

УДК 543.253:615.778.4

Разработка метода оперативного аналитического контроля метанола и диэтиленгликоля в сточных водах предприятий газового комплекса

А. Г. Дедов, Н. К. Зайцев, А. В. Павлюк

АЛЕКСЕЙ ГЕОРГИЕВИЧ ДЕДОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. Область научных интересов: химическая экология, нефтехимия, катализ, аналитический контроль нефтепродуктов.

НИКОЛАЙ КОНКОРДИЕВИЧ ЗАЙЦЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. Область научных интересов: электроаналитическая химия, фотохимия, свойства границы раздела фаз.

АЛЛА ВЛАДИМИРОВНА ПАВЛЮК — аспирантка кафедры общей и неорганической химии Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. Область научных интересов: промышленная экология, электрохимические методы анализа.

119991 ГСП-1, Москва, Ленинский просп., д. 65, Российский Государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина, тел./факс (095)135-84-36, E-mail chemlab@gubkin.ru

Как известно, метанол и диэтиленгликоль широко применяются в качестве исходных реагентов в производстве многих химических продуктов, а также как растворители в различных отраслях промышленности [1]. В частности, в газовой отрасли метанол используется в качестве основного ингибитора гидратообразования [2], а с участием диэтиленгликоля осуществляется процесс отделения легких углеводородов природного газа от жидких фракций (получение так называемого «сухого газа») [3]. Оба эти реагента — ядовитые вещества, особенно метанол [4], так что в случае попадания их в окружающую среду могут возникнуть тяжелые санитарные и экологические последствия.

Представленная работа посвящена созданию метода оперативного химико-аналитического контроля метанола и диэтиленгликоля в питьевой, сточной и природной водах.

В настоящее время для анализа этих веществ используются хроматография и спектрофотометрия. Однако для целей оперативного аналитического контроля эти методы не пригодны, так как требуют значительных затрат времени для выполнения определений, а громоздкость оборудования не позволяет проводить измерения вне лаборатории. Для наших разработок за основу была принята переменноточковая полярография. Этот метод обладает высокой чувствительностью и селективностью [5], достаточной для экологических определений точностью, процедура анализа может быть выполнена за непродолжительное время на компактной установке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отработку аналитической методики проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА»

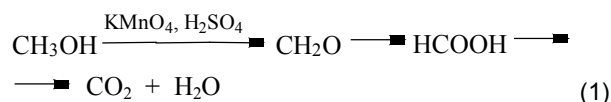
(«Эконикс-Эксперт», Россия) со стандартной системой обработки данных «ВА-95»; используемые электроды: рабочий электрод в виде висящей ртутной капли из комплекта «Экотест-ВА», платиновый вспомогательный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения. Значения pH растворов измеряли на pH-метре-иономере «Эксперт-001» («Эконикс-Эксперт», Россия). Для приготовления растворов применяли реактивы с квалификацией не ниже «чда» и дистиллированную воду.

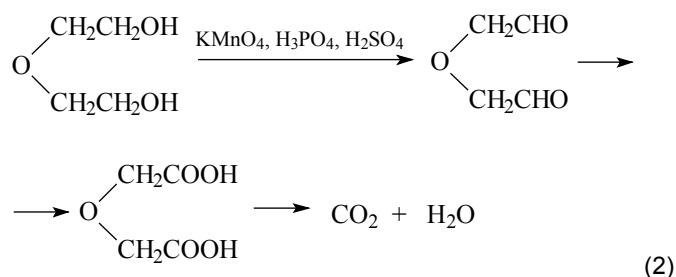
Для перевода метанола и диэтиленгликоля в электроактивную форму их окисляли в соответствующие альдегиды (формальдегид и диальдегид диэтиленгликоля) перманганатом калия в среде серной кислоты. Полученные альдегиды определяли методом переменноточковой вольтамперометрии в присутствии избытка гидразина, как описано в [5, 6].

Полярнографические измерения проводили методом сравнения (по отношению измеренного токового пика к аналогичному пику для раствора, содержащего 5 мг/л метанола или диэтиленгликоля), а также методом калибровочного графика.

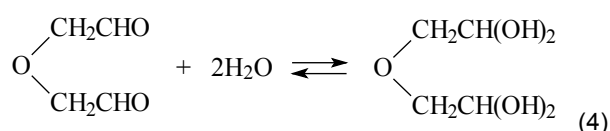
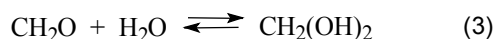
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление метанола и диэтиленгликоля проходит по следующим схемам:





Для получения максимальной чувствительности необходимо подобрать такие условия окисления (продолжительность окисления, pH, концентрация реагентов), при которых образуется наибольшее количество электрохимически активных альдегидных форм (другие продукты окисления из показанных на схемах электрохимически неактивны). Отметим, что в водных растворах альдегиды могут частично находиться в виде гидратов (схемы 3, 4), которые электрохимически неактивны [5].



Для повышения чувствительности определения альдегид переводят в электрохимически активное соединение по реакции с аминсоединением [5]. В данной работе для этой цели использовали гидразин или реактив Жирара (раствор хлорида триметиламиноацетогидразида).

Прежде всего было исследовано полярографическое поведение метанола и диэтиленгликоля после окисления их и обработки гидразином, взятом в избытке, и для сравнения формальдегида («готового» продукта окисления метанола) также в избытке гидразина. Соответствующие вольтамперограммы показаны на рис. 1. Как видно из рисунков, формы и потенциалы пиков для формальдегида и обработанного метанола совпадают (потенциалы E в обоих случаях составляют -1090 ± 30 мВ, для сравнения: E для ацетальдегида равен -1250 ± 30 мВ). Это свидетельствует о том, что в обоих случаях происходит восстановление одного и того же вещества, а именно, гидразона формальдегида. Полученные результаты согласуются с данными [5, 6]. В случае диэтиленгликоля на вольтамперограмме наблюдаются два пика, один из которых близок к сигналу гидразона формальдегида, а другой расположен в более катодной области. Характерная форма вольтамперограммы позволяет отличить диэтиленгликоль от метанола.

Для выбора оптимальных условий окисления и перевода альдегидов в гидразоны, обеспечивающих получение максимальных полярографических пиков, изучено влияние различных факторов на протекание реакции и соответственно на полярографическое поведение исследуемых веществ (рис. 2). Максимальные токи восстановления гидразона формальдегида наблюдаются при продолжительности окисления 2 мин, а гидразинового производного диальдегида диэтиленгликоля — 3 мин (см. рис. 2а). Очевидно, это связано с тем, что данные промежутки времени соответствуют максимумам концентрации

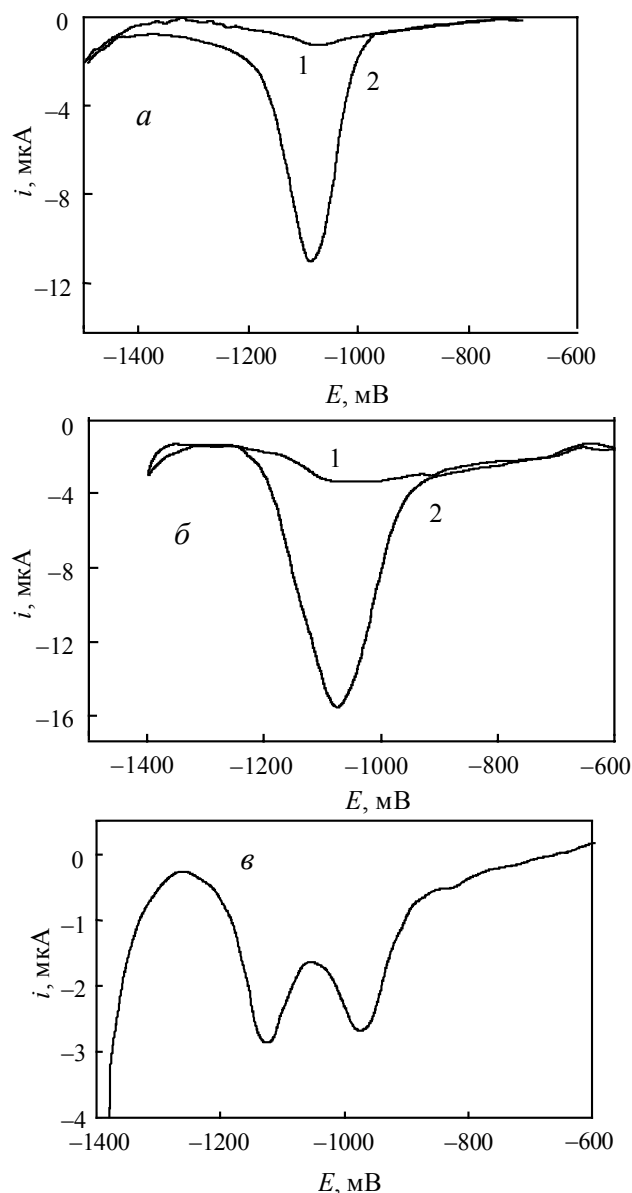


Рис. 1. Вольтамперограммы фонового раствора и гидразона формальдегида (а), фонового раствора и метанола после обработки (б), диэтиленгликоля после обработки (в).

1 — фоновый раствор; 2 — анализируемое вещество

альдегидов, образующимся при окислении метанола и диэтиленгликоля. При более длительном окислении токовые пики снижаются, что, по всей вероятности, связано с уменьшением концентрации альдегидных форм за счет более глубокого окисления.

Зависимости высот пиков восстановления гидразонов формальдегида и диальдегидной формы диэтиленгликоля от pH (рис. 2б) показывают, что максимальные величины токовых пиков наблюдаются при pH = 5,3.

Что касается влияния концентрации гидразина, то, как показали эксперименты, при концентрации гидразина в растворе более 0,015 моль/л высоты пиков восстановления гидразонов формальдегида и диальдегида диэтиленгликоля становятся практически постоянными (рис. 2в). Такое содержание гидразина можно считать опти-

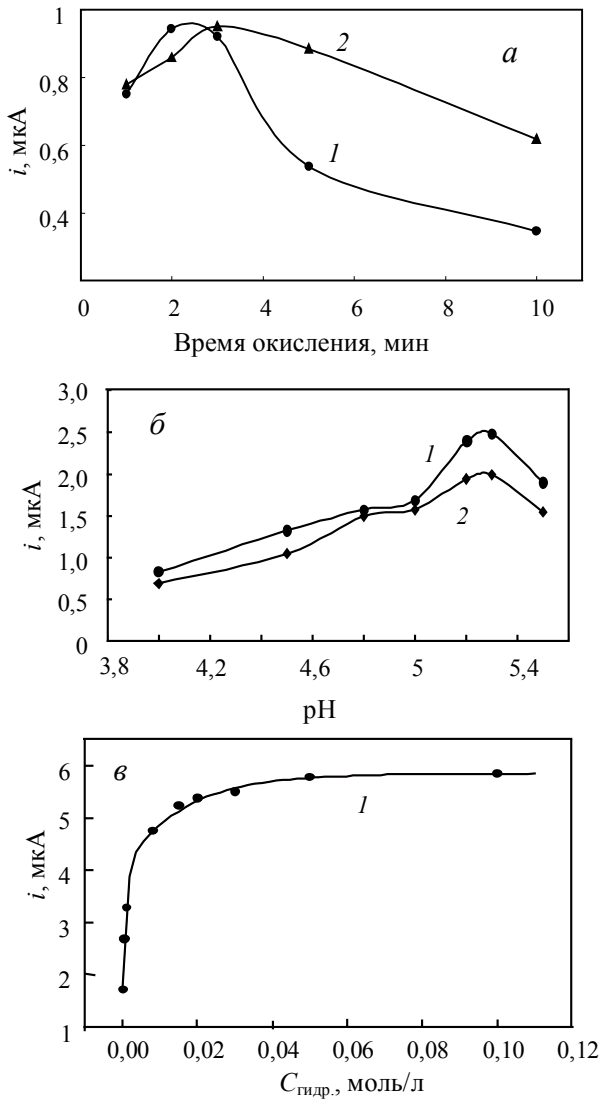


Рис. 2. Влияние на высоту вольтамперометрического пика гидразонов формальдегида (1) и диальдегида диэтиленгликоля (2) продолжительности окисления (а), рН анализируемого раствора (б) и концентрации гидразин-сульфата (в)

мальным для проведения вольтамперометрического определения метанола и диэтиленгликоля.

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости токов в максимумах пиков для метанола и диэтиленгликоля после окисления их перманганатом калия и обработки гидразином при оптимальном значении рН (5,3), а также для формальдегида в присутствии избытка гидразина.

Из рисунка видно, что зависимости линейны в интервале концентраций метанола от 1 до 8 мг/л, формальдегида от 0,5 до 10 мг/л, диэтиленгликоля от 0,5 до 5 мг/л. Анализ, проведенный как методом калибровочного графика, так и методом сравнения, показал, что предел обнаружения метанола и диэтиленгликоля составляет 1 и 0,5 мг/л, соответственно. В случае превышения верхнего предела диапазона линейной зависимости аналитического сигнала исследуемой пробы, как принято, необходимо провести последовательное разбавление пробы бидистиллированной водой с таким расчетом, чтобы в разбавленном растворе пробы

концентрация определяемого вещества приходилась на диапазон линейной зависимости аналитического сигнала.

Из рис. 3а также следует, что соотношение наклонов линейных участков зависимостей для метанола и формальдегида равно приблизительно 1 : 2. Следовательно, выход формальдегида при окислении метанола перманганатом калия составляет около 50%, что может быть связано с неполнотой окисления, либо с более глубоким окислением метанола до муравьиной кислоты или до диоксида углерода, либо с протеканием конкурирующей реакции окисления.

Фоновый сигнал кислорода (обычно присутствующего в водных растворах и мешающего вольтамперометрическим измерениям) при анализе раствора, содержащего формальдегид, больше, чем сигнал кислорода, наблюдаемый при анализе растворов метанола и диэтиленгликоля, обработанных окислителем, а затем гидразином. Это можно объяснить тем, что на стадии обработки гидразином после окисления анализируемых спиртов перманганатом происходит восстановление Mn(VII) до Mn(II) , образующий гидроксид Mn(OH)_2 очень эффективно удаляет следы кислорода по реакции $2\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO(OH)}_2$; в случае определения формальдегида этого не происходит. Следовательно, в ходе подготовки как холостой пробы, так и образца, содержащего анализируемые вещества, происходит количественное удаление кислорода, и тем самым устраняется его мешающее действие.

Отклонение калибровочного графика от линейности наблюдается при концентрации метанола, начиная с 8 мг/л. Как было показано в случае анализа формальдегида [6],

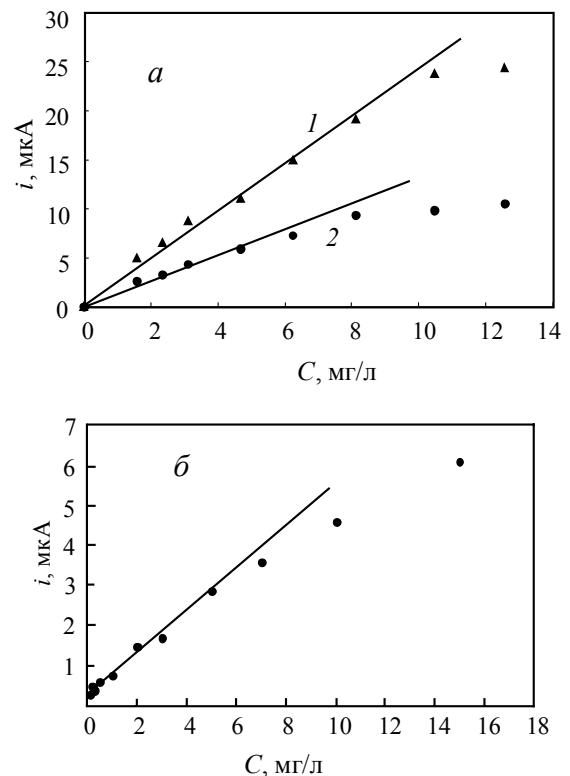


Рис. 3. Зависимость высоты пика восстановления гидразона формальдегида (а1), метанола после обработки (а2) и диэтиленгликоля после обработки (б) от концентрации анализируемого вещества (рН=5,3)

отклонение может быть связано с неполным связыванием этого альдегида в гидразон из-за недостатка гидразина. Максимально возможное количество вводимого гидразина в данном случае ограничивается плохой растворимостью гидразин-сульфата в воде [6].

Отметим, что присутствие в анализируемом растворе ацетальдегида не мешает определению формальдегида, поскольку максимумы пиков восстановления продуктов реакций этих соединений с гидразином наблюдаются при разных потенциалах (-1030 и -1250 мВ).

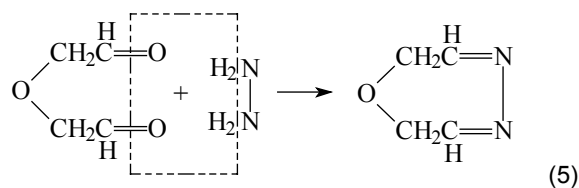
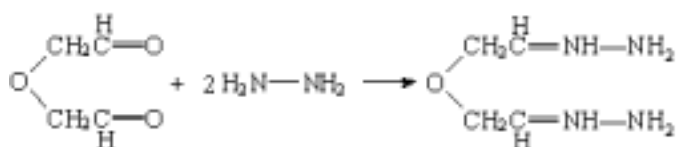
Отдельные исследования были посвящены выяснению причин появления двух пиков на вольтамперограмме диэтиленгликоля, обработанного по принятой методике (окисление и введение гидразина). Как видно из рис. 1в, на вольтамперограммах растворов, содержащих гидразиновое производное диальдегида диэтиленгликоля, наблюдаются два переменноточковых пика с потенциалами восстановления гидразона $E_{п1} = -970$ мВ и $E_{п2} = -1130$ мВ.

Присутствие двух пиков может быть связано с различными явлениями. В результате окисления диэтиленгликоля, помимо диальдегида, теоретически может образоваться некоторое количество веществ, содержащих карбоксильные группы, а также может произойти окисление только одной спиртовой группы молекулы гликоля. Следовательно, существует принципиальная возможность присутствия в анализируемом растворе нескольких продуктов окисления диэтиленгликоля в сравнимых концентрациях. Электрохимически активными из них являются вещества, содержащие карбонильную группу. Можно предположить, например, что первый пик восстановления с $E_{п1}$ соответствует чисто альдегидной форме, а второй с $E_{п2}$ — протиссоциировавшей альдегидокислоте (она должна восстанавливаться труднее, поскольку приобретает отрицательный заряд в результате диссоциации). Таким образом, одной из возможных причин появления двух пиков может быть образование смеси продуктов при окислении диэтиленгликоля.

Другой причиной появления на вольтамперограмме двух пиков может быть существование различных по структуре (циклических и ациклических) гидразонов альдегидной формы диэтиленгликоля.

Для выявления возможных причин появления двух пиков на вольтамперограммах растворов после окисления диэтиленгликоля мы дополнительно исследовали взаимодействие соответствующего диальдегида с гидразином. Для этого измеряли вольтамперограммы диальдегида, полученного при окислении диэтиленгликоля, а также формальдегида после их взаимодействия с гидразином и замещенным аналогом гидразина — реактивом Жирара при различных соотношениях альдегид/аминосоединение.

Возможные реакции образования гидразонов диальдегида при взаимодействии с гидразином показаны на схеме:



В молекуле реактива Жирара одна из аминогрупп защищена ацетильной группой, что исключает возможность образования циклической структуры.

На рис. 4 приведены вольтамперограммы, полученные в экспериментах с применением гидразина и реактива Жирара. Как видно из рисунка, соединению диальдегида диэтиленгликоля с гидразином соответствуют два вольтамперометрических пика с потенциалами восстановления $E_{п1} \approx -1000$ мВ и $E_{п2} \approx -1160$ мВ, а соединению с реактивом Жирара — один пик с потенциалом $E \approx -990$ мВ. Это доказывает, что пик с максимумом -1160 мВ относится к циклическому азину (см. схему 5), так как реактив Жирара не может давать циклический азин.

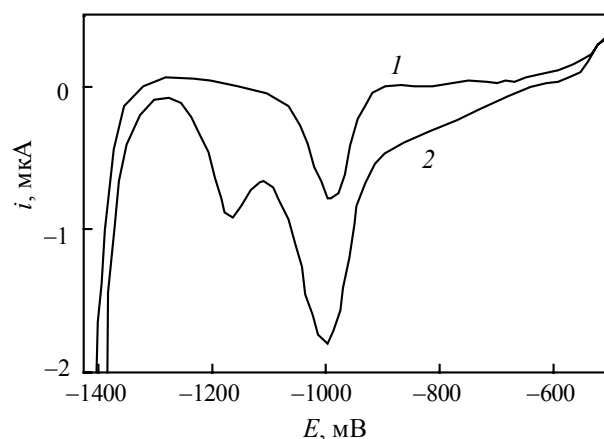
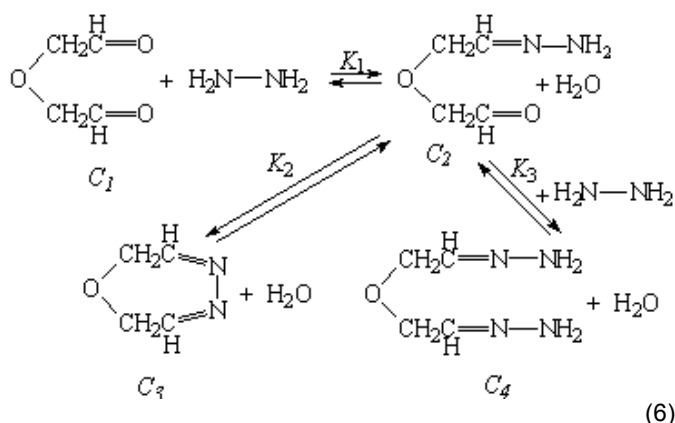


Рис. 4. Вольтамперограммы гидразонов диальдегида диэтиленгликоля, полученных в реакции с реактивом Жирара (1) и с гидразином (2)

При одинаковой концентрации диальдегида в растворе значение тока в максимуме после реакции с гидразином несколько больше, чем с реактивом Жирара. Это может быть связано с тем, что концентрация образующегося производного гидразина в первом случае выше, или же с тем, что молекулярная масса гидразона, образованного с реактивом Жирара, значительно больше, что затрудняет диффузию молекул к поверхности ртутной капли, и, следовательно, аналитический сигнал уменьшается.

На схеме 6 представлены возможные пути образования продуктов взаимодействия диальдегида с гидразином.



Обозначим концентрации исходного диальдегида, промежуточного продукта и конечных продуктов через C_1 , C_2 , C_3 и C_4 ($C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = C_0$), а концентрацию гидразина через G и выразим константы равновесия реакций, участвующих в этом процессе:

$$K_1 = C_2 / (C_1 \cdot G), \quad K_2 = C_3 / C_2, \quad K_3 = C_4 / (C_2 \cdot G)$$

Из этих соотношений найдем выражения для концентраций альдегида и его производных:

$$C_1 = C_0 / [1 + K_1 \cdot G (1 + K_2 + K_3 \cdot G)]$$

$$C_2 = K_1 C_0 G / [1 + K_1 \cdot G (1 + K_2 + K_3 \cdot G)]$$

$$C_3 = K_1 K_2 C_0 G / [1 + K_1 \cdot G (1 + K_2 + K_3 \cdot G)]$$

$$C_4 = K_1 K_3 C_0 G^2 / [1 + K_1 \cdot G (1 + K_2 + K_3 \cdot G)]$$

Как видно, концентрация ациклического гидразона C_4 зависит от квадрата концентрации гидразина, поэтому можно ожидать возрастание первого полярографического пика при дальнейшем увеличении концентрации гидразина. Действительно, наши предварительные результаты показали, что при дальнейшем увеличении концентрации гидразина возрастает абсолютная величина тока в первом полярографическом пике, а во втором пике остается без изменения. Это качественно согласуется со схемой (6) и следующими из нее уравнениями. К сожалению, количественная проверка соответствующих уравнений затруднена, поскольку часть гидразина расходуется при подготовке пробы на восстановление перманганата калия, а количество оставшегося перманганата невозможно рассчитать, так как неизвестна стехиометрия его реакции с диэтиленгликолем. Поэтому для дополнительной проверки выводов о строении гидразинового производного диальдегида и для выяснения того, действительно ли системы с двумя сопряженными двойными связями $\text{C}=\text{N}$ могут давать две полярографические волны, мы изучали модельную систему гидразин / формальдегид.

На переменноточковых полярограммах, полученных при работе с индикаторным электродом в виде висящей ртутной капли, растворы формальдегида в присутствии большого избытка (более 10-кратного) гидразин-сульфата дают один пик с $E' = -950$ мВ, соответствующий восстановлению гидразона формальдегида [6]. При мольном отношении [гидразин]:[формальдегид] < 10 на полярограмме появляется второй пик с

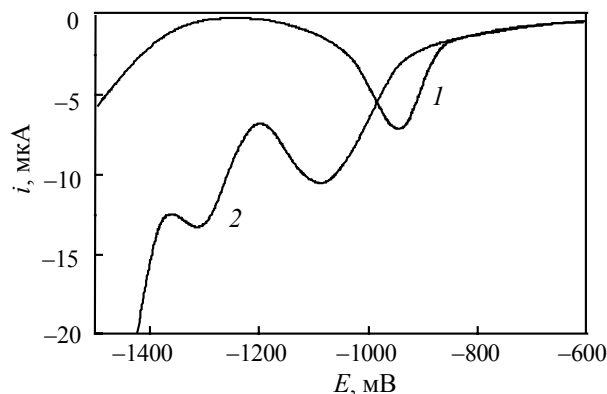
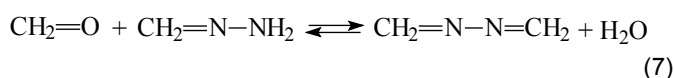
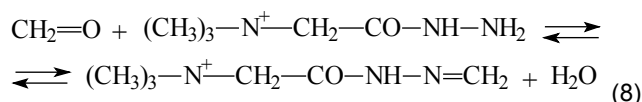


Рис. 5. Вольтамперограммы гидразона формальдегида в 10-кратном избытке гидразина (1) и при меньшем избытке гидразина (2)

$E'' = -1300$ мВ (вольтамперограммы 1 и 2 на рис.5). Появление второго пика заметно уменьшает наращивание высоты первого пика. Увеличение концентрации гидразина в растворе приводит к исчезновению второго пика и к росту высоты первого пика. Повидимому, второй переменноточковый пик соответствует восстановлению более сложного по составу электроактивного соединения, образующегося в результате присоединения двух молекул формальдегида к одной молекуле гидразина, т.е. протекает дальнейшее замещение гидразона формальдегида:



Это предположение подтверждается результатами эксперимента, где гидразин был заменен на реактив Жирара, который не способен к двойному замещению [8, 9]:



В этом случае независимо от мольного соотношения реагентов второй пик на вольтамперограмме не регистрируется.

В работах [10, 11] при изучении восстановления азидов, образованных ароматическими альдегидами, показано, что азиды, имеющие две сопряженные двойные связи $\text{C}=\text{N}$, дают две полярографические волны, в то время как гидразоны дают одну волну. Это согласуется с нашими результатами, подтвердившими образование циклического азина с гидразином для диальдегида диэтиленгликоля и для формальдегида. Из наших результатов следует, что и восстановление алифатических азидов также дает два пика на переменноточковых вольтамперограммах.

На основании проведенных экспериментов предложена оптимизированная методика для определения метанола и диэтиленгликоля.

Пробу исследуемого водного раствора фильтруют для удаления взвешенных частиц, переносят 50 мл фильтрата в стакан вместимостью 100 мл и вносят 2 мл раствора-окислителя (для его приготовления добавляют ортофосфорную кислоту в раствор перманганата калия в концентрации 40 г/л).

Таблица 1

**Параметры переменноточковой полярографии
при определении метанола, формальдегида, диэтиленгликоля**

Параметр	Значение параметра
Скорость развертки потенциала, мВ/ñ	50
Начало развертки потенциала, мВ	-500
Конец развертки потенциала, мВ	-1500
Диапазон измерения тока, мкА	20/200
Схема соединения	Трехэлектродная
Амплитуда модуляции, мВ	30
Частота модуляции, Гц	25
Форма переменноточковой составляющей	Прямоугольник

По истечении 2 мин после введения окислителя в стакан с анализируемой пробой при перемешивании раствора вносят навеску гидразин-сульфата и раствор перемешивают до обесцвечивания, затем добавляют 5 мл насыщенного раствора двузамещенного фосфата натрия, 5 мл 0,2 М раствора трилона Б и снова перемешивают. Из бюретки при перемешивании раствора в стакан вносят 2,5 мл 2 М раствора гидроксида натрия, а затем добавляют по каплям 2М NaOH до установления величины рН раствора 5,3. Полученный раствор переносят в электрохимическую ячейку и подвергают переменноточковой полярографии по трехэлектродной схеме с параметрами, приведенными в табл.1.

В предложенной методике гидразин выполняет несколько функций. Он останавливает окисление, переводя Mn(VII) в Mn(II), и его избыток реагирует с альдегидами с образованием соответствующих гидразонов. Еще одна функция гидразин-сульфата — буферная, он стабилизирует рН в области 5,3.

Разработанная методика определения метанола и диэтиленгликоля была успешно испытана при анализе искусственных смесей и серии реальных образцов сточных вод предприятий газовой отрасли (содержание метанола в представленном образце находилось на уровне 60 мг/л). При соблюдении всех регламентируемых условий измерения возможные значения сходимости, воспроизводимости и погрешности результатов анализа проб не превышают значений, приведенных в табл. 2.

Методика прошла аттестацию в установленном порядке (свидетельство ГСИ 001-102-00). Предел обнаружения метанола и диэтиленгликоля составляет 1 и 0,5 мг/л, что соответствует ПДК для водоемов культурно-бытового назначения. Методика позволяет определять метанол и диэтиленгликоль при их совместном присутствии.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «Газпром» и ОАО «Оренбургнефть».

Таблица 2

**Метрологические характеристики аттестованной методики
определения метанола в очищенных сточных водах
предприятий газовой промышленности**

Метрологические нормативы оперативного контроля*	Диапазон измеряемых концентраций метанола	
	0,5—10 мг/л	10—200 мг/л
Сходимость, мг/л	0,03+ 0,14 С**	1,16+0,07С
Воспроизводимость, мг/л	0,20 + 0,16 С	0,14 С
Погрешность, мг/л	0,14 + 0,11 С	0,10 С

* Нормативные значения при доверительной вероятности $P = 0,95$.

** С — результат измерения (среднее арифметическое результатов параллельных определений концентраций), мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев И.И., Дедов А.Г. Химическая технология, 2001, № 11, с.2.
2. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. М.: Недра, 1986, 238 с.
3. Бухгалтер Л.Б., Иванов А.И., Бухгалтер Э.Б. Современные методы анализа и способы очистки сточных вод газовых промыслов от метанола и гликолей. Обз. информация. М.: ВНИИ-Эгазпром, 1988, 37 с.
4. Метанол: научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Под ред. Н.Ф.Измерова. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1983, 16 с.
5. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980, с. 303.
6. Дедов А.Г., Зайцев Н.К., Зайцев П.М., Павлюк А.В., Суслов С.Г. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 6, с. 647—649.
7. Дедов А.Г., Гришечкина М.В., Зайцев Н.К. и др. Там же, 2000, в печати.
8. Wing Hong Chan, Tian Yao Xie. Adsorption Voltamperometric Determination of mg 1-1 levels Formaldehyde via in situ Derivatization with Girard's Reagent T. Analytica Chimica Acta, 1997, v. 339, p. 173—179.
9. Wing Hong Chan, Wai Cheong Chang, Pei Xiang Cai. Differential-pulse Polarographic Micro- determination of Formaldehyde via in situ Derivatization with Girard's Reagent T. Analyst, August 1995, v. 120.
10. Безуглый В.Д., Шиманская Н.П. Ж. орган. химии, 1965, т. 35, вып. 1, с.17.
11. Левченко Н.Ф., Афанасиади Л.Ш., Безуглый В.Д. Там же, 1967, т. 37, вып. 3, с.666.