

РГБ ОД

3 ЯНВ 2001

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

НОВИКАЙТЕ
Наталья Владовна

УДК 543.544

**ПАРОФАЗНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2000

Работа выполнена в лаборатории газовой хроматографии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор А.Г. Витенберг

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Я.И. Яшин,

доктор технических наук, профессор А.М. Воронцов

Ведущая организация:

ГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «30» ноября 2000 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 063.57.44 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр., дом 41/43, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., дом 7/9.

Автореферат разослан «27» октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



/Б.В. Столяров/

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема повседневного контроля содержания летучих веществ в природной, питьевой и водопроводной воде остается весьма актуальной, т.к. в существующей аналитической практике преобладает периодический отбор проб с последующей их доставкой в контрольно-аналитические лаборатории. Независимо от способа выделения летучих примесей из воды перед газохроматографическим анализом - прямое введение воды в хроматограф, твердофазная, жидкостная или газовая экстракция - в процессе отбора, транспортировки и подготовки пробы к анализу возможны довольно значительные изменения концентраций определяемых веществ. Такие погрешности обычно являются систематическими и трудно выявляются.

Определение летучих примесей непосредственно в потоке жидкости методом парофазного анализа проточных систем (ПФАПС) практически полностью устраняет артефакты, связанные с отбором и подготовкой пробы к газохроматографическому анализу, и позволяет организовать оперативный контроль содержания летучих веществ в жидкости.

Непрерывный отбор проб для газохроматографического определения летучих веществ в потоке жидкости может осуществляться в одноступенчатых и многоступенчатых вариантах ПФАПС. Однако существующая теория этих методов не позволяет выбирать оптимальные условия и режимы проведения процесса. Поэтому при практической реализации процессов ПФАПС преобладает эмпирический выбор условий анализа, а предложенные режимы работы проточных экстракторов далеки от оптимальных.

Целью работы являлось установление закономерностей одноступенчатых и многоступенчатых экстракционных процессов в системах с движущимися фазами, определение основных аналитических характеристик метода ПФАПС и факторов, влияющих на эти характеристики; оптимизация условий определения конкретных веществ, а также разработка устройств для проведения проточного газохроматографического ПФА.

Научная новизна. На основе равновесной модели непрерывной газовой экстракции летучих веществ из движущихся фаз получено уравнение, описывающее закономерности одноступенчатого проточного ПФА в условиях изменения концентрации вещества в анализируемом потоке. Выведен критерий применения приближенного уравнения, включающего только отношение скоростей потоков жидкости и газа и константу фазового распределения.

Определены основные аналитические характеристики проточного ПФА – чувствительность, предел обнаружения, показатели точности, эффективность. Введены критерии массовой и концентрационной эффективности. Предложены схемы многоканальной пере-

крестной проточной экстракции, обеспечивающие наибольшую эффективность процесса в соответствии с указанными критериями. Установлены факторы, существенно влияющие на чувствительность метода – температура, соотношение скоростей потоков жидкости и газа, инерционность системы.

Практическая значимость. Разработаны методические подходы и техническое оформление процесса одноступенчатой проточной газовой экстракции для определения летучих веществ в потоках жидкости методом ПФАПС.

Разработанная методика количественного определения летучих галогенированных углеводородов в потоке водопроводной и природной воды на уровне долей ПДК в настоящее время проходит метрологическую аттестацию в Госстандарте РФ.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности одноступенчатого и многоступенчатого проточного парофазного анализа в условиях изменения концентрации вещества в анализируемом потоке.
2. Схемы многоканальной перекрестной проточной экстракции, полученные в результате расчета дискретной модели равновесного распределения летучих веществ в точках пересечения потоков и обеспечивающие наибольшую массовую и концентрационную эффективность.
3. Аналитические характеристики одноступенчатого проточного парофазного анализа и факторы, на них влияющие.
4. Методы и техника количественного одноступенчатого проточного парофазного анализа объектов природного и техногенного происхождения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на восьмом семинаре по парофазному анализу (Санкт-Петербург, 1992), XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Минск, 1993), девятом семинаре по парофазному анализу (Санкт-Петербург, 1998), II Научной сессии УНЦХ (Санкт-Петербург, 1998).

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 4 статьях и 3 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений, содержащих таблицы с экспериментальными данными. Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, в которой рассматриваются способы извлечения летучих веществ из потока жидкости и описываются модели процесса непрерывной газовой экстракции летучих соединений из движущейся жидкости. В обзоре обсуждаются основ-

ные работы по данной проблеме за последние 20 лет. Во второй главе диссертации изложены техника и условия эксперимента. В третьей – излагаются основные закономерности одноступенчатого и многоступенчатого проточного парофазного анализа, а также эффективность газовой экстракции проточных систем. Четвертая глава диссертации посвящена аналитическим приложениям парофазного анализа проточных систем. В ней приводятся результаты определения летучих веществ (галогенированных и ароматических углеводородов) в воде методом одноступенчатого проточного парофазного анализа. Текст диссертации включает 12 таблиц и 20 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Основные закономерности парофазного анализа проточных систем.

Одноступенчатый проточный парофазный анализ.

Закономерности одноступенчатой противоточной газовой экстракции летучих веществ из тонкого слоя потока жидкости, основанные на равновесной модели процесса ПФАПС, впервые были рассмотрены Козловским и соавторами в 1983 году. Предложенное этими авторами уравнение

$$C_L^0 = C_G \left(K + \frac{w_G}{w_L} \right) \quad (1)$$

связывает начальную концентрацию вещества C_L^0 в исследуемом потоке жидкости, движущемся со скоростью w_L , с коэффициентом распределения K и концентрацией этого вещества C_G в газовом потоке, движущемся со скоростью w_G .

Авторы рассматривали уравнение (1), как не имеющее каких-либо ограничений, и использовали его для расчета содержания летучих веществ в потоке жидкости. Однако фактически уравнение (1) строго выполняется только в случаях постоянства C_L^0 . В условиях изменения концентрации определяемого вещества в потоке жидкости это уравнение становится приближенным.

Концентрация определяемого компонента на входе в проточный экстрактор, в котором за время Δt осуществляется равновесное или стационарное его распределение между двумя фазами в соответствии с численным значением K , определяется функцией $C_L^0(t)$. Баланс массы летучего компонента, извлекаемого из жидкости потоком газа, можно записать в виде:

$$V_L C_L(t + \Delta t) = V_L C_L(t) + w_L \Delta t C_L^0(t) - w_L \Delta t C_L(t + \Delta t) - w_G \Delta t C_G(t + \Delta t) \quad (2)$$

где: $C_L(t + \Delta t)$ и $C_G(t + \Delta t)$ – концентрации летучего компонента в момент времени $(t + \Delta t)$ в жидкой и газовой фазах, $C_G(t)$ и $C_L^0(t)$ – концентрации летучего вещества в момент

времени t в газовом объеме экстрактора и в жидкости на входе в экстрактор, V_L – объем, занимаемый жидкостью в сосуде для экстракции.

После перехода к пределу $\Delta t \rightarrow 0$ получим:

$$\frac{dC_L(t)}{dt} = -\frac{w_G + Kw_L}{KV_L} C_L(t) + \frac{w_L}{V_L} C_L^0(t) \quad (3)$$

Из уравнения (3) можно выразить временную зависимость концентрации летучего компонента в потоке $C_L^0(t)$ через регистрируемую при проведении одноступенчатого проточного парофазного анализа функцию $C_G(t)$:

$$C_L^0(t) = C_G(t) \cdot \left(K + \frac{w_G}{w_L} \right) \cdot (1 + q) \quad (4)$$

$$q = \frac{KV_L}{Kw_L + w_G} \cdot \frac{d \ln C_G(t)}{dt} \quad (5)$$

В случаях, когда значение $q \ll 1$, уравнение (4) приобретает вид (1). Таким образом, применение уравнения (1) для количественных расчетов содержания летучих веществ в жидкости определяется допустимым отклонением q от 0 и возможно только в тех случаях, когда значения C_L^0 , вычисленные по уравнениям (1) и (4), различаются не более чем на величину погрешности определения содержания летучего вещества в потоке. Иными словами, численным значением q можно пренебречь лишь при медленном изменении концентрации компонента в исследуемом потоке, когда это изменение в единицу времени значительно меньше абсолютного значения концентрации в потоке жидкости.

Чувствительность определения летучих веществ в потоке жидкости методом ПФАПС (S) зависит как от природы анализируемых веществ и жидкой фазы, так и от условий проведения анализа и характеризуется выражением:

$$S = \frac{fv_G}{K + w_G/w_L} \quad (6)$$

Соотношение (6), также как и (1), является приближенным и устанавливает формальную связь между чувствительностью S и параметрами f , v_G , K и w_G/w_L . Это уравнение показывает, что влияние соотношения скоростей потоков жидкости и газа на чувствительность анализа в наибольшей степени проявляется в режиме работы парофазного экстрактора, соответствующем неравенству $w_G/w_L \gg K$. Такой режим работы проточного экстрактора обеспечивает извлечение наибольшего количества вещества и оправдан при необходимости предварительного концентрирования определяемых веществ перед анализом.

Для аналитических целей, однако, предпочтительнее режим работы экстрактора, обеспечивающий возможно более высокое значение концентрации определяемого компонента в газе-экстрагенте по отношению к исходной концентрации вещества в исследуемом растворе (C_L^0). Режим предельного насыщения газа-экстрагента летучими компонентами из потока жидкости (параметры, относящиеся к этому режиму, обозначаются верхним индексом «lim»), т.е. достижение C_G^{lim} , обеспечивается в условиях $w_G/w_L \ll K$. Важным достоинством такого режима работы проточного экстрактора является нивелирование влияния на аналитический сигнал соотношения потоков жидкости и газа.

Диаметрально противоположные требования к оптимальным условиям работы проточного парофазного экстрактора в режиме полного извлечения вещества из раствора ($w_G/w_L \gg K$) и предельного (иногда называемого равновесным) насыщения газового потока летучими компонентами ($w_G/w_L \ll K$) связаны с тем, что наибольшее значение равновесной (или стационарной) концентрации вещества в газовой фазе (C_G^{lim}) достигается, когда из конденсированной фазы извлекается возможно меньшая его доля. Это, казалось бы, парадоксальное заключение можно подтвердить нижеприведенным примером.

Из уравнения (1) следует, что отнесенная к C_L^0 концентрация вещества в экстрагенте (C_G/C_L^0) и доля (δ) извлеченного из потока жидкости вещества за время τ могут быть рассчитаны по формулам:

$$\frac{C_G}{C_L^0} = \frac{1}{K + w_G/w_L} \quad (7)$$

$$\delta = \frac{w_G/w_L}{K + w_G/w_L} \quad (8)$$

На рис. 1 представлены результаты расчетов по этим формулам зависимостей C_G/C_L^0 и δ от соотношения скоростей потоков жидкости и газа за время τ для гипотетического случая с $K=1$ при $C_L^0 = \text{const}$. Из этого рисунка видно, что максимальная концентрация вещества в потоке газа-экстрагента достигается в условиях, когда из потока жидкости извлекается минимальное количество вещества.

Предельно обнаруживаемая концентрация вещества в потоке жидкости может быть рассчитана по уравнению (1), если считать, что заданной минимально измеряемой величине сигнала хроматографического детектора (определяющейся уровнем шума) соответствует минимально определяемая масса вещества.

Таким образом, основными параметрами, определяющими чувствительность одноступенчатого ПФАПС, являются коэффициент распределения вещества и соотношение скоростей потоков жидкости и газа.

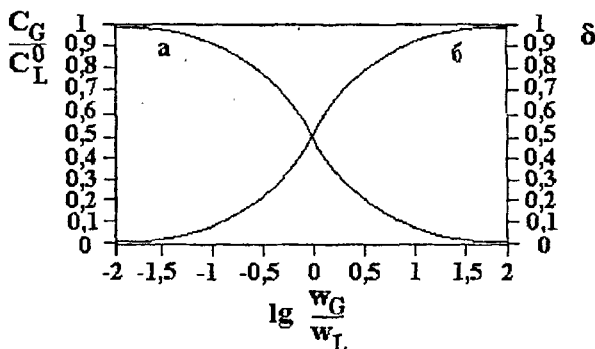


Рис. 1. Зависимости C_G/C_L^0 (а) и δ (б) от соотношения скоростей потоков жидкости и газа при $K=1$ и $C_L^0 = \text{const}$.

Многоступенчатая проточная экстракция

Этот вариант ПФАПС может быть реализован в многоканальных перекрестных экстракционных системах. Описание такого процесса, учитывающее наличие нескольких экстрактов и градиента концентрации между ними, основано на дискретной модели процесса. Такая модель предусматривает контакт двух фаз в точках пересечения потоков и равновесное распределение летучих компонентов за время Δt между объемами $V_L = w_L \Delta t$ и $V_G = w_G \Delta t$ в соответствии с численными значениями K . Расчет концентрации вещества в жидкой фазе независимо для любой точки сетевого пересечения M слоев жидкого потока с N ступенями газового потока (рис. 2) производится по уравнению:

$$C_L^{M,N} = \frac{C_i^0 (M+N-1)}{(1+X)^{M+N-1}} \sum_{i=1}^M \frac{X^{i-1}}{(M+N-1)(i-1)} \quad (9)$$

В качестве параметра, характеризующего распределение вещества между двумя фазами, использован коэффициент экстракции X , представляющий собой отношение равновесных масс компонента m_G в газе и m_L в жидкости, распределенных между двумя фазами в соответствии с численным значением K , т.е.

$$X = \frac{m_G}{m_L} = \frac{w_G / w_L}{K} \quad (10)$$

Результаты вычислений по уравнению (9) значений C_L^{MN} в многоступенчатом парофазном экстракторе перекрестного типа с $M=N-1$ для различных коэффициентов экс-

тракции X , приведенные в таблице I, демонстрируют изменение концентрации летучего вещества в растворе в процессе его прохождения через такой экстрактор. Эти данные позволяют рассчитать эффективность процесса перекрестной экстракции в зависимости от параметров системы и условий работы экстрактора.

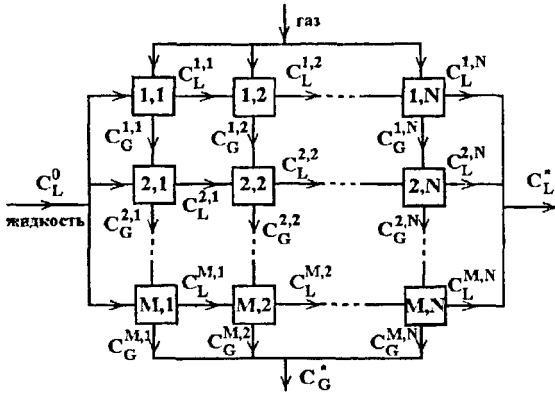


Рис. 2. Сетевая схема проточного перекрестного экстрактора

Таблица I. Значения текущей концентрации вещества в потоке жидкости C_L^{MN} в долях от исходной C_L^0 для различного числа слоев M и ступеней N проточного сетевого экстрактора в зависимости от значений коэффициента экстракции X .

$M \backslash N$	1	2	3	4	$N \backslash X$
1	0.667	0.444	0.296	0.197	0.5
	0.500	0.250	0.125	0.063	1.0
	0.333	0.111	0.037	0.012	2.0
	0.167	0.028	0.0047	0.0008	5.0
2	0.889	0.741	0.593	0.461	0.5
	0.750	0.500	0.313	0.188	1.0
	0.556	0.259	0.111	0.045	2.0
	0.306	0.074	0.016	0.003	5.0
3	0.963	0.889	0.790	0.680	0.5
	0.875	0.688	0.500	0.344	1.0
	0.704	0.407	0.210	0.100	2.0
	0.422	0.132	0.035	0.008	5.0
4	0.988	0.955	0.900	0.827	0.5
	0.938	0.813	0.656	0.500	1.0
	0.802	0.539	0.320	0.173	2.0
	0.518	0.196	0.062	0.017	5.0

Эффективность газовой экстракции проточных систем.

Традиционно эффективность экстракции в препаративных и технологических ее приложениях оценивают по количеству (или доле) извлеченного вещества в определенном объеме экстрагента. В некоторых аналитических приложениях экстракции больший интерес представляет не масса или доля извлеченного вещества, а его концентрация в экстрагенте. Именно эта величина является определяющей в формировании полезного сигнала, от которого главным образом зависят метрологические характеристики аналитических методов, основанных на экстракционных процессах. Однако в аналитической практике при выборе условий анализа в проточных экстракционных системах практически не учитывают, что параметры системы, обеспечивающие достижение максимальной концентрационной эффективности, диаметрально противоположны параметрам, обеспечивающим максимальную массовую эффективность.

В одноступенчатых вариантах, как это было показано выше, наилучшая концентрационная эффективность реализуется в условиях $K \gg w_G/w_L$. В многоступенчатом ПФАПС кроме соотношения скоростей потоков движущихся фаз на эффективность процесса оказывают существенное влияние параметры экстрактора: количество ступеней N и слоев M .

Долю извлеченного в перекрестном экстракторе вещества ($\delta_G^{M,N}$) рассчитывали по формуле:

$$\delta_G^{M,N} = 1 - \frac{C_L^*}{C_L^0} \quad (11)$$

Здесь $C_L^* = \left(\sum_1^M C_L^{M,N} \right) / M$ - концентрация в растворе после смешения в выходном коллекторе потоков жидкости из M слоев.

Среднее значение концентрации извлеченного вещества в газовой фазе после смешения газовых потоков из N ступеней сетевого экстрактора (C_G^*) вычисляли по одному из нижеследующих соотношений:

$$C_G^* = \frac{C_L^0}{w_G/w_L} \delta_G^{M,N} \frac{M}{N} = \frac{\sum_1^N C_G^{M,N}}{N} \quad (12)$$

Ранее было показано, что текущее значение C_G^* тем ближе к равновесному с исходным раствором, чем меньшая доля из него извлечена.

Сопоставление расчетов количества извлеченного вещества по (11) и значений его усредненной концентрации в газовом потоке по (12) позволяет заключить, что в перекрестной экстракции многоканальный сетевой процесс по эффективности уступает одноканальной многоступенчатой перекрестной экстракции. Иными словами, более эффективная экс-

тракция наблюдается в случаях, когда потоки жидкости или газа, движущиеся по одному каналу, пересекают, соответственно, N каналов газового потока или M слоев потока жидкости (рис. 3). При этом наибольшее количество вещества, при прочих равных условиях, извлекается в случае однослойного потока жидкости ($M=1$), пересекаемого N потоками газа, т.е. для δ_G^{LN} (рис. 3а). Самое высокое значение концентрации в газовом потоке достигается, когда одноканальный газовый поток ($N=1$) пересекается M слоями раствора (рис. 3б).

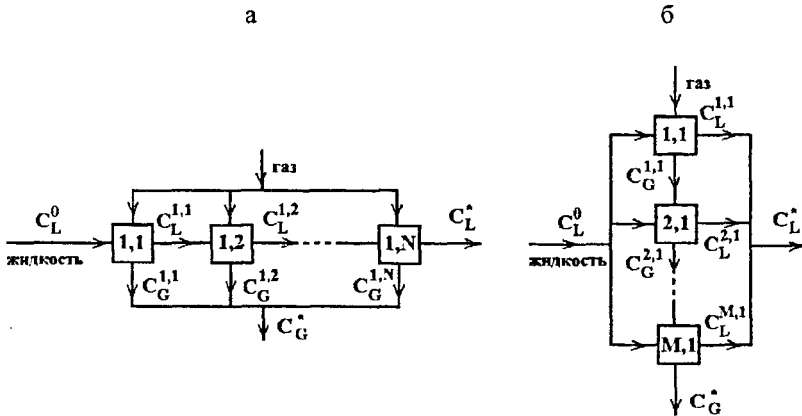


Рис. 3. Схема проточного перекрестного экстрактора, обеспечивающего наибольшую эффективность по массе (а) и концентрации (б) вещества.

Таким образом, наиболее предпочтительными для аналитических целей являются системы, обеспечивающие наибольшее значение концентрации вещества в газовом потоке на выходе из экстрактора (C_G^{fin}). Чаще всего это многоступенчатое пересечение максимального количества жидких слоев минимальным количеством газовых потоков. Обычно в таких условиях из жидкой фазы извлекается наименьшая доля вещества. Увеличение количества газовых каналов в многоступенчатом перекрестном ПФАПС приводит к резкому снижению концентрации вещества в газовом потоке на выходе из экстрактора и снижению чувствительности анализа. Поэтому при оценке целесообразности использования одноступенчатых и многоступенчатых перекрестных экстракторов и их параметров следует учитывать закономерности и характеристики соответствующих процессов.

Определение летучих веществ в воде методом одноступенчатого проточного ПФА

Исследование сравнительных характеристик проточных версий ПФА

Существуют два варианта отбора проб для последующего газохроматографического определения летучих веществ в потоке жидкости, основанных на непрерывной газовой экстракции и различающихся способом ее проведения. В одном случае извлечение летучих примесей из жидкости производится путем прямого контакта потоков жидкости и газа-экстрагента; в другом – потоки жидкости и газа разделены гидрофобной мембраной. Сравнительную оценку возможностей и аналитических характеристик двух вариантов парофазного определения малых концентраций летучих веществ в потоке жидкости проводили по результатам определения хлороформа и четыреххлористого углерода в водопроводной воде.

Оба варианта проточного ПФА близки по чувствительности определения летучих гадогенуглеводородов в воде и сопоставимы со статическим ПФА.

Необходимость регистрации залповых выбросов загрязняющих веществ при контроле качества природных и сточных вод определяет важность оценки инерционности системы при резких изменениях концентрации анализируемого вещества в потоке. Непосредственный контакт фаз при малом объеме экстрактора позволяет обеспечить достаточно быстрый отклик системы (в течение 1-2 мин) на изменение концентрации анализируемого компонента, тогда как применение мембран увеличивало инерционность системы. Однако серьезным недостатком варианта с непосредственным смешением потоков жидкости и газа является ограничение пределов регулирования скоростей потоков только узким интервалом их значений, в то время как мембранные системы позволяют быстро и независимо изменять скорости потоков как жидкости, так и газа в широком интервале.

Важным условием успешного использования систем для проточного ПФА является предотвращение попадания мельчайших капелек жидкости в дозируемый объем газового крана. Поэтому при анализе водопроводной воды с непосредственным контактом потоков газа-экстрагента и жидкости основная проблема заключается в необходимости удаления мельчайших капелек воды перед дозированием проб. Использование гидрофобных мембран для разделения потоков исключает возможность попадания конденсированной влаги в дозируемый объем газа и далее в хроматографическую колонку.

Более предпочтительными, на наш взгляд, оказываются мембранные системы, которые обеспечивают высокую чувствительность анализа, а в сочетании с простотой в обращении и удобствами независимого регулирования потоков жидкости и газа-экстрагента

в широком диапазоне скоростей делают мембранный парофазный анализ наиболее приемлемым методом для практической реализации.

Чувствительность определения летучих примесей.

Аналитические возможности одноступенчатого мембранного проточного парофазного анализа и особенности его практической реализации исследовали на примерах определения летучих галогенированных, ароматических углеводородов и растворенных газов в воде. Кроме актуальности постоянного контроля содержания этих веществ в воде, такой выбор определялся благоприятными значениями коэффициентов распределения, обеспечивающими в парофазном варианте снижение предела газохроматографического определения не менее, чем на два порядка по сравнению с прямым дозированием проб в хроматографическую колонку.

В работе использовали гидрофобные полимерные мембраны, разработанные и изготовленные в НПО «Полимерсинтез» г. Владимира, диффузионные характеристики которых обеспечивали чувствительность проточного ПФА сопоставимую с его статической версией.

В качестве объекта анализа была выбрана водопроводная вода Петро дворцового района г. Санкт-Петербурга. Измерение содержания в ней летучих галогенированных углеводородов проводили в течение нескольких часов путем последовательного введения в хроматографическую колонку проб газа, предварительно насыщенного парами анализируемых микрокомпонентов воды в мембранном экстракторе. Основными регистрируемыми микрокомпонентами являлись хлороформ, четыреххлористый углерод и бромдихлорметан. Воспроизводимость параметров пиков на хроматограммах последовательных проб была не хуже 3 %.

С целью достижения наибольшей чувствительности был выбран режим работы проточного экстрактора, обеспечивающий предельное насыщение газа-экстрагента летучими компонентами из потока жидкости (C_G^{lim}) и резко снижающий требования к стабильности потоков жидкости и газа. Следовало ожидать, что в таких условиях для правильно подобранных мембран соотношение скоростей потоков $(w_G/w_L)^{\text{lim}}$, гарантирующее достижение C_G^{lim} , должно быть менее 0,01 К. Численные значения коэффициентов распределения в системе вода-газ регистрируемых в водопроводной воде полигалометанов варьируют в пределах нескольких единиц, так что значение C_G^{lim} в нашем одноступенчатом мембранном экстракторе может достигаться при $(w_G/w_L) \leq (0,02-0,05)$. Измеренные нами зависимости интенсивностей аналитических сигналов микропримесей хлороформа, че-

треххлористого углерода и бромдихлорметана в водопроводной воде, от соотношения скоростей потоков жидкости и газа показывают, что значение $(w_G/w_L)^{lim}$ зависит от типа использованных в экстракторе мембран и их проницаемости. Для гидрофобных диффузионных композитных мембран типа МДК $(w_G/w_L)^{lim}$ несколько превышает 0,01. Однако, если проницаемость гидрофобных мембран по отношению к определяемым летучим компонентам водного потока оказывается не оптимальной, например в случае микрофильтрационных композитных мембран типа МФФК, значение $(w_G/w_L)^{lim}$ может резко уменьшаться до $(2÷6) \cdot 10^{-3}$.

Возможность использования проточного парофазного экстрактора для выделения веществ с низкими коэффициентами распределения демонстрируют примеры определения растворенных газов в потоке воды. Коэффициенты распределения кислорода и азота в воде при 20°C составляют, соответственно, 0,033 и 0,016, а диоксида углерода 0,94. Несмотря на столь различную растворимость этих газов в воде, значения $(w_G/w_L)^{lim}$ у них при использовании мембран типа МДК отличаются незначительно и колеблются в интервале $6 \cdot 10^{-3} ÷ 1 \cdot 10^{-2}$.

Пределы газохроматографического парофазного определения летучих веществ (табл. 2), измеренные в режиме близком к равновесному насыщению газового потока, показывают, что проточный парофазный анализ по чувствительности не уступает статическому парофазному анализу и может быть использован для контроля содержания летучих веществ непосредственно в потоке воды.

Таблица 2. Коэффициенты распределения и минимально определяемые концентрации летучих веществ проточным ПФА.

Вещество	К при 20°C	ПДК, мкг/л	Минимально определяемые концентрации, мкг/л	
			проточный ПФА	статический ПФА
Хлороформ	7,8 ± 0,2	200	0,5	0,1
Четыреххлористый углерод	1,30 ± 0,03	3	0,03	0,01
Бромдихлорметан	16,5 ± 0,8	30	0,1	0,1
Бензол	4,80 ± 0,15	10	10	10
Толуол	4,60 ± 0,15	500	30	25
Ацетон	750 ± 25	2200	1500	1000
Кислород	0,033 ± 0,001		10	15
Азот	0,0160 ± 0,0005		15	20
Диоксид углерода	0,94 ± 0,02		20	40

Влияние температуры на чувствительность проточного парофазного анализа.

Влияние температуры проведения газовой экстракции на чувствительность проточного парофазного анализа в наибольшей степени проявляется в режиме равновесного насыщения газового потока летучими компонентами жидкости. Величина этого влияния, по существу, определяется температурной зависимостью коэффициента распределения, изменение которого в системе вода-газ обычно составляет 3-8% на 1°C. Из полученных экспериментальных данных следует, что для достижения воспроизводимости амплитуды аналитического сигнала на уровне 1% необходимая степень термостатирования потока воды должна быть не хуже $\pm 0,15 - 0,25^\circ\text{C}$, а при изменении температуры воды в пределах 1°C колебания аналитического сигнала не превышают 4 - 7%.

В режиме полного извлечения температура практически не оказывает влияния на величину аналитического сигнала, но в таком режиме работы мембранного экстрактора чувствительность анализа снижается во много раз. Важно также отметить, что повышение температуры потока воды существенно снижает память системы и, как следствие, селекционность на изменение микроконцентраций галогенуглеродов в воде.

Правильность результатов измерения содержания летучих веществ в воде

Количественное определение микросодержания галогенированных и ароматических углеводородов в потоке воды производили методом добавки определяемого вещества в исследуемый поток жидкости. Этот метод является наиболее приемлемым для водопроводной воды и других потоков природного и технологического происхождения. Такие потоки сложно моделировать в чистом виде без микропримесей, т.к. реальные объекты анализа уже содержат летучие вещества. Значительно проще обеспечить стабильное смешение исследуемого потока воды с градуировочным, содержащим строго заданную концентрацию только определяемых веществ. Скорость подачи градуировочного раствора (w_L^*) должна быть такой, чтобы приращение аналитического сигнала после смешения потоков было соизмеримо с первоначально измеренным в исследуемом потоке. При этом следует иметь в виду, что чем меньше выбрано отношение (w_L^*/w_L), тем большую концентрацию определяемого вещества в градуировочном растворе можно задавать и тем самым создавать меньше проблем в процессе его приготовления и использования.

Воспроизводимость и правильность результатов определения летучих веществ в потоке воды проверяли с помощью растворов с известным содержанием хлороформа, бромдихлорметана и четыреххлористого углерода. В этих опытах смешение потоков произво-

дили таким образом, что обеспечивалось условие $C_L^* \gg C_L$ и собственное содержание определяемых компонентов в исходном растворе практически не оказывало влияния на погрешность анализа. Расхождение между заданным и найденным содержанием летучих веществ составляло в среднем 5% и не превышало 10% в диапазоне концентраций от 0,2 до 200 мкг/л. Суммарная погрешность определения летучих галогенированных углеводородов методом проточного ПФА не превышала 25%.

Непрерывная индикация уровня летучих примесей в потоке жидкости

Рассмотренные варианты одноступенчатого проточного парофазного анализа, несмотря на непрерывный отбор проб, позволяют измерять содержание индивидуальных веществ только в дискретном режиме. Степень дискретности определения летучих компонентов в потоке жидкости зависит от продолжительности регистрации хроматограммы. Так, выбранные условия хроматографического разделения полигалогенметанов позволяют получать информацию об их содержании в потоке воды каждые 7 минут. Этого более чем достаточно для санитарно-химического контроля водопроводной воды. Однако в аналитической практике нередко возникают задачи, требующие непрерывной информации о содержании летучих веществ в воде, измеряемого с движущихся главсредств, например, растворенных газов или летучих примесей в водоемах.

Предложенная нами установка для определения летучих примесей в потоке воды позволяет работать в режиме непрерывной индикации, когда извлеченные в мембранном экстракторе из потока жидкости микрокомпоненты направляются прямо в детектор, минуя хроматографическую колонку. Такой вариант одноступенчатого проточного ПФА реализован на примере определения растворенных летучих примесей – ацетона, гексана, бензола и толуола - в водопроводной воде. В данном случае ионизационно-пламенным детектором регистрировался суммарный сигнал от извлекаемых из воды примесей. Изменение концентрации анализируемых веществ в потоке жидкости приводило к соответствующему изменению уровня сигнала.

Особенность этой версии проточного ПФА состоит в том, что содержание индивидуальных веществ можно измерять только при использовании гидрофобных мембран, селективно пропускающих исключительно интересующие компоненты. Если в экстракторе применяются универсальные мембраны, то установка работает в режиме индикации общего уровня загрязненности летучими веществами потока воды. В этом случае, в отличие от компонентного анализа, предпочтителен режим полного извлечения, т.е. $w_G/w_L \gg K$, при котором нивелируется влияние коэффициентов распределения отдельных веществ на сум-

марный сигнал. Непрерывная регистрация такого сигнала позволяет установить момент изменения концентрации летучих веществ в воде, что играет важную роль при контроле за выбросами загрязняющих веществ в окружающую среду. Когда амплитуда сигнала общего уровня загрязненности потока жидкости превышает заданную величину, схема установки может предусматривать изменение режима анализа с непрерывного на дискретный, включающий разделение летучих примесей воды в хроматографической колонке с последующим количественным определением каждой из них методом добавки определяемого вещества.

ВЫВОДЫ.

1. Установлены закономерности одноступенчатого проточного ПФА в рамках равновесной модели непрерывной газовой экстракции летучих веществ из движущихся фаз. Определены границы применения уравнения, включающего только константу фазового распределения и соотношение скоростей потоков жидкости и газа.
2. Дана теоретическая оценка эффективности одноступенчатой и многоступенчатой проточной экстракции. В одноступенчатых процессах наилучшая эффективность реализуется в условиях резко различающихся значений соотношений скоростей потоков и коэффициентов распределения. В многоступенчатых процессах наибольшая массовая эффективность обеспечивается в случае пересечения многоканальным потоком газа одного канала потока жидкости, а наибольшая концентрационная эффективность достигается при пересечении многоканального потока жидкости одним каналом потока газа.
3. Установлены основные аналитические характеристики проточного ПФА – чувствительность, предел обнаружения, показатели точности, эффективность, а также факторы, существенно влияющие на чувствительность метода – температура, соотношение скоростей потоков жидкости и газа, инерционность системы.
4. Разработано устройство мембранного типа для проведения одноступенчатого проточного газохроматографического ПФА. Количественный анализ потоков природного и техногенного происхождения предложено производить методом добавки определяемого вещества к исследуемому потоку жидкости.
5. Показана возможность определения растворенных в воде газов методом одноступенчатого проточного ПФА с пределами обнаружения сопоставимыми со статическим ПФА.

6. Разработана методика количественного определения летучих галогенированных углеводородов в потоке водопроводной воды с пределами обнаружения 0,5 мкг/л для хлороформа и бромдихлорметана и 0,03 мкг/л для четыреххлористого углерода.
7. Реализован режим непрерывной индикации общего уровня загрязненности воды летучими веществами на примере определения простейших углеводородов и карбонильных соединений.

Основное содержание работы опубликовано в следующих статьях и тезисах:

1. Новикайте Н.В., Витенберг А.Г. Газохроматографическое определение летучих галогенированных углеводородов в потоке воды. / Тезисы докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Минск 24-29 мая 1993. Т. 2. С. 395-396.
2. Витенберг А.Г., Новикайте Н.В., Бурейко А.С. Вопросы теории непрерывной газовой экстракции летучих примесей из потоков жидкости. // Вест. СПбГУ. Сер. физ. и хим. Вып.4. 1995. № 4. С. 20-25.
3. Витенберг А.Г., Новикайте Н.В., Бурейко А.С. Газохроматографическое парофазное определение летучих веществ в потоке воды. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 865-869.
4. Новикайте Н.В. Парофазный анализ проточных систем / Тезисы докл. II Научной сессии УНЦХ, посвященной 275-летию основания Санкт-Петербургского университета и 250-летию химической науки в России. Санкт-Петербург. 2-6 марта 1998. С. 175-177.
5. Новикайте Н.В. Парофазный анализ проточных систем / Тезисы докл. IX семинара по парофазному анализу, посвященного памяти профессора Б.В. Иоффе. Санкт-Петербург. 23-25 июня 1998. С. 68-69.
6. Витенберг А.Г., Новикайте Н.В. Эффективность проточных вариантов парофазного анализа. // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. № 8. С. 839-844.
7. Витенберг А.Г., Новикайте Н.В. Газохроматографическое определение примесей летучих веществ в воде методом проточного парофазного анализа. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. № 3. С. 300-307.