, 50–80 меш модифицированный полидиметилсиликсаном (2,4%); Porapak QS, 60–80 меш.

Поскольку исходный метанол (х.ч.) имеет, как правило, довольно высокую влажность (~3–5 мг/мл) производили его осушку (до концентрации воды 0,06 мг/мл) кипячением в присутствии металлического кальция, а затем перегоняли. Влажность исходного изопропанола (х.ч.) была невелика и составляла 0,19 мг/мл.

Влажность газа-носителя (гелия) определяли барботированием его через осушенный реактивом Фишера метанол, который затем титровали по методу Фишера. Глубокую осушку гелия проводили вымораживанием влаги во время анализа (on-line) в специальной ловушке при температуре жидкого азота с использованием сорбентов-осушителей.

Растворы с заданным содержанием воды готовили взвешиванием спирта и воды или двух спиртов разной влажности; в случае метанола брали осушенный спирт. Пробу в испаритель хроматографа вводили при помощи микрошприца "Газохром 101" на 1 мкл.

Эффективность колонки (число теоретических тарелок), коэффициенты разделения и симметрии пиков на хроматограммах оценивали согласно [11, 12].

Поправочный коэффициент $K_{ПОПР} = k_{ROH} / k_{H2O}$ рассчитывали, используя формулы:

Таблица 1. Условия определения влажности спиртов методом газовой хроматографии.

Условия	Объект анализа	
	Метанол	Изо-пропанол
Температура колонки	145°C	155°C
Температура детектора	145°C	155°C
Температура испарителя	150°C	
Скорость потока газа-носителя	10 мл/мин	
Ток детектора	200 мА	
Материал колонки	Нержав. сталь 1Х18Н10Т	
Длина/диаметр колонки	1 м/3 мм	
Сорбент	Porapak QS	
Газ-носитель	Гелий, марка В, чистота 99,99% (содержание воды ~50 мг/м^3)	
Объем анализируемой пробы	(0,05 ± 0,01) мкл	

$$C_{H_2O} = \frac{k_{H_2O} \cdot S_{H_2O}}{k_{H_2O} \cdot S_{H_2O} + k_{ROH} \cdot S_{ROH}}, \quad (1)$$

$$K_{ПОПР} = \frac{S_{H_2O}}{S_{ROH}} \cdot \left(\frac{1}{C_{H_2O}} - 1 \right), \quad (2)$$

где S_{ROH} – площадь под пиком анализируемого спирта; S_{H2O} – площадь под пиком воды; C_{H20} – концентрация воды в исследуемом растворителе, найденная по методу К.Фишера.

Оценки коэффициентов относительной чувствительности детектора $K_{РАСЧ}$ находили, используя известные из литературы значения коэффициента абсолютной чувствительности детектора для анализируемого спирта (k'_{ROH}) и воды (k'_{H2O}) [11,13]:

$$K_{РАСЧ} = k'_{ROH}/k'_{H_2O}. \quad (3)$$

Измерения влажности спиртов по методу К. Фишера проводили в условиях, описанных в [14].

Статистическая обработка полученных результатов при доверительной вероятности 0,95 выполнялась в соответствии с рекомендациями [15].

Результаты

На рис. 1 в качестве примера показана хроматограмма для системы вода–метанол с использованием сорбента Porapak QS. Подобная хроматограмма наблюдается и для системы вода–изопропанол: время удерживания воды 2,46 мин, изопропанола – 11,39 мин. В случае системы вода–метанол эффективность колонки соответствовала 306 теоретическим тарелкам, коэффициент разделения пиков R составлял 0,96, коэффициент симметрии пика – 1,5 (коэффициенты разделения для остальных исследованных сорбентов R≤0,7). Следует отметить, что в работе [16] наблюдалась зависимость степени асимметрии пиков от качества той или иной партии конкретных сорбентов, в том числе сорбентов типа Porapak.

Концентрационные зависимости поправочного коэффициента ($K_{ПОПР}$) для воды в метаноле и изопропаноле представлены на рис. 2.

На рис. 3 показан градуировочный график для определения влажности метанола.

Сопоставление результатов определения воды в метаноле методом добавок и методом внутренней нормировки с поправочными коэффициентами приведено в табл. 2.

Проверку правильности и оценку воспроизводимости результатов проводили сравнением результатов анализа метанола или изо-пропанола с разными содержаниями воды при помощи газовой хроматографии и титрования по Фишеру; результаты такой проверки представлены в табл. 3.

Относительное стандартное отклонение S_r результатов измерения площадей под пиками на хроматограммах составило 0,1.

Обсуждение результатов

Из исследованных сорбентов лучшее разделение осуществлялось при использовании Porapak P

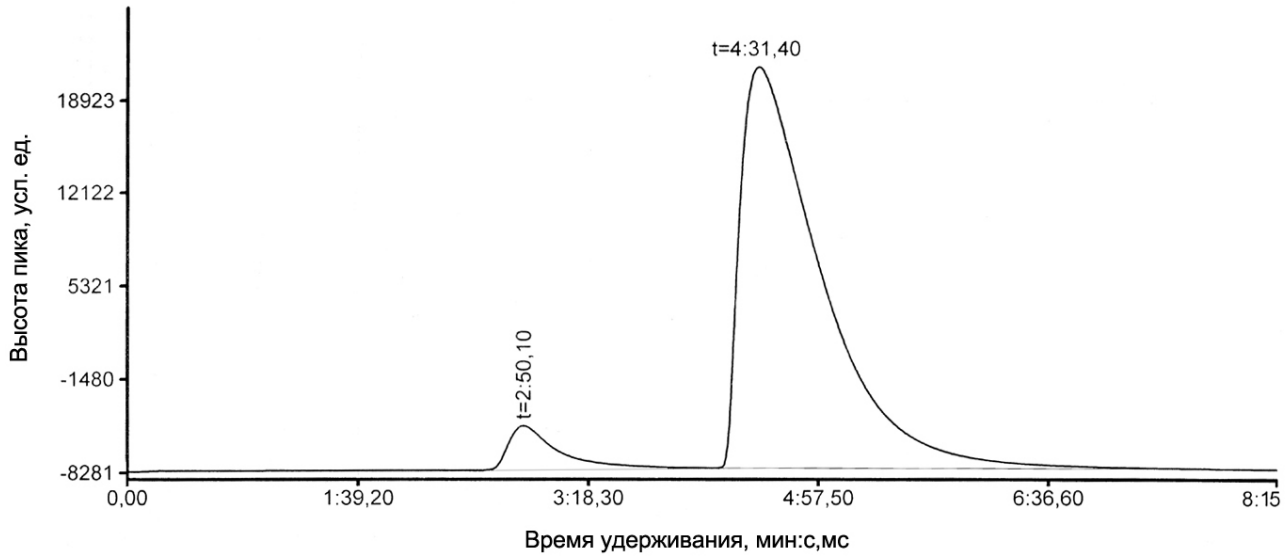

Рис. 1. Хроматограмма для системы вода – метанол (концентрация воды 45 мг/мл, сорбент Porapak QS).

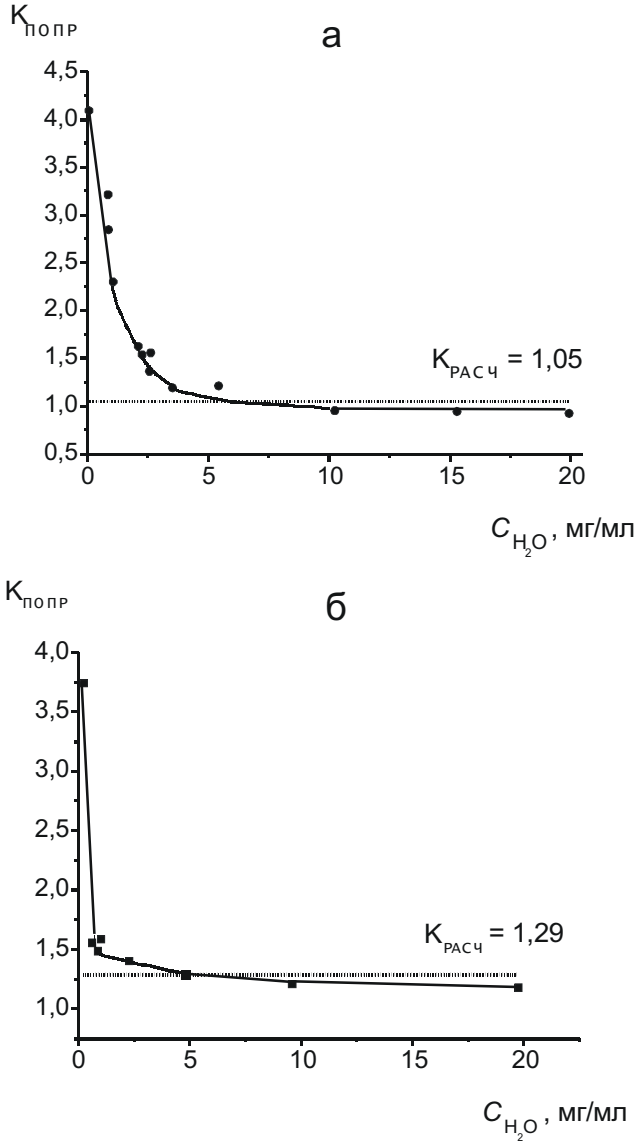

Рис. 2. Зависимости $K_{ПОПР}$ от содержания воды в метаноле (а) и изо-пропаноле (б). Пунктиром обозначено значение $K_{РАСЧ}$, оцененное из отношения известных коэффициентов чувствительности k'_{ROH}/k'_{H2O}; сплошной линией – значения $K_{ПОПР}$, рассчитанные из экспериментальных данных по уравнению (2).

(R=0,93) и Porapak QS (R=0,96); мы остановились на сорбенте Porapak QS.

Поскольку на прямое газохроматографическое определение малых содержаний воды влияет вода, сорбированная узлами хроматографа, нужно проводить принудительное обезвоживание, по крайней мере, колонки и испарителя [16]. В нашей работе такое обезвоживание осуществлялось автоматически при использовании осушенного газа-носителя до начала и во время анализа (on-line).

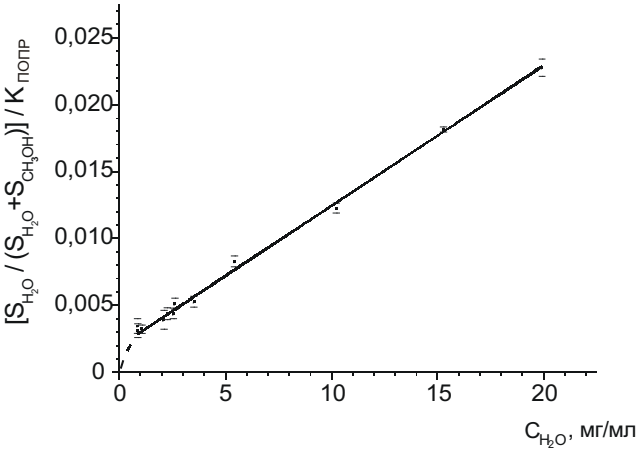

Рис. 3. Градуировочный график для определения влажности метанола газохроматографическим методом.

Определение воды в газовой хроматографии проводят, чаще всего используя в качестве аналитического сигнала абсолютную площадь пика воды (метод абсолютного калибрования), отношение площадей пиков воды и метанола, этанола или пропанола (метод внутреннего стандарта) или отношение площадей воды и нормирующего компонента (метод внутреннего нормирования с поправочными коэффициентами; для нормировки обычно используют один из компонентов анализируемой смеси) [16]. Автором той же работы показано, что при использовании последнего метода при определении воды в модельных растворах этанола поправочные коэффициенты практически не зависят от условий хроматографирования, марки хроматографа и от концентрации воды в широком ее диапазоне; они не меняются в течение длительного времени. Однако была замечена зависимость поправочных коэффициентов от концентрации воды для разных марок катарометров. В нашем случае анализируемый раствор содержал всего два компонента (спирт и воду), поэтому мы применили нормировку на их сумму, т.е на 100%. Поскольку соотношение содержания спирта и воды при изменении концентрации воды меняется, такая нормировка из-за различия коэффициентов абсолютной чувствительности детектора к воде и к спирту нуждается в поправочном коэффициенте, равном отношению k'_{ROH}/k'_{H2O}, учитывающему это различие. Кроме того, на пик определяемой воды может влиять вода, адсорбированная узлами хроматографа, что на практике, естественно, приводит к увеличению указанного отношения и $K_{ПОПР}$ по мере уменьшения концентрации воды.

Таблица 2. Сравнение результатов анализа метанола методами газовой хроматографии (ГХ) и титрования по К. Фишеру (ТФ)

ТФ	ГХ, нормировка с $K_{ПОПР}$	ГХ, способ добавок
	Найдено, мг/мл	
–	10,1 ± 0,5	10,2 ± 0,4
–	5,2 ± 0,6	6,5 ± 0,4
2,11 ± 0,08	2,3 ± 0,4	3,8 ± 0,5
2,72 ± 0,08	3,1 ± 0,4	4,2 ± 0,4
–	1,0 ± 0,3	1,6 ± 0,3
0,78 ± 0,05	0,85 ± 0,07	1,7 ± 0,03
0,52 ± 0,09	–	1,3 ± 0,04

Таблица 3. Сравнение результатов определения влажности спиртов методом газовой хроматографии (ГХ) и титрованием по К.Фишеру

Спирт	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	
		ГХ	по К. Фишеру
Метанол	0,87	1,1 ± 0,3	0,90 ± 0,05
	1,46	1,3 ± 0,3	1,43 ± 0,06
	2,10	2,2 ± 0,6	2,13 ± 0,08
	2,55	2,3 ± 0,4	2,49 ± 0,09
	9,4	9,8 ± 0,5	9,3 ± 0,1
	14,8	15,3 ± 0,6	14,7 ± 0,2
Изо-пропанол	0,24	0,19 ± 0,05	0,24 ± 0,08
	0,91	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2
	1,5	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,2

Такая нормировка, так же, как и способ внутреннего стандарта, учитывает неизбежный дрейф прибора и не нуждается в постоянстве вводимой пробы, что важно при анализе очень малых (0,05 мкл), а потому не очень точно отмериваемых объемов. Использование столь малого объема вызвано необходимостью помещать по высоте на одной хроматограмме пики воды и спирта так, чтобы не было “зарезания” пика спирта интегратором.

Метод нормирования на 100% с поправочным коэффициентом более экспрессный, чем метод внутреннего стандарта, в котором период полного выхода всех компонентов перед следующим вводом пробы удлиняется из-за присутствия дополнительного компонента, служащего стандартом. Так, в случае определения воды в метаноле с внутренним стандартом изо-пропанолом этот период составил бы более 20 мин, а в случае использования внутренней нормировки – не более 10 мин.

Выяснилось, что при больших концентрациях воды (> 5 мг/мл) $K_{ПОПР}$ практически не зависит от концентрации воды и близок к $K_{РАСЧ}$, оцененному из справочных данных. При концентрации воды <5 мг/мл $K_{ПОПР}$ превышает $K_{РАСЧ}$, стремясь к бесконечности при уменьшении концентрации воды. По-видимому, резкое возрастание $K_{ПОПР}$ при малых концентрациях воды связано с ее высокой полярностью и, как следствие, способностью сорбироваться на развитой поверхности узлов хроматографа; вероятно, это приводит к изменению

сорбционных свойств сорбента [10]. Еще одной причиной такого возрастания может быть включение в схему хроматографа неоптимального по своим характеристикам катарометра [16]. Показанный на рис. 2 градуировочный график для метанола в диапазоне концентраций воды 0,8–20 мг/мл представляет собой прямую линию со значимым свободным членом. Ввиду нелинейности концентрационной зависимости $K_{ПОПР}$ нельзя оценить содержание воды в исходном спирте путем экстраполяции градуировочной кривой до ее пересечения с осью ординат, как это делается в методе добавок; эти результаты будут завышенными, т.е. отягощены существенными систематическими погрешностями (табл. 2). При очень малых содержаниях воды градуировочный график, по-видимому, загибается и проходит через ноль. Очевидно, что минимальная концентрация воды на линейном участке градуировочного графика соответствует максимальному значению $K_{ПОПР}$, которое можно использовать для расчета результатов анализа. Аналогичный вид имеет градуировочный график для изо-пропанола (линейность сохраняется в диапазоне концентраций воды 0,2–20 мг/мл).

Из табл. 3 видно, что предлагаемая газохроматографическая методика по точности и чувствительности уступает титрованию по К. Фишеру, но при этом характеризуется отсутствием значимой систематической погрешности, случайные погрешности лежат в пределах, допустимых при анализе чистых веществ, и она вполне может быть использована для контроля влажности спиртов.

Указанная особенность ставит под сомнение правомочность безоговорочного применения широко используемого метода добавок, который предполагает линейную зависимость между концентрацией определяемого компонента и аналитическим сигналом. Перед проведением такого анализа необходимо убедиться в хорошем согласии между результатами определения малых содержаний воды при помощи газовой хроматографии независимого метода.

Выводы

Показано, что прямое газохроматографическое определение малых содержаний воды в спиртах значительно уступает классическому методу титрования К. Фишера по чувствительности и точности, но может быть использовано для экспрессного контроля влажности спиртов. Такой газохроматографический анализ следует проводить по методу внутреннего нормирования на 100% с использованием поправочных коэффициентов. Значения поправочных коэффициентов зависят от концентрации воды; их предложено устанавливать при помощи независимого титриметрического метода определения воды по К. Фишеру. В случае больших концентраций воды поправочные коэффициенты $K_{ПОПР}$ близки к значениям $K_{РАСЧ}$, оцениваемых из справочных данных, а в случае малых концентраций воды эти коэффициенты резко увеличиваются. Нелинейная концентрационная зависимость поправочных коэффициентов в области малых концентраций воды делает непригодным применение широко используемого в таких случаях метода добавок.

Литература

1. *Манжелий Л.С., Бланк А.Б., Булгакова А.М., Никитина Л.М., Мартынченко Л.И.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. – Ч. 2. – С. 120.
2. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. – Л.: Химия, 1977. – 200 с.
3. *Liu Xuejing, Li Na, Zhao Fenglin, Li Kean.* Spectrophotometric determination of microquantity of water in organic solvents // Fenxi huaxue = Anal. Chem. – 2002. – **30**, № 5. – P. 583–585.
4. *Matsushima Ryoka, Ogiue Atsushi, Kohno Yoshiumi* Humidity-sensitive color changes of ionic dyes in solid thin film of sugar gel // Chem. Lett. – 2002. – № 4. – P. 436–437.
5. *Skrdla Peter J., Armstrong Neal R., Saavedra S. Scott.* Starch-iodine films respond to water vapor // Anal. Chim. Acta. – 2002. – **455**, № 1. – P. 49–52.
6. *Патент* Великобритании № 2369682 G 01 N 27/22. Moisture sensor / Business Lines Ltd, Marczynsky M., Marriott J., Ronan G. – № 0029344.9; Заявл. 01.12.2000; Опубл. 05.06.2002.
7. *Анваер Б.И., Другов Ю.С.* Газовая хроматография неорганических веществ. – М.: Химия, 1976. – 240 с.
8. *ГОСТ* 30622.1 (ISO 10362-1-91) Сигареты. Определение содержания воды в конденсате дыма. Метод газовой хроматографии.
9. *Березкин В.Г.*. Аналитическая реакционная газовая хроматография. – М.: Наука, 1966. – 184 с.
10. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 1. – С. 790–802.
11. *Мак-Нейр Г., Бонелли Э.* Введение в газовую хроматографию. – М.: Мир, 1970. – 277 с.
12. *Державна* фармакопея України / Держ. Підприємство “Науково-експертний фармакопейний центр”. 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
13. *Справочник* по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / Под. ред. Г. И. Арановича. – Л.: Судостроение, 1979. – 639 с.
14. *Blank T.A., Eksperiandova L.P., Gorodilova L.I., Panikarskaya V.D., Kudin K.A.* Study on gaseous impurities in α-alumina used single crystals growing // Functional Materials. – 2005. – **12**, № 3 – P. 600–603.
15. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. / Под ред. Ю.П. Адлера. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
16. *Зінченко О.А.* Застосування газової хроматографії в контролі якості лікарських засобів. Дис. … канд. фарм. наук: 15.00.03 / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – Харків, 2006. – С. 140–169.