

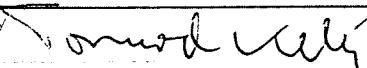


STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Bestämning av myrsyra, ättikssyra och propionsyra i vatten-ångcykeln

Göran Eklund, Birgitta Strömberg

Studsvik Arbetsrapport - Technical Report

Projektidentifikation – Project identification Projekt SVF-K27	Datum – Date 81-09-09	Org enh och nr – Report No. EK-81/106
Titel och författare – Title and author BESTÄMNING AV MYRSYRA, ÄTTIKSSYRA OCH PROPIONSYRA I VATTEN-ÅNGCYKELN Göran Eklund, Birgitta Strömberg		
Distribution		
Godkänd av – Approved by 	Kontonr – Internal notes 5214720	☐ Rapporten skall förhandsviseras
HUVUDINNEHÅLL En metod beskrivs för gaskromatografisk bestämning av lågmolekylära karboxylsyror i vatten-ångcykeln vid ånggeneratorer. Syrorna separeras på en glaskapillärkolonn som p-bromo-fenacylderivat och detekteras med electron capture detektor. Metodens känslighet är f n omkring 50 ppb och dess relativa standardavvikelse omkring 10%. Metodens tillämpbarhet är f n begränsad p g a kontaminationsproblem. Förslag ges till framtida arbete.		

BL 4848

DETERMINATION OF FORMIC ACID, ACETIC ACID
AND PROPIONIC ACID IN STEAM-CYCLE

Göran Eklund, Birgitta Strömberg

SUMMARY

A method is described for gas chromatographic determination of low molecular weight carboxylic acids in the water-steam cycle in steam generators.

The acids are separated on a glass capillary column as p-bromo-phenacyl derivatives and are detected with an ECD (Electron Capture Detector). The sensitivity of the method is at present about 50 ppb, and its relative standard deviation is about 10 %. There are still limitations in the applications of the method due to contamination problems.

Proposals are given for future work.

1981-09-09

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
1 INLEDNING	5
2 DERIVATISERINGSREAKTIONEN	7
3 EXPERIMENTELLT	9
3.1 Instrument	9
3.2 Reagens	9
4 ANALYSPROCEDUR	11
4.1 Tillverkning av standardlösningar	11
4.2 Intern standard	11
4.3 Provtagning och förvaring av prover	11
4.4 Provbehandling	11
4.5 Derivatisering	12
5 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGSMETODENS ALLMÄNNA TILLÄMPLIGHET	13
5.1 Känslighet	13
5.3 Separation med HPLC	13
6 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGS TEMPERATUR OCH DERIVATISERINGSTID	14
7 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGS REAKTIONENS LINJÄRITET	15
8 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGS METODENS PRECISION	16
9 KONTAMINATION	17
10 LAGRING AV PROVER OCH STANDARD	19

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
11 ANVISNINGAR FÖR PROVTAGNING OCH TRANSPORT	19
12 DISKUSSION OM METODENS ALLMÄNNA TILLÄMPLIGHET	20
13 FRAMTIDA ARBETE	21
REFERENSER	22
FIGURER	

1981-09-09

MÅLSÄTTNING

Arbetets målsättning har varit att utveckla en analysmetod för bestämning av låga halter (1-10 ppb) myrsyra, ättiksyra och propionsyra i vattenångcykeln. Faktorer som skulle studeras var provtagning, lagring av prover, känslighet och reproducerbarhet.

1981-09-09

1 INLEDNING

För tillverkning av matarvatten används ofta ytvatten. Ytvatten innehåller relativt höga halter organiskt material, främst humus. Reningen av ytvattnet sker i huvudsak genom flockning och filtrering jämte jonbytesfiltrering. Denna rening har som främsta effekt att ytvattnets saltinnehåll minskas. Reningen med avseende på organiskt material är däremot inte effektiv. När det organiska materialet utsätts för hög temperatur och högt tryck i t ex ett pannvatten sker en nedbrytning till mindre beståndsdelar. Vid nedbrytning av organiskt material utgör lågmolekylära organiska syror vanliga reaktionsprodukter. Detta gäller oavsett om nedbrytningen är kemisk, termisk eller mikrobiellt betingad.

Nedbrytningen av organiskt material i ett matarvattensystem kan grovt studeras genom att mäta den sura ledningsförmågan. Efter ett driftstopp, då pannvattensystemet töms, kan man vid start notera att den sura ledningsförmågan höjs, för att efter några dagar återgå till sitt normalvärde (4). Detta kan tolkas så att det organiska materialet först bryts ner till sura produkter som sedan ytterligare bryts ned till oorganiska produkter (H_2O , CO_2).

Korrosionen på t ex turbiner i ångkretsen påverkas kraftigt av vattnets pH. Det är därför viktigt att hålla halten sura föreningar låg. För att kunna göra detta behöver man kunna bestämma mängden organiska syror i olika delar av vatten-ångkretssystemet och korrelera resultaten till driftsparametrar i matarvattenberedningen.

1981-09-09

Intresset för att bestämma organiska syror i vatten är stort, och det finns ett stort antal metoder beskrivna i litteraturen. De flesta metoder bygger på någon typ av derivatisering med efterföljande kromatografisk analys. I "Handbook of derivatives för Chromatography" (3) finns ett urval av metoder för analys av organiska syror. Ingen av dessa uppfyller emellertid helt de i målsättningen uppställda kraven. De vanligaste begränsningarna är otillräcklig känslighet och att myrsyra inte kan bestämmas.

Ett viktigt framsteg gjordes av Durst et al (1) som utnyttjade de katalytiska egenskaperna hos sk crown-etrar för att bilda p-bromöfenacylstrar av fettsyror. Barcelona et al (5), se Bilaga 1, har med denna derivatiseringsprincip utvecklat en metod för analys av lågmolekylära (C_1-C_5) karboxylsyror i sub ppm halter i naturliga vatten. Vårt arbete grundar sig på Barcelonas studier, men med flera viktiga förändringar. Vi har för den gaskromatografiska analysen valt att använda oss av kombinationen glaskapillärkolonn - elektroninfångningsdetektor (ECD) i stället för det av Barcelona använda konventionella systemet med packad kolonn och flamjondationsdetektor (FID). Kombinationen glaskapillärkolonn - ECD har betydligt högre separationsförmåga och känslighet, vilket kan utnyttjas för att minska provmängden och förkorta analys tiden.

1981-09-09

2

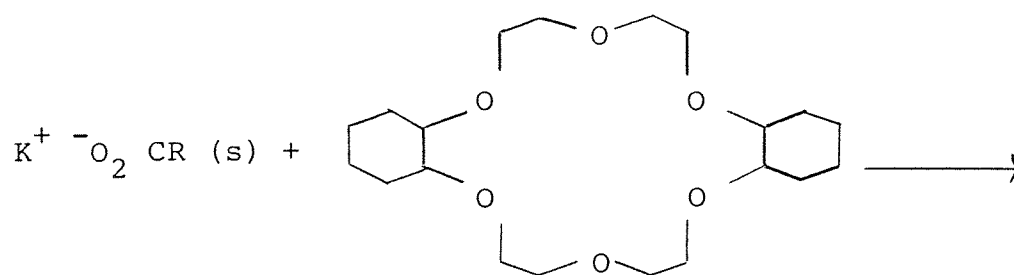
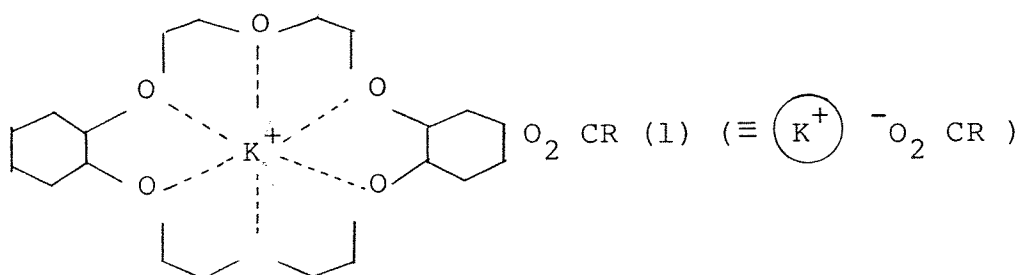
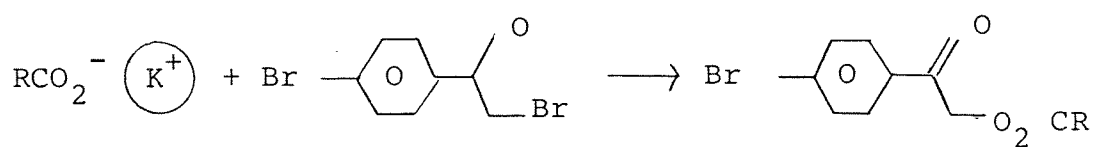
DERIVATISERINGSREAKTIONEN

Crown etrar har stor förmåga att komplexbinda vissa metallsalter (1), speciellt kaliumsalter, och genom solvatisering av katjonen lösa dessa salter i aprotiska lösningsmedel. Anjonen blir vid solvatiseringen av metallsaltet ovanligt reaktiv, speciellt gäller detta karboxylatanjonen (2).

En viktig egenskap hos crown eter katalyserade fasövergångar av metallsalter från fast fas till vätskefas är att en stökiometrisk koncentration av crown-eteren inte är nödvändig (2).

Crown eternas förmåga att solvatisera kaliumsaltet av fettsyror i ett aprotiskt lösningsmedel, tillsammans med karboxylatanjonens stora reaktivitet under dessa förhållanden, bildar grunden för derivatiseringsreaktionen. Reaktionen är schematiskt framställd i fig 1.

1981-09-09

Figur 1Steg 1kaliumsalt av
karboxylsyracrown
eterSteg 2derivatiseringsreagens
(alkyleringsreagens)+ $\text{K}^+ \text{ } ^-\text{Br}$ 

1981-09-09

3 EXPERIMENTELLT

3.1 Instrument

De gaskromatografiska separationerna utfördes på en Varian 3920 gaskromatograf utrustad med s k Grob-injektor, glaskapillärkolonn och ECD. Glas-kapillärkolonnen var 45 m lång med inre diameter 0.3 mm. Stationärfasen var SE-54. Bärgas var helium. Tillsatsgas till detektorn var nitrogen. Provet injicerades med split 1:10 vid 170°C och GC-ugnen programmerades därefter 10°C/min till 250°C. Injektor och detektortemperaturer var 250°C respektive 300°C. De vätskekromatografiska separationerna utfördes på en Varian 5000 HPLC, med Valco injektor. Separationskolonnen var 200 x 5 mm, packad med Nucleosil 5 C₁₈. Detektor var Varian UV-detektor med fix våglängd 254 nm. Alla prover och standarder frystorkades vid vakuum < 0.1 Torr med en Leybold frystork. All glasutrustning renades genom upphettning till 450°C i ugn. Teflonkärl tvättades genom succesiva sköljningar med metanol och dubbeldestillerat (DD-vatten).

3.2 Reagens

Acetonitril och metanol (Rathburne) torkades med natriumsulfat som upphettats till 450°C, 4 h. Acetonitril renades genom destillation. Vatten (DD vatten) destillerades i glas från sur permanganat-lösning. Kaliumhydroxid (p a EKA) tvättades med torr metanol och förvarades i exsickator. Standardprover av C₁-C₄ syror (Merck) användes utan föregående rening. Derivatieringsreagensen, α , p-dibromoacetofenon och dicyklohexyl-18-crown-6 eter köptes som rena föreningar från Aldrich, Inc.

Katjonbytaren, AG 50W-X4, 100-200 mesh (Bio-Rad) renades genom succesiva sköljningar med minst två bäddvolym: 10% (W/v) KOH i vatten, DD-vatten, 10% (v/v) HCl, DD-vatten, 10% (v/v) metanol i vatten och DD-vatten. Jonbytarmassan överfördes

1981-09-09

därefter i K-form genom successiva sköljningar med tre bäddvolymmer: 1 M HCl, DD-vatten, mättad KCl vid pH 8 och slutligen med DD-vatten till eluatet blev neutralt.

1981-09-09

4 ANALYSPROCEDUR

4.1 Tillverkning av standardlösningar

10 mg myrsyra, ättiksyra och propionsyra löses i 100 ml dubbeldestillerat (DD) vatten. Lösningens-pH justeras till 8 med KOH. Lösningen förvaras i ett kärl av teflon. Lämpliga alikvoter av denna lösning används för att tillverka arbetsstandarder.

4.2 Intern standard

5 mg butansyra löses i 100 ml DD-vatten, pH justeras till 8 med KOH.

4.3 Provtagning och förvaring av prover

Vattenprover tappas direkt i 500 ml teflonkärl och förvaras djupfrysta.

4.4 Provbehandling

1 Halter > 100 ppb.

Två ml vatten pH justeras till 7.5-8, och 10 µl internstandardlösning tillsätts. Vattnet sätts därefter på en 1.5 cm³ jonbytarkolonn i K-form. Kolonnen utgörs av en Pasteur-pipett. Efter provet eluerats, till ett 10-ml provrör med teflon lined skruvlock sköljs kolonnen med två ml DD-vatten. Eluatet frys-torkas.

2 Halter < 100 ppb

0.05-1 l vatten pH-justeras till 8 med KOH, 10 µl internstandard lösning tillsätts och provet frys-torkas. Det återstående saltet löses därefter upp i 2-3 ml DD-vatten och pH-justeras med HCl till 7.5-8. Provet sätts därefter på en jonbytarkolonn och behandlas enligt ovan.

1981-09-09

4.5 Derivatisering

Till det frystorkade provet sätts 1.0 ml crown eter-, α , p-dibromoacetofenon lösning i actonitril. Den molära halten reagens skall vara omkring 10 ggr högre än den förväntade molära halten syror. Reagenslösningen sätts därefter i ett ultraljudbad vid 80°C under 2 h. Reaktionsblandningen centrifugeras och är därefter klar för kromatografisk analys.

1981-09-09

5 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGSMETODENS ALLMÄNNA TILLÄMPLIGHET

5.1 Separation

Fig 2 visar en gaskromatografisk separation av myrsyra, ättiksyra och propionsyra. Separationen är utförd på en kapillärkolonn belagd med SE-54 stationär fas. Denna fas är mycket svagt polär, och har utmärkta högttemperaturegenskaper, som liten blödning och lång livslängd. Detta försök visar att p-bromofenacylstrarna har goda kromatografiska egenskaper; de separerar väl från varandra och från reagenset. För att göra detta behövs ingen kolonn med selektiv fas utan en lätt tillgänglig, "general purpose" kolonn duger.

5.2 Känslighet

För att undersöka EC-detektorns känslighet för p-bromofenacylstrarna, bestämdes den minsta detekterbara mängden (MDQ) genom att succesivt späda derivaten av myrsyra, ättiksyra och propionsyra med acetonitril. MDQ befanns vara omkring 0.1 pg (10^{-13} g) Med de kromatografiska betingelser vi valt betyder detta att syrorna kan detekteras i en 1 ppb lösning. Försöket visar att man med p-bromofenacylderivaten kan uppnå mycket hög känslighet med det kromatografiska system vi valt.

5.3 Separation med HPLC

p-bromofenacylderivaten har även separerats vätskekromatografiskt. Denna metod ger emellertid avsevärt lägre känslighet än den gaskromatografiska. Vätskekromatografi är därför ej lämplig för analys av låga halter syror som p-bromofenacylderivat.

1981-09-09

6 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGSTEMPERATUR
OCH DERIVATISERINGSTID

Normalt sker derivatiseringsreaktioner snabbare ju högre temperatur man kan utföra dem vid. Detta gäller även reaktionen mellan α , p-bromoacetofenon och karboxylaten. Men eftersom reaktionen är en tvåfasreaktion måste faserna vara i intim kontakt med varandra för att reaktionen skall ske snabbt. Detta kan åstadkommas genom kraftig omrörning eller i ett ultraljudbad. Den högsta temperatur som är praktiskt möjlig i ett ultraljudbad är $\sim 80^{\circ}\text{C}$.

För att undersöka derivatiseringstiden derivatiserades 1 μg myrsyra, ättiksyra och propionsyra vid 80°C i ett ultraljudbad. Prover togs ut och analyserades efter 0, 5, 10, 20, 40, 120, 240 och 1500 minuter. Resultatet framgår ur fig 3. Slutsatserna är att derivatiseringen är slutförd efter ca 1 h och att derivaten är stabila i åtminstone 24 h.

1981-09-09

7 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGSREAKTIONENS
LINJÄRITET

För att undersöka metodens linjaritet bereddes fem vattenlösningar innehållande 0, 0.1, 0.2, 1.0 och 2.0 ppm myrsyra, ättiksyra och propionsyra. Proverna indunstades och derivatiserades enligt ovan. Resultatet framgår ur fig 4. Slutsatsen är att mängden bildade derivat är proportionell mot mängden tillsatt syra. Reaktionen är alltså kvantitativ.

1981-09-09

8 UNDERSÖKNING AV DERIVATISERINGSMETODENS
PRECISION

För att undersöka derivatiseringsmetodens precision derivatiserades 10 prover innehållande 1 µg myrsyra, ättiksyra och propionsyra. Proverna analyserades och den relativa standardavvikelsen bestämdes. Den blev 7%, 11% och 7% för respektive myrsyra, ättiksyra och propionsyra. Derivatiseringsmetoden ger alltså tillfredsställande precision.

1981-09-09

9 KONTAMINATION

Det allvarligaste problemet vid analys av små mängder lågmolekylära syror är kontamination. Eftersom myrsyra och ättiksyra utgör vanliga kemiska och biologiska nedbrytningsprodukter finns de i små mängder i kemikalier och i vår miljö. Mycket arbete har därför lagts ned på att försöka undvika och kontrollera kontaminationen.

1. Vatten. Små mängder ättiksyra och myrsyra finns i DD-vatten och i vatten renat i en Milli-Pore anläggning. Syrorna härrör sig troligen från nedbrytningsprodukter av polystyren i jonbytarmassorna. Vi har försökt att rena vattnet ytterligare genom destillation från svavelsyrasur kaliumpermanganatlösning utan att uppnå någon påtaglig effekt.

2 KOH. På kaliumhydroxidpastillerna adsorberas syror lätt. För att undvika denna kontamination sköljs pastillerna i metanol eller vatten.

3 Acetonitril. Acetonitril kan oxideras till ättiksyra. Ättiksyra, men även myrsyra, finns därför i varierande halter i kommersiellt tillgängliga kvalitéer av acetonitril. En enkel destillation av torr acetonitril minskar denna kontamination avsevärt.

4 Crown-eter. Vi har inte lagt märke till kontamination av syror från crown-eteren.

5 α , p-dibromoacetofenon. Detta reagens utgör den allvarligaste kontaminationskällan. I den kommersiellt tillgängliga kvalitén finns små mängder myrsyra. Reagenset kan emellertid renas genom omkristallisation ur acetonitril eller diklormetan. Myrsyra kan även bildas ur reagenset under derivatiseringsproceduren. Hydroxidjoner kan genom nukleofil attack på α -kolet hydrolysera α , p-dibromoacetofenon, som därefter avspjälkar myrsyra.

1981-09-09

För att minska effekten av denna sidoreaktion måste hydroxidjonöverskottet hållas så lågt som möjligt. Detta krav står i motsatsförhållande till kravet på att pH skall vara så högt som möjligt för att inte göra förluster av syrorna vid frystorkningen.

För att på ett enkelt sätt kunna justera pH till 7.5-8 har vi försökt använda oss av en 0.1 M KH_2PO_4 /KOH buffert. Den ökade mängden salt medförde dock att icke reproducerbara förluster gjordes av syrorna. Denna effekt uppstod troligtvis genom inneslutningar av kaliumkarboxylaten i saltkrustan som bildas vid indunstning. Karboxylaten blev därmed inte åtkomliga för reagenset.

6 Glasutensilier och teflonkärl. Med användande av de under "Experimentellt" beskrivna reningsprocedurerna undviks helt kontamination.

1981-09-09

10 LAGRING AV PROVER OCH STANDARDER

Det är inte lämpligt att förvara prover och standarder i glaskärl. Förluster av syror uppstår genom att syrorna binds till alkalimetalljoner i glaset. För att eliminera förlusten måste vattenlösningarna göras starkt alkaliska ($\text{pH} > 12$), vilket är olämpligt ur kontaminationssynpunkt. Vid förvaring av syraprover i teflonkärl har vi inte kunnat lägga märke till några förluster.

11 ANVISNINGAR FÖR PROVTAGNING OCH TRANSPORT

Vattenprover tages i teflonkärl (ex Nalgene No 1600-0004, Kebo-Grave) som rengjorts väl genom disk med lut och syra och DD-vatten. Rengjorda kärl kan erhållas från Studsvik Energiteknik AB. För att undvika att kärlen spricker vid nedfrysning fylls de inte ända upp i halsen. Proverna fryses därefter eller transporteras så fort som möjligt till laboratoriet för analys.

1981-09-09

12

DISKUSSION OM METODENS ALLMÄNNA TILLÄMPLIGHET

Med den här beskrivna metoden är det potentiellt möjligt att bestämma lågmolekylära karboxylsyror i sub ppb halter i vatten. Kontaminationsproblemet är emellertid mycket svårbemästrat och sänker avsevärt metodens användbarhet. Vi har inte lyckats reproducera den låga bakgrundsnivån som rapporterats av Barcelona (5). Till detta har vi ingen annan förklaring än att "träning ger färdighet".

Det tidsbegränsande momentet i analysen är frystorkningen. Med den frystork vi har tillgång till kan högst 100 ml vatten indunstas per dygn. Derivatiseringen och den gaskromatografiska analysen är relativt snabba. Med tillräcklig kapacitet på frystorken kan ett tiotal prover analyseras per dygn. Metoden lämpar sig inte att användas som rutinanalysmetod på ett icke specialiserat analyslaboratorium. Metoden kräver hög teknisk och praktisk kompetens samt långvarig träning för att fungera.

1981-09-09

13

FRAMTIDA ARBETE

Metodens reproducerbarhet och riktighet med bakgrundsmatricer interferens av flytiga aminer etc, som finns i vatten-ångcykeln bör undersökas i några anläggningar med olika vattenkemi.

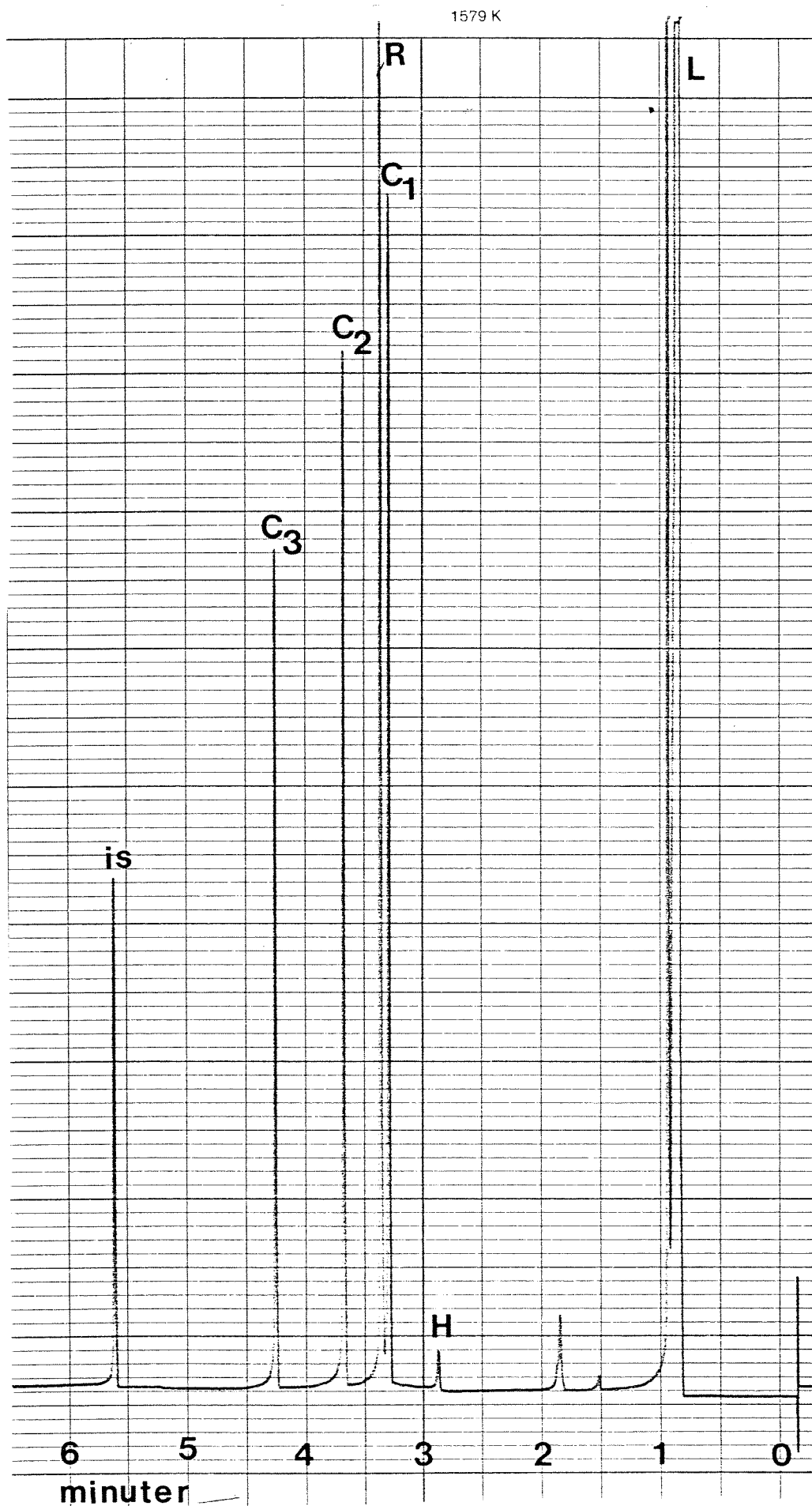
För att minska effekten av kontaminationen genom hydrolys av α , p-dibromoacetofenon kan derivatiseringssteget ske genom s k extraktiv alkylering. Vattenlösningen kan då vara svagt sur, pH 5-6, vilket bör minska kontaminationsproblemet.

Den av oss beskrivna analysmetoden kan inte utföras med den enkelhet som krävs på ett rutin-analyslaboratorium. Som komplement bör man därför söka efter en enklare metod. Ett attraktivt sätt att analysera lågmolekylära karboxylsyror är med jonkromatografi. Med jonkromatografi kan man utan anrikning bestämma syror i halter ner till ungefär 0.5 ppm (7). Med anrikning på en koncentrationskolonn bör detektionsgränsen kunna sänkas avsevärt. Nackdelen med jonkromatografi är den måttliga separationen från andra jonslag, speciellt i sub ppm halter, kan därför bli allvarlig. Den av oss beskrivna metoden kan med stor selektivitet bestämma syror i samma haltområde som jonkromatografi. Den är därför väl lämpad att användas som oberoende referensmetod till jonkromatografen.

1981-09-09

REFERENSER

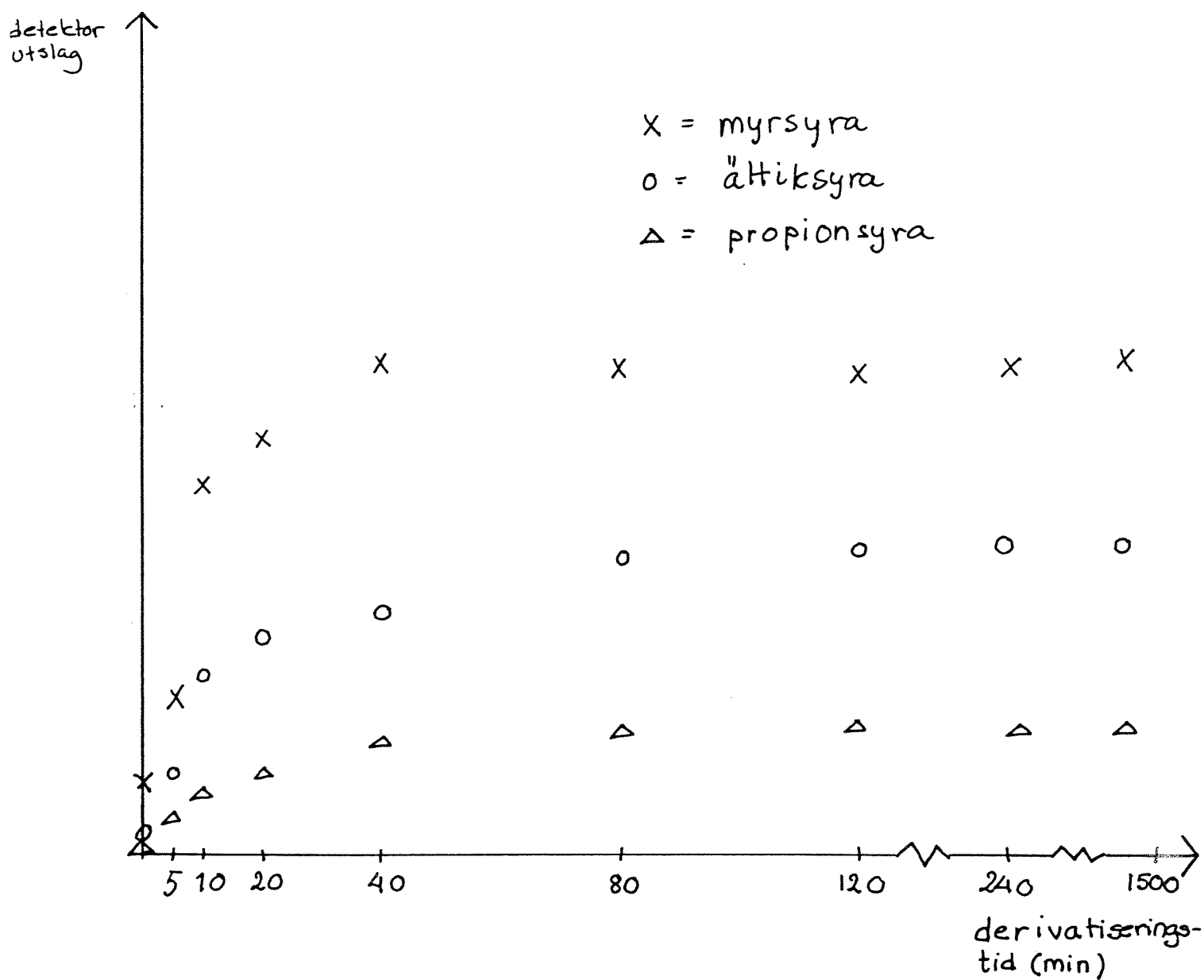
- 1 C J PEDERSEN
J Am Chem Soc, 89, 7017 (1967)
- 2 H D DURST
Tetrahedron Lett 2421 (1974)
- 3 Handbook of Derivatives for Chromato-
graphy, K Blau and G King (Eds) Heyden,
London 1977.
- 4 JAN SVENSSON
Vattenfall, Ringhalsverket, privat
korrespondens.
- 5 M J BARCELONA, H M LILJESTRAND och
J J MORGAN
Anal Chem 52, 321 (1980)
- 7 Olle Tronberg, Kema-Nobel, privat
korrespondens.



Figur 2

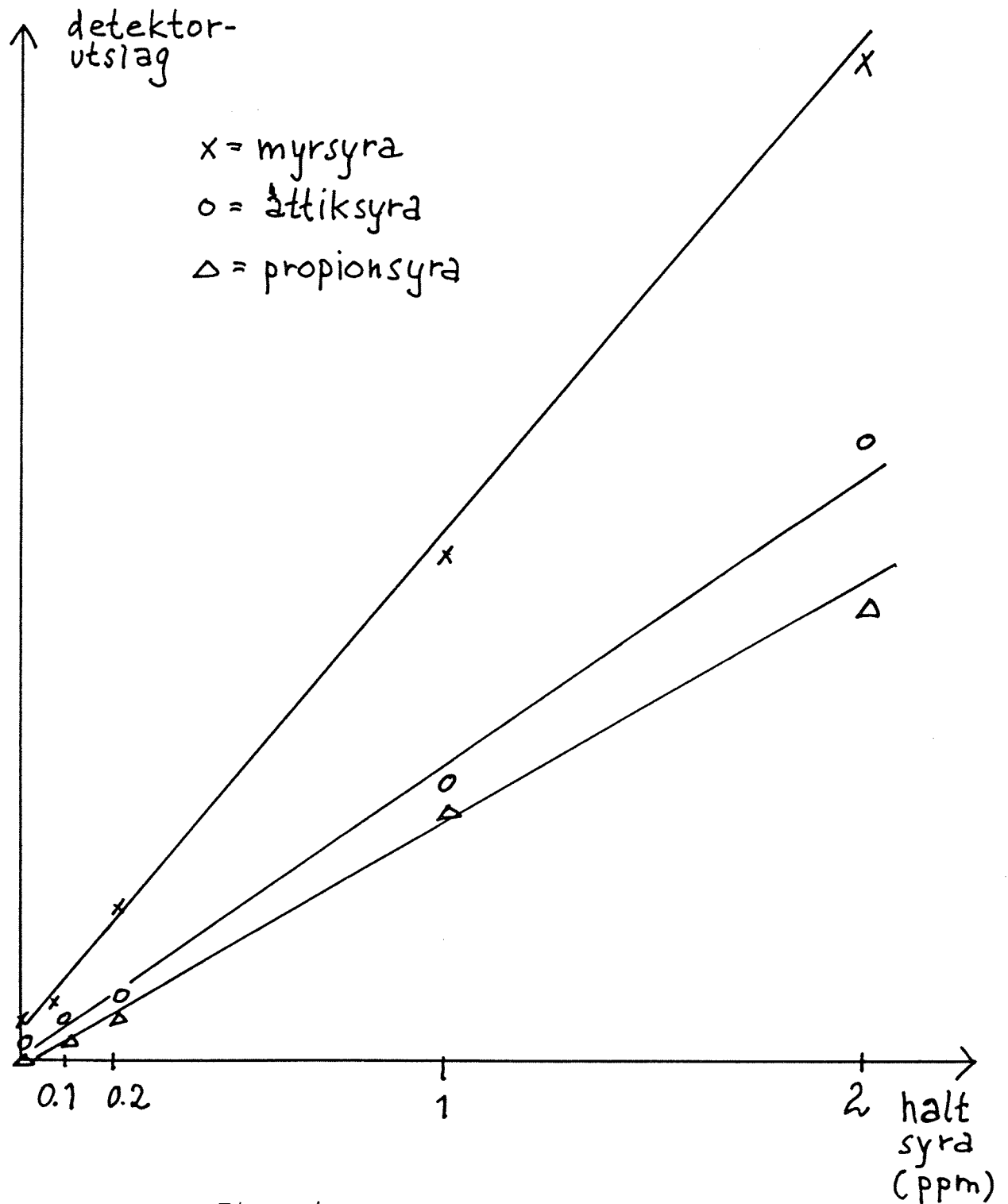
Gaskromatografisk separation av myrsyra C₁, ättiksyra C₂, och propionsyra C₃. L = lösningsmedel, H = hydrolysisprodukt av reagenset, R = α ,p dibromoacetofenon, is = intern standard. Halten syror i vattnet var 0.2 ppm.

1981-09-09

Figur 3

Derivatisering i ultraljudbad vid 80° . Detektor-
utslag (topphöjd) som funktion av derivatiseringstid.

1981-09-09

Figur 4

Kalibreringskurvor för myrsyra, ättiksyra och propionsyra i intervallet 0 till 2 ppm (v/v).
Detektorutslag i mm topphöjd.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37