

САНКТ-ПЕТЕРБУГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

РАТХОУР Джитендр Кумар



**ДИНАМИЧЕСКАЯ ХРОМАТОМЕМБРАННАЯ ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ
НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург-2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Родинков Олег Васильевич

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Москвин Леонид Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Карпова Людмила Алексеевна
кандидат химических наук
Иванова Татьяна Лазаревна

Ведущая организация: Центр экологической безопасности
Российской Академии Наук

Защита состоится 25 ноября 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им А.М. Горького Санкт-Петербургского университета.

Автореферат разослан «25» октября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Г. Папсуева

2005-4
22.02.9

926451

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

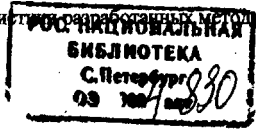
Актуальность темы. Одним из наиболее эффективных методов определения микропримесей летучих органических веществ в водных растворах является парофазный газохроматографический анализ. Новые перспективы в области парофазного анализа открыл предложенный в 90-ых годах прошлого века хроматомембранный вариант газовой экстракции, который по эффективности массообмена сопоставим с хроматографическими процессами в системе жидкость - газ. Однако общим ограничением аналитических возможностей исследованных ранее схем непрерывной хроматомембранной газовой экстракции с одновременным движением потоков жидкости и газа через массообменный слой является потребность в относительно большом (несколько десятков миллилитров) объеме жидкой пробы. Следует также отметить и присущую этим схемам сложность технической реализации, связанную с необходимостью регулирования расходов анализируемой жидкости и газа-экстрагента.

Преодоление трудностей, возникающих при реализации непрерывной хроматомембранной газовой экстракции, оправдано при проведении парофазного газохроматографического анализа в режиме on line или при практически неограниченном объеме анализируемой пробы. В случае лабораторного анализа предварительно отобранных проб, особенно при выполнении массовых анализов, предпочтительнее вариант, основанный на контакте потока газа-экстрагента с небольшим (1 -2 мл) фиксированным объемом неподвижной пробы.

Цель работы. Выявление закономерностей динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы потоком газа-экстрагента и оценка ее аналитических возможностей для газохроматографического определения микропримесей летучих органических веществ в водных растворах.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- разработать физико-химическую модель и математическое описание процесса динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы;
- оценить аналитические возможности и области применения разрабатываемого метода;
- сопоставить эффективность хроматомембранного и традиционного вариантов динамической газовой экстракции, основанного на барботировании, применительно к газохроматографическому анализу водных растворов;
- разработать методики определения типичных органических загрязнителей в водных растворах, включающих динамическую хроматомембранную газовую экстракцию определяемых веществ, и оценить основные характеристики разработанных методик.



Научная новизна. Разработана физико-химическая модель и математическое описание процесса динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы потоком газа-экстрагента. Доказана адекватность разработанной модели реальному процессу при газоэкстракционном выделении летучих органических веществ из водных растворов. Теоретически и экспериментально обоснованы преимущества хроматомембранного варианта динамической газовой экстракции по сравнению с традиционным, основанным на барботировании, при газохроматографическом определении легко летучих органических веществ в водных растворах.

Практическая значимость. Выявлены аналитические возможности и оптимальные области применения динамической хроматомембранной газовой экстракции в парофазном газохроматографическом анализе. Разработаны экспрессные методики газохроматографического определения микропримесей летучих органических веществ в водных растворах, включающие динамическую хроматомембранную газовую экстракцию определяемых веществ в сочетании с их газоадсорбционным концентрированием и последующей термодесорбцией. Показано, что указанное сочетание позволяет на 2-3 порядка снизить пределы обнаружения по сравнению с прямым газохроматографическим анализом водных проб при незначительном увеличении продолжительности анализа (3-4 минуты).

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на Питсбургской конференции по аналитической химии (2004), V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» (Санкт-Петербург, 2003), Международной конференции по аналитической химии (Алма-ата, 2003), Международной конференции по аналитической химии (Индия, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи и тезисы докладов на четырех конференциях.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, состоял в проведении экспериментальных исследований и в участии в интерпретации полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 95 стр. машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (169 наименований), содержит 13 рисунков и 12 таблиц.

На защиту выносятся.

1. Физико-химическая модель и математическое описание процесса динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы потоком газа-экстрагента,
2. Обоснование преимуществ защищаемого метода по сравнению с традиционным вариантом газовой экстракции в режиме барботирования при газохроматографическом определении летучих органических веществ в водных растворах.

3. Схемы и методики газохроматографического определения метанола, этанола, пропанола, ацетона, метилэтилкетона, метилацетата, этилацетата, пропилацетата, хлороформа, 1,2-дихлорэтана и диэтилового в водных растворах, основанные на хроматомембранном варианте динамической газовой экстракции определяемых веществ и его сочетании с газоадсорбционным концентрированием и последующей термодесорбцией

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Процесс динамической хроматомембранной газовой экстракции (ДХГЭ) осуществляется в не смачиваемой водой бипористой среде с двумя типами открытых пор, значительно отличающихся по размерам, (рис.1)

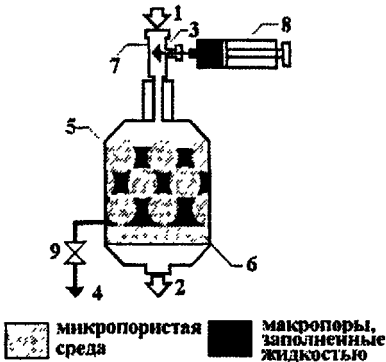


Рис.1. Схема процесса динамической хроматомембранной газовой экстракции.

1, 2 – вход и выход потока газа-экстрагента; 3, 4 – вход и выход полярной водной пробы; 5 – бипористая матрица; 6 – микропористая мембрана; 7 – тройник; 8 – шприц с водной пробой; 9 – кран для слива пробы.

Поры меньшего размера (условно микропоры) - 0,1-10 мкм, макропоры - 0,1 - 0,5 мм. Микропоры, не доступные из-за действия капиллярных сил для водной фазы, служат в качестве транспортных каналов для потока газовой фазы, а макропоры, где капиллярное давление пренебрежимо мало, заполняются водной фазой. Подобная бипористая структура может быть синтезирована из некоторых полимерных материалов, в частности, политетрафторэтилена (ПТФЭ). Для создания микропористой структуры исходный полимеризационный порошок-сырец подвергается спеканию. Для формирования макропористой структуры промежуточный спеченный продукт размалывают, фракционируют и подвергают повторному спеканию. Макропорами являются зазоры между повторно спеченными частицами.

Для того, чтобы поток газа-экстрагента не смог вытеснить жидкую фазу из массообменного слоя, со стороны входа и выхода или только со стороны выхода газовой фазы его ограничивают микропористой не проницаемой для жидкости мембраной. Материалом мембраны служит тот же ПТФЭ, размеры пор в котором соизмеримы с размерами микропор в массообменном слое. В настоящей работе в основном использовалась более простая конструкция хроматомембранной ячейки (ХМЯ) с одной мембраной (рис.1). Определенный объем водной пробы вводится в ХМЯ с помощью шприца через тройник, снабженный самоуплотняющейся резиной, подобно дозированию жидкой пробы в испаритель газового хроматографа. По окончании анализа водная проба сбрасывается из ХМЯ за счет избыточного давления газа-экстрагента через кран, который при проведении ДХГЭ закрыт.

Для осуществления ДХГЭ избыточное давление жидкости в массообменном слое, а соответственно, и давление газа-экстрагента P_G , под которым вводится водная проба в ХМЯ не должно превышать величину капиллярного давления в микропорах мембраны P_c :

$$P_G \leq P_c \quad (1)$$

В противном случае водная проба проникнет через мембрану и попадет в газовую линию. Как следует из теории капиллярности:

$$P_c = 2\sigma \cos \theta / r \quad (2)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости на границе с газом; θ - краевой угол смачивания твердого тела жидкостью; r – радиус капилляра.

Для системы: вода - воздух - ПТФЭ при 20°C $\sigma = 0,072 \text{ Дж/м}^2$, $\cos \theta = -0,31$. Радиус пор в используемых ПТФЭ мембранах (производство НПК «Экофлон», Санкт-Петербург) не превышает 1 мкм. Следовательно, величина P_c , лимитирующая максимально допустимое значение P_G составляет около 0,044 МПа (0,44 атм). При этом давлении расход газа-экстрагента через ХМЯ достигает 0,5 л/мин при массообменном слое с поперечным сечением 2 см^2 и высотой 4 см, что создает необходимые предпосылки для экспрессного газо-экстракционного извлечения аналитов.

Хроматографический механизм процесса массообмена позволяет для описания ДХГЭ использовать тарелочную теорию хроматографии. Массообменный слой в хроматомембранной ячейке можно рассматривать как ряд последовательно расположенных эквивалентных теоретических тарелок (ЭТТ), через которые проходит поток газа-экстрагента. В отличие от традиционных вариантов газовой экстракции в ДХГЭ массообмен происходит не в двухфазной, а в трехфазной системе: жидкость - газ - твердофазный носитель. При решении уравнения материального баланса для одной ЭТТ в указанной трехфазной системе принимается, что объем ЭТТ складывается из объемов газовой (V_G^0), жидкой (V_L^0) и твердой (V_S^0) фаз, контактирующих друг с другом. При установлении равновесия в пределах ЭТТ равновесные

концентрации экстрагируемого вещества в этих объемах будут C_G , C_L и C_S . Пропускание бесконечно малого объема чистого газа-экстрагента dv_G через тарелку приводит к уменьшению концентрации экстрагируемого вещества в каждой из фаз: dC_G , dC_L и dC_S , а количество экстрагируемого вещества, унесенного с потоком газа-экстрагента, составит $C_G dv_G$. Соответственно, уравнение материально баланса для этого процесса будет следующим:

$$C_G dv_G = -(V_G^0 dC_G + V_L^0 dC_L + V_S^0 dC_S) \quad (3)$$

Как было показано ранее, в рассматриваемой системе ответственные за адсорбцию экстрагируемого вещества поры не смачиваемого водой твердого носителя контактируют с газовой фазой, в то время как адсорбцией из жидкой фазы можно пренебречь. Соответственно условия межфазного равновесия при осуществлении ДХГЭ могут быть записаны в виде:

$$C_L = KC_G \quad (4)$$

$$C_S = K_a C_G \quad (5)$$

где K - коэффициент распределения компонента между жидкой и газовой фазами, а K_a - коэффициент распределения компонента между твердой и газовой фазами.

При условии линейности изотерм межфазного распределения, дифференцируя (4) и (5) и подставив полученные решения в (3), имеем:

$$C_G dv_G = -(V_G^0 + V_L^0 K + V_S^0 K_a) dC_G \quad (6)$$

Интегрируя уравнение (6) в пределах от 0 до v_G при граничном условии $C_G = C_G^0$, когда $v_G = 0$, получаем:

$$C_G = C_G^0 \exp[-v_G / (V_L^0 K + V_S^0 K_a + V_G^0)] \quad (7)$$

где C_G^0 и C_G - концентрация определяемого вещества в газовой фазе до и после пропускания объема v_G газа-экстрагента через тарелку.

Аналогично можно записать уравнение материального баланса для второй ЭТТ, на вход которой поступает поток газа-экстрагента, покидающий первую тарелку:

$$C_{G2} dv_G = C_{G1} dv_G - f dC_{G2} \quad (8)$$

где C_{G1} и C_{G2} - концентрация определяемого вещества в потоке газовой фазы в первой и во второй тарелке, соответственно; $f = V_L^0 K + V_S^0 K_a + V_G^0$. Решением данного линейного дифференциального уравнения первого порядка с правой частью при граничном условии $C_{G2}^0 = C_{G1}^0 = C_G^0$ является:

$$C_{G2} = C_G^0 \exp(-v_G/f) (1 + v_G/f) \quad (9)$$

Подобным образом может быть решена задача описания процесса прохождения газа-экстрагента через N последовательно расположенных ЭТТ:

$$C_{GN} = C_G^0 \exp(-v_G/f) \sum_{s=0}^{N-1} (v_G/f)^s / s! \quad (10)$$

где S - счетчик суммирования, $!$ - символ факториала.

При решении прикладных задач рациональнее оперировать не с обобщенным параметром эквивалентной теоретической тарелки f , а с обобщенным параметром хроматоэлемента ячейки $F = V_L K + V_S K_a + V_G$, где V_L , V_S и V_G - объемы жидкой, твердой и газовой фаз, соответственно, в ячейке. Так как $f = F/N$, из (10) получаем:

$$C_{GN} = C_G^0 \exp(-v_G N/F) \sum_{S=0}^{N-1} (v_G N/F)^S / S! \quad (11)$$

Начальная концентрация определяемого вещества в газовой фазе хроматоэлемента ячейки C_G^0 после ввода в нее объема жидкой пробы V_L с исходной концентрацией определяемого вещества C_L^0 до начала пропуска потока газа-экстрагента может быть найдена из уравнений материального баланса и межфазных равновесий (4) и (5).

$$C_G^0 = V_L C_L^0 / (V_L K + V_S K_a + V_G) = V_L C_L^0 / F \quad (12)$$

Подставив (12) в (11) окончательно, получаем:

$$C_{GN} = V_L C_L^0 / F \exp(-v_G N/F) \sum_{S=0}^{N-1} (v_G N/F)^S / S! \quad (13)$$

На основании уравнения (13) может быть рассчитана степень извлечения экстрагируемого вещества R , которая равна отношению количества вещества, извлеченного из пробы, к его количеству в исходной пробе.

$$R = 1 - \exp(-v_G N/F) \sum_{S=0}^{N-1} (v_G N/F)^S (N-S) / (N S!) \quad (14)$$

Сопоставление экспериментально найденных и рассчитанных по уравнению (13) зависимостей концентраций летучих органических веществ (ЛОВ) в потоке газа-экстрагента при осуществлении ДХГЭ (рис. 2) свидетельствует об адекватности разработанной модели. С целью исследования общих закономерностей ДХГЭ для веществ с сильно различающимися значениями K и различных объемов водной пробы в качестве функции используется величина $K C_G / C_L^0$, а в качестве аргумента - $v_G / V_L K$

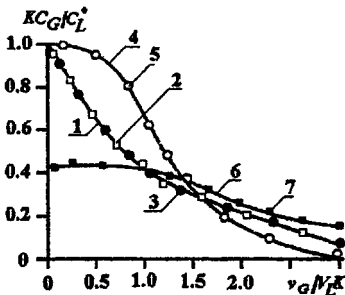


Рис.2. Расчетные (линии) и экспериментальные (значки) зависимости для ДХГЭ и барботирования 1 - $N = 1$, $K_a = 0$; 2 - барботирование, этанол; 3 - барботирование, дихлорэтан; 4 - $N = 4$, $K_a = 0$; 5 - ДХГЭ, этанол; 6 - $N = 4$, $K_a = K$; 7 - ДХГЭ, дихлорэтан. $V_L = 2$ мл, ХМЯ: $h = 4$ см, $d = 1,6$ см.

На этом же рисунке приведены зависимости, полученные для традиционного варианта динамической газовой экстракции (барботирования), которые практически совпадают с теоретической зависимостью, рассчитанной по уравнению (13) при $N=1$ и $V_S = V_G = 0$. Как следует из теоретического анализа уравнения (13) и полученных экспериментальных результатов, для ЛОВ, у которых $K \gg K_*$, за счет увеличения N становится очевидным преимущество ДХГЭ по сравнению с барботированием, которое заключается в более эффективном извлечении ЛОВ (кривые 1 и 4). При барботировании концентрации ЛОВ в потоке газа-экстрагента уменьшаются по экспоненциальному закону, в случае же ДХГЭ этанола можно выделить область, в которой C_0 практически не зависит от объема газа, пропущенного через хроматомембранную ячейку (ХМЯ) и соответствует равновесному насыщению экстрагента. Аналогичные результаты были получены для других бесконечно растворимых в воде ЛОВ.

Процесс ДХГЭ для высокополярных веществ с $K \gg K_*$ описывается теми же уравнениями, что и многоступенчатая динамическая газовая экстракция при пропускании потока газа-экстрагента через ряд последовательно соединенных барботеров, заполненных жидкой пробой. Однако в последнем случае увеличение числа ступеней извлечения и, соответственно, повышение эффективности газо-экстракционного выделения возможно только за счет увеличения числа барботеров. Это сопровождается существенным усложнением всей схемы и процедуры анализа.

Как показали проведенные исследования, концентрации извлекаемых компонентов в поток газа-экстрагента при осуществлении ДХГЭ практически не зависят от расхода газа-экстрагента в диапазоне от 10 до 400 мл/мин. Это согласуется с ранее полученными данными относительно незначительной зависимости высоты ЭТТ от скорости потоков фаз при осуществлении хроматомембранной газовой экстракции.

В ДХГЭ число тарелок N и, соответственно, эффективность газовой экстракции легко регулируется высотой массообменного слоя (рис. 3). Увеличение высоты слоя приводит к прямо пропорциональному увеличению числа теоретических тарелок N .

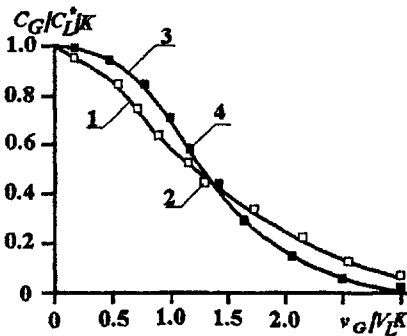


Рис. 3. Расчетные (линии) и экспериментальные (значки) зависимости для этанола при осуществлении ДХГЭ. 1 – $N = 2$, $K_4 = 0$; 2 – $N = 4$, $K_4 = 0$; 3 – $V_L = 1 \text{ см}^3$, $d = 1,6 \text{ см}$, $h = 2 \text{ см}$; 4 – $V_L = 2 \text{ см}^3$, $d = 1,6 \text{ см}$, $h = 4 \text{ см}$

На основании анализа уравнений (13) и (14) в качестве оптимальной может быть принята высота массообменного слоя h , соответствующая четырем ЭТТ и равная 4 см. Дальнейшее увеличение высоты и соответствующее ей увеличение числа N не рационально, поскольку сопровождается лишь относительно небольшим повышением эффективности газоэкстракционного извлечения аналитов, но вызывает необходимость увеличения давления газа-экстрагента, допустимая величина которого ограничена.

Выбор оптимального диаметра массообменного слоя d прежде всего обусловлен объемом водной пробы, дозируемой в ХМЯ. С увеличением диаметра массообменного слоя возрастает оптимальный объем водной пробы, которая должна равномерно распределяться по всей высоте слоя. При объеме пробы 1 - 2 см³ и высоте слоя 4 см этот диаметр составляет 12-16 мм. Реализуемые через ХМЯ с указанными размерами массообменного слоя расходы газа-экстрагента (до 500 мл/мин) обеспечивают экспрессное извлечение аналитов из водной пробы, которое особенно необходимо при сочетании газовой экстракции с газоадсорбционным концентрированием аналитов из потока газа-экстрагента (англоязычное purge and trap (PAT)).

Основным ограничением применения ДХГЭ в газохроматографическом анализе, которое вытекает из рассматриваемой модели процесса и полученных уравнений (13) и (14) является адсорбция на поверхности ПТФЭ носителя. Влияние адсорбции на степень извлечения ЛОВ из водных растворов иллюстрирует (рис. 4), где приведены рассчитанные по формуле (14) значения R в зависимости от пропущенного объема газа-экстрагента для различных значений отношения коэффициентов адсорбции и распределения $\gamma = K_d/K$ при различном числе эквивалентных теоретических тарелок.

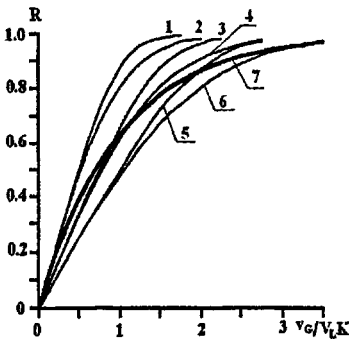


Рис.4. Расчетные зависимости степени извлечения R от относительного объема газа экстрагента, пропущенного через водный раствор v_c/v_LK при различных величинах N и $\gamma = K_d/K$ 1 - $N = 10$, $\gamma = 0$; 2 - $N = 4$, $\gamma = 0$; 3 - $N = 10$, $\gamma = 0.5$; 4 - $N = 4$, $\gamma = 0.5$; 5 - $N = 10$, $\gamma = 1.0$; 6 - $N = 4$, $\gamma = 1.0$; 7 - $N = 1$, $\gamma = 0$

Как видно из рис. 4, негативное влияние адсорбции на эффективность газоэкстракционного извлечения в ДХГЭ частично преодолевается за счет увеличения числа N . Однако,

И

как следует из уравнения (14), при $\gamma > 1$ увеличение N уже не компенсирует негативное влияние адсорбции и применение ДХГЭ становится не оправданным.

В табл. 1 приведены экспериментально найденные значения коэффициентов межфазного распределения ряда ЛОВ, обладающих различной растворимостью в воде.

Таблица 1. Коэффициенты межфазного распределения между водной и газовой фазой (K) и коэффициенты адсорбции (K_a) на поверхности ПТФЭ при 20 °С.

Органическое Соединение	Температура кипения, °С	Растворимость в воде, г/л	K	K_a
Метанол	65	∞	7200	7,0
Этанол	78	∞	5300	14
Пропанол-1	97	∞	4100	29
Бутанол –1	118	78	3600	66
Ацетон	56	∞	550	15
Метилэтилкетон	80	270	380	32
Метилацетат	58	300	340	34
Этилацетат	77	80	290	60
Пропилацетат	102	19	240	200
Бутилацетат	126	10	190	320
Диэтиловый эфир	36	65	40	21
Хлороформ	62	8	8,1	12
1,2 – Дихлорэтан	83	8,1	23	25
Бензол	80	1,8	4,5	37
Толуол	121	0,5	4,3	71

Как видно из табл. 1, ПТФЭ довольно слабо адсорбирует ЛОВ с температурой кипения до 100 °С. При этом с увеличением числа атомов углерода в гомологических рядах органических соединений различных классов коэффициент адсорбции K_a закономерно увеличивается, а коэффициент распределения между водной и газовой фазой уменьшается. Для спиртов C_1-C_4 , кетонов C_3-C_4 , сложных эф и C_3-C_5 и ряда других соединений $\gamma < 1$, а для бесконечно растворимых в воде органических соединений влиянием адсорбции вообще можно пренебречь. Для определения указанных ЛОВ в воде можно рекомендовать ДХГЭ, в то время как для определения слабополярных малорастворимых в воде компонентов, например, бензола и толуола она становится не эффективной. Очевидным решением, направленным на расширение области применения ДХГЭ за счет уменьшения вклада адсорбции, является повышения температуры процесса.

2. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ДИНАМИЧЕСКОЙ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ.

Разработаны два варианта газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах с использованием ДХГЭ, схемы реализации которых приведены на рис. 5.

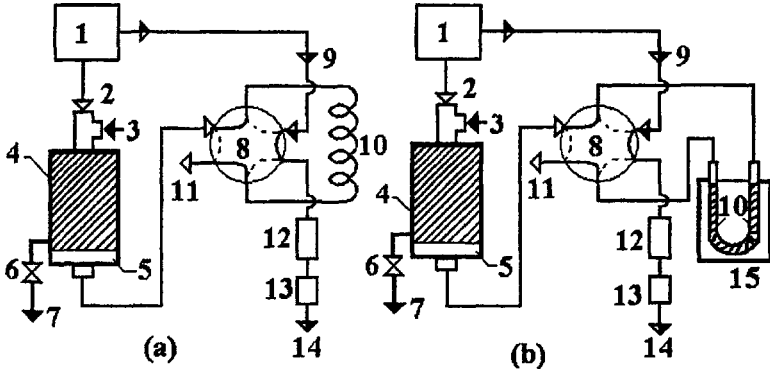


Рис. 5.1 - блок подготовки газов; 2,11 - вход и выход потока газа-экстрагента; 3,7 - вход и выход водной пробы; 4 - ХМЯ; 5 - мембрана, - 6 - кран для слива пробы; 8 - кран-дозатор; 9,14 - вход и выход газа-носителя; 10 (а) - дозирующая петля; 10 (б) - сорбционная колонка; 12 - газохроматографическая колонка; 13 - детектор; 15 - электропечь.

В первом варианте (непосредственный парофазный анализ (НПФА)) поток газа-экстрагента с извлеченными аналитами из ХМЯ направляется непосредственно в дозирующую петлю стандартного крана-дозатора, находящегося в положении, обозначенном на рис. 5а сплошными линиями. После продувки петли кран-дозатор переводится в положение, обозначенное пунктирными линиями, и отобранная проба газа-экстрагента вводится в газовый хроматограф и анализируется. В это время производится сброс водной пробы из ХМЯ. Во втором варианте (РАТ метод) поток газа-экстрагента из ХМЯ в течении заданного интервала времени направляется в концентрирующую колонку, заполненную адсорбентом, которая удерживает из потока газа-экстрагента аналиты, извлеченные из водной пробы (рис. 5б). Затем газоадсорбционная колонка помещается в электропечь и в течении 2-х минут нагревается до заданной температуры. После этого кран-дозатор переводится в положение, обозначенное пунктирными линиями, и десорбированные аналиты поступают в газовый хроматограф и анализируются.

Для расчета концентрации аналитов C_x (мг/л) в обоих вариантах использовался хорошо зарекомендовавший себя в хроматомембранном парофазном анализе метод стандартной добавки, включающий анализ пробы и пробы с известной добавкой аналита при одних и тех же условиях реализации ДХГЭ и газохроматографического анализа. Результат анализа рассчитывался по формуле:

$$C_x = (m_s/V)[P_x/(P_s-P_x)] \quad (15)$$

где m_s - масса добавленного в пробу аналита, мг; V - объем пробы, л; P_x и P_s - параметры пика (высота или площадь) аналита на хроматограмме, полученные при анализе пробы и пробы с добавкой, соответственно.

2.1. Непосредственный парофазный анализ с использованием ДХГЭ

Важнейшими факторами, от которых зависят погрешность и пределы обнаружения методик, основанных на варианте НПФ А, при использовании ДХГЭ являются объем дозирующей петли и объем газа экстрагента, пропускаемого через ХМЯ (v_G) перед его дозированием в хроматограф. Этот объем, в свою очередь, зависит от расхода газа-экстрагента (W_G) и времени продувки ХМЯ (t_n). Нами был выбран стандартный при работе с насадочными колонками объем дозирующей петли - 1,0 см³. Газохроматографический анализ осуществлялся в колонке 100 x 0,3 см с полимерным адсорбентом хромосорбон -101.

Выбор величины v_G зависит от значения K аналита. Как было показано выше, и как видно из рис. 6, для аналитов с $K > 100$ на зависимости концентрации в потоке газа-экстрагента C_G от v_G присутствует отчетливая область плато, где C_G практически не зависит от v_G . Именно начальная область этого плато и является оптимальным значением v_G при осуществлении ДХГЭ в варианте НПФА. По мере уменьшения K это плато трансформируется в кривую с максимумом, который тем острее, чем меньше значение K . Наличие этого максимума обусловлено тем, что поток газа-экстрагента поступает в дозирующую петлю не сразу, а после продувки коммуникаций, соединяющих ХМЯ и дозирующую петлю. Именно область максимума и является оптимальной для проведения анализа.

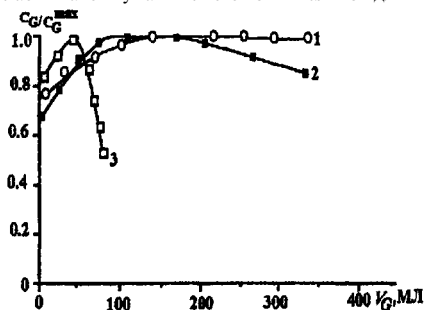


Рис.6. Зависимость относительной концентрации ЛОВ в потоке газа-экстрагента (C_G/C_G^{max}) от объема газа-экстрагента, пропущенного через ХМЯ (v_G). $V_L = 2,0$ мл. 1 – ацетон; 2 – этилацетат; 3 – диэтиловый эфир.

Преимущество данного варианта ДХГЭ по сравнению со статической газовой экстракцией состоит в сокращении времени газо-экстракционного выделения. В ДХГЭ суммарное время проведения газовой экстракции и доставки газовой фазы в дозирующую петлю хроматографа не превышает 1-4 минут. Характеристики разработанных методик приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики методик, основанных на ДХГЭ в варианте непосредственного парофазного анализа. S_r - относительное стандартное отклонение.

Компонент	Расход газа-экстрагента W_G , мл/мин	Время продувки t_p , мин	C_{min} , мг/л	S_r , %
Метанол	250	4	20	1,8
Этанол	250	4	30	2,0
Пропанол	250	4	30	1,8
Ацетон	150	2	7	2,8
Метилэтилкетон	150	2	8	2,1
Метилацетат	150	2	3	1,5
Этилацетат	150	2	4	1,8
Пропилацетат	100	2	5	2,1
Диэтиловый эфир	50	1	0,04	1,7
Хлороформ	50	1	0,2	4,0
1,2-Дихлорэтан	50	1	0,1	1,9

Нижнюю границу диапазона определяемых концентраций аналитов в водной пробе C_{min} можно оценить, исходя из уравнения (12), по приближенной формуле:

$$C_{min} \approx C_{minG} F/V_L \quad (16)$$

где C_{minG} - нижняя граница диапазона определяемых концентраций аналита в газовой фазе.

22. Сочетание ДХГЭ с газодсорбционным концентрированием.

При осуществлении РАТ варианта ДХГЭ важнейшее значение имеет рациональный выбор адсорбента и параметров концентрирующей колонки. В настоящей работе для концентрирования использовался неполярный полимерный сорбент порapak Q, обладающий достаточной высокой удельной поверхностью ($600 \text{ м}^2/\text{г}$), низким сродством к водяному пару и позволяющий проводить быструю количественную термодесорбцию легколетучих аналитов при температуре $(220 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью электропечи, входящей в комплект хроматографа "Цвет 500М". Объем выбранной нами концентрирующей колонки - $1,5 \text{ см}^3$ ($22 \times 0,3 \text{ см}$), которая заполнялась 500 мг адсорбента. При выбранной температуре десорбция всех анали-

тов осуществлялась в объем газа-носителя, приблизительно равный свободному объему концентрирующей колонки.

Как известно, в гомологических рядах различных классов органических соединений параметры удерживания из газовой фазы на неполярных сорбентах увеличиваются с увеличением молярной массы. Поэтому при газоадсорбционном концентрировании спиртов, кетонов и алкилацетатов, наименьшие объемы удерживания будут иметь, соответственно, метанол, ацетон и метилацетат. На рис. 7 приведены выходные кривые удерживания этих веществ, а также этанола, диэтилового эфира и хлороформа в концентрирующей колонке.

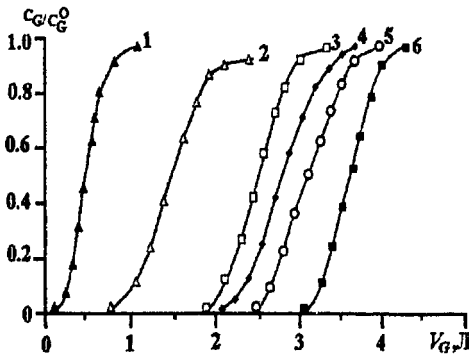


Рис.7. Выходные кривые удерживания ЛОВ из потока воздуха в концентрирующей колонке с порпаком Q (22 x 0,3 см). Расход воздуха 250 мл/мин. 1 - метанол; 2 - этанол; 3 - диэтиловый эфир; 4 - ацетон; 5 - метилацетат; 6 - хлороформ.

Оптимизация процедуры ДХГЭ в сочетании газоадсорбционным, концентрированием возможна с учетом значений К аналитов. Были разработаны три отличающиеся друг от друга схемы пробоподготовки для определения спиртов ($K > 1000$), кетонов и сложных эфиров ($100 < K < 1000$), хлоралканов и диэтилового эфира ($K < 100$).

Определение спиртов C_1-C_3 . Максимальный объем газа-экстрагента, который может быть пропущен через концентрирующую колонку при определении спиртов, лимитируется наименее удерживаемым метанолом и составляет 250 мл (рис. 7). При $W_G = 250$ мл/мин продолжительность газоадсорбционного концентрирования (t_c) составляет 1 мин. С целью удаления из анализируемой пробы менее полярных, чем спирты аналитов с $K < 1000$, рационально поток газа-экстрагента из ХМЯ в концентрирующую колонку направлять не сразу, а после пропускания через пробу одного литра газа, то есть через 4 минуты после дозирования пробы в ХМЯ. Указанное время предварительной продувки обозначим символом t_0 . За это время концентрация спиртов в потоке газа-экстрагента практически не изменится и будет соответствовать равновесному насыщению газа-экстрагента (см. рис.3, кривая 2). После пропускания определенного объема газа-экстрагента из ХМЯ через концентрирующую колонку, открывают кран для сброса пробы и опускают концентрирующую колонку в электропечь.

Через две минуты, переключив кран-дозатор, с помощью потока газа-носителя направляют десорбированные аналиты в газовый хроматограф.

Определение кетонов C₃-C₄ и алкилацетатов C₃-C₅. В этом случае максимальный объем газа-экстрагента, который может быть пропущен через концентрирующую колонку, лимитируется наименее удерживаемым ацетоном и составляет 2000 мл (рис. 7). Этот объем достаточен для практически полного извлечения указанных аналитов из 2 мл пробы. Однако поскольку первый литр извлекает более 80 % данных аналитов с целью сокращения продолжительности стадии газоадсорбционного концентрирования без существенного уменьшения чувствительности определения были выбраны следующие параметры ДХГЭ: $W_G = 330$ мл/мин, $t_C = 3$ мин. Для удаления из пробы менее полярных аналитов ($K < 100$) поток газа-экстрагента из ХМЯ в концентрирующую колонку направляли через 1 минуту после дозирования водной пробы в ХМЯ ($t_0 = 1$ мин).

Определение хлоралканов и диэтилового эфира. Для полного извлечения указанных веществ из 2 мл водной пробы достаточно всего 500 мл газа-экстрагента, а объем до проскока через концентрирующую колонку наименее удерживаемого диэтилового эфира в несколько раз больше. Поэтому определение указанных аналитов проводилось в режиме полного извлечения со следующими параметрами ДХГЭ: $W_G = 250$ мл/мин, $t_C = 2$ мин, $t_0 = 0$.

Нижняя граница диапазона определяемых концентраций аналитов в водной пробе C_{min} для данного варианта ДХГЭ зависит от выбранного режима извлечения аналитов. В случае режима равновесного насыщения ее можно оценить по формуле:

$$C_{min} \approx C_{minG}F/(V_L K_{кон}) \quad (17)$$

где $K_{кон}$ - коэффициент газоадсорбционного концентрирования аналита, который равен отношению объема газа-экстрагента, пропущенного через концентрирующую колонку, к объему колонки. В частности, при определении спиртов по вышеизложенной схеме $K_{кон} = 250$ мл/1,5 мл = 167. Для высокополярных ЛОВ, например, спиртов $F \approx KV_L$, и из выражения (17) получаем:

$$C_{min} \approx C_{minG}K/K_{кон} \quad (18)$$

В случае режима полного извлечения все количество аналита переносится из объема пробы V_L в объем газовой фазы концентрирующей колонки $V_{кон}$. Следовательно:

$$C_{min} \approx C_{minG}V_{кон}/V_L \quad (19)$$

В частности для определения хлоралканов и диэтилового эфира по вышеизложенной выбранной схеме $V_{кон}/V_L = 1,5$ мл/2 мл = 0,75.

Сопоставим величины C_{min} при осуществлении различных режимов ДХГЭ и нижнюю границу диапазона определяемых концентраций при непосредственном дозировании водной пробы в испаритель газового хроматографа C_{min}^0 . Поскольку при испарении водной происхо-

дат приблизительно тысячекратное увеличение объема и соответствующее этому процессу уменьшение концентрации аналитов, можно принять:

$$C_{\text{мин}}^0 \approx 1000C_{\text{мин}G} \quad (20)$$

Как следует из сопоставления выражений (18), (19) и (20) ДХГЭ в сочетании с газодсорбционным концентрированием позволяет на 1 - 2 порядка снизить пределы обнаружения спиртов и более чем на 3 порядка других аналитов по сравнению с непосредственным газохроматографическим анализом водных проб.

В табл. 3 приведены характеристики разработанных методик газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах при сочетании ДХГЭ с газодсорбционным концентрированием.

Таблица 3. Характеристики разработанных методик, основанных на ДХГЭ в сочетании с газодсорбционным концентрированием. S_r - относительное стандартное отклонение.

Компонент	W_G , мл/мин	Время предварительной продувки t_0 , мин	Время концентрирования t_c , мин	$C_{\text{мин}}$, мкг/л	S_r , %
Метанол	250	4,0	1,0	20	1,5
Этанол	250	4,0	1,0	30	2,1
Пропанол	250	4,0	1,0	30	1,9
Ацетон	330	1,0	3,0	5	2,4
Метилэтилкетон	330	1,0	3,0	6	1,4
Метилацетат	330	1,0	3,0	2	1,6
Этилацетат	330	1,0	3,0	2	2,2
Пропилацетат	330	1,0	3,0	3	1,6
Диэтиловый эфир	250	0	2,0	0,6	1,9
Хлороформ	250	0	2,0	3	4,0
1,2-Дихлорэтан	250	0	2,0	2	1,9

Оценка правильности разработанных методик осуществлялась путем анализа приготовленных растворов с известными концентрациями аналитов. Для обоих вариантов ДХГЭ и всех аналитов установлено незначимое расхождение между результатами анализа и значениями концентраций в приготовленных растворах на фоне случайного разброса результатов и погрешности приготовления растворов. Относительное стандартное отклонение повторяемости (сходимости) результатов анализа не превышает 4 % для обоих вариантов ДХГЭ.

ВЫВОДЫ

1. Разработана адекватная физико-химическая модель и математическое описание процесса динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы. Выбраны оптимальные параметры исследуемого процесса применительно к газохроматографическому определению летучих органических веществ в водных растворах.

2. Теоретически и экспериментально обоснованы достоинства и ограничения хроматомембранного варианта динамической газовой экстракции по сравнению с традиционным вариантом, основанным на барботировании. Установлена область применения динамической хроматомембранной газовой экстракции в газохроматографическом анализе.

3. Разработаны экспрессные методики газохроматографического определения микропримесей легколетучих спиртов, кетонов, хлоралканов, простых и сложных эфиров в водных растворах, основанные на динамической хроматомембранной газовой экстракции аналитов и ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Родников О.В., Москвин Л.Н., Ратхоур Дж. К. Закономерности динамической хроматомембранной газовой экстракции из неподвижной жидкой фазы // Журн. аналит. химии. Т. 59, № 11. Р. 1-6.
2. L. N. Moskvin, O.V. Rodinkov, JK Rathour. Determination of volatile organic compounds from water solutions by dynamic chromatomembrane gas extraction // Res. J. Chem. Environment V. 6, 2004.
3. Родников О.В., Ратхоур Дж.К. Динамическая хроматомембранная газовая экстракция из неподвижной жидкой фазы // Всероссийская конференция «Экоаналитика» Санкт-Петербург. 2003. С. 260.
4. J. K. Rathour, L.N. Moskvin, O.V. Rodinkov. Comparison of dynamic chromatomembrane gas extraction and traditional gas extraction // The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy «PITTCON -2004» March 7-12, Chicago, IL, Book of Abstracts, P. 247-248.
5. Ратхоур Дж.К., Родников О.В. Динамическая хроматомембранная газовая экстракция при определении летучих органических соединений в водных растворах // Международная конференция по окружающей среде, Алмата - 2003.
6. O.V. Rodinkov, J.K. Rathour, Gas chromatographic analysis volatile organic compounds from water solutions using dynamic chromatomembrane gas extraction. // International conference of chemistry and environment, Indore, India Dec. 25-27, 2003.

Подписано к печати 19 10 2004 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ 3382.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26

№20749

РНБ Русский фонд

2005-4
22029