



## Анализ летучих органических соединений в воздухе рабочей зоны с использованием двух хроматографических колонок

### Аннотация

При анализе воздуха рабочей зоны определяется большое количество летучих органических соединений. Часто встречаются случаи неполного разделения некоторых компонентов на хроматографической колонке. Для повышения эффективности разделения многокомпонентных смесей предлагается использовать параллельный анализ на двух хроматографических колонках.

### Введение

В воздухе рабочей зоны, в отличие от атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений, контролируют определенные летучие органические соединения (ЛОС), перечень которых, как правило, заранее известен и определен спецификой производственных процессов (например, применением конкретных растворителей, лаков, эмалей и т.д.). Поэтому для анализа ЛОС в воздухе рабочей зоны в большинстве случаев используют традиционные и более дешевые хроматографические детекторы (ПИД, ФИД, ЭЗД, ТИД, ПФД), а не высокочувствительный и информативный масс-спектрометрический детектор.

При использовании традиционных детекторов одной из основных проблем является достоверная идентификация анализируемых компонентов.

Современные стандарты анализа ЛОС в воздухе рабочей зоны, например ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007, ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007, ГОСТ Р ИСО 16200-1-2007, ГОСТ Р ИСО 16200-2-2007, регламентируют определение в течение одного измерения широкого круга компонентов: углеводороды, галогенорганические соединения, спирты, эфиры, кетоны и т.д.

При отборе проб с использованием сорбционных трубок происходит улавливание большинства ЛОС, присутствующих в воздухе. В ряде случаев при пробоотборе на сорбенте удерживаются десятки или сотни различных компонентов. Соответственно, при проведении хроматографического анализа возникает задача разделения большого количества анализируемых соединений. Для решения этой задачи может быть использовано параллельное разделение компонентов на двух хроматографических колонках: неполярной (BPX-Volatiles) и полярной (SolGel-WAX).



### Методы анализа

1. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохромато-графическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки.
2. ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохромато-графическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб.
3. ГОСТ Р ИСО 16200-1-2007. Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических

соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 1. Отбор проб методом прокачки.

4. ГОСТ Р ИСО 16200-2-2007. Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 2. Метод диффузионного отбора проб.
5. US EPA TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.
6. ASTM D6196. Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air.
7. prEN 13649. Stationary Source Emissions – Determination Of The Mass Concentration Of Individual Gaseous Organic Compounds.
8. NIOSH 2549. Volatile Organic Compounds.

## Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000
- Хроматографическая колонка BPX-Volatiles 60 м × 0.32 мм × 1.8 мкм Cat. # 054983  
SolGel-WAX 60 м × 0.32 мм × 0.5 мкм Cat. # 054792
- Детектор ПИД
- Термодесорбер (двухстадийный) ТДС
- Сорбционная трубка Tenax TA Cat. # 6.452.032
- Ловушка Tenax TA Cat. # 6.452.033
- Газ-носитель – гелий

На рисунке 1 приведена газовая схема комплекса с термодесорбером и двумя хроматографическими колонками.

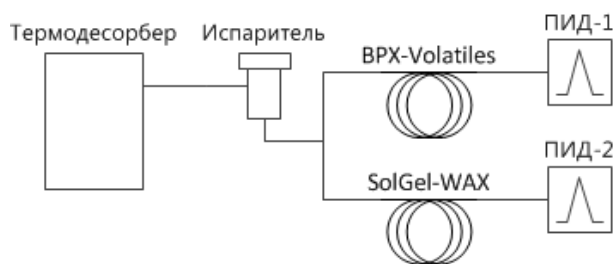


Рисунок 1 – Газовая схема

## Режим анализа

### Хроматограф

Время анализа 25 мин

### Колонка

Давление газа-носителя 120 кПа

Деление потока 1:10

### Температура колонки

Изотерма 1: 40 °С 3 мин 10 °С/мин

Изотерма 2: 190 °С 0 мин 20 °С/мин

Изотерма 3: 220 °С

### Испаритель

Температура испарителя 250 °С

### Детектор ПИД

Расход водорода 25 мл/мин

Расход воздуха 250 мл/мин

Расход поддувного газа 20 мл/мин

Температура детектора 250 °С

### Термодесорбер

Температура десорбции 270 °С

Расход продувочного газа 20 мл/мин

Время десорбции 7 мин

Температура ловушки (нижняя) – 10 °С

Температура ловушки (верхняя) 280 °С

Время нагрева ловушки 2 мин

Скорость нагрева ловушки 2000 °С/мин

Температура крана 220 °С

Температура переходной линии 220 °С

## Результаты и их обсуждение

### Проведение анализа

Анализируемые компоненты из термодесорбера по переходной линии направляются в испаритель хроматографа, на выходе которого устанавливается тройник (Cat. # 6.453.033) для деления пробы на две колонки. Выход каждой из колонок соединяется с пламенно-ионизационными детекторами (ПИД 1 и ПИД 2).

В настоящей работе проводился анализ стандартной смеси ЛОС в метаноле (концентрация компонентов 1 мкг/мл). Стандартная смесь объемом 1 мкл вводилась микрошприцем SGE-Chromatec-02-10 мкл в сорбционную трубку, заполненную Tenax TA. Ввод стандартной смеси в сорбционную трубку осуществлялся с помощью устройства ввода (Cat. # 5.885.023), которое позволяет отдувать растворитель (метанол) с сорбционной трубки перед ее установкой в термодесорбер.

На рисунках 2 и 3 представлены хроматограммы анализа стандартной смеси ЛОС с одновременным разделением компонентов на двух колонках различной полярности: BPX-Volatiles и SolGel-WAX. Список компонентов приведен в таблице 1. Как видно из хроматограмм, на колонке BPX-Volatiles не разделяются *m*- и *p*-ксилолы, *o*-ксилол и стирол, а на колонке SolGel-WAX не разделяются метанол и *n*-нонан, *n*-декан и 1,2-дихлорэтан, хлороформ и тетрахлорэтилен, 1-бутанол и *n*-ксилол. При анализе компонентов на двух колонках в случае неразделения пиков на одной колонке, можно проводить идентификацию на второй колонке.

Программа "Хроматэк Аналитик" позволяет настраивать параметры идентификации компонентов при записи хроматограмм с двух детекторов

### Хроматограммы

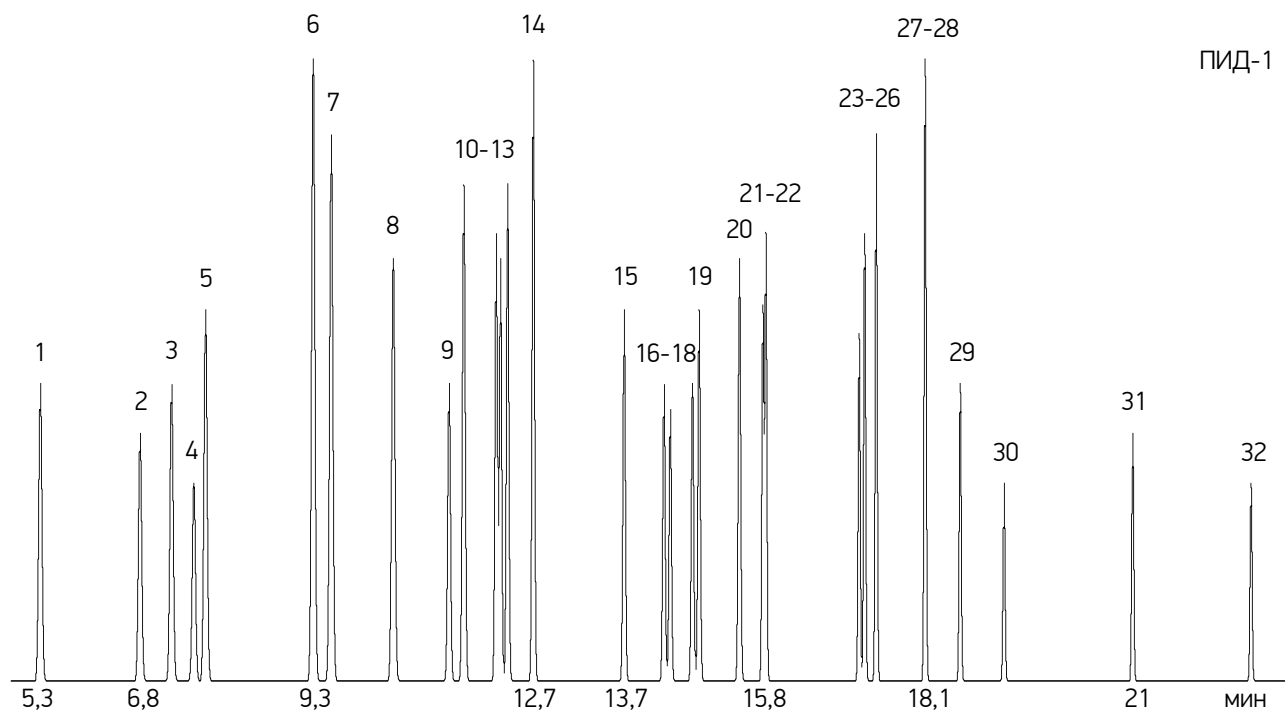


Рисунок 2 – Анализ смеси ЛОС на колонке BPX-Volatiles (60 м × 0.32 мм × 1.8 мкм)

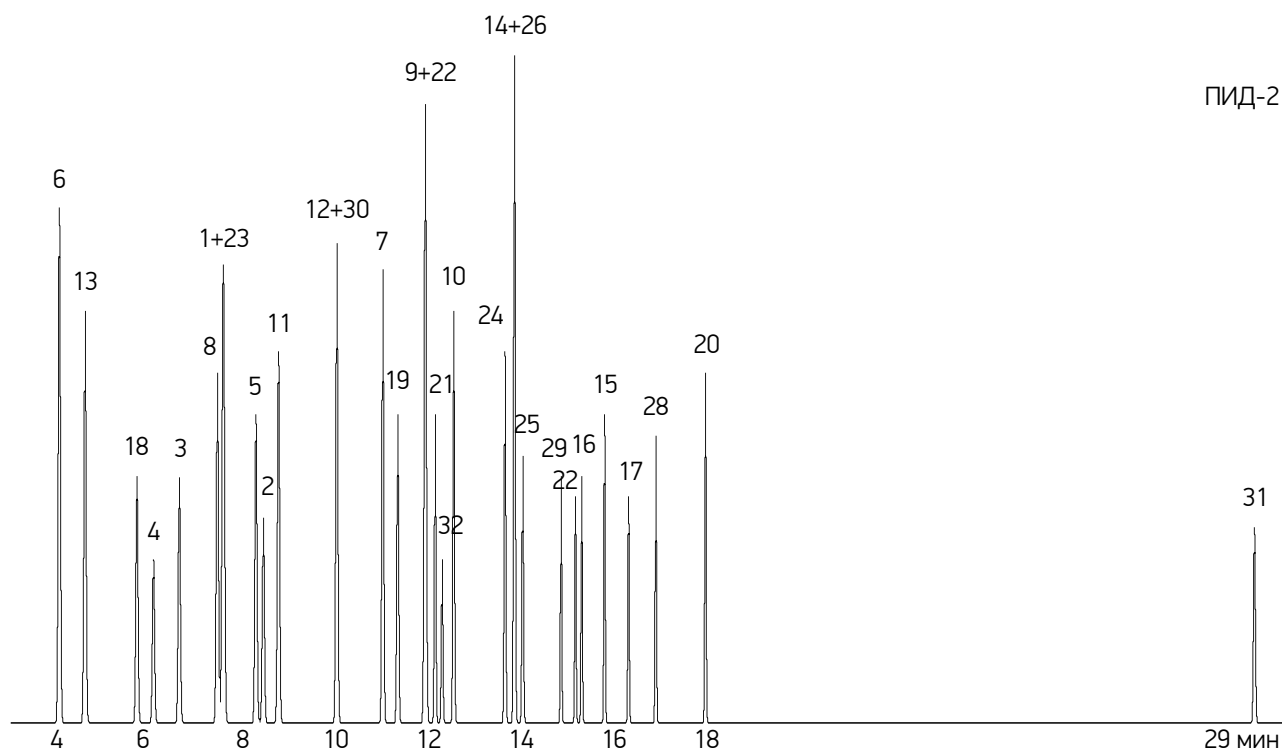


Рисунок 3 – Анализ смеси ЛОС на колонке SolGel-WAX (60 м × 0.32 мм × 0.5 мкм)

Таблица 1 – Список компонентов

1	Метанол	17	2-Метил-1-бутанол
2	Этанол	18	н-Октан
3	Акролеин	19	Толуол
4	Ацетон	20	1-Пентанол
5	2-Пропанол	21	Бутилацетат
6	н-Гексан	22	Тетрахлорэтилен
7	1-Пропанол	23	н-Нонан
8	Этилацетат	24	Этилбензол
9	Хлороформ	25	м-Ксилол
10	2-Метил-1-пропанол	26	п-Ксилол
11	Бензол	27	о-Ксилол
12	1,2-Дихлорэтан	28	Стирол
13	н-Гептан	29	Изопропилбензол
14	1-Бутанол	30	Декан
15	2-Этоксиэтанол	31	Фенол
16	3-Метил-1-бутанол	32	Ундекан

Для правильной идентификации анализируемых соединений в таблице *Компоненты* создают список компонентов с одинаковыми именами для каждого канала. В столбце *Идентификация* для компонента на одном из каналов устанавливают признак *Обычный*, а на втором – *Подтверждающий*. Признак *Обычный* выбирают для канала, где данный компонент лучше отделяется от других анализируемых компонентов и посторонних пиков. На втором канале, где пересечение областей поиска с другими компонентами более вероятно, компонент будет иметь признак *Подтверждающий*. Настройка списка компонентов в программе "Хроматэк Аналитик" показана на рисунке 3.

После настройки параметров идентификации программа "Хроматэк Аналитик" будет идентифицировать хроматографический пик только в случае, если данный компонент вышел на обеих колонках. Таким образом повышается достоверность идентификации веществ при анализе многокомпонентных смесей.

Название	Детектор	Время, мин	Окно, %	Идентификация
Acetone	ПИД-2	6.124	5.000	Обычный
Acroleine	ПИД-2	6.685	5.000	Обычный
Ethyl acetate	ПИД-2	7.512	5.000	Подтверждающий
Methanol + n-Nonane	ПИД-2	7.642	5.000	Обычный
2-Propanol	ПИД-2	8.351	5.000	Подтверждающий
Ethanol	ПИД-2	8.511	5.000	Подтверждающий
Benzene	ПИД-2	8.842	5.000	Обычный
1,2-Dichloroethane + n-Decane	ПИД-2	10.109	5.000	Обычный

Рисунок 4 – Настройка параметров идентификации в программе "Хроматэк Аналитик" при анализе на двух хроматографических колонках

## Заключение

Использование двух хроматографических колонок различной полярности позволяет эффективно разделять большое количество ЛОС, которые могут присутствовать в пробах воздуха. Идентификация компонентов на двух колонках осуществляется с помощью программы "Хроматэк Аналитик". Для повышения достоверности одна из колонок назначается подтверждающей, чтобы исключить наложение пиков посторонних компонентов на определяемые пики.