

УДК 66.063.94

DOI: 10.22213/2410-9304-2022-2-30-40

## Методика проведения низкоуровневого анализа содержания гликолей в сточных водах промышленных предприятий с помощью газовой хроматографии

М. В. Свалова, кандидат технических наук, доцент, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

Е. М. Микрюкова, старший преподаватель, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

Е. В. Данилова, магистрант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

*В работе рассмотрен низкоуровневый анализ содержания гликолей в сточных водах промышленных предприятий с помощью разделенного впрыска. Приведена методика исследований массовых концентраций этиленгликоля в пробах сточных вод ПНД Ф 14.1:2.250–08 «Методика измерений массовых концентраций этиленгликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии», основанная на хроматографическом разделении компонентов пробы. Анализ содержания этиленгликоля в сточных водах аэропорта очень важен в связи с его высокой токсичностью (отходы противообледенительной жидкости на основе этиленгликолей относятся к отходам 3-го класса опасности). Получение согласованных результатов для низкоуровневого анализа гликолей в пробах затруднено при использовании безразделенного впрыска, в первую очередь, из-за проблем с обратной вспышкой, плохой формой пиков и изменяющимся временем удерживания. Рассмотренный в данной статье метод отдельного впрыска позволяет избежать этих проблем и надежно дает хорошие хроматографические результаты.*

*Большинство используемых сегодня антифризов основаны на этиленгликоле, но продукты на основе пропиленгликоля становятся все более распространенными. Оба они имеют высокую температуру кипения, низкое давление пара, отличные теплопередающие способности и способность понижать температуру замерзания воды, но этиленгликоль является немного более эффективным депрессантом точки замерзания.*

*Необходимо проверять загрязнение потока отходов на участках, где хранится антифриз или утилизируется отработанный хладагент, поскольку этиленгликоль относится к веществам 3-го класса опасности. Повышенный уровень гликолей в реках может вызвать увеличение биологической потребности в кислороде (БПК). В тяжелых случаях заражения водные организмы могут погибнуть в результате кислородного голодания, а не прямого отравления.*

*Многие экологические проблемы, такие как негативное воздействие на водную жизнь, разрушение водных экосистем, загрязнение почвы, снижение уровня кислорода в водной абсорбции через контакт с кожей, повреждение головного мозга, повреждение центральной нервной системы и суставов, повреждение глаз, токсичность, были связаны с содержанием этиленгликоля в сточных водах.*

**Ключевые слова:** этиленгликоль, пропиленгликоль, сточные воды, разделенный впрыск, концентрация гликолей, хроматография.

### Введение

В целях предотвращения загрязнения водных ресурсов и окружающей среды очистка промышленных сточных вод является одним из требований современного мира. Для этой цели удаление опасных соединений, присутствующих в этих сточных водах, является одной из основных проблем. Получение согласованных результатов для низкоуровневого анализа гликолей в пробах воды затруднено при использовании безразделенного впрыска, в первую очередь, из-за проблем с обратной вспышкой, плохой формой пиков и изменяющимся временем удерживания [1]. Рассмотренный в данной статье метод отдельного впрыска позволяет избежать этих проблем и надежно дает хорошие хроматографические результаты.

Анализ гликолей в воде – распространенный тест, выполняемый экологическими лаборато-

риями, лабораториями по безопасности пищевых продуктов и химическими лабораториями. И этиленгликоль, и пропиленгликоль находят множество применений в этих отраслях, поскольку они эффективно снижают температуру замерзания воды. Однако у них также есть поразительное и существенное различие: всего 2–4 унции этиленгликоля могут быть смертельными при проглатывании, тогда как пропиленгликоль обычно используется в пищевых продуктах. Токсичность этиленгликоля и возможность воздействия из широкого диапазона источников делают надежный количественный анализ низкого уровня критически важным.

Воздействие гликолей может происходить из-за загрязнения воды в окружающей среде автомобильным антифризом, жидкостями для борьбы с обледенением самолетов и жидкостью для гид-

роразрыва пласта [2, 3]. Этиленгликоль впервые был использован в автомобильных антифризах в 1926 году, и он до сих пор остается основным ингредиентом. Удаление льда с самолетов с использованием пропиленгликоля и этиленгликоля стало обычным явлением в 1950-х годах [4]. Эти химические вещества также используются на взлетно-посадочных полосах в качестве альтернативы соли, поскольку соль разъедает компоненты шасси. Гидравлический разрыв пласта – еще одно промышленное применение, которое может привести к значительному негативному воздействию гликолей на окружающую среду. С помощью этого метода жидкость под давлением и песок или другие твердые вещества (расклинивающие агенты) используются при бурении скважин для добычи газа, что позволяет добывать газ из областей, где это когда-то считалось невозможным [5, 6]. И этиленгликоль, и пропиленгликоль являются общими ингредиентами жидкости для гидроразрыва пласта и играют ключевую роль в стабилизации растворов и предотвращении эмульгирования.

**Методика исследований массовых концентраций этиленгликоля в пробах сточных вод методом газовой хроматографии**

Методика измерений массовых концентраций этиленгликоля в пробах сточных вод методом газовой хроматографии основана на хроматографическом разделении компонентов пробы с последующей регистрацией сигнала с использованием пламенно-ионизационного детектора, идентификации пика определяемого компонента на хроматограмме по времени удерживания и количественном определении содержания компонента. Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки согласно методике ПНД Ф 14.1:2.250-08 «Методика измерений массовых концентраций этилен-

гликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии».

**Приготовление градуировочных растворов при определении массовой концентрации этиленгликоля от 5,0 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>**

Градуировочные характеристики устанавливаются с помощью градуировочных растворов этиленгликоля, приготовленных следующим образом.

В мерные колбы вместимостью 100 и 50 см<sup>3</sup> в соответствии с табл. 1 помещают исходные растворы этиленгликоля, приготовленные согласно методике ПНД Ф 14.1:2.250-08 «Методика измерений массовых концентраций этиленгликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии», доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы дозируют в хроматограф.

**Приготовление исходного раствора этиленгликоля с массовой концентрацией 500 мг/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают небольшое количество дистиллированной воды и взвешивают ( $m_1$ , г). В колбу с водой помещают микродозатором 0,025 г (27–30 мм<sup>3</sup>) этиленгликоля и взвешивают ( $m_2$ , г). Все взвешивания проводят с точностью до четвертого десятичного знака. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массу навески этиленгликоля рассчитывают по разности двух взвешиваний ( $m_2 - m_1$ ), г.

Точную массовую концентрацию этиленгликоля ( $C_{ЭГ}$ , мг/дм<sup>3</sup>) в приготовленном растворе рассчитывают по формуле

$$C_{ЭГ} = (m_2 - m_1) \cdot 1000 / 0,05. \quad (1)$$

Срок хранения раствора – 3 месяца.

Таблица 1. Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении массовых концентраций этиленгликоля от 5,0 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>

Table 1. Calibration solutions for establishing calibration characteristics in determining the mass concentrations of ethylene glycol from 5.0 mg/dm<sup>3</sup> to 50.0 mg/dm<sup>3</sup>

Номер градуировочного раствора	Компонент	Объем исходного раствора компонента, см <sup>3</sup>	Общий объем градуировочного раствора, см <sup>3</sup>	Массовая концентрация компонента в градуировочном растворе, мг/дм <sup>3</sup>
1	ЭГ	1,0	100	5,00
	ДЭГ	1,0		5,00
2	ЭГ	1,0	50	10,0
	ДЭГ	1,0		10,0
3	ЭГ	5,0	100	25,0
	ДЭГ	5,0		25,0
4	ЭГ	5,0	50	50,0
	ДЭГ	5,0		50,0

### Установление градуировочных характеристик

Градуировочная характеристика выражает зависимость площади пика компонента от его мас-

совой концентрации в мг/дм<sup>3</sup> и строится по сериям растворов для градуировки. Анализируют 1 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора при следующих условиях хроматографирования согласно табл. 2.

Таблица 2. Оптимальные условия хроматографирования  
Table 2. Optimal chromatography conditions

Температура испарителя	200 °С;
Температура детектора	200 °С;
Температура колонки (программирование)	–
Изотерма 1	140 °С (9 мин)
Скорость подъема	20 °С/мин
Температуры	170 °С;
Изотерма 2	30 см <sup>3</sup> /мин;
Расход газа-носителя (азота)	20 см <sup>3</sup> /мин;
Расход водорода	200 см <sup>3</sup> /мин;
Расход воздуха	1:20
Деление потока газа-носителя	–
Время удерживания, с:	–
Этиленгликоля	400
Дизтиленгликоля	780

Записывают 2 хроматограммы для каждого градуировочного раствора. Определяемые компоненты идентифицируют по временам удерживания. При обработке хроматограмм с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» площади пиков рассчитываются автоматически. При ручной обработке хроматограмм вычисляют площадь пика, как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. Высоту пика измеряют линейкой с точностью до 0,1 см, ширину – измерительной лупой с точностью до 0,01 см.

Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднее значение площади пика компонента.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию определяемого компонента (в мг/дм<sup>3</sup> или нг/мл), по оси ординат – соответствующее ей значение площади пика (в см<sup>2</sup>) или количество впрысков воды.

Градуировочный график должен быть линейным. Проверку линейности рекомендуется проводить по действующим нормативным документам, регламентирующим установление градуировочной характеристики.

При компьютерной обработке данных градуировочную характеристику для каждого определяемого компонента аппроксимируют уравнением вида:

$$S = a + b \cdot C, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$  – градуировочные коэффициенты для определяемого компонента, рассчитанные ме-

тодом наименьших квадратов;  $S$  – площадь пика определяемого компонента, см<sup>2</sup>;  $C$  – массовая концентрация определяемого компонента в растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

#### Порядок выполнения измерений

1 мм<sup>3</sup> пробы вводят в хроматограф микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают 2 хроматограммы, значения аналитических сигналов (площади пика компонента) по каждому компоненту усредняют. Определяемые компоненты идентифицируют по времени удерживания.

#### Обработка результата измерений

Для обработки результатов анализа пробы воды используют градуировочный график. Результат единичного измерения – массовую концентрацию определяемого компонента (этиленгликоля)  $X$  в мг/дм<sup>3</sup> находят по градуировочной характеристике с помощью программного обеспечения прибора «Хроматэк Аналитик».

При ручной обработке данных вычисляют площадь пика и по полученному усредненному значению площади пика по градуировочному графику находят массовую концентрацию определяемого компонента ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>).

Если при проведении анализа проводилось предварительное разбавление пробы, при вычислении результата анализа необходимо учесть кратность разбавления в соответствии с формулой

$$X = N \cdot C, \quad (3)$$

где  $X$  – массовая концентрация определяемого компонента в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – массовая кон-

центрация определяемого компонента в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $N$  – коэффициент разбавления, учитывающий разбавление исходной пробы перед анализом в  $N$  раз ( $N = 1$ , если пробу не разбавляют).

За результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе ( $\bar{x}$ , мг/дм<sup>3</sup>) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ , полученных в условиях повторяемости:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|x_1 - x_2| \leq 0,01 \cdot r_0 \cdot \bar{x}, \quad (5)$$

где  $r_0$  – относительное значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (табл. 3).

При невыполнении условия (5) необходимо дополнительно получить еще один результат

параллельных определений. Если при этом расхождение ( $X_{\max} - X_{\min}$ ) результатов трех параллельных определений равно или меньше критического диапазона  $CR_{0,95(3)}$ , выраженного в абсолютных единицах по формуле (6), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений.

$$CR_{0,95(3)} = 0,01 \cdot CR_{0,95(3)}_0 \cdot \bar{x}_3. \quad (6)$$

Значение критического диапазона для трех результатов параллельных определений в относительных единицах ( $CR_{0,95(3)}_0$ , %) приведено в табл. 3.

Если расхождение ( $X_{\max} - X_{\min}$ ) больше  $CR_{0,95(3)}$ , в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана трех результатов параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений и устранить их.

Таблица 3. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности  $P = 0,95$

Table 3. Measurement range, values of repeatability, reproducibility and critical range limits with confidence probability  $P = 0.95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), $r_0$ , %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для трех результатов параллельных определений), $CR_{0,95(3)}_0$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях), $R_{0,95}$ , %
От 0,1 до 0,5 вкл.	28	33	42
Св. 0,5 до 50,0 вкл.	19	23	28
Св. 50,0 до 500 вкл.	8	10	14

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать значения предела, выраженного в абсолютных единицах (относительно среднего значения двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости в относительных единицах приведены в табл. 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и МИ 2881-2004.

### Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009.

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента  $\bar{x}$ , мг/дм<sup>3</sup> представляют в виде

$$\bar{x} \pm \Delta, P = 0,95, \quad (7)$$

где  $\bar{x}$  – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента, мг/дм<sup>3</sup>;  $\Delta$  – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации определяемого компонента, мг/дм<sup>3</sup>, вычисляемая по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{x}, \quad (8)$$

где  $\delta$  – относительная погрешность измерений массовой концентрации определяемого компонента по табл. 4, %.

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих  
Table 4. Measurement range, values of the error characteristic and its components

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r.o.}$ , %	Относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, $\sigma_{R.o.}$ , %	Границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95, \pm\delta$ , %
От 0,1 до 0,5 вкл.	10	15	30
Св. 0,5 до 50,0 вкл.	7	10	20
Св. 50,0 до 500 вкл.	–	–	–

### Анализ содержания концентраций этиленгликоля в пробах сточных вод промышленных предприятий методом газовой хроматографии

Поскольку этиленгликоль хорошо растворим в воде, его нелегко сконцентрировать с помощью методов продувки и улавливания или методов свободного пространства. Таким образом, водная инъекция без деления потока является наиболее часто используемым методом ввода пробы [7]. Однако введение гликолей в воду без деления является очень сложной задачей и часто дает противоречивые результаты, главным образом из-за обратной вспышки, плохой формы пиков и смещения времени удерживания. Обратная вспышка возникает, когда объем расширения образца превышает емкость лайнера. Это выталкивает облако пара из лайнера, что приводит к плохому переносу пробы в колонку. Расщепленные пики являются еще одним источником вариаций и возникают, когда соединения гликоля не фокусируются в узкой полосе, а вместо этого находятся в конденсированной воде, которая оседает на стенках колонки.

Анализ гликолей в пробах воды с использованием разделенного впрыска – гораздо лучший подход, поскольку он обеспечивает быструю и последовательную передачу пробы и уменьшает количество воды, вводимой в колонку, что сводит к минимуму обратную вспышку, а также проблемы с пиками. Хотя может показаться нелогичным, что введение меньшего количества пробы может улучшить низкоуровневый анализ, улучшение формы пика и воспроизводимости обеспечивает надежные результаты даже при низких уровнях. Сочетание разделенного впрыска с аналитической колонкой полиэтиленгликоля (ПЭГ) – лучшая тактика для анализа гликолей в воде, поскольку стационарные фазы ПЭГ обладают уникальной селективностью и подходят для водных инъекций [8, 9].

Производительность колонок Rtx-Wax и Stabilwax для анализа гликолей в воде сравни-

вали с использованием условий метода. Эти условия были определены для надежного обеспечения симметричной формы пиков и стабильного времени удерживания. Кроме того, разделенная инъекция в лайнер, содержащий шерсть, снижает обратную вспышку и повышает воспроизводимость. Использование шерсти в подкладке обоснованно в качестве хорошей воспроизводимости, поскольку шерсть позволяет образцу быстро и полностью испаряться [10]. Модификация этого метода без деления потока использовалась для ввода воды (но не для ввода пробы) во время экспериментов по оценке срока службы, чтобы создать более жесткие условия для проверки целостности колонки.

### Экспериментальные исследования

Калибровочные стандарты этиленгликоля и пропиленгликоля из смешанного стандарта гликоля в смеси метанол : вода (10 : 90). 2-Бутоксиэтанол добавлен до конечной концентрации 500 мкг/мл в каждый раствор (10 мкг/мл на колонке) и использован в качестве внутреннего стандарта. Стандарты анализировали с использованием разделенной инъекции в диапазоне калибровки 0,5–100 нг/мл на колонку. Калибровочная кривая была сначала построена на новых неиспользованных колонках Rtx-Wax и Stabilwax, чтобы продемонстрировать исходную линейность и оценить форму пика при различных концентрациях. Калибровочная кривая была снова проанализирована на использованных колонках после эксперимента, чтобы определить, сохранились ли линейность и форма пика или они ухудшились [11, 12].

Исследование срока службы проводилось на трех различных партиях колонок Rtx-Wax и двух разных партиях колонок Stabilwax, чтобы определить, какая из них лучше выдержит повторные впрыски воды и при этом сохранит хроматографические характеристики. Впрыск воды производился в режиме без деления, чтобы максимально увеличить воздействие воды на колонку, что привело к более жестким

испытаниям; стандартный ввод производился в режиме разделения при условиях, описанных выше, которые, как было ранее показано, обеспечивают стабильно хорошие хроматографические характеристики для гликолей. Симметрия пика оценивается после каждых 10 впрысков воды, и процедура повторяется до тех пор, пока либо симметрия пика не упадет ниже 0,50 нг/мл, либо колонка не достигнет 600 впрысков воды.

Для анализа гликолей в воде используется разделенная инъекция, поскольку она обеспечивает быстрый перенос образца и узкую полосу анализа, что улучшает форму пика и стабиль-

ность времени удерживания. Кроме того, он уменьшает количество воды в отверстии для впрыска, что сводит к минимуму возможность возникновения обратного потока. Несмотря на то что количество образца на колонке было значительно уменьшено, адекватная чувствительность и линейность все еще были достигнуты для обоих аналитов на колонке Rtx-Wax даже после 600 впрысков воды (рис. 1 и 2). Напротив, для колонки Stabilwax симметрия пика пропиленгликоля упала ниже 0,5 нг/мл после 350 вводов, поэтому линейность не могла быть надежно достигнута после 600 вводов.

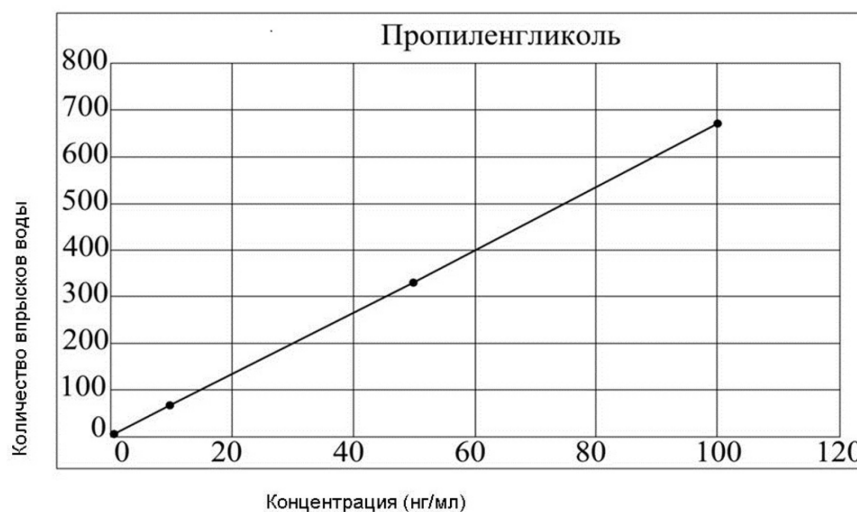


Рис. 1. Линейные отклики для пропиленгликоля (0,5–100 нг/мл на колонке), проанализированного на колонке Rtx-Wax даже после 600 впрысков воды

Fig. 1. Linear responses for propylene glycol (0.5-100 ng/ml per column) analyzed on an Rtx-Wax column even after 600 injections of water

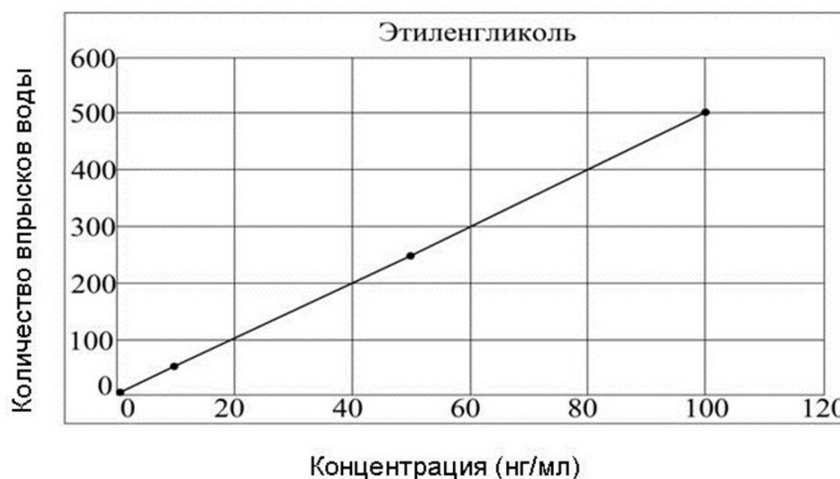


Рис. 2. Линейные отклики для этиленгликоля (0,5–100 нг/мл на колонке), проанализированного на колонке Rtx-Wax, даже после 600 впрысков воды

Fig. 2. Linear responses for ethylene glycol (0.5-100 ng/ml per column) analyzed on an Rtx-Wax column, even after 600 injections of water

Утечка из колонки всегда является потенциальной проблемой при анализе соединений

с низкой концентрацией при высоких температурах, как в случае с анализом гликолей. Про-

пиленгликоль и этиленгликоль имеют относительно высокие температуры кипения, 188 и 197 °С соответственно, что требует температуры печи ГХ выше 200 °С для надлежащего элюирования. Кроме того, для удаления высокомолекулярных загрязняющих веществ, которые часто встречаются в этих образцах окружающей среды, может потребоваться температура до 240 °С. При этих температурах утечка из колонки может повлиять на возможность точного анализа гликолей при 10 нг/мл в колонке или ниже [13]. Визуальный осмотр базовых хроматографических показателей в течение всего срока службы подтвердил, что колонки Rtx-Wax и Stabilwax показали очень низкую утечку.

Обе колонки демонстрируют низкую утечку, но колонка Rtx-Wax имеет гораздо более длительный эффективный срок службы при повторных инъекциях воды (рис. 3). А работа колонки Stabilwax начинает ухудшаться после 100 инъекций и уже значительно хуже после 350 инъекций (рис. 4). Хотя колонки Stabilwax про-

демонстрировали стабильность и производительность для многих промышленных химикатов и других применений, они не так надежны, как колонки Rtx-Wax, при вводе водных растворов для анализа гликолей.

Для совершенствования метода разделенного впрыска с колонкой Rtx-Wax лаборатории, анализирующие гликоли в пробах воды, могут улучшить результаты за счет предотвращения уноса. Перенос обычно связан с анализом гликоля и может быть вызван переносом остатка пробы в шприце от одной инъекции к другой. Если шприц не очищается должным образом между анализами или если в качестве растворителя для ополаскивания используется 100%-я вода, унос приведет к неоднозначным результатам и может необратимо повредить поршень шприца [14, 15]. Промывание шприца смесью метанол : вода (50:50) от трех до шести раз между каждой инъекцией удалит большую часть остатков пробы и минимизирует возможность уноса.

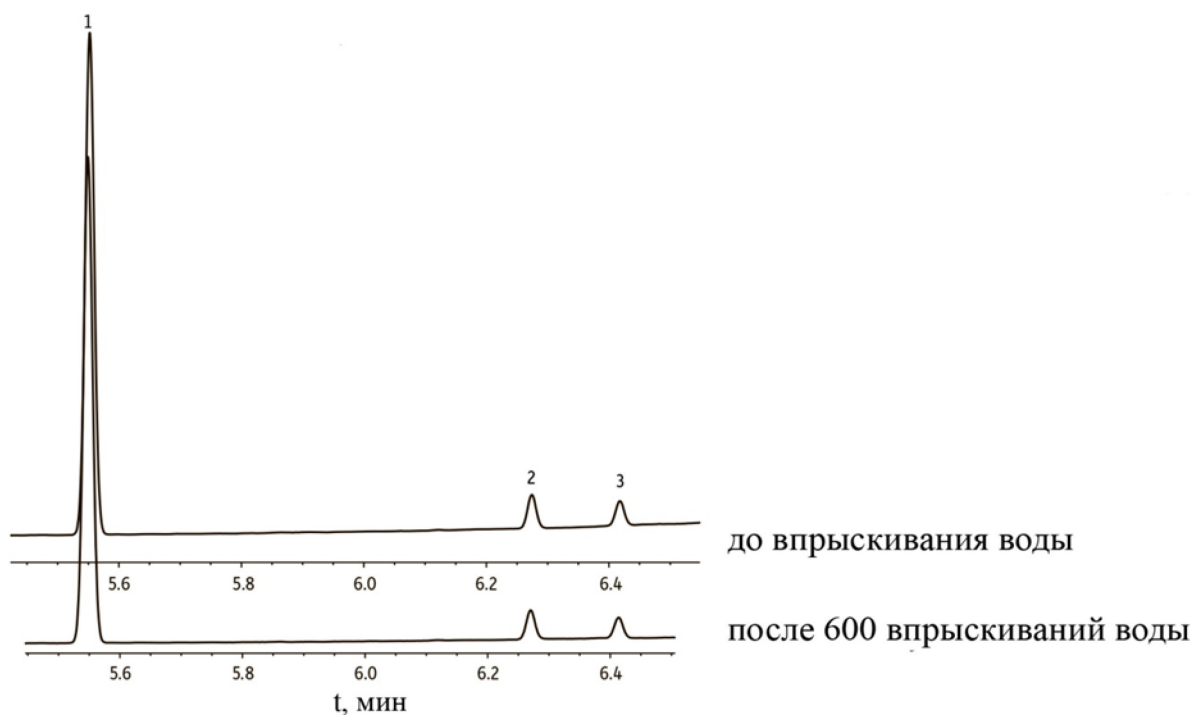
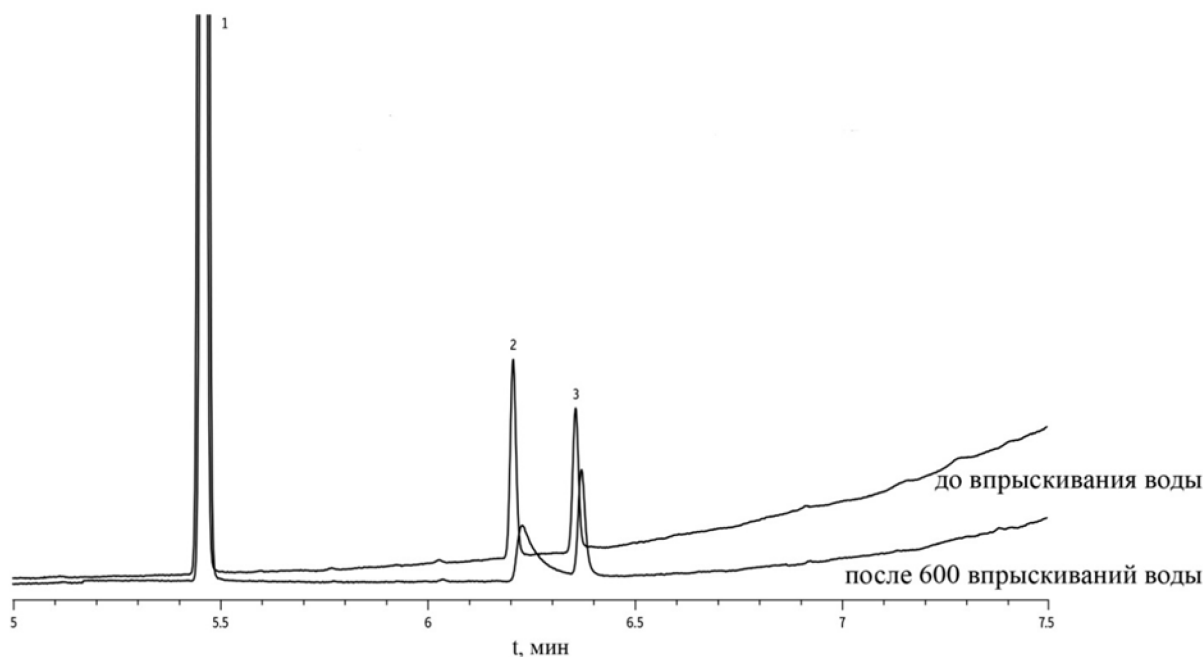


Рис. 3. Формы пиков пропиленгликоля и этиленгликоля и время удерживания на колонке Rtx-Wax практически идентичны, даже после того, как колонка подверглась 600 впрыскиваниям воды

Fig. 3. The propylene glycol and ethylene glycol peak shapes and retention times on the Rtx-Wax column are virtually identical, even after the column was injected 600 with water



*Рис. 4.* Формы пиков пропиленгликоля и этиленгликоля и время удерживания на колонке Rtx-Wax практически идентичны, даже после того, как колонка подверглась 600 впрыскиваниям воды  
*Fig. 4.* The propylene glycol and ethylene glycol peak shapes and retention times on the Rtx-Wax column are virtually identical, even after the column was injected 600 with water

#### Анализ результатов

Анализ гликолей в пробах воды с использованием разделной инъекции дает несколько преимуществ по сравнению с типичным подходом без разделения; он сводит к минимуму риск обратной вспышки, а также предотвращает проблемы с задержкой пика и сдвигом времени удерживания. При использовании метода разделного ввода, продемонстрированного в статье с колонкой Rtx-Wax, были получены очень стабильные хроматографические характеристики даже после ввода 600 проб воды. Поскольку разделенная инъекция в колонку Rtx-Wax обеспечивает быструю и стабильную передачу образца с меньшим количеством воды в колонке, этот метод дает симметричные пики, которые наблюдаются при стабильном времени удерживания, что улучшает воспроизводимость анализа низких уровней гликолей в воде. В статье проанализированы аналитические условия, установленные в ходе долгосрочного исследования методов, которые неизменно дают хорошие хроматографические результаты на низких уровнях.

#### Выводы

1. В результате экспериментальных исследований доказана эффективность разделенного впрыска 50:1 и предотвращение проблем с объемом расширения пробы.

2. Проведен сравнительный анализ срока службы широко используемых колонок Rtx-Wax и Stabilwax, по результатам исследований из двух колонок PEG наиболее подходит колонка Rtx-Wax для применения промышленными предприятиями.

3. В результате экспериментальных исследований доказана эффективность и надежность работы колонки Rtx-Wax, которая демонстрирует низкую утечку. Выявлено, что колонка Rtx-Wax имеет гораздо более длительный эффективный срок службы при повторных инъекциях воды.

4. Работа колонки Stabilwax начинает ухудшаться после 100 инъекций, и значительное снижение показателей наблюдается после 350 инъекций. Колонки Stabilwax продемонстрировали стабильность и производительность для многих промышленных химикатов и других применений, однако они не так надежны при вводе водных растворов для анализа гликолей, как колонки Rtx-Wax.

5. Усовершенствование метода разделенного впрыска в лабораториях, анализирующих гликоли в пробах воды, заключается в улучшении результатов за счет предотвращения уноса.

#### Библиографические ссылки

1. Laukkonen J.D. The history of antifreeze, Crankshaft, March 1, 2017.



2. Staples C.A., Williams J.B., Craig G.R., Roberts K.M. (2001). Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review, *Chemosphere* 43 377-383

3. Суворова Е. В., Микрюкова Е. М. Удаление этиленгликоля из сточных вод аэропорта, в том числе его регенерация // Выставка инноваций – 2021 (весенняя сессия) : сборник материалов XXXI Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов и XL Научно-технической конференции молодежи АО «ИЭМЗ «Купол». Ижевск, 2021. С. 173–177.

4. WHO, (2000). Ethylene glycol: environmental aspects (Concise international chemical assessment document; 22), World Health Organization, Geneva.

5. Микрюкова Е. М., Суворова Е. В. Преодоление проблем с очисткой сточных вод от плотных эмульсий в нефтеперерабатывающей промышленности // Строительство и застройка: Жизненный цикл – 2020 : материалы V Международной (XI Всероссийской) конференции. Чебоксары, 2020.

6. FracFocus, Chemical disclosure registry, what chemicals are used. <https://fracfocus.org/chemical-use/what-chemicals-are-used>.

7. Surikova, Zh.V. & Sidorenko, D.O. (2018). Analytical support of toxic waste from airports. Proceedings of the Regional Scientific and Technical Conference “Gubkin University in solving issues of the Oil and Gas industry of Russia”. M.: Gubkin University. p. 141 (in Russ).

8. Butyrskaya, E.V., Belyakova, N.V., Shaposhnik, V.A., Rozhkova, M.V., & Selemenev, V.F. (2008). Isolation of ethylene glycol from its water-salt solutions. Sorption and chromatographic processes. 8(6). 956–963. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080610.pdf> (accessed 04.03.2021).

9. Васюткина М. Н., Таскаев М. В., Микрюкова Е. М. Обзор основных методов очистки сточных вод от нефтепродуктов // Яковлевские чтения : сборник докладов XVI Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика РАН С. В. Яковлева. Москва, 2021. С. 42–47.

10. Свалова М. В., Белоусов Р. С., Галимьянов Р. Г. Применение принципа самоокупаемости по энергосбережению на предприятиях Удмуртии // Проблемы региональной экологии и географии : сборник статей международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию конструктора М. Т. Калашникова и 100-летию профессора С. И. Широбокова. Ижевск : Удмуртский университет, 2019. С. 66–68.

11. Абрамова А. А., Исаков В. Г., Непогодин А. М. Зеленые технологии в очистке поверхностных и сточных вод объектов ЖКХ // Технические университеты: интеграция с европейскими и мировыми системами образования : материалы VIII Международ. конф. : в 2 т. Т. 1. Ижевск : Изд-во ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, 2019. С. 460–465.

12. Попов Д. Н., Лебедева А. А., Желтышева В. Г. Энергоэффективные варианты установок для подогрева нефти с промежуточным теплоносителем // Энергоресурсосбережение в промышленности, жи-

лищно-коммунальном хозяйстве и агропромышленном комплексе : материалы регионального научно-практического семинара. 2016. С. 42–47.

13. Варфоломеева О. И., Хворенков Д. А., Попов Д. Н. Проведение технической экспертизы отопительного агрегата и его системы дымоудаления с помощью численного моделирования гидродинамических и тепломассообменных процессов // Технологии водоснабжения и водоотведения : сборник статей II Русско-немецкой летней школы по проблеме водоснабжения и водоотведения населенных мест. 2019. С. 132–138.

14. Аналитическое и численное моделирование диффузионных процессов в дымовых трубах теплогенерирующих установок / Д. А. Хворенков, О. И. Варфоломеева, А. Э. Пушкарев, Д. Н. Попов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2019. Т. 22, № 3. С. 82–89.

15. К расчету параметров распространения угарного газа от котла индивидуальной системы отопления частного жилого дома / Л. В. Алексеева, О. И. Варфоломеева, Д. А. Хворенков, Д. Н. Попов // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика : материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти проф. Н. И. Данилова (1945–2015) – Даниловских чтений. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. 2018. С. 65–69.

## References

1. Laukkonen J.D., The history of antifreeze, Crankshift, March 1, 2017.

2. Staples C.A., Williams J.B., Craig G.R., Roberts K.M., (2001). Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review, *Chemosphere* 43 377-383

3. Suvorova E.V., Mikryukova E.M. *Udalenie etilenglikolya iz stochnyh vod aeroporta, v tom chisle ego regeneraciya* [Removal of ethylene glycol from airport wastewater, including its regeneration]. Vystavka innovacij - 2021 (vesenniyaya sessiya) : sbornik materialov XXXI Respublikanskoj vystavki-sessii studentcheskih innovacionnyh projektovi XL Nauchno-texnicheskoj konferencii molodezhi AO «IEMZ «Kupol» [Proc. Innovation Exhibition - 2021 (spring session) : collection of materials of the XXXI Republican Exhibition-session of Student Innovation Projects and the XL Scientific and Technical Conference of the Youth of JSC IEMZ Kupol]. Izhevsk, 2021. Pp. 173-177 (in Russ.).

4. WHO, (2000). Ethylene glycol: environmental aspects (Concise international chemical assessment document; 22), World Health Organization, Geneva

5. Mikryukova E.M., Suvorova E.V. *Preodolenie problem s ochistkoj stochnyh vod ot plotnyh emul'sij v neftepererabatyvayushchej promyshlennosti* [Overcom-

ing problems with wastewater treatment from dense emulsions in the oil refining industry]. *Stroitel'stoizastrojka: ZHiznennyj cikel – 2020. Materialy V Mezhdunarodnoj (XI Vserossijskoj) konferencii* [Proc. Construction and development: Life Cycle – 2020 : materials of the V International (XI All-Russian) Conference.]. CHEboksary, 2020 (in Russ.).

6. FracFocus, Chemical disclosure registry, what chemicals are used. <https://fracfocus.org/chemical-use/what-chemicals-are-used>

7. Surikova, Zh.V. & Sidorenko, D.O. (2018). Analytical support of toxic waste from airports. Proceedings of the Regional Scientific and Technical Conference “Gubkin University in solving issues of the Oil and Gas industry of Russia”. M.: Gubkin University. p. 141 (in Russ)

8. Butyrskaya, E.V., Belyakova, N.V., Shaposhnik, V.A., Rozhkova, M.V., & Selemenev, V.F. (2008). Isolation of ethylene glycol from its water-salt solutions. Sorption and chromatographic processes. 8(6). 956–963. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080610.pdf> (accessed 04.03.2021).

9. Vasyutkina M.N., Taskaev M.V., Mikryukova E.M. *Obzor osnovnyh metodov ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov* [Overview of the main methods of wastewater treatment from petroleum products]. *Yakovlevskie chteniya. Sbornik dokladov XVI Mezhdunarodno-nauchno-tekhnicheskoy konferencii, posvyashchennoj pamyati akademika RAN S.V. Yakovleva* [Proc. Yakovlev Readings : collection of reports of the XVI International Scientific and Technical Conference dedicated to the memory of Academician of the Russian Academy of Sciences S. V. Yakovlev]. Moscow, 2021. Pp. 42-47 (in Russ.).

10. Svalova M.V., Belousov R.S., Galim'yanov R.G. *Primenenie principa samookupaemosti po energosberezheniyu na predpriyatiyah Udmurtii* [Application of the principle of self-sufficiency in energy saving at enterprises of Udmurtia]. *Problemy regional'noj ekologii i geografii: sbornik statej mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj 100-letiyu konstruktora M.T. Kalashnikovai 100-letiyu professora S.I. Shirobokova* [Proc. Problems of regional ecology and geography : collection of articles of the international scientific and practical conference dedicated to the 100th anniversary of designer M. T. Kalashnikov and the 100th anniversary of Professor S. I. Shirobokov]. Izhevsk: Udmurtskij universitet, 7-10 oktyabrya 2019g.- S.66-68.

11. Abramova A.A., Isakov V.G., Nepogodin A.M. *Zelenyetechnologii v ochistke poverhnostnyh stochnyh vodob"ektov ZHKKH* [Green technologies in surface and wastewater treatment of housing and communal services facilities]. *Materialy VIII Mezhdunar. konf. «Tekhnicheskije universitety: integraciya s evropejskimi mirovymi sistemami obrazovaniya»* [Proc. Technical

Universities: Integration with European and World education systems : Proceedings of the VIII International Conference.]. Vol. 1. Izhevsk: Izd-vo IzhGTU imeni M. T. Kalashnikova, 2019. Pp. 460-465 (in Russ.).

12. Popov D.N., Lebedeva A.A., Zheltysheva V.G. *Energoeffektivnye varianty ustanovok dlya podogreva nefii s promezhutochnym teplonositelem* [Energy-efficient options for oil heating installations with an intermediate coolant]. *Energoresursosberezhenie v promyshlennosti, zhilishchno-kommunal'nom hozyajstve I agropromyshlennom komplekse. Materialy regional'nogo nauchno-prakticheskogo seminarina* [Proc. Energy resource saving in industry, housing and communal services and agro-industrial complex : materials of the regional scientific and practical seminar]. 2016. Pp. 42-47 (in Russ.).

13. Varfolomeeva O.I., Hvorenkov D.A., Popov D.N. *Provedenie tekhnicheskoy ekspertizy otopitel'nogo agregata i ego sistemy dymoudaleniya s pomoshch'yu chislennogo modelirovaniya gidrodinamicheskikh i teplomassoobmennyyh processov* [Technical expertise of the heating unit and its smoke removal system using numerical simulation of hydrodynamic and heat and mass transfer processes]. *Tekhnologii vodosnabzheniya i vodootvedeniya. Sbornik statej II Russko-nemeckoj letnej shkoly po problem vodosnabzheniya i vodootvedeniya naseleennyh mest* [Proc. Technologies of water supply and sanitation : collection of articles of the II Russian-German Summer School on the problem of water supply and sanitation of populated areas]. 2019. S. 132-138 (in Russ.).

14. Hvorenkov D.A., Varfolomeeva O.I., Pushkarev A.E., Popov D.N. [Analytical and numerical modeling of diffusion processes in chimneys of heat generating plants]. *Vestnik IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova*. 2019. Vol. 22, no. 3. Pp. 82-89 (in Russ.).

15. Alekseeva L.V., Varfolomeeva O.I., Hvorenkov D.A., Popov D.N. *K raschetu parametrov rasprostraneniya ugarnogo gaza ot kotla individual'noj sistemy otopleniya chastnogo zhilogo doma* [To calculate the parameters of carbon monoxide propagation from the boiler of an individual heating system of a private residential building]. *Energo- I resursosberezhenie. Energoobespechenie. Netradicionnye I vozobnovlyemye istochniki energii. Atomnaya energetika. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov I molodyh uchenyh, posvyashchennoj pamyati prof. Danilova N. I. (1945-2015) – Danilovskih chtenij* [Proc. Energy and resource conservation. Energy supply. Unconventional and renewable energy sources. Nuclear Power Engineering : Materials of the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists dedicated to the memory of prof. N. I. Danilov (1945-2015) – Danilov Readings]. 2018. Pp. 65-69 (in Russ.).

## Methodology of Low-Level Analysis of Glycol Content in Industrial Wastewater Using Gas Chromatography

*M. V. Svalova*, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*E. M. Mikryukova*, Senior Lecturer, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*E. V. Danilova*, Master's Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

*The paper considers a low-level analysis of the glycol content in industrial wastewater using a split injection. The investigation method of mass concentrations of ethylene glycol in wastewater samples HDPE F 14.1:2.250-08 "Method of measuring mass concentrations of ethylene glycol and diethylene glycol in natural and wastewater samples by gas chromatography", based on chromatographic separation of sample components. The analysis of ethylene glycol content in airport wastewater is very important due to its high toxicity (waste of anti-icing fluid based on ethylene glycol of hazard class 3 waste). Achievement consistent results for low-level analysis of glycols in water samples is difficult with splitless injection primarily due to backfire problems, poor peak shape, and varying retention times. The split injection method discussed in this article avoids these problems and gives good and reliable chromatographic results.*

*Most antifreezes used today are based on ethylene glycol, but propylene glycol-based products are becoming more common. Both have high boiling points, low vapor pressure, excellent heat transfer capabilities, and the ability to lower the freezing point of water, but ethylene glycol is a slightly more effective freezing point depressant.*

*It is necessary to check the contamination of the waste stream in areas where antifreeze is stored or used refrigerant is disposed of, since ethylene glycol is classified as a hazard class 3 substance. Increased glycol levels in rivers can cause an increase in biological oxygen demand (BOD). In severe cases of infection, aquatic organisms can die as a result of oxygen starvation, rather than direct poisoning.*

*Many environmental problems, such as negative effects on aquatic life, destruction of aquatic ecosystems, soil pollution, decreased oxygen levels in water absorption through skin contact, brain damage, damage to the central nervous system and joints, eye damage, toxicity, have been associated with the content of ethyleneglycol in waste water.*

**Keywords:** ethylene glycol, propylene glycol, waste water, split injection, glycol concentration, chromatography.

Получено: 29.10.21