

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

УДК 543.068.8

С.В. Федорченко

Розробка експрес-методу визначення метаналю у стічних водах підприємств деревообробної промисловості

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті показано актуальність створення методів оперативного хіміко-аналітичного контролю забруднюючих речовин в об'єктах довкілля. Встановлено залежність масової частки (ppm) метаналю у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метаналю у водному розчині. Розроблено експрес-метод визначення концентрації метаналю у стічних водах деревообробного підприємства, який підвищує оперативність аналітичного контролю.

Ключові слова: стічні води, метаналь, газоаналізатор, експрес-метод.

S.V. Fedorchenko

Development of Express-Method for Determining Formaldehyde in Wastewater Wood Processing

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article is devoted to the actual problem of today – the development of operational methods of chemical and analytical control of pollutants in the environment. Proportional dependence is found between the mass fraction (ppm) of formaldehyde in the saturated air and amount of formaldehyde (%) in the aqueous solution. Developed express-method for determining formaldehyde concentration in wastewater wood-working companies, which increases the efficiency of analytical control.

Key words: wastewater, formaldehyde, gas analyzer, express-method.

Стаття поступила до редакції 26.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Розробка методів і засобів для проведення аналізу об'єктів навколишнього середовища, питної води, продуктів харчування, технологічних розчинів і стічних вод, а також фармацевтичних препаратів і біологічних рідин «на місці» – один з напрямків розвитку сучасної аналітичної хімії, які динамічно розвиваються. Це, найперше, зумовлено необхідністю створення нових засобів індикації токсичних речовин в атмосфері, воді та ґрунті з метою забезпечення екологічної та виробничої безпеки.

Більшість шкідливих речовин контролюють лабораторними методами, які вимагають відбору проб з наступною доставкою і їх аналізом у лабораторних умовах, що не завжди забезпечує прийняття дієвих заходів для створення безпечних

умов. Тому питання розробки та вдосконалення експрес-методів визначення шкідливих і токсичних речовин в об'єктах довкілля є актуальними.

До експрес-методів належать інструментальні методи, що дозволяють визначити забруднення за короткий період часу. За характером і способом реєстрації аналітичного сигналу експрес-методи поділяються на інструментальні та візуальні. За призначенням розрізняють експрес-методи для аналізу об'єктів навколишнього середовища (води, ґрунту, повітря), контролю у сфері продовольчої безпеки (якість води і харчових продуктів), промислової безпеки (різні технологічні процеси), фармацевтичного аналізу та медичної діагностики, вирішення спеціальних завдань у митній справі і криміналістиці (виявлення високотоксичних, отруйних, заборонених і небезпечних речовин) [1, 2].

Головні переваги експрес-методів полягають в оперативності отримання ними інформації про якісний та кількісний склад зразка, можливості проводити аналіз у режимі реального часу, в дешевизні його здійснення і відсутності спеціальних вимог до кваліфікації виконавців аналізу. Точність, чутливість, селективність і час збереження аналітичного ефекту під час використання експрес-методів досить різні і залежать від природи аналітичного сигналу і способу його реєстрації, типу експрес-засобу і форми використання необхідних реагентів, способів здійснення визначення, а також специфіки аналізованого об'єкта. Крім того, експрес-методи призначені для визначення одного цільового інгредієнта, проте відомі і способи визначення з їх допомогою узагальнених показників [3].

Засоби, що застосовуються для експрес-аналізів, повинні відповідати наступним вимогам:

1. Бути компактними і досить простими у використанні.

2. Забезпечувати експресне і досить чутливе кількісне визначення широкого спектру забруднюючих речовин як у лабораторних, так і в польових умовах.

3. Бути атестованими в установленому порядку як спеціалізовані засоби вимірювання з встановленими метрологічними характеристиками і дозволені для використання відповідно до їх призначення для цілей державного та виробничого екологічного контролю.

4. Вартість проведення експрес-аналізів повинна бути економічно виправдана.

У даний час розроблені і випускаються портативні пристрої для визначення в широкому діапазоні концентрації CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , NO (NO_2 в газах, аерозолях і розчинах), O_2 , O_3 , NH_3 , HCl , Cl_2 , бензену, толуену, перхлоретилену, вінілхлориду, метанолу, парів органічних розчинників, пентахлорфенолу, етанолу, фосфінів, отруйних речовин. Робочий діапазон температур – від 253 К до 313 К. Залежно від конструкції прилади можуть мати крім основних – ідентифікація цільової речовини і вимірювання концентрації – такі функції:

- вивід результатів на рідкокристалічний дисплей (монохромний або кольоровий);
- пам'ять для реєстрації результатів раніше проведених вимірювань;
- оптичний або звуковий сигнал, а також помітні аварійні сигнали – попередній і основний;
- безперервний або періодичний аналіз;
- комбіноване живлення: від мережі і елементів.

В якості чутливих елементів використовуються індикаторні трубки, твердофазні електрохімічні датчики, біосенсори (біоцени) [4].

Метою даної роботи є розробка методу контролю стічних вод на вміст метанолу, який задовільняє вимогам за точністю, експресністю, доступністю, і дозволяє дати оперативну оцінку екологічній ситуації на деревообробному підприємстві.

І. Експериментальна частина

На підприємствах деревообробної промисловості, що займаються синтезом карбамідометанальних смол (КАМС) та виробництвом на їх основі деревностружкових плит (ДСП) та інших деревинних матеріалів, щорічно утворюється значна кількість стічних вод, забруднених метаналем, КАМС і рядом органічних і неорганічних сполук, концентрації яких значно перевищують встановлені для них гранично допустимі концентрації (ГДК). Проблема очищення стічних вод та подальшої утилізації осадів, що утворюються у стічних водах (шламів), пов'язана не тільки з вирішенням природоохоронних завдань, а й з рядом техніко-економічних і технологічних завдань.

Об'єктами дослідження є стічні води підприємства ООО «Кроно-Україна» (завод у смт. Брошнів-Осада Івано-Франківської області).

На деревообробних підприємствах утворюються стічні води, які за кількісним і якісним складом умовно можна розділити на три групи:

1. Висококонцентровані стічні води – конденсат із цеху синтезу смол (надсмольна вода) з концентрацією метанолу $C_{\text{ф}}$ до 50 г/л і хімічною потребою кисню $\text{ХПК}=50000\text{--}120000$ мг O_2 /л.

2. Середньоконцентровані стічні води – це, як правило, промивні води із цехів синтезу смол, ДСП і ламінування, які утворюються під час промивання технологічного обладнання із середньою концентрацією метанолу $C_{\text{ф}} \sim 0,8\text{--}1,0$ г/л, вмістом залишків КАМС до 15-20 г/л і $\text{ХПК}=1000\text{--}5500$ мг O_2 /л.

3. Слабоконцентровані стічні води – промивні води від миття основного й допоміжного технологічного обладнання з концентрацією метанолу $C_{\text{ф}}$ до 0,1 г/л і незначним вмістом КАМС (до 1 г/л).

Після змішування всіх перерахованих груп стоків утворюється об'єднана стічна вода, у якій вже міститься до 3,0-5,0 г/л метанолу, 5,0-10,0 г/л метанолу й 15,0-20,0 г/л розчинених у воді КАМС, а ХПК води доходить до 100000 мг O_2 /л і вище. Об'єм стічних вод залежить, як правило, від кількості синтезованих КАМС, технології синтезу смоли і у середньому за кожною групою стоків становить у межах 0,7-15 м³/добу [5].

Такі високі показники не дозволяють використовувати оброблену воду в системах оборотного водопостачання без додаткового очищення. Проблема очищення стічних вод від метанолу й залишків КАМС залишається актуальною для ряду підприємств деревообробної галузі до сьогодні, і вимагає прийняття нових ефективних технологічних розв'язків, спрямованих на скорочення об'єму стоків до мінімуму або максимально ефективне очищення утворених стоків від метанолу й КАМС з наступним поверненням очищеної води у водооборотний цикл підприємства [6].

Під час розробки експрес-методу в основі експериментальної устави було запропоновано вико-

ристати портативний газоаналізатор для визначення метаналу МІС-98170, призначений для автоматичного періодичного вимірювання концентрації метаналу у повітрі виробничих, побутових та інших приміщень. Застосування газоаналізатора у нестандартних умовах із додатковими пристосуваннями розширюють діапазон його застосування. Такі експериментальні установи розробляються і виробляються у лабораторних умовах фахівцями різних наукових шкіл, переважно для власного споживання та створення наукових і технічних рішень для освоєння в перспективі.

Газоаналізатор призначений для автоматичного періодичного вимірювання концентрації метаналу (в ppm) у повітрі. Основні технічні характеристики приладу наведені у табл. 1.

Для розробки методики (побудови калібрувального графіку) використовувались стандартні розчини з вмістом метаналу від 0,01 до 0,6 г/м³, визначеним фотоелектроколориметричним методом з ацетилацетоном [7]. Проведені дослідження показали достатню чутливість методу і відтворюваність результатів вимірювання у наступних умовах: у промивну склянку Дрекслея вносили 10 см³ стандартного розчину, пропускали через розчин повітря за допомогою повітряного компресора і впродовж 2-3 хв. за допомогою електрохімічного датчика газоаналізатора отримували результат. Стічні води підприємства ООО «Кроно-Україна», з вмістом метаналу 3-5 г/м³, перед визначенням потребували попереднього розведення проби.

Таблиця 1

Технічні характеристики газоаналізатора МІС-98170

Концентрація метаналу	Діапазон: 0,00 – 5,00 ppm Роздільна здатність: 0,01 ppm Точність: $\pm 5\%$
Температура	Діапазон: 273-323 К (32-122°F) Роздільна здатність: 1 К (1°F) Точність: ± 1 К ($\pm 2^\circ\text{F}$)
Відносна вологість повітря	Діапазон: 10 – 90 % Роздільна здатність: 1 % RH Точність: $\pm 5\%$ RH
Час відклику	Менше, ніж 30 секунд
Відтворюваність (стабільність роботи)	Менше, ніж $\pm 2\%$
Відключення від базової лінії	Менше, ніж 0,03 ppm

II. Результати та обговорення

Для розробки технології утилізації метаналь-вмісних стічних вод і виробництв деревообробної промисловості необхідно було розробити експресний, чутливий (на рівні ГДК) і надійний метод визначення вмісту в стічних водах вільного метаналу.

Найпоширенішими лабораторними методами визначення метаналу у стічних водах є спектрометричний метод з хромотроповою кислотою і фотоелектроколориметричний з ацетилацетоном. Фотоелектроколориметричний метод визначення масової концентрації метаналу ґрунтується на утворенні забарвленої сполуки метаналу з ацетилацетоном у середовищі амоній ацетату з наступним вимірюванням оптичної густини розчину за $\lambda = 414$ нм і застосовується у діапазоні від 0,01 до 2 мг/л. У спектрометричному методі 1,8-діоксиафталін-3,6-дисульфокислота (хромотропова кислота) з метаналем у присутності сульфатної кислоти дає фіолетове забарвлення. Межа виявлення методу – 1 мкг метаналу у пробі [7].

Однак для цілей оперативного аналітичного контролю ці методи непридатні, тому що вимагають значних витрат часу для виконання визначень, а громіздке обладнання не дозволяє проводити вимірювання поза лабораторією. Затверджені методи контролю метаналу з використанням фотометрії неселективні, оскільки вимір концентрацій здійснюється за забарвленими комплексами, утворення яких можливе як в результаті взаємодії з метаналем, так і з іншими альдегідами. У зв'язку з цим ці методи слід розглядати як групові. Крім того, фотометричні методи через недостатню чутливість не дозволяють контролювати вміст метаналу на рівні гранично допустимої концентрації.

Запропонована методика визначення концентрації метаналу у водних розчинах ґрунтується на:

1) використанні газоаналізатора метаналу МІС-98170 як основної складової частини розробленої установи;

2) побудові калібрувального графіку залежності визначеної приладом масової частки (ppm) метаналу у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метаналу у водному розчині.

Метаналь у водному розчині знаходиться у гідратованій формі у вигляді рівновагової суміші моногідрату – метил-1,1-діолу або поліоксиметил-1,1-діолу. Негідратований метаналь присутній у дуже незначних кількостях – менше 0,1 %. У водному розчині встановлюються наступні рівноваги:



Розроблена устава показана на рис. 1. Водний розчин метаналу, який знаходиться у промивній склянці Дрекслея, барботує внаслідок безперервного пропускання через нього по замкнутому колі повітря за допомогою повітряного компресора. Метаналь, переведений із розчину в парову фазу у стані газу з повітрям проходить через електрохімічний датчик метаналу.

Експериментальні дані для побудови калібрувального графіку наведені у табл. 2.

Одержаний за цими даними калібрувальний графік наведений на рис. 2.

Таблиця 2

Експериментальні дані вимірювання масових концентрацій метанолу за $T=295,55\text{ K}$

№ вимірювання $C(\text{CH}_2\text{O})$, ppm	$C(\text{CH}_2\text{O})$, %												
	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,01	0,02	0,04	0,06
I	0,86	0,90	0,94	1,08	1,12	1,15	1,20	1,28	1,39	1,44	1,81	2,73	4,12
II	0,82	0,83	0,93	1,05	1,14	1,18	1,21	1,32	1,38	1,42	1,79	2,73	4,00
III	0,79	0,80	0,92	1,02	1,13	1,17	1,22	1,30	1,36	1,43	1,80	2,62	4,10
IV	0,76	0,88	0,90	0,97	1,16	1,19	1,24	1,33	1,35	1,42	1,78	2,69	3,98
Вологість, %	79,5	77,7	71,2	79,9	72,2	72,4	72,8	80,2	72,4	79,5	63,8	63,8	66,9

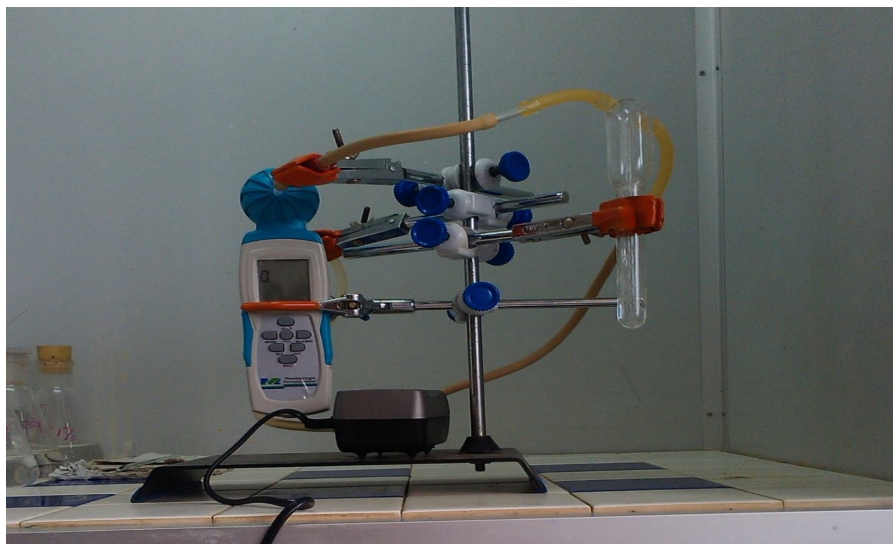


Рис. 1. Устава для визначення вільного метанолу у водних розчинах з використанням газоаналізатора MIC-98170.

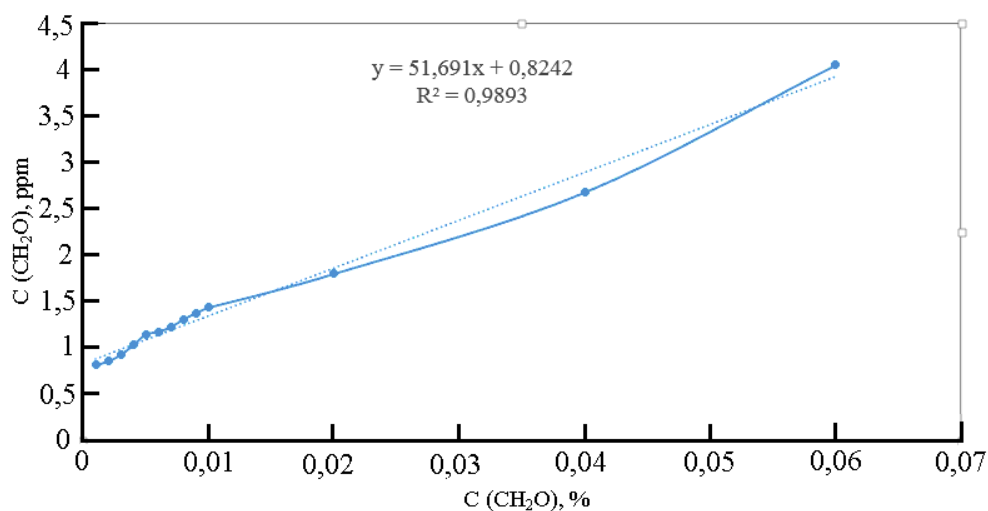


Рис. 2. Калібрувальний графік залежності визначеної приладом масової частки ppm метанолу у насиченому ним повітрі від масової частки метанолу у водному розчині.

Розроблена методика визначення метаналю була успішно випробувана під час аналізу штучних сумішей та серії реальних зразків стічних вод підприємств ООО «Кроно-Україна» (вміст метаналю у представлених зразках перебував на рівні 3-5 г/л). Методика відповідає метрологічним вимогам до неї для контролю стічних вод (за гранично допустимої концентрації метаналю $ГДК_{\text{ф}}=0,05 \text{ мг/м}^3$): діапазон вимірювань масової частки метаналю складає від 0,01 до 0,6 г/м³, межі відносної похибки результату вимірювання (за довірчою ймовірністю 0,95) не перевищує 4 %.

Висновки

1. Реалізація завдань аналітичного контролю відносно ряду забруднюючих речовин може бути успішно вирішено із застосуванням недорогих і

надійних експрес-аналізів, які реалізуються як у польових, так і в лабораторних умовах.

2. Запропоновано методику визначення концентрації метаналю у водних розчинах, яка ґрунтується на використанні газоаналізатора метаналю МІС-98170 як основної складової частини розробленої устави і побудові калібрувального графіку залежності визначеної приладом масової частки (ppm) метаналю у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метаналю у водному розчині.

3. Використання методу для аналітичного контролю стічних вод підприємства ООО «Кроно-Україна» дозволить оперативно визначати у стічних водах концентрації метаналю, і стане додатковим підґрунтям для швидкої розробки і впровадження заходів з підвищення екологічної безпеки виробництва деревинних плит.

Література

1. Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков, Мониторинг и методы контроля окружающей среды (Изд-во МЮПУ, Москва, 2001).
2. Ю.А. Израэль, Экология и контроль состояния природной среды (Гидрометеиздат, Ленинград, 1984).
3. В.М. Ісаєнко, Г.В. Лисиченко, Т.В. Дудар, Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища (Вид-во Нац. авіа. ун-ту "НАУ-друк", Київ, 2009).
4. М.О. Клименко, А.М. Прищепа, Н.М. Вознюк, Моніторинг довкілля (Академія, Київ, 2006).
5. Л.Р. Миронов, Химическая промышленность, (5), 17 (1998).
6. В.П. Білогуров, В.Ю. Бакланова, С.О. Діяконова, Керівні нормативні документи (КНД 211.1.1.106-2003) «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод (в системі Мінекоресурсів)» (Мінекоресурсів, Київ, 2003).
7. Т.В. Алыкова, Химический мониторинг объектов окружающей среды (Изд-во Астрах. Гос. пед. ун-та, Астрахань, 2002).

Федорченко Софія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.