

А. Г. Харитонович, аспирант; Л. А. Щербина, доцент; Б. Э. Геллер, профессор
Могилевский государственный университет продовольствия, г. Могилев

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

For development of express-methods for checking of technological processes of fiber production by "wet method" from polymer solution in aprotic solvent is made systematic study of applicability of the gaschromatographic methods of the analysis for determination of the contents of water in system "water-dimethylformamide".

Possibility of gaschromatographic analysis of the contents of water is shown for dimethylformamide solution by "internal normalization" method (from 10 until 90% (weight) of water) and by "graduated dependency" (from 0 until 90% (weight) of water).

The "standard additives" method is offered to use for determination of water content in dimethylformamide from 0 until 4% (weight).

Введение. Процесс получения полиакрилонитрильных, полиуретановых и других видов волокнистых и пленочных материалов с использованием апротонных растворителей, в том числе диметилформамида (ДМФА), связан с необходимостью строжайшего контроля содержания воды в водно-диметилформамидных системах по всем технологическим переходам. Содержание воды в технологических растворах определяет не только формирование надмолекулярной структуры полимерных материалов, влияющей на потребительские свойства, но и материало- и энергозатраты на регенерацию водно-апротонных систем и работу водоочистных установок [1–3].

При экспресс-анализе содержания воды в системах «вода – ДМФА» в диапазоне концентраций воды от 5 до 95% (мас.) с точностью, достаточной для технологической практики, эффективно можно использовать метод, основанный на непрерывной оценке рефрактометрических свойств [4, 5] этих систем. При более низком содержании воды в диметилформамидных растворах резко уменьшается точность рефрактометрических оценок, ухудшается эффективность автоматизации аналитического контроля производства.

Наиболее точным методом определения содержания малых количеств воды в неводных системах является метод Фишера [5]. Это сравнительно трудоемкий метод. Представляет также интерес изучение возможности определения содержания воды в диметилформамидных растворах газохроматографическим методом [6, 7].

Методическая часть. Газохроматографическое определение содержания воды в водно-диметилформамидных растворах велось на газовом хроматографе, оснащенный детектором, чувствительным к воде (детектор по теплопроводности), методом газoadсорбционного хроматографирования на насадочной колонке.

Были приготовлены стандартные растворы – модельные смеси, содержащие ДМФА и воду в различных соотношениях. Для их приготовления проводили очистку ДМФА путем пе-

регонки смеси, состоящей из 250 см³ ДМФА, 30 см³ бензола и 6 см³ воды. Сначала отгоняли бензол, воду, амины, аммиак, затем в вакууме – диметилформамид. Модельные смеси готовили смешением очищенного ДМФА и дистиллированной воды. Содержание воды в очищенном ДМФА и в модельных смесях определяли по методу Фишера [5].

В качестве неподвижной хроматографической фазы был применен сорбент марки «Полисорб-1». Использование сорбента «Полисорб-1» позволило добиться хорошего разделения хроматографических пиков воды 1 и диметилформамида 2 (рис. 1).

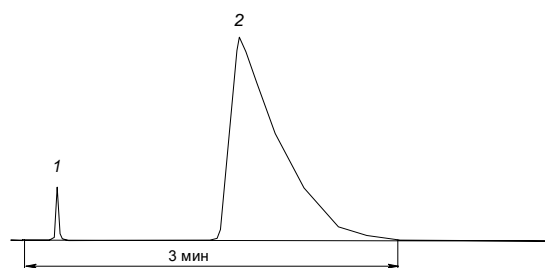


Рис. 1. Пример хроматографического разделения компонентов водных растворов ДМФА:
1 – вода; 2 – ДМФА

По результатам серии предварительных экспериментов были выбраны условия газохроматографического анализа технологических водных растворов ДМФА производства «Нитрон-2» на ОАО «Полимир»:

Длина колонки, мм	3000
Диаметр колонки, мм	3
Температура, °С:	
испарителя	250
термостата колонки	190
термостата детектора	250
Ток детектора, мА	167
Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	40
Объем вводимой пробы, дм ³ ·10 ⁻⁶ [мкл]	0,2
Делитель чувствительности сигнала хроматографа	1 : 16

Продолжительность выхода газохроматографического анализа, мин 3

По результатам проведения трех параллельных анализов расчет времени выхода и площадей пиков осуществлялся на ЭВМ.

Экспериментальная часть. Было проведено систематическое изучение применимости метода газохроматографического анализа для определения содержания воды в ДМФА во всем диапазоне их соотношений. Контролировались «время выхода» компонентов и площади их газохроматографических пиков.

Метод «внутренней нормализации» [8, 9] предусматривает предварительное определение нормировочных (градуировочных) множителей f , т. е. использование относительных поправочных коэффициентов (коэффициентов относительной массовой чувствительности), индивидуальных для каждого компонента смеси и рассчитываемых по формуле

$$f_{H_2O} = S_{DMFA} C_{H_2O} / (S_{H_2O} C_{DMFA}), \quad (1)$$

где S_{DMFA} – площадь пика ДМФА, полученного при хроматографировании стандартного раствора, мВ·с; S_{H_2O} – площадь пика воды, полученного при хроматографировании стандартного раствора, мВ·с; C_{H_2O} – концентрация воды в стандартном растворе, % (мас.); C_{DMFA} – концентрация ДМФА в стандартном растворе, % (мас.).

Только при условии линейной зависимости выходных характеристик детектора прибора от содержания воды в исследуемой системе нормировочные множители можно использовать для анализа всего диапазона концентраций компонентов смеси. Оценка нормировочного множителя для воды (f_{H_2O}) по стандартным растворам (модельным смесям) показала (рис. 2), что наиболее стабильные значения f_{H_2O} , равные 0,7, наблюдаются лишь при содержании воды в смеси от 10 до 90% (мас.).

При f_{H_2O} , равном 0,7, результаты анализа содержания воды в ДМФА отклоняются по абсолютной величине от фактического содержания воды в нем не более чем на 1% (рис. 3).

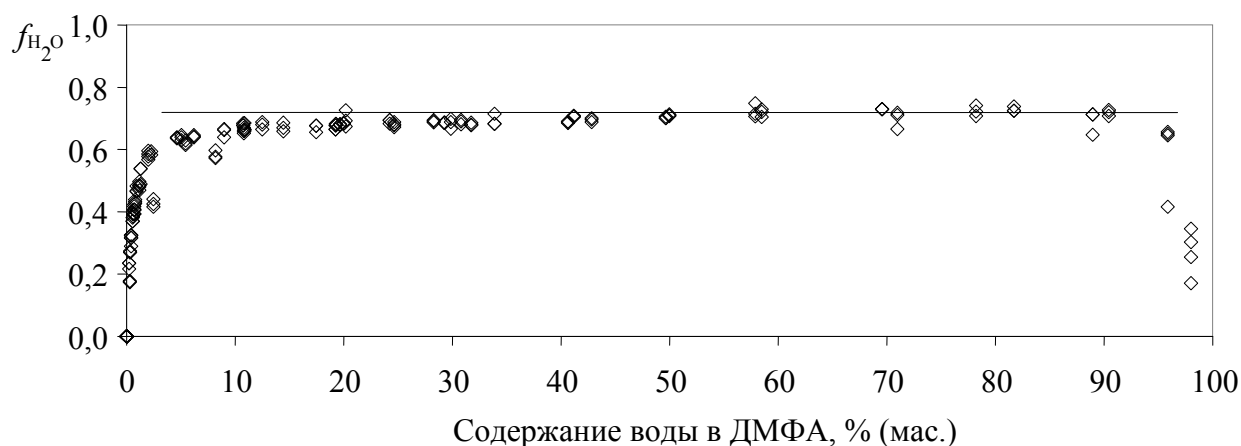


Рис. 2. Зависимость значений нормировочного множителя от содержания воды в ДМФА

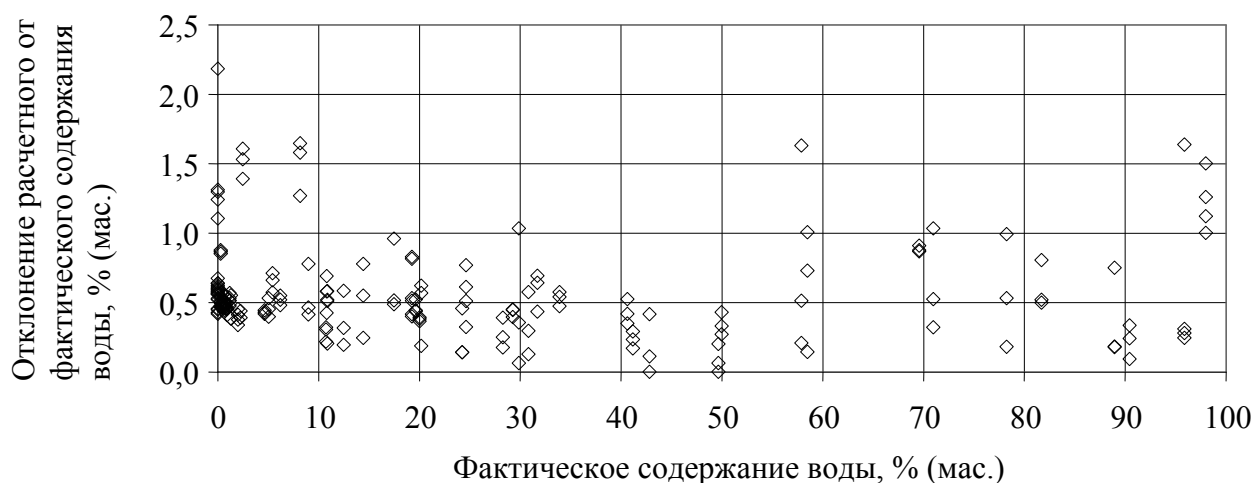


Рис. 3. Отклонение рассчитанных по нормировочному множителю f_{H_2O} , равному 0,7, значений содержания воды в диметилформамиде от определенных по методу Фишера

Полученные результаты свидетельствуют о возможности достоверного газохроматографического определения содержания воды в ДМФА в диапазоне от 10 до 90% (мас.) воды при значении f_{H_2O} , равном 0,7.

Для технологической практики существенный интерес представляет также анализ содержания малых количеств воды в ДМФА. Так, при получении прядильных растворов необходимо непрерывно контролировать содержание воды в диметилформаидных растворах в диапазоне от 0 до 10% (мас.) с точностью до 0,1%. С этой целью был опробован метод «абсолютной градуировки», отличающийся от описанных в литературе [8, 9] тем, что при построении градуировочных зависи-

мостей на оси ординат откладывалась не площадь пика определяемого вещества, а соотношение площадей пиков определяемых компонентов. Это позволило устранить погрешности, связанные с неточностью дозирования проб, вводимых в хроматограф.

Анализ зависимости отношения площади пика воды (S_{H_2O}) к площади пика ДМФА (S_{DMFA}) от соотношения этих компонентов (рис. 4) показал, что данная зависимость может быть описана (при содержании воды (C_{H_2O}) от 0 до 95% (мас.) в системе «вода – ДМФА») квадратичной функцией вида

$$S_{H_2O} / S_{DMFA} = a_2(C_{H_2O})^2 + a_1C_{H_2O}, \quad (2)$$

где a_1 и a_2 – эмпирические коэффициенты.

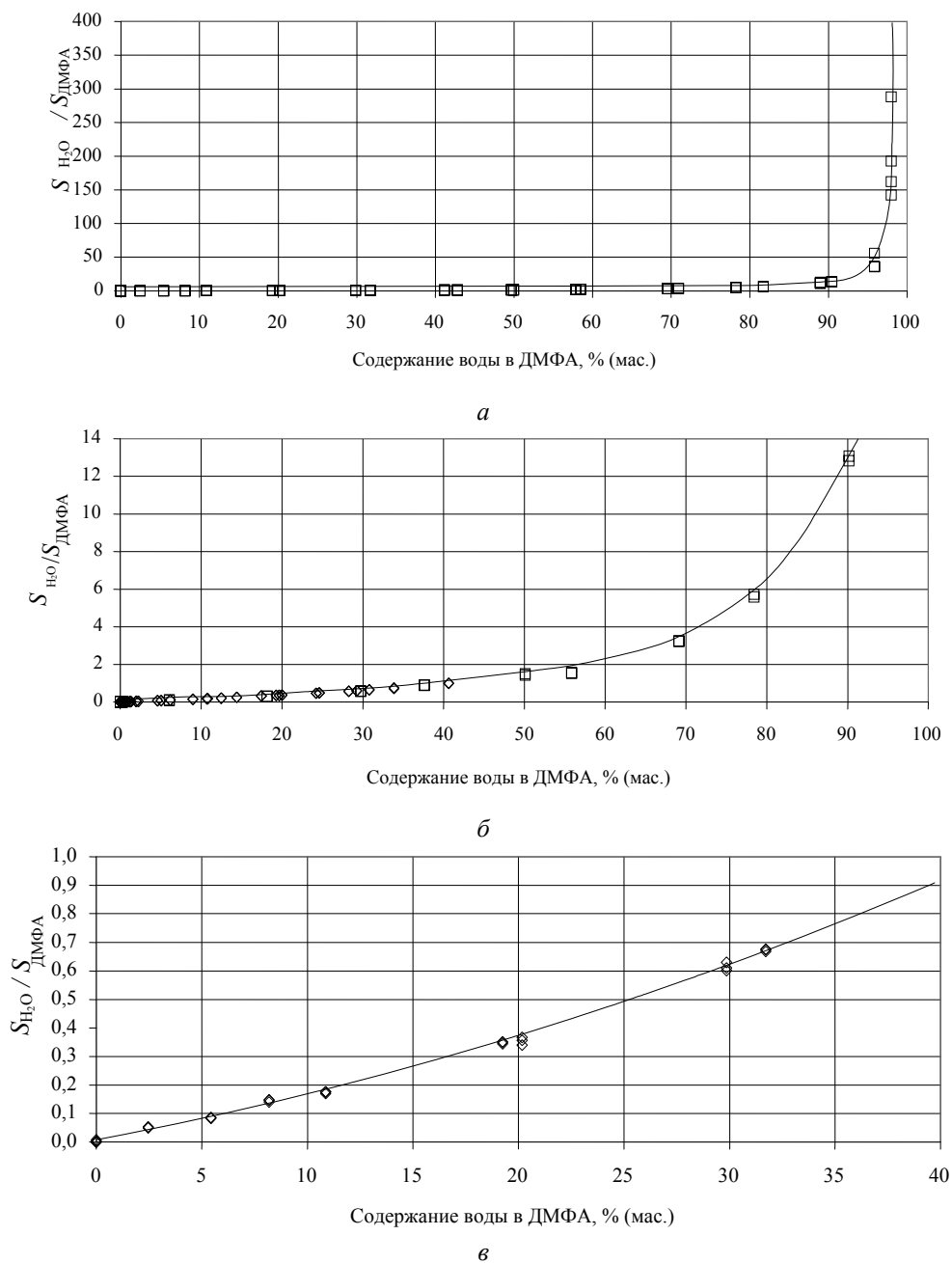


Рис. 4. Зависимость отношений площади пиков воды к площади пика ДМФА от содержания воды в ДМФА

Контроль содержания воды в водно-диметилформамидных системах в диапазоне 0–95% (мас.) газохроматографическим методом, основанным на определении по стандартным смесям градуировочных зависимостей вида (2). Для каждой конкретной газохроматографической установки коэффициенты уравнения (2) должны быть определены на практике.

Был проведен детальный анализ зависимости отношения площади пика воды к площади пика ДМФА при содержании воды в ДМФА от 0 до 5% (мас.). Полученные результаты (рис. 5)

показали справедливость ее прямой аппроксимации:

$$\frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{ДМФА}}} = b_1 C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

где b_1 – коэффициент, уточняемый для каждой хроматографической установки.

Был проведен анализ водно-диметилформамидных систем, содержащих от 0,1 до 4% (мас.) воды, методом «стандартных добавок» анализируемого компонента (воды) (рис. 6).

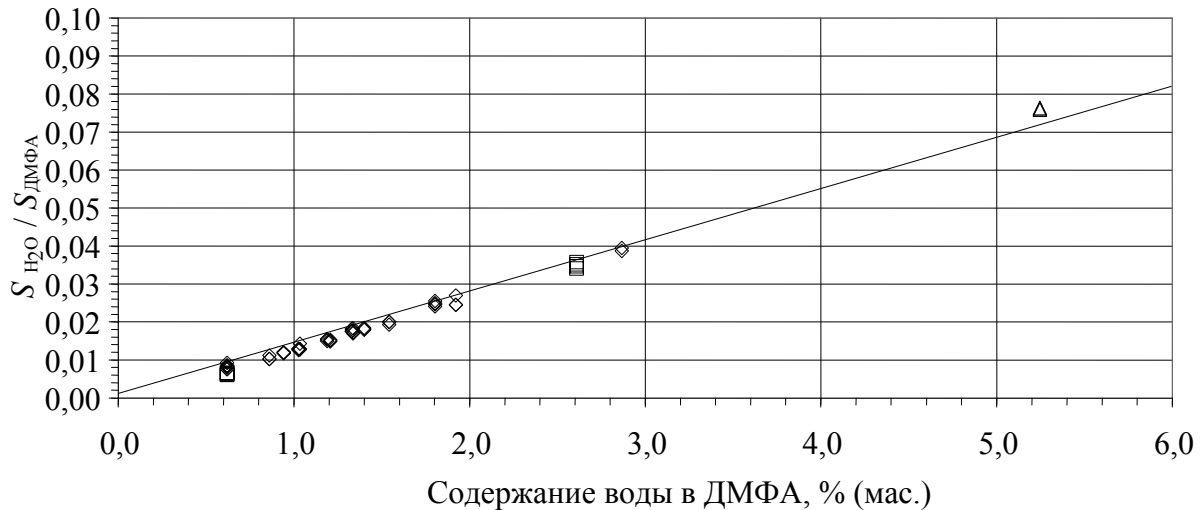
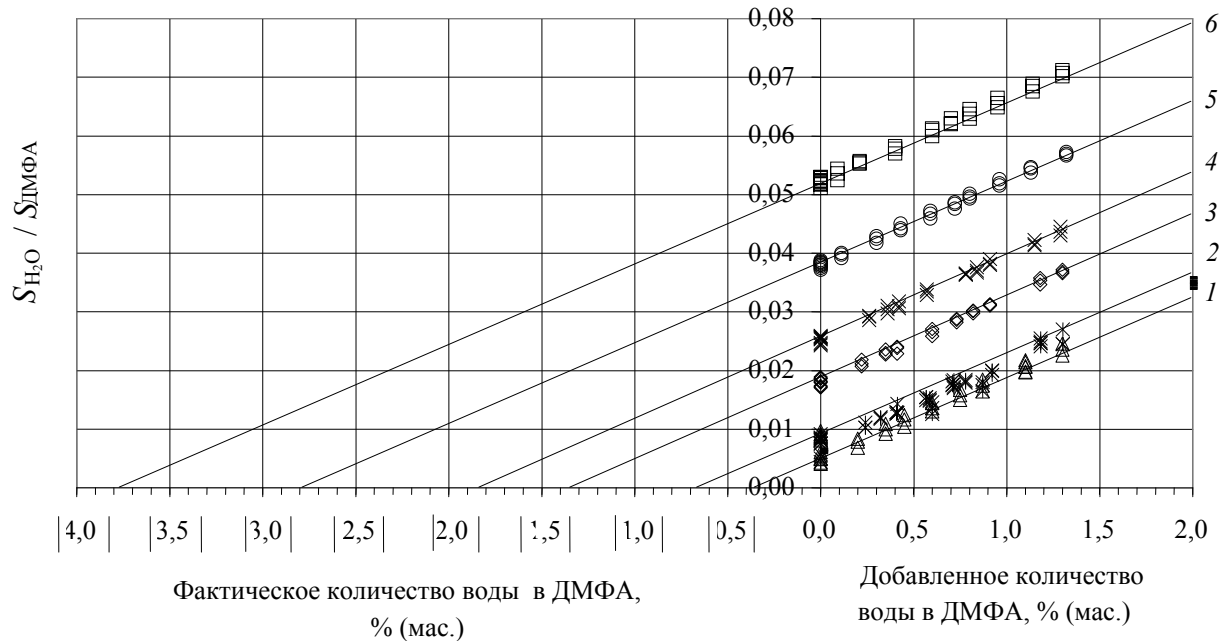


Рис. 5. Зависимость отношений площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к анализируемому ДМФА



Определяемое по графику содержание воды в анализируемом ДМФА, % (мас.):
1 – 0,35; 2 – 0,62; 3 – 1,29; 4 – 1,77; 5 – 2,66; 6 – 3,64

Рис. 6. Зависимость отношения площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к анализируемому ДМФА

Среднестатистические результаты определения состава водных растворов ДМФА

№ линии (см. рис. 6)	Метод Фишера	Газохроматографический метод (метод «стандартных добавок»)
1	0,35 ± 0,02	0,3 ± 0,1
2	0,62 ± 0,02	0,6 ± 0,1
3	1,29 ± 0,02	1,3 ± 0,1
4	1,77 ± 0,02	1,8 ± 0,1
5	2,66 ± 0,02	2,7 ± 0,1
6	3,64 ± 0,02	3,7 ± 0,1

Было установлено, что метод «стандартных добавок» является наиболее точным и позволяет минимизировать вероятность ошибки в результате дисперсии дозирования вводимых в хроматограф проб и одновременно позволяет определить компоненты анализируемой смеси независимо от присутствия или отсутствия пиков на хроматограмме [8, 9] других компонентов, составляющих технологический раствор (смесь). При реализации этой методики в анализируемый ДМФА необходимо ввести известное количество воды и построить график в координатах «количество добавленной воды (в процентах массовых от общего количества смеси) – отношение площадей хроматографических пиков воды и ДМФА».

Было показано, что зависимость отношения площади пика воды к площади пика ДМФА от количества воды, добавленной к уже содержащему воду ДМФА, описывается функцией

$$\frac{S_{H_2O}}{S_{DMFA}} = b_1 C'_{H_2O} + b_0 \quad (4)$$

где C'_{H_2O} – количество воды, добавленной в анализируемый на ее содержание диметилформамид; b_0, b_1 – коэффициенты.

Полученные результаты указывают на возможность определения предложенным методом малых концентраций воды в водно-диметилформамидных технологических растворах. Для этого следует графически или математически провести экстраполяцию зависимости « $(S_{H_2O}/S_{DMFA}) - f(C'_{H_2O})$ » на 100% ДМФА. Точка пересечения этой зависимости с осью абсцисс соответствует содержанию воды в анализируемом ДМФА.

Среднестатистические результаты определения содержания воды в водно-диметилформамидных технологических потоках методом стандартных добавок приведены в таблице. Эти данные свидетельствуют о хорошем согласовании среднестатистических результатов анализов, получаемых методом «стандартных добавок» хроматографически и методом Фишера.

Заключение. Проведено систематическое изучение применимости газохроматографических методов анализа для определения содержания воды в системе «вода – ДМФА».

Показана возможность газохроматографического анализа содержания воды в диметилформамидных растворах методом «внутренней нормализации» (10–90% (мас.) воды) и по предложенным градуировочным зависимостям (0–90% (мас.) воды).

Для определения содержания от 0 до 4% (мас.) воды в ДМФА предложено использовать метод «стандартных добавок».

Литература

- Щербина, Л. А. Исследование динамики гомофазной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата в апротонном растворителе / Л. А. Щербина, А. Г. Харитонович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 нояб. 2005 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2005. – С. 11–13.
- О влиянии содержания воды в реакционной среде на динамику синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде / А. Г. Харитонович [и др.] // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. V Междунар. науч. конф. студентов и аспирантов, Могилев, 26–27 апр. 2006 г. / Могилевский гос. ун-т продовольствия; редкол.: А. В. Акулич [и др.]. – Могилев, 2006. – С. 202.
- Геллер, Б. Э. О некоторых закономерностях формирования карбоцепных волокон по «мокрому» способу: дис. ... д-ра техн. наук / Б. Э. Геллер. – Л., 1964. – 429 л.
- Исследование физико-химических свойств систем «вода – апротонный растворитель», используемых при производстве полиакрилонитрильных волокон / Л. А. Щербина [и др.] // Текстиль-2005. Современные технологии и оборудование текстильной

промышленности: материалы Всерос. науч.-техн. конф., М., 22–23 нояб. 2005 г. / Мос. гос. текстильный ун-т им. А. Н. Косыгина. – М., 2005. – С. 174.

5. Пакшвер, А. Б. Контроль производства химических волокон / А. Б. Пакшвер; под ред. А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина. – М.: Химия, 1967. – 608 с.

6. Харитонович, А. Г. Метод определения содержания воды в прядильных растворах волокнообразующих терполимеров акрилонитрила / А. Г. Харитонович, Л. А. Щербина // НИРС–2005: тез. докл. X Респ. науч. конф. студентов и аспирантов вузов Респ. Беларусь, Минск, 14–16 февр. 2006 г.: в 3 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: С. К. Рахманов [и др.]. – Минск, 2005. – Ч. 2. – С. 313.

7. О применимости газохроматографических методов к анализу состава систем «вода – диметилформамид» / Л. А. Щербина [и др.] // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7 дек. 2006 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2006. – С. 188–191.

8. Столяров, Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: учеб. пособие для вузов / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг; под ред. Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.

9. Пецев, Н. Д. Справочник по газовой хроматографии / Н. Д. Пецев, Н. К. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.