

Kvantitativno određivanje poli(vinilpirolidona) primenom „on-line“ pirolize kuplovane sa gasnom hromatografijom

Vesna V. Antić¹, Mališa P. Antić¹, Alexander Kronimus², Jan Schwarzbauer²

¹Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Srbija

²RWTH Aachen University, Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Aachen, Germany

Izvod

U ovom radu je primenjena metoda „on-line“ pirolize u sprezi sa gasnom hromatografijom (GC) za kvantitativno određivanje poli(vinilpirolidona) (PVP) u uzorku otpadne vode. Najpre je gasnom hromatografsko-masenospektrometrijskom analizom (GC-MS) utvrđeno da pirolizom PVP na visokim temperaturama kao glavni proizvod degradacije nastaje monomer, *N*-vinilpirolidon (NVP). Nakon toga su različite količine komercijalnog PVP pirolizovane da bi se uspostavila korelacija između količine nastalog NVP i inicijalne mase pirolizovanog polimera. Za konstruisanje kalibracione krive i kvantitativno određivanje PVP u rastvorima poznate koncentracije u destilovanoj vodi („spiked samples“), kao i u uzorku otpadne vode, korišćena je GC analiza. Analizom rastvora komercijalnog PVP poznate koncentracije ustanovljeno je da PVP „recovery“, nakon ekstrakcije *n*-heksanom i dietil-etrom, iznosi iznad 96 mas.%. U poslednjem delu rada ispitan je uzorak industrijske otpadne vode iz Pančeva, Srbija. Pokazano je da je PVP bio prisutan u otpadnoj vodi i da je njegova koncentracija bila daleko iznad uobičajenih koncentracija niskomolekularnih organskih zagađivača.

Ključne reči: on-line piroliza; gasna hromatografija; masena spektrometrija; poli(vinilpirolidon); *N*-vinilpirolidon; otpadna voda.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Za razliku od veoma intenzivnih istraživanja niskomolekularnih organskih zagađivača u otpadnim vodama, zagađenje visokomolekularnim sintetičkim polimerima za sada privlači znatno manju pažnju. Jedan od razloga za to je verovatno pomanjkanje odgovarajućih analitičkih metoda za kvantifikovanje visokomolekularnih jedinjenja kao što su polimeri. Gasna hromatografija (GC) i gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) veoma su korisne analitičke metode za analizu isparljivih niskomolekularnih jedinjenja, koje se mogu primeniti i za analizu neisparljivih uzoraka kao što su prirodni i sintetički polimeri, ako se takvi uzorci prethodno podvrgnu pirolizi. Polimeri se zagrevaju do visokih temperatura što dovodi do brze fragmentacije i nastajanja isparljivih proizvoda – jedinjenja koje je moguće analizirati GC ili GC-MS tehnikom. Neophodno je da fragmentacijom nastanu specifična jedinjenja na osnovu kojih se može identifikovati, tj. „rekonstruisati“, struktura originalnog polimera i da, takođe, reproduktivnost fragmentacije bude zadovoljavajuća. Na osnovu specifičnih proizvoda pirolize moguće je odrediti koncentraciju polimera. U radovima publikovanim do sada opisana je primena pirolize za analizu različitih sintetičkih polimera [1–3], među kojima je i široko korišćeni, vodorastvorni poli(vinilpirolidon) [4–9].

Prepiska: V.V. Antić, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, 11080 Zemun-Beograd, Srbija.

E-pošta: vantic@agrif.bg.ac.rs

Rad primljen: 14. novembar, 2011

Rad prihvaćen: 13. decembar, 2011

NAUČNI RAD

UDK 66.092-977:543.544:628.4.06

Hem. Ind. 66 (3) 357–364 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111114108A

Poli(vinilpirolidon) (PVP) jeste visoko polaran, amfoterni polimer, koji se sintetiše lančanom polimerizacijom preko slobodnih radikala, polazeći od *N*-vinilpirolidona (NVP) kao monomera, u vodi ili alkoholu kao rastvaraču, u prisustvu pogodnog inicijatora. Izborom uslova polimerizacije može se dobiti široki spektar proizvoda različitih molarnih masa, polazeći od nekoliko hiljada pa do nekoliko miliona g/mol. Molarna masa PVP se obično izražava takozvanom *K*-vrednošću, zasnovanoj na kinematičkom viskozitetu i računatoj prema Fikentscher-ovoj jednačini. *K*-vrednost je uobičajeni deo komercijalnog naziva PVP [10].

PVP nalazi primenu u mnogim granama industrije zbog neobičnih osobina koje poseduje, naročito zbog dobre rastvorljivosti, i to ne samo u vodi nego i u velikom broju organskih rastvarača niske toksičnosti, kao i visoke sposobnosti kompleksiranja i građenja filmova. Zahvaljujući niskoj toksičnosti, PVP se intenzivno koristi u farmaceutskoj industriji kao punilac za mnoge lekove i za proizvodnju jednog od najpoznatijih dezinfekcionih sredstava, povidon-joda. PVP takođe nalazi primenu u proizvodnji lepкова, papira i deterdženata (u „kolor-deterdžentima“ sprečava razlivanje boja sa jedne tkanine na drugu), u industriji hrane i kozmetičkih proizvoda kao što su šamponi i gelovi za kosu [10].

U radovima publikovanim do sada, opisana je primena „on-line“ pirolize u sprezi sa GC i GC-MS, za kvantitativno određivanje PVP. Ericsson i Ljunggren su primenili „on-line“ pirolizu-GC za određivanje tragova PVP u poliamidnim membranama [4]. Kako se PVP koristi u

procesu bistrenja piva, Cheng i Malawer su koristili „on-line“ pirolizu-GC za testiranje komercijalnih piva na tragove PVP [5]. Uchiyama je sa saradnicima razvio metodu za određivanje PVP u deterdžentima za pranje veša, koristeći „on-line“ pirolizu-GC-MS [6,7]. „On-line“ pirolitičke metode su takođe korišćene za određivanje koncentracije umreživača u umreženim PVP polimerima kao i za proizvodnju nekih specifičnih membrana od termonestabilnih blendi koje sadrže PVP [8,9]. Neke od ovih metoda imaju nedostatke u pogledu osetljivosti ili jednostavnosti, što utiče na njihovu praktičnu primenu. Na primer, najčešće su ograničene veličinom uzorka koji može da se ispituje u klasičnim „on-line“ pirolizatorima. Ericsson i Ljunggren [4] napominju da zapremina uzorka treba da bude veća od 10 μ L, kada je neophodno kvantifikovanje količina manjih od 2 ppm, što je veoma teško izvesti u konvencionalnim „on-line“ pirolizatorima.

U skorijem radu Kaal i saradnika [11], tačna hromatografija kuplovana sa „on-line“ pirolizom, a nakon toga dalje sa GC-MS, izučavana je s ciljem određivanja koncentracije aditiva u polimerima, kao i radi određivanja sastava nekih kopolimera. Koristeći injektor programirane temperature isparavanja, koji dozvoljava eliminisanje velikih zapremina rastvarača, pirolizovani su uzorci zapremine do 80 μ L. Na taj način je rešena nemogućnost aplikacije većih zapremina uzorka, što je mana konvencionalnih „on-line“ pirolizatora.

U novijem radu Antić i saradnika razvijena je efikasna analitička metoda za kvantitativno određivanje PVP u otpadnim i rečnim vodama, bazirana na „off-line“ pirolizi kuplovanoj sa GC i GC-MS [12].

U ovom radu primenjena je „on-line“ piroliza u sprezi sa GC i GC-MS, za detekciju i kvantitativno određivanje PVP u otpadnoj vodi. Poznato je i potvrđeno da se PVP može detektovati u otpadnim vodama [12], zahvaljujući veoma intenzivnoj primeni i dokazanoj stabilnosti u životnoj sredini [13]. Kvantitativno određivanje PVP je izvršeno primenom GC-FID metode, na bazi glavnog proizvoda pirolize, NVP. Cilj rada je bilo ispitivanje mogućnosti korišćenja konvencionalne, vremenski neporedivo brže „on-line“ pirolize, umesto „off-line“ metode [12] za određivanje PVP u uzorcima iz životne sredine. Takođe, procenjena je reproduktivnost i tačnost „on-line“ metode, imajući u vidu da u „on-line“ uslovima nije moguće koristiti interni standard.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemikalije

Pol(vinilpirolidon) K30 (PVP K30, $M_w = 55000$ g/mol), i metanol (>99.5%, GC) nabavljeni su od kompanije Sigma-Aldrich (Stainheim, Nemačka). PVP je korišćen za analize nakon preliminarnog sušenja na 105

°C, tokom 2 h. Metanol je korišćen bez prethodnog prečišćavanja.

„Veštački“ uzorci otpadnih voda: „spiked samples“

Tri inicijalna rastvora komercijalnog PVP K30, koncentracije oko 200 mg/L (208,8, 174,2 i 198,8 mg/L) pripremljena su u destilovanoj vodi. Zapremina od 250 mL ovih rastvora je ekstrahovana prvo *n*-heksanom (3×50 mL), a zatim dietil-etrom (2×50 mL). Tačno-tečna ekstrakcija je izvedena u levku za odvajanje zapremine 500 mL. Nakon ekstrakcije, vodeni sloj je uparen do suva, a ostatak nakon uparavanja, koji je sadržavao PVP, rastvoren je u 50 mL metanola. Ovi metanolni rastvori su obeleženi sa EX1, EX2 i EX3 i korišćeni su za „on-line“ pirolizu.

Uzorak otpadne vode

Uzorak otpadne vode je uzet iz industrijskog otpadnog kanala u maju 2007 godine. Kanal iz koga je uzet uzorak nalazi se u industrijskoj zoni jugoistočno od grada Pančeva, oko 20 km istočno od Beograda. Izgrađen je 1962. godine za potrebe ispuštanja otpadnih voda industrije koja je oko njega locirana. Kanal je dugačak 1800 m, širok 76 m i uliva se direktno u Dunav. Svoje otpadne vode u kanal ispuštaju tri fabrike: HIP „Azotara“, fabrika veštačkih đubriva, NIS Rafinerija Pančevo i HIP Petrohemija.

Uzorak je uzet na dubini od 30 cm ispod površine vode, koristeći čistu, sterilisanu staklenu bocu. Pre pirolize, uzorak otpadne vode (250 mL) preekstrahovan je na način opisan u prethodnom odeljku, da bi se smanjila količina organske supstance raspoložive za pirolizu. Nakon ekstrakcije, vodeni sloj je uparen do suva, a ostatak je ponovo rastvoren u 50 mL metanola (rastvor PC-S1). Zatim je 25 mL rastvora PC-S1 upareno na zapreminu od 2 mL i taj rastvor je obeležen sa PC-S2. Rastvori PC-S1 i PC-S2 su korišćeni za pirolizu.

„On-line“ piroliza-kvalitativna gasna hromatografija-masena spektrometrija (Py-GC-MS)

„On-line“ piroliza kuplovana sa kvalitativnom GC-MS analizom proizvoda degradacije je izvedena u pirolizatoru Pyroprobe 1000 (CDS, Oxford, USA) povezanim sa Hewlett Packard 5890 gasnim hromatografom, koji je dalje bio povezan sa Finnigan Trace MS masenim spektrometrom (ThermoElectron, Dreiech, Germany). Uslovi za izvođenje pirolize su bili sledeći: 200 °C temperatura interface, 4 min čišćenja, brzina zagrevanja od 1,5 °C/ms i piroliza na 650 °C u toku 5 s. Gasni hromatograf je bio snabdeven VF-5 ms kapilarnom kolonom (30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μ m film; Varian, Lake Forest, CA, USA) i *split-splitless* injektorom. Hromatografski uslovi su bili sledeći: izotermički period od 3 min na 50 °C, brzina zagrevanja od 3 °C/min do temperature od 140 °C a zatim zagrevanje brzinom od 25 °C/min do 300 °C. Temperatura injektora je bila 270 °C a *splitless* vreme

60 s. Noseći gas je bio helijum (brzina protoka 1,5 mL/min). Kao detektor je korišćen maseni spektrometar, koji je radio u režimu kompletnog skeniranja, od 35 do 500 m/z sa vremenom skeniranja od 0,67 s u *electron impact* jonizacionom režimu rada (EI+) sa 70 eV energije. Temperatura izvora je bila 200 °C, a temperatura međupovršine 270 °C.

„On-line“ piroliza–kvantitativna gasna hromatografija (Py–GC)

Kvantitativno određivanje PVP je izvedeno na osnovu površine NVP pika, sa pirolizatorom Pyroprobe 1000 (CDS, Oxford, USA), povezanim sa GC5160 gasnim hromatografom (Carlo Erba, Milano, Italy) koji je bio opremljen ZB-5ms kapilarnom kolonom (30 m×0.25 mm ID×0.25 µm film; Phenomenex, USA). Uslovi za izvođenje pirolize su bili sledeći: 200 °C temperatura međupovršine, 4 min čišćenja, brzina zagrevanja od 1,5 °C/ms i piroliza na 650 °C u toku 5 s. Hromatografski uslovi su bili sledeći: izotermiski period od 3 min na 50 °C, brzina zagrevanja od 3 °C/min do temperature od 140 °C a zatim zagrevanje brzinom od 25 °C/min do 300 °C. Temperatura injektora je bila 270 °C a splitless vreme 60 s. Noseći gas je bio helijum (brzina protoka 1,5 mL/min). Za detekciju je korišćen plameno-jonizacioni detektor (FID) na 300 °C.

Piroliza uzoraka, kalibracija i određivanje PVP

Komercijalni PVP K30. Rastvor komercijalnog PVP u metanolu, koncentracije 500 µg/mL je korišćen za pirolizu i konstruisanje kalibracione krive. Količine od 0,5 do 5,0 µg PVP, tj. 1 do 10 µL rastvora PVP su nakapane na staklenu vunu koja se nalazila u kvarcnoj cevčici. Kvarcna cevčica sa uzorkom je zatim smeštena unutar spirale platinskog filameta u pirolizatoru.

Na osnovu glavnog proizvoda degradacije, NVP, konstruisana je kalibraciona kriva za Py–GC eksperimente: površina NVP pika u zavisnosti od mase pirolizovanog PVP. Površina pika NVP je određivana pomoću programa Atlas (softver za analizu GC podataka). Dobijena kalibraciona kriva je korišćena za izračunavanje koncentracije PVP u veštačkim uzorcima otpadnih voda („*spiked samples*“) i uzorku otpadne vode iz kanala u Pančevu.

Veštački uzorci otpadne vode – „spiked samples“. Zapremina od 2 µL preekstrahovanih uzoraka EX1, EX2 i EX3 je korišćena za pirolizu. Površina NVP pika dobijenog nakon pirolize je korišćena za izračunavanje koncentracije PVP.

Uzorak otpadne vode. Pirolizovana je zapremina od 5 µL uzoraka PC-S1 i PC-S2, dobijenih na prethodno opisan način. Na osnovu površine NVP pika, detektovanog nakon pirolize uzorka PC-S2, određena je koncentracija PVP u uzorku otpadne vode.

Uzorak komercijalnog PVP i uzorak otpadne vode iz kanala u Pančevu su na isti način pripremljeni i piroliz-

ovani i u Py–GC–MS eksperimentima, pri čemu su jedinjenja u pirolizatima identifikovana na osnovu poređenja sa masenim spektrima i retencionim vremenima referentnih jedinjenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

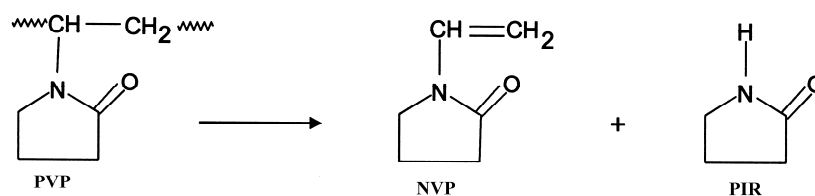
Proizvodi pirolize, reproduktivnost, linearnost i osetljivost

Specifični fragmenti pirolizovanog polimera mogu da reflektuju njegovu originalnu strukturu i da se, zahvaljujući tome, koriste za nedvosmisleno identifikaciju polimera. U ovom radu je pirolizovan komercijalni PVP u „on-line“ uslovima, i njegovi degradacioni proizvodi su identifikovani primenom GC–MS. Pokazano je da je jedan od glavnih proizvoda degradacije NVP, monomer iz koga se PVP sintetiše, slično kao i u eksperimentima izvedenim u „off-line“ uslovima [12]. Prilikom pirolize PVP se, pored NVP, takođe dobija i značajna količina 2-pirolidona (PIR). Na slici 1 prikazana je molekulska struktura PVP, kao i njegovi glavni proizvodi degradacije, NVP i PIR. Oba jedinjenja mogu da se povežu sa prvobitnom strukturom polimera, ali je u ovom radu samo NVP korišćen za kvantitativno određivanje PVP, zahvaljujući oštrim, simetričnim pikovima koje je davao u gasnom hromatogramu, a koji su bili pogodni za precizno izračunavanje površine. Na slici 2 prikazana je kvalitativna GC–MS analiza proizvoda pirolize PVP, gde su maseni spektri proizvoda degradacije nedvosmisleno pokazali da se radi o *N*-vinilpirolidonu ($m/z = 111$) i 2-pirolidonu ($m/z = 85$). Identifikacija *N*-vinilpirolidona i 2-pirolidona izvršena je poređenjem masenih spektara dobijenih proizvoda degradacije sa bazom podataka masenih spektara (NIST/EPA/NIH biblioteka masenih spektara NIST2000, Wiley/NBS registar podataka, 7. elektronska verzija).

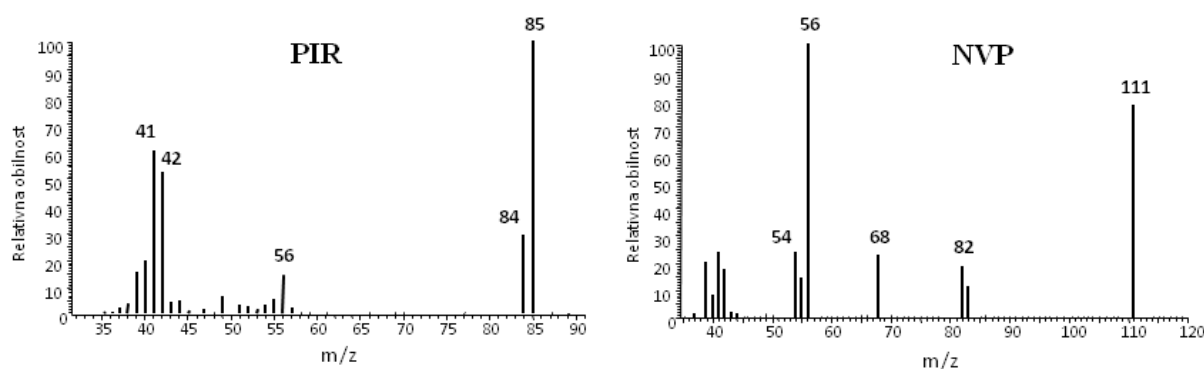
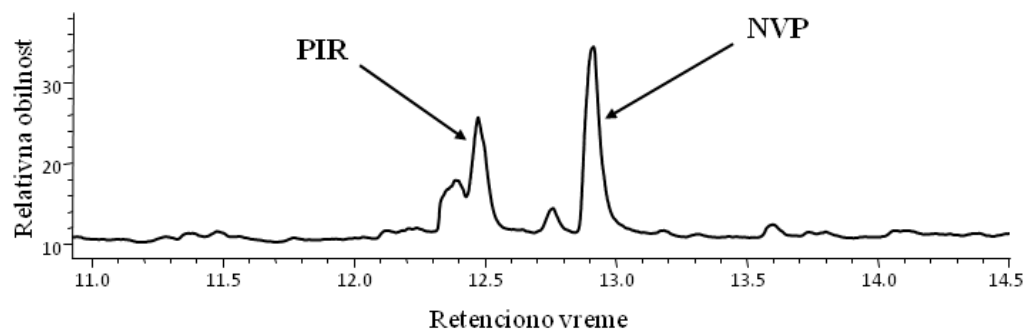
Nakon identifikacije proizvoda degradacije, komercijalni PVP je pirolizovan da bi se konstruisala kalibraciona kriva. Masa pirolizovanog PVP kretala se u granicama od 0,5 do 5,0 µg. Pet merenja je izvršeno za svaki kvantifikacioni nivo (tabela 1). Gasni hromatogrami proizvoda pirolize, za različite inicijalne mase PVP, prikazani su na slici 3. Ispitivanje serija različitih inicijalnih količina PVP je pokazalo da je reproduktivnost pirolize veoma dobra i da se dobija linearna zavisnost između PVP i odgovarajuće količine generisanog NVP, sa veoma visokim stepenom korelacije ($r^2 = 0.998$), slika 4. Relativne standardne devijacije kretale su se od 2 do 13%. Veće vrednosti standardnih devijacija su primećene kod manjih inicijalnih količina PVP. Na bazi ovih merenja procenjeno je da granica detekcije PVP iznosi 40 µg/L.

Analiza veštačkih uzoraka otpadne vode: „spiked samples“

Analiza vodenih rastvora na prisustvo PVP, kao što su veštački pripremljeni uzorci otpadnih voda i prave



Slika 1. NVP i PIR kao specifični proizvodi pirolize PVP.
Figure 1. NVP and PIR as specific pyrolytic products of PVP.



Slika 2. Kvalitativna GC–MS analiza proizvoda pirolize komercijalnog PVP (pirolizovana količina PVP – 5 μg).
Figure 2. Qualitative GC–MS analysis of the pyrolytic products of commercial PVP (pyrolyzed amount of PVP was 5 μg).

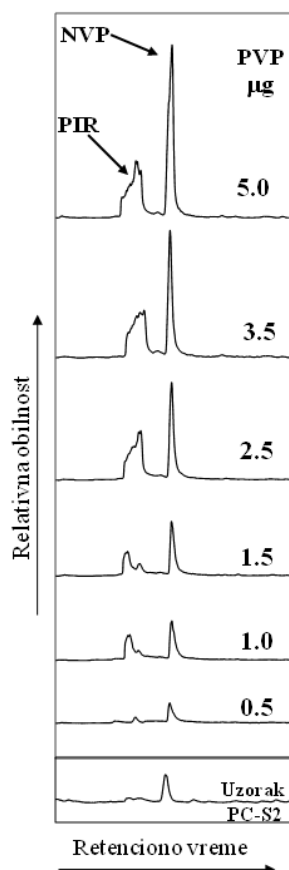
Tabela 1. Mase pirolizovanog komercijalnog PVP, površine pikova NVP generisanog tokom pirolize, srednja vrednost površine pika i srednja standardna devijacija

Table 1. Masses of pyrolyzed commercial PVP, areas of the peaks of NVP generated during pyrolysis, average values of the peak areas and average values of the standard deviation

Uzorak	Pirolizovan PVP, μg	Površina NVP pika	Površina NVP pika, srednja vrednost	σ , %
1-1	0,5	20000	19980	± 11
1-2		17720		
1-3		23436		
1-4		19823		
1-5		18920		
2-1	1,0	32965	31750	± 13
2-2		31056		
2-3		31683		
2-4		31056		
2-5		32000		
3-1	1,5	40928	44300	± 9
3-2		46846		
3-3		46822		

Tabela 1. Nastavak
Table 1. Continued

Uzorak	Pirolizovan PVP, µg	Površina NVP pika	Površina NVP pika, srednja vrednost	σ, %
3-4	1,5	47864	44300	±9
3-5		39000		
4-1	2,5	80222	82280	±3
4-2		80988		
4-3		80414		
4-4		84112		
4-5		85656		
5-1	3,5	110740	112800	±4
5-2		117485		
5-3		109863		
5-4		109234		
5-5		116684		
6-1	5,0	168050	162890	±2
6-2		165000		
6-3		158000		
6-4		160400		
6-5		163000		



Slika 3. Gasni hromatogrami proizvoda pirolize komercijalnog PVP i preekstrahovanog i koncentrovanog uzorka otpadne vode (PC-S2).

Figure 3. Gas chromatograms of the pyrolytic products of commercial PVP and pre-extracted and concentrated wastewater sample (PC-S2).

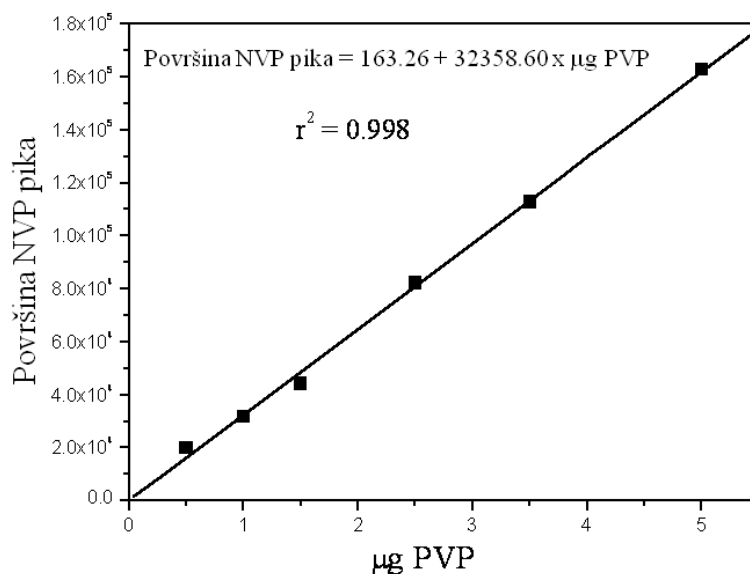
otpadne vode, zahtevala je nešto komplikovaniju pripremu uzoraka.

Tri veštački pripremljena uzorka otpadne vode ("spiked samples") preekstrahovana su *n*-heksanom (3 puta) i dietil-etrom (2 puta). Nakon ekstrakcije, vodeni sloj je uparen do suva i rastvoren u metanolu. Organski slojevi su odbačeni. *n*-Heksan i dietil-etar su korišćeni za ekstrakciju jer je poznato da je PVP nerastvoran u ovim rastvaračima. Sa druge strane, poznato je da je metanol najbolji rastvarač za PVP.

Piroliza ekstrahovanih uzoraka pokazala je da se PVP „recovery“ (oporavak) kretao od 96,6 do 100,5 mas.%, sa srednjom vrednošću od 98,4 mas.%. Izračunavanja su bazirana na inicijalnoj masi polimera, pretpostavljajući da tokom ekstrakcije nije bilo gubitaka PVP. Dobijeni rezultati su pokazali da preekstrakcija može da se koristi radi smanjenja količine organske supstance u uzorcima iz životne sredine, koja, pored PVP, takođe može da se pirolizuje i pri tome ometa identifikaciju i kvantifikovanje NVP. Prilikom opisane preekstrakcije nema značajnog gubitka PVP.

Analiza uzorka otpadne vode iz industrijskog otpadnog kanala

Prisustvo PVP u uzorku industrijske otpadne vode iz Pančeva je ispitano u poslednjem delu ovog rada. Uzorak je preekstrahovan na isti način kao i veštački pripremljeni uzorci otpadnih voda. Nakon ekstrakcije i uparavanja vodenog sloja, ostatak je najpre rastvoren u 50 mL metanola, odnosno koncentrovan je 5 puta u odnosu na inicijalnu zapreminu vode uzete za ekstrakciju (250 mL). Uzorak dobijen na ovaj način, označen kao



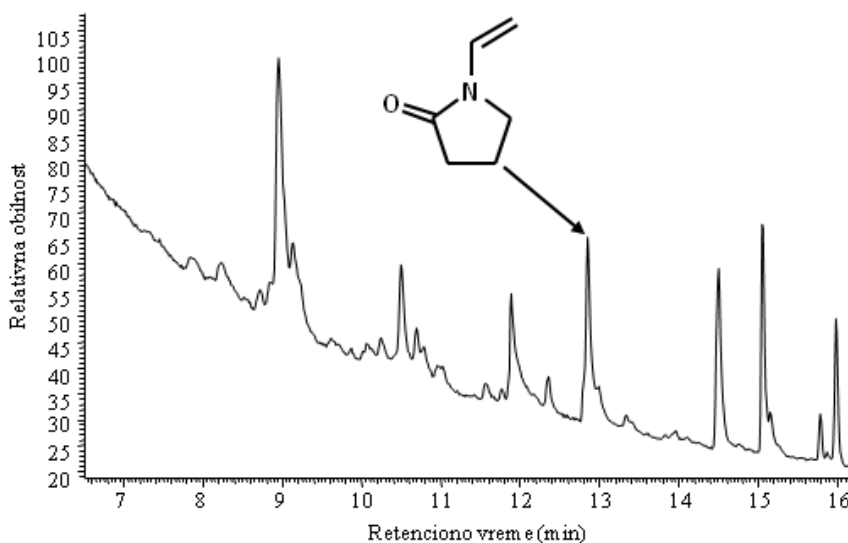
Slika 4. Kalibraciona kriva – zavisnost površine GC pika N-vinilpirolidona (NVP) od inicijalne mase pirolizovanog poli(vinilpirolidona) (PVP).

Figure 4. Calibration curve – area of GC peak of N-vinylpyrrolidone (NVP) in dependence on initial amount of pyrolyzed poly(vinylpyrrolidone) (PVP).

PC-S1, pirolizovan je (5 µL) i proizvodi pirolize su ispitani primenom GC–MS. NVP nije detektovan, što je ukazivalo da je uzorak ili previše razblažen, i da je koncentracija PVP ispod granice detekcije, ili da PVP nije prisutan u uzorku otpadne vode. Da bi se ova nedoumica razrešila, 25 mL uzorka PC-S1 je koncentrovano na zapreminu od 2 mL i koncentrovani uzorak, označen sa PC-S2, ponovo je pirolizovan (5 µL). Kvalitativna GC–MS analiza proizvoda pirolize uzorka PC-S2 je pokazala prisustvo NVP, što je bio dokaz da je PVP bio prisutan u uzorku otpadne vode. Maseni hromatogram proizvoda pirolize uzorka PC-S2, na kome je obeležen pik NVP, prikazan je na slici 5. Takođe je, na slici 3, ispod gasnih

hromatograma proizvoda pirolize komercijalnog uzorka PVP, prikazan hromatogram proizvoda pirolize uzorka PC-S2. Koncentracija PVP, izračunata na osnovu površine NVP pika na slici 3 i kalibracione krive, iznosila je 2,5 mg/L (srednja vrednost tri merenja). Srednja standardna devijacija iznosila je 5%. Visoka koncentracija PVP, reda veličine mg/L, daleko prevazilazi uobičajene koncentracije tipičnih niskomolekularnih zagađivača koje se kreću u granicama od 0,5 do 50 µg/L prema Paxeus [14].

Koncentracija PVP dobijena u ovim „on-line“ eksperimentima bila je nešto niža od koncentracije PVP koja je dobijena na osnovu eksperimenata pirolize u „off-



Slika 5. Maseni hromatogram proizvoda pirolize uzorka otpadne vode (PC-S2).

Figure 5. Mass chromatogram of the pyrolytic products of wastewater sample (PC-S2).

Tabela 2. Masa PVP u 2 μ L preekstrahovanog veštačkog uzorka otpadne vode: a) druga kolona – idealizovani slučaj, pod pretpostavkom da nema gubitaka PVP tokom ekstrakcije; b) treća kolona – vrednost računata na osnovu kalibracione krive i c) četvrta kolona – „recovery“ PVP

Table 2. Mass of PVP in 2 μ L of pre-extracted artificial wastewater sample – “spiked sample”: a) the second column: idealized case, assuming no losses of PVP during extraction; b) the third column – the values calculated on the basis of calibration curve and c) the fourth column – “recovery” of PVP

Oznaka uzorka	a) μ g PVP u EX1, EX2 i EX3 u idealnom slučaju, bez gubitaka tokom ekstrakcije	(b μ g PVP izračunat na osnovu kalibracione krive	c) PVP “recovery”, mas. %
EX-1	2,09	2,10	100,5
EX-2	1,74	1,68	96,6
EX-3	1,99	1,95	98,0

line“ uslovima (2.9 mg/L), za isti ispitivani uzorak otpadne vode [12]. Razlika između „on-line“ i „off-line“ određivanja je iznosila 14 mas.%. Na osnovu poređenja ovih rezultata može se zaključiti da u ovoj oblasti koncentracija PVP obe metode pirolize daju zadovoljavajuće rezultate, iako u „on-line“ uslovima nije moguća upotreba internog standarda koji je primenjen u „off-line“ tehnici [12]. Drugim rečima, obe tehnike, i „on-line“ i „off-line“ piroliza, mogu se koristiti sa zadovoljavajućom tačnošću za određivanje PVP u otpadnim vodama, u kojima je koncentracija ovog visokomolekularnog zagađivača velika. Međutim, za određivanje nižih koncentracija PVP (ispod 0.2 mg/L), kakve se sreću u rečnim vodama [12], bila bi potrebna ili ekstrakcija mnogo veće početne zapremine uzorka i njegovo dalje uparavanje i koncentrovanje, ili upotreba mnogo veće inicijalne zapremine uzorka za pirolizu. Ekstrakcija velikih početnih zapremina uzorka i uparavanje do malih finalnih zapremina vodi gubitku ispitivanog jedinjenja, u ovom slučaju PVP, dok je, sa druge strane, klasična „on-line“ piroliza limitirana zapreminom uzorka koji može da se ispituje, a koja najčešće ne prelazi 10 μ L. Može se zaključiti da za ispitivanje uzorka rečne vode na prisustvo PVP „off-line“ piroliza ima prednost u odnosu na pirolizu u „on-line“ uslovima.

ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitana mogućnost primene „on-line“ pirolize u sprezi sa gasnom hromatografijom, za određivanje PVP u uzorku otpadne vode. Kvantitativno određivanje izvršeno je na osnovu površine GC-pika glavnog proizvoda pirolize, NVP, i kalibracione krive, odnosno krive zavisnosti odgovarajuće količine generisanog NVP (površine pika) od mase pirolizovanog PVP. Koncentracija PVP u otpadnoj vodi je iznosila 2,5 mg/L. Pokazano je da se konvencionalna „on-line“ piroliza može uspešno koristiti za kvantitativno određivanje PVP umesto „off-line“ metode u ovoj oblasti koncentracija. Konvencionalna „on-line“ piroliza je vremenski neuporedivo brža u poređenju sa „off-line“ pirolizom, ali je ograničena upotrebom maksimalne inicijalne zapremine uzorka do 10 μ L i nemogućnošću korišćenja

internih standarda. Ipak, reproduktivnost primenjene „on-line“ metode je u ovom radu bila dobra (σ 2–13%) i dobijena koncentracija PVP je odgovarala rezultatu dobijenom u „off-line“ eksperimentu, za isti uzorak, koji je iznosio 2,9 mg/L [12]. Prilikom analize uzorka sa nižim koncentracijama PVP, kao što su rečne vode, ipak je pogodnija „off-line“ metoda, koja dozvoljava pirolizu mnogo većih inicijalnih zapremina uzorka, što je veoma važno kod uzorka iz životne sredine.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije (Projekti br. 172062 i 176006).

LITERATURA

- [1] M. Blazso, Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **39** (1997) 1–25.
- [2] K. Qian, W.E. Killinger, M. Casey, Rapid polymer identification by in-source direct pyrolysis mass spectrometry and library searching techniques, *Anal. Chem.* **68** (1996) 1019–1027.
- [3] F.C.-Y. Wang, Polymer analysis by pyrolysis gas chromatography, *J. Chromatogr., A* **843** (1999) 413–423.
- [4] I. Ericsson, L. Ljunggren, Trace determination of high molecular weight polyvinylpyrrolidone by pyrolysis-gas chromatography, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **17** (1990) 251–260.
- [5] T.M.H. Cheng, E.G. Malawer, Confirmation by pyrolysis-gas chromatography of the absence of polyvinylpyrrolidone in beer treated with cross-linked polyvinylpyrrolidone, *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **54** (1996) 85–90.
- [6] A. Kawauchi, T. Uchiyama, Measurement of polyvinyl pyrrolidone in laundry detergent and cosmetic products by GC-NPD analysis, PCT Publication Number WO9711356, 1997.
- [7] T. Uchiyama, A. Kawauchi, D.L. DuVal, Quick identification of polymeric dye transfer inhibitors in laundry detergents by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **45** (1998) 111–119.
- [8] T.M.H. Cheng, E.G. Malawer, Identification and determination of cross-linkers in cross-linked poly(vinylpyrrolidone) by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* **71** (1999) 468–475.

- [9] Y.K. Kim, H.B. Park, Y.M. Lee, Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties, *J. Membr. Sci.* **243** (2004) 9–17.
- [10] E.S. Barabas, *N-Vinyl Amide Polymers*, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley, New York, Vol. 17, 1987, pp. 198–257.
- [11] E.R. Kaal, G. Alkema, M. Kurano, M. Geissler, H. G. Jansen, On-line size exclusion chromatography-pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry for copolymer characterization and additive analysis, *J. Chromatogr., A* **1143** (2007) 182–189.
- [12] V.V. Antić, M.P. Antić, A. Kronimus, K. Oing, J. Schwarzbauer, Quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) by continuous-flow off-line pyrolysis-GC-MS, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **90** (2011) 93–99.
- [13] S. Trimpin, P. Eicshorn, H.J. Räder, K. Müllen, T.P. Knepper, Recalcitrance of poly(vinylpyrrolidone): evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* **938** (2001) 67–77.
- [14] N. Paxeus, Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden, *Water Res.* **30** (1996) 1115–1122.

SUMMARY

QUANTITATIVE DETERMINATION OF POLY(VINYLPYRROLIDONE) BY „ON-LINE“ PYROLYSIS COUPLED WITH GAS CHROMATOGRAPHY

Vesna V. Antić¹, Mališa P. Antić¹, Alexander Kronimus², Jan Schwarzbauer²

¹University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Belgrade, Serbia

²RWTH Aachen University, Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Aachen, Germany

(Scientific paper)

„On-line“ pyrolysis coupled with gas chromatography (GC) was performed for quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) in wastewater sample. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) showed that the main product of pyrolysis of PVP, at high temperatures, was *N*-vinylpyrrolidone (NVP). After that, different amounts of commercial PVP were pyrolyzed in order to establish the correlation between the amount of generated NVP (its GC peak area) and the initial mass of pyrolyzed PVP. GC-FID analysis was used for construction of the calibration curve and for quantitative determination of PVP. Very good linear correlation was obtained between the area of NVP peak, generated during pyrolysis, and the initial mass of PVP ($r^2 = 0.998$). Further, solutions of known concentration of PVP were prepared in distilled water (“spiked samples”). Spiked samples were preextracted with diethyl ether and *n*-hexane, after which the water-layer was evaporated and dissolved again in methanol. Analysis of pyrolysates of preextracted spiked samples showed that the “recovery” of PVP was above 96 mass%. This finding suggested that pre-extraction could be applied to reduce the concentration of organic substances that could also be pyrolyzed, and thus hinder identification and quantitative determination of PVP, without significant loss of polymer. The sample of an industrial wastewater from Pančevo, Serbia was investigated in the last part of this work. The sample was preextracted in the same way as the spiked samples and then pyrolyzed. NVP was identified by GC-MS in obtained pyrolysate, which was the evidence that PVP was present in the wastewater sample. NVP was quantified on the basis of the peak area in GC-FID chromatogram, and then the concentration of PVP in wastewater sample was calculated based on calibration curve. Concentration of PVP in industrial wastewater amounted 2.5 mg/L.

Keywords: On-line pyrolysis • Gas chromatography • Mass spectrometry • Poly(vinylpyrrolidone) • *N*-Vinylpyrrolidone • Wastewater