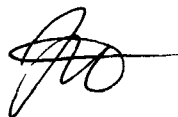


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАЙОРОВА Наталья Александровна



**ПРЯМОТОЧНАЯ ХРОМАТОМЕМБРАННАЯ ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ
В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург-2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета

Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель. доктор химических наук, профессор

Родинков Олег Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Витенберг Александр Григорьевич

кандидат химических наук

Иванова Татьяна Лазаревна

Ведущая организация: ФГУП Всероссийский научно-исследовательский

институт метрологии им. Д.И. Менделеева

Защита состоится 25 мая 2006 г. в 13 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 20 апреля 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



А.Г. Папсуева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

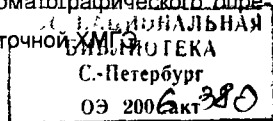
Актуальность темы. Разработка экспрессных, реализуемых в непрерывном и легко автоматизируемом режиме методов анализа является одной из актуальных проблем современной аналитической химии. Среди возможных способов решения этой проблемы при определении летучих органических веществ (ЛОВ) в водных объектах окружающей среды наиболее эффективен парофазный газохроматографический анализ, основанный на различных вариантах газовой экстракции. При этом особый интерес вызывают различные варианты проточной газовой экстракции, в которых реализуется непрерывное извлечение ЛОВ из потока анализируемой жидкости в поток газа-экстрагента.

Новые перспективы в области парофазного анализа открыл предложенный в 90-ых годах прошлого века Л.Н. Москвиным хроматомембранный вариант непрерывной газовой экстракции в трехфазной системе жидкость – газ – бипористая матрица. Разнообразие схем относительного перемещения потоков анализируемой жидкости и газа-экстрагента, которые могут перемещаться в одном, противоположных и взаимно перпендикулярных направлениях, делает актуальным сопоставление аналитических возможностей различных схем непрерывной хроматомембранной газовой экстракции (ХМГЭ). Актуальность разработки методических основ ХМГЭ, как нового перспективного направления в развитии методов непрерывного извлечения веществ, подтверждается поддержкой со стороны Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32328) и Министерства образования РФ (грант Е-00.5 0-195 по фундаментальным исследованиям в области естественных наук).

Цель работы - разработка методических основ и оценка аналитических возможностей непрерывной ХМГЭ при движении жидкой и газовой фазы в одном направлении.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи.

- выявить физико-химические закономерности процесса прямоточной ХМГЭ и комбинации этого процесса с газоадсорбционным концентрированием аналитов из потока газа-экстрагента;
- сопоставить аналитические возможности различных схем ХМГЭ и определить оптимальную область применения прямоточной схемы,
- разработать и оценить характеристики методик газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах, основанных на прямоточной ХМГЭ.



Научная новизна. Установлены физико-химические закономерности и предложено адекватное математическое описание процесса прямоточной ХМГЭ и комбинации этого процесса с газоадсорбционным концентрированием аналитов. Теоретически и экспериментально обоснованы преимущества прямоточной схемы ХМГЭ по сравнению с противоточной и двухмерной схемой при осуществлении парофазного газохроматографического анализа в режиме *on line* и при сочетании газоекстракционного извлечения аналитов с их газоадсорбционным концентрированием.

Практическая значимость. Выявлены аналитические возможности и оптимальная область применения прямоточной схемы ХМГЭ в парофазном газохроматографическом анализе. Разработаны основанные на этой схеме экспрессные методики газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах на уровне предельно допустимых концентраций. Предложена газоекстракционная схема устранения мешающего влияния нефтепродуктов при определении полярных ЛОВ в водных растворах.

Апробация работы. Основные результаты работы на XII Всероссийской конференции по газовой хроматографии (Самара, 2002), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002), III Научной сессии УНЦХ СПбГУ (Санкт-Петербург, 2004); Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика 2004» (Москва, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 4 докладов на конференциях.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, состоял в проведении экспериментальных исследований, подтверждении адекватности физико-химических моделей и интерпретации полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 136 стр. машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (125 наименований), содержит 40 рисунков и 24 таблицы.

На защиту выносятся.

1. Физико-химические закономерности и математическое описание стационарного и переходного режима процесса непрерывной ХМГЭ при движении потоков жидкой и газовой фазы в одном направлении и комбинации этого процесса с газоадсорбционным концентрированием аналитов из потока газа-экстрагента.
2. Обоснование преимуществ прямоточной схемы по сравнению с другими схемами ХМГЭ при осуществлении парофазного газохроматографического анализа водных растворов в режиме *on line* и при сочетании газоекстракционного извлечения аналитов с газоадсорбционным концентрированием из потока газа-экстрагента.

3. Схемы и методики газохроматографического определения сложных эфиров, кетонов и спиртов в водных растворах, основанные на прямоточной схеме ХМГЭ и ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов и последующей термодесорбции.

4. Газоэкстракционная схема устранения мешающего влияния нефтепродуктов при газохроматографическом определении полярных ЛОВ в водных растворах

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЯМОТОЧНОЙ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ.

1.1. Физико-химическая модель и закономерности стационарного режима прямоточной хроматомембранной газовой экстракции.

Как известно, в ХМГЭ непрерывный массообмен между потоками жидкой и газовой фазы происходит в не смачиваемой водой бипористой матрице из политетрафторэтилена (ПТФЭ), имеющей два типа пор, отличающихся по размеру, и ограниченной с двух противоположных сторон микропористыми мембранами (рис. 1).

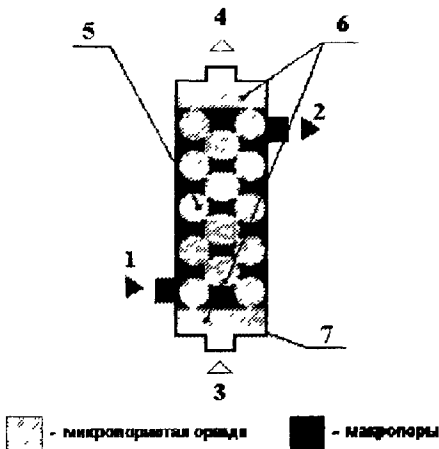


Рис. 1. Схема непрерывной хроматомембранной газовой экстракции при движении фаз в одном направлении. 1, 2 - вход и выход жидкой фазы; 3, 4 - вход и выход газовой фазы; 5 - массовый обменный слой, состоящий из гранул пористого политетрафторэтилена; 6 - микропористые мембраны, 7 - корпус хроматомембранной ячейки (ХМЯ).

Через макропоры бипористой матрицы, которые представляют собой пространство между гранулами пористого ПТФЭ, перемещается водная фаза. Сами гранулы содержат открытые поры меньшего размера (микропоры), через которые перемещается поток газа-экстрагента, который подается в бипористую матрицу и выводится из нее через микропористые мембраны. Поступлению жидкой фазы в микропоры массового обменного слоя и мембран препятствует капиллярное давление

P_c , возникающее в микропорах не смачиваемого жидкостью твердого тела, а поступлению газовой фазы в макропоры препятствует более высокое давление находящейся в них жидкой фазы

Возможны три основные схемы относительного перемещения фаз прямоточная (движение фаз через массообменный слой в одном направлении), противоточная (движение жидкой и газовой фаз в противоположных направлениях) и двухмерная (движение фаз во взаимно перпендикулярных направлениях) От выбранной схемы ХМГЭ зависят допустимые разности давлений газовой (ΔP_G) и жидкой (ΔP_L) фаз на входе и выходе из массообменного слоя и, как следствие, предельно возможные потоки этих фаз В случае противоточной и двухмерной схемы, когда направления потоков фаз не совпадают, необходимо выполнение условия.

$$\Delta P_G + \Delta P_L \leq |P_c| \quad (1)$$

В прямоточной схеме, где направления потоков обменивающихся фаз совпадают между собой, должно соблюдаться более мягкое условие

$$|\Delta P_G - \Delta P_L| \leq |P_c| \quad (2)$$

Как следует из приведенных неравенств, в противоточной и двухмерной схеме увеличение потока одной из фаз должно неизбежно сопровождаться уменьшением потока другой фазы В прямоточной же схеме можно увеличивать потоки обеих фаз На рис. 2. приведены полученные зависимости максимального расхода газа экстрагента через ХМЯ от расхода водной пробы для различных схем ХМГЭ Возможность многократного увеличения расхода газа-экстрагента в прямоточной ХМГЭ имеет принципиальное значение для повышения экспрессности газоекстракционного извлечения аналитов

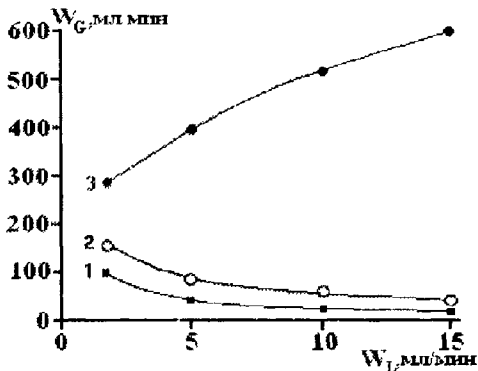


Рис. 2. Зависимость расхода газа-экстрагента через ХМЯ (W_G) от расхода водной пробы (W_L) для различных схем ХМГЭ. Объем массообменного слоя – 1 см^3 . 1 – противоточный вариант, 2 – двухмерный вариант, 3 – прямоточный вариант.

Независимо от схемы ХМГЭ для стационарного режима процесса, когда концентрация анализата в потоке жидкой фазы на входе в ХМЯ и другие условия процесса остаются постоянными, справедливо общее уравнение материального баланса.

$$C_0 W_L = C_L W_L + C_G W_G, \quad (3)$$

где C_0 – концентрация анализата в жидкой фазе на входе в ХМЯ, C_L и C_G – концентрация анализата в жидкой и газовой фазе, соответственно, на выходе из ХМЯ, W_L и W_G – расходы жидкой и газовой фазы, соответственно, через ХМЯ

Если между потоками обменивающихся фаз, которые перемещаются через массообменный слой в одном направлении, успевает установиться межфазное равновесие, то независимо от высоты этого слоя

$$C_L = K C_G \quad (4)$$

где K – коэффициент распределения анализата между жидкой и газовой фазами. Подставив (4) в уравнение (3), после простых преобразований получаем уравнение.

$$C_G = \frac{C_0}{K + W_G / W_L} \quad (5)$$

Это уравнение было впервые предложено Е. Козловски для описания процесса проточной газовой экстракции в двухфазной системе жидкость – газ.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5) зависимостей концентраций летучих органических веществ (ЛОВ) в потоке газа-экстрагента (рис. 3) свидетельствует об адекватности предложенного уравнения во всем исследованном диапазоне расходов жидкой (1-20 мл/мин) и газовой (2-800 мл/мин) фаз. При этом концентрации анализатов в потоке газа-экстрагента не зависят от абсолютных значений расходов газовой и жидкой фаз и определяются только отношением этих расходов, что является дополнительным доказательством высокой скорости установления межфазного равновесия

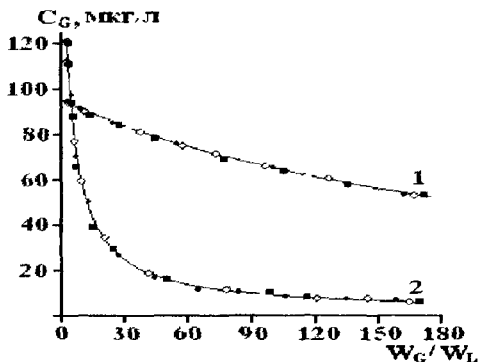


Рис. 3 Зависимость концентрации этилацетата (1) ($K = 210$, $C_0 = 20$ мг/л) и хлороформа (2) ($K = 7,8$; $C_0 = 1$ мг/л) в потоке газа-экстрагента от соотношения расходов фаз. $W_L = 5$ мл/мин. Диаметр массообменного слоя (d) – 16 мм. $\diamond$ – высота слоя (h) – 8 мм, $\blacksquare$ h – 16 мм; $\bullet$ h – 32 мм. Сплошные линии – зависимости, рассчитанные по уравнению (5).

Как показали результаты проведенных исследований (рис. 4), концентрация веществ в газе-экстрагенте в случае проточной схемы ХМГЭ довольно слабо зависит от диаметра частиц пористого ПТФЭ, из которых сформирован массообменный слой. Поскольку уменьшение размеров частиц ПТФЭ приводит к значительному увеличению гидравлического сопротивления слоя и, соответственно, к уменьшению расходов обменивающихся фаз, в качестве оптимального можно принять диаметр частиц ПТФЭ в диапазоне от 1 до 2 мм.

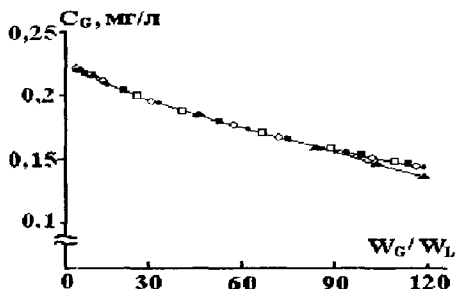


Рис. 4. Влияние размеров частиц ПТФЭ, из которых сформирована бипористая матрица, на концентрацию этилацетата в потоке газа-экстрагента. $W_L = 5$ мл/мин. • — 0,15 — 0,25 мм, ■ — 0,25 — 0,5 мм, ◇ — 0,5 — 1 мм, □ — 1 — 2 мм, ▲ — 2 — 3 мм

В отличие от проточной схемы, где эффективность массообмена при условии установления межфазного равновесия всегда соответствует одной эквивалентной теоретической тарелке ($N = 1$), в противоточной и двухмерной схемах ХМГЭ увеличение высоты массообменного слоя (h) приводит к увеличению N и, как следствие, к увеличению концентрации анализов в потоке газа-экстрагента (рис. 5).

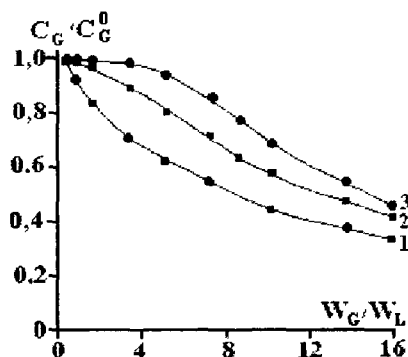


Рис. 5. Зависимости относительной концентрации хлороформа в потоке газа-экстрагента от соотношения расходов газовой и жидкой фазы для прямооточной (1) и противоточной (2,3) схем ХМГЭ. $W_L = 3$ мл/мин. $C_0 = 2,0$ мг/л. d — 16 мм. ■ — $h = 8$ мм, • — $h = 16$ мм

Однако, как показывает расчет, даже если N устремить к бесконечности, при самом неблагоприятном отношении расходов фаз ($W_G/W_L = K$) концентрация анализа в газе-экстрагенте в противоточной и двухмерной схеме всего в 2 раза больше, чем в прямооточной схеме. Независимо от схемы максимальное значение концентра-

ции анализатора в потоке газа-экстрагента, соответствующее режиму его равновесного насыщения, равно

$$C_G = C_0/K \quad (6)$$

1.2. Физико-химическая модель и закономерности переходного режима прямоточной хроматомембранной газовой экстракции.

При изменении какого-либо параметра процесса, в частности, концентрации анализатора в потоке анализируемой жидкости на входе в ХМЯ, концентрация анализатора в потоке газа-экстрагента устанавливается не мгновенно, а постепенно приближаются к новому стационарному значению. Быстродействие газозекстракционной системы является важнейшей характеристикой при анализе в режиме on line. Чем больше быстродействие, тем меньше запаздывание в получении информации о концентрациях анализаторов в потоке анализируемой пробы. В общем случае закономерности переходного режима отражает известное уравнение:

$$C_G(t) = C_G^{кон} - (C_G^{кон} - C_G^0) e^{-t/\tau} \quad (7)$$

где $C_G(t)$ – текущая концентрация экстрагируемого компонента в потоке газа-экстрагента, t – время с момента изменения концентрации компонента в потоке водной пробы; C_G^0 , $C_G^{кон}$ – стационарные значения концентрации компонента в потоке газа-экстрагента в начальный и в конечный момент времени, соответственно; τ – постоянная времени ХМЯ, характеризующая ее быстродействие

С учетом адсорбции анализаторов на поверхности ПТФЭ в случае прямоточной схемы выражение для τ может быть записано в виде:

$$\tau = (V_L K + V_G + V_S K_{SG}) / (W_L K + W_G) \quad (8)$$

где V_L , V_G , V_S – объемы жидкой, газовой и твердой фазы в ХМЯ, соответственно, W_L , W_G – объемные скорости потока жидкой и газовой фазы через ХМЯ, соответственно, K – коэффициент распределения анализатора между жидкой и газовой фазой, K_{SG} – коэффициент адсорбции анализатора на межфазной границе твердое тело – газ

В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и расчетные значения постоянной времени. Поскольку уравнение (8) не учитывает наличие соединительных коммуникаций расчетные значения несколько меньше экспериментальных. Наряду с очевидным влиянием объема массообменного слоя, как следует из уравнения (8), на величину τ оказывают влияние коэффициенты распределения и адсорбции анализаторов и расходы жидкой и газовой фазы. Увеличение коэффициента адсорбции при прочих

равных условиях уменьшает быстроедействие. Однако негативное влияние адсорбции уменьшается при увеличении K .

Таблица 1. Экспериментально найденные и расчетные значения постоянной времени (τ). $W_L = 3,5$ мл/мин, $W_G = 10$ мл/мин. L и V_0 - длина и объем массообменного слоя ХМЯ.

Компонент	K	K_{SG}	τ , сек			
			$L = 8 \text{ мм}, V_0 = 1,6 \text{ см}^3$		$L = 32 \text{ мм}, V_0 = 6,4 \text{ см}^3$	
			Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет
Метан	$0,036 \pm 0,004$	$1,2 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,9$	8,3	$25,0 \pm 2,5$	33,0
Хлороформ	$8,1 \pm 0,8$	$12,0 \pm 1,2$	$21,0 \pm 2,1$	19,0	$74,0 \pm 8,0$	73,0
Этилацетат	225 ± 21	105 ± 11	$15,0 \pm 1,5$	12,0	$58,0 \pm 6,0$	54,0

Как видно из табл. 1, для хлороформа, несмотря на меньший коэффициент адсорбции, τ больше, чем у этилацетата, имеющего существенно больший коэффициент распределения в системе жидкость – газ.

Увеличение расходов обеих фаз приводит к повышению быстрогодействия. При этом для веществ, имеющих $K \gg 1$, большее влияние оказывает расход жидкой фазы, а для веществ с $K \ll 1$ – расход газа-экстрагента. По этой причине прямоточная схема, которая позволяет создать максимальные расходы обменивающихся фаз через ХМЯ, имеет объективные преимущества по сравнению с другими схемами.

На рис. 6 сопоставлена динамика изменения концентрации хлороформа в потоке газа-экстрагента после изменения его концентрации в потоке пробы для различных схем ХМГЭ при максимально возможных для этих схем расходах газа-экстрагента. Как видно из рисунка, максимальным быстродействием обладает прямоточная схема, что делает наиболее предпочтительным использование этой схемы для парофазного анализа в режиме on line.

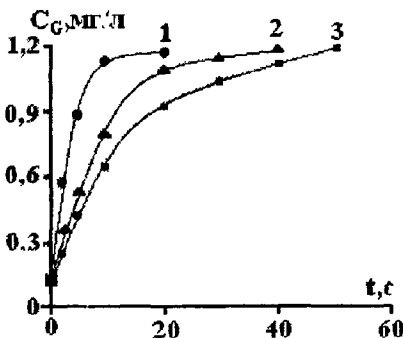


Рис. 6. Изменение концентрации хлороформа в потоке газа-экстрагента после изменения его концентрации в потоке водной пробы с 1 мг/л до 10 мг/л. ХМЯ: $L - 16$ мм, $d - 16$ мм. $W_L = 10$ мл/мин. 1 - прямоточная схема, $W_G = 300$ мл/мин; 2 - двухмерная схема, $W_G = 90$ мл/мин; 3- противоточная схема, $W_G = 50$ мл/мин.

Прямоточная схема ХМГЭ обладает более высоким быстродействием (табл. 2) и по сравнению с разработанными А.Г. Виттенбергом и сотр. вариантами проточной газовой экстракции (ПГЭ) в двухфазной системе, в которых потоки газа-экстрагента и анализируемой жидкости контактируют непосредственно (вариант 1) или через газопроницаемую гидрофобную мембрану (вариант 2).

Таблица 2. Сравнение возможностей различных вариантов ПГЭ в режиме on line t_s – время выхода на стационарное значение концентрации аналита (хлороформа) в потоке газа-экстрагента.

Вариант ПГЭ	Условие равновесного насыщения	t_s , мин	Капельный унос водной фазы с пото- ком газа-экстрагента
ПГЭ (вариант 1)	$W_G/W_L < 0,05K$	3,0	Возможен
ПГЭ (вариант 2)	$W_G/W_L < 0,05K$	40	Не возможен
ХМГЭ, противоток ($N=3$)	$W_G/W_L < 0,4K$	1,5	Не возможен
ХМГЭ, прямоток	$W_G/W_L < 0,05K$	0,3	Не возможен

1.3. Сочетание прямоточной хроматомембранной газовой экстракции с газоадсорбционным концентрированием.

Необходимость в подобном сочетании, которое в англоязычной литературе получило название «purge and trap» (PAT), возникает, когда непосредственный парофазный анализ не обеспечивает определение аналитов на заданном уровне концентраций. Метод PAT рассчитан на количественное удерживание аналитов из потока газа-экстрагента в концентрирующей колонке с адсорбентом и последующую количественную термодесорбцию.

Из уравнения (5) может быть рассчитана масса аналита (m), извлекаемого из водной пробы потоком газа-экстрагента за определенное время t :

$$m = C_G W_G t / (K + W_G / W_L), \quad (9)$$

Как следует из выражения (9), если $K \ll W_G / W_L$, величина m/t не зависит от расхода газа-экстрагента, следовательно, увеличение расхода и использование прямоточной схемы становится не рациональным. Если же $K \gg W_G / W_L$ увеличение расхода газа-экстрагента приводит к прямо пропорциональному росту массы извлекаемых аналитов в единицу времени.

Возможность реализации более высоких расходов газа-экстрагента через ХМЭ обуславливает преимущества прямоточной схемы ХМГЭ в методе PAT по сравнению с другими схемами с точки зрения сокращения продолжительности стадии газозекстракционного извлечения из водных растворов достаточно полярных

аналитов, у которых $K \gg 1$. В качестве иллюстрации этого заключения на рис. 7 приведены зависимости массы извлеченного метилакрилата от расхода газа-экстрагента через ХМЯ, полученные для различных схем ХМГЭ в методе РАТ при одной и той же продолжительности (5 мин) стадии газоэкстракционного выделения.

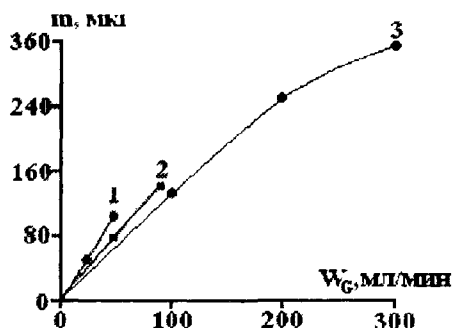


Рис 7 Зависимость массы извлеченного метилакрилата (m) от расхода газа-экстрагента W_G при сочетании различных схем НХГЭ и газоадсорбционного концентрирования. 1 – противоточная схема; 2 – двухмерная схема, 3 – прямоточная схема.

Как видно из рис. 7, в соответствии с уравнением (9), увеличение расхода газа-экстрагента приводит к пропорциональному увеличению массы извлеченного аналита и тем самым способствует снижению предела его обнаружения. За счет более высокой эффективности газоэкстракционного извлечения противоточная и двухмерная схемы позволяют в единицу времени извлекать большее количество аналитов, чем прямоточная. Однако максимально возможные расходы газа-экстрагента через ХМЯ для противоточной и двухмерной схем в несколько раз меньше, чем для прямоточной. Поэтому для газоэкстракционного извлечения одного и того же количества аналита в случае прямоточной схемы за счет более высокого расхода газа-экстрагента требуется в несколько раз меньше времени.

2. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРЯМОТОЧНОЙ ХРОМАТОМЕМБРАНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Разработаны два варианта газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах, основанные на прямоточной схеме ХМГЭ (рис. 8). В первом варианте (непосредственный паровфазный анализ) (НПФА) поток газа-экстрагента с извлеченными аналитами из ХМЯ направляется непосредственно в дозирующую петлю 2-х позиционного крана-дозатора, находящегося в положении, обозначенном на рис. 8а сплошными линиями. После продувки петли кран-дозатор переводится в положение, обозначенное пунктирными линиями, проба газа-экстрагента вводится в газовый

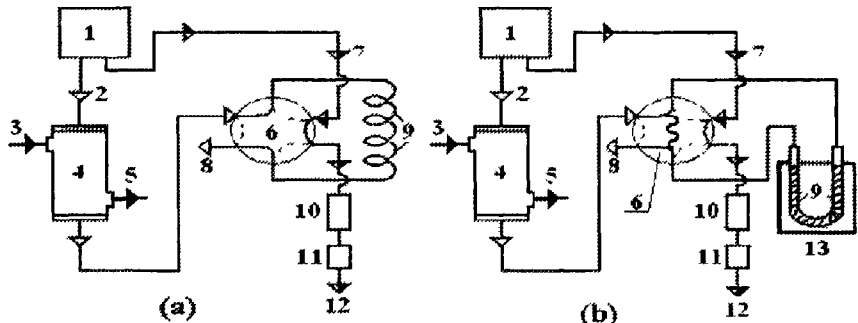


Рис. 8 1 – блок подготовки газов, 2, 8 – вход и выход потока газа-экстрагента, 3, 5 – вход и выход водной пробы, 4 – ХМЯ, 6 – кран-дозатор 7 12 – вход и выход газа-носителя, 9(а) – дозирующая петля, 9(б) – сорбционная колонка, 10 – газохроматографическая колонка, 11 – детектор, 13 – электрод

хроматограф и анализируется. Во втором варианте (метод ПАТ) используется 3-х позиционный кран-дозатор. Поток газа-экстрагента из ХМЯ в течение заданного интервала времени направляется в концентрирующую колонку, заполненную адсорбентом, которая удерживает из потока газа-экстрагента аналиты, извлеченные из водной пробы (рис. 8б). Затем кран-дозатор переводится в положение, обозначенное волнистой линией, при этом колонка изолируется от линии подачи газов. Далее она помещается в электрод и в течение 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 метод стандартной добавки, включающий анализ пробы и пробы с известной добавкой аналита при одних и тех же условиях реализации ХМГЭ и газохроматографического анализа. Результат анализа рассчитывался по формуле

$$C_x = (m_d/V)[h_x/(h_d-h_x)] \quad (10)$$

где m_d – масса добавленного в пробу аналита, мг, V – объем пробы, л, h_x и h_d – высоты пика аналита на хроматограмме, полученные при анализе пробы и пробы с добавкой, соответственно.

2.1. Непосредственный паровфазный анализ (НПА).

Аналитические возможности НПА, как следует из уравнения (5), зависят от коэффициентов распределения аналитов в системе жидкость – газ и рационального выбора расходов. Режим равновесного насыщения, обеспечивающий максимальные

концентрации аналитов в газовой фазе и, следовательно, минимальные пределы обнаружения, реализуется с погрешностью менее 5 % при условии $W_G/W_L < 0,053K$. Другим преимуществом этого режима является слабое влияние расходов фаз на концентрацию аналитов в потоке газа-экстрагента, что обуславливает высокую сходимость (повторяемость) результатов. Относительное стандартное отклонение, характеризующее повторяемость результатов, не превышает 0,02.

Минимальное значение W_G определяется объемом дозирующей петли, которую необходимо продуть за приемлемое время. Стандартное значение этого объема при работе с насадочными колонками составляет 1 см^3 , поэтому можно принять, что W_G должен быть не менее 5 мл/мин. Оптимальное значение W_L при анализе предварительно отобранных проб (режим off line) составляет приблизительно 15 мл/мин. Для более высоких расходов анализируемой жидкости требуются довольно большие (более 100 мл) объемы отбираемых проб. Таким образом, режим равновесного насыщения для прямоточной схемы ХМГЭ может быть реализован на практике для аналитов, имеющих $K > 5$. В случае водных растворов это условие выполняется для ЛОВ за исключением наименее полярных алифатических углеводородов и их некоторых галогенпроизводных.

При анализе в режиме on line, когда объем отбираемой пробы практически не ограничен, с целью увеличения быстродействия рационально применение более высоких расходов анализируемой жидкости и газа-экстрагента. Однако при этом необходимо считаться с возможным уменьшением чувствительности анализа и снижением сходимости результатов анализа (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики методик, основанных на ХМГЭ в варианте НПФА. Расходы фаз (мл/мин). режим off line $W_G=5$, $W_L=15$, режим on line $W_G=100$, $W_L=3,5$.

Компонент	K	K_{SG}	C_{min} , мкг/л		τ , с
			off line	On line	
Метилацетат	351	38	130	130	9
Этилацетат	210	74	100	100	11
Бутилацетат	102	355	270	300	32
Метилакрилат	196	72	90	100	11
Метилметакрилат	76	138	90	100	19
Метанол	7200	7	4400	4400	10
Ацетон	550	15	370	380	10
Бензол	4,5	37	4	13	20
Хлороформ	7,8	12	8	17	5

Газохроматографическое определение проводилось на газовом хроматографе «Цвет-500М с пламенно-ионизационным детектором. При определении сложных эфиров использовалась насадочная колонка 100 × 3 см с 10 % Carbowax 20 М на хроматоне с размером частиц 0,16-0,21 мм, а при определении других ЛОВ – колонка той же длины с хромосорбом -101 с тем же размером частиц.

Нижнюю границу диапазона определяемых концентраций в прямоточной ХМГЭ анализов в водной пробе $C_{\min}$ можно оценить, исходя из уравнения (5) по формуле

$$C_{\min} = C_{\min G}(K + W_G/W_L) \quad (11)$$

где $C_{\min G}$ – нижняя граница диапазона определяемых концентраций аналита в газе-экстрагенте.

Устранение мешающего влияния нефтепродуктов. Хроматографические пики углеводородов, входящих в состав различных нефтепродуктов, довольно часто перекрываются с пиками других аналитов. Для устранения мешающего влияния углеводородов разработана схема с двумя последовательно соединенными ХМЯ. Первая ячейка служит для газозекстракционного удаления углеводородов, а вторая для паровфазного анализа алкилацетатов. При $W_G/W_L = 1$ углеводороды ($K < 0,1$) практически полностью удаляются в первой ХМЯ, в то время как убылью сложных эфиров ($K > 100$) на этой ячейке можно пренебречь. В качестве иллюстрации на рис. 9 сопоставлены хроматограммы, полученные при паровфазном анализе модельного водного раствора алкилацетатов (а) и того же модельного раствора с добавкой бензина АИ 92 при использовании одной ХМЯ (б) и двух последовательно соединенных ХМЯ (в). Как видно из рис. 9, пики алкилацетатов на хроматограммах а) и в) практически совпадают, что свидетельствует об удалении углеводородов на первой ХМЯ.

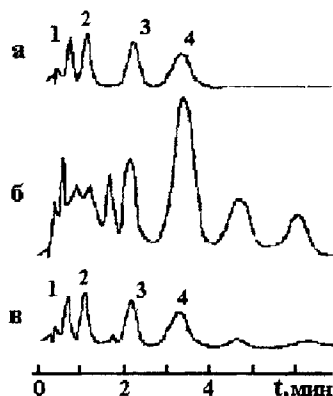


Рис. 9. Хроматограммы, полученные при хроматомембранной газовой экстракции алкилацетатов из водных растворов. а – раствор, содержащий по 0,5 мг/л алкилацетатов, б – раствор, содержащий по 0,5 мг/л алкилацетатов и 5 мг/л бензина АИ 92; в – тот же раствор алкилацетатов и бензина при использовании двух хроматомембранных ячеек. 1 – метилацетат, 2 – этилацетат; 3 – пропилацетат, 4 – бутилацетат.

2.2. Сочетание прямоточной ХМГЭ с газоадсорбционным концентрированием.

При осуществлении подобного сочетания (метод РАТ) важнейшее значение имеет рациональный выбор адсорбента и параметров газоадсорбционной концентрирующей колонки. Адсорбент должен удерживать ЛОВ из достаточно большого объема газа-экстрагента, насыщенного водяным паром, и обладать способностью к количественной термодесорбции удержанных анализов при достаточно низких температурах. В максимальной степени этим требованиям отвечают неполярные полимерные адсорбенты. В табл 4 приведены коэффициенты адсорбции ЛОВ из насыщенного водой азота, полученные путем деления найденных объемов удерживания ЛОВ на объем сорбента. В качестве оптимального сорбента был выбран порapak Q.

Таблица 4 Коэффициенты адсорбции (K_A) ЛОВ на различных неполярных полимерных адсорбентах при 293 К.

Компонент	K_A					
	Порapak Q	Порapak QS	Хромосорб 101	Хромосорб 103	Полисорб 1	Полисорб 10
Хлороформ	6600	4800	1800	2100	3600	5400
Бензол	12450	8700	2500	3200	6800	10200
Ацетон	3100	3900	1000	1500	1600	4000
Метанол	250	300	90	120	120	350
Этанол	700	800	250	350	400	950
Метилацетат	4300	5200	1700	2000	2800	5300
Метилакрилат	18300	19300	6100	6400	13300	22100
Метилметакрилат	51000	50800	14800	18100	34500	45000

Газоадсорбционное концентрирование проводилось при помощи входящего в комплектацию хроматографа обогащительного устройства УО-89, представляющего собой обогреваемый трехпозиционный кран-дозатор, к которому подсоединялась концентрирующая колонка. Термодесорбция проводилась при температуре (500 ± 5) К с помощью электропечи.

Выбор объема концентрирующей колонки ($0,8 \text{ см}^3$) и массы порapака Q (150 мг) был осуществлен, исходя из оптимального для насадочных колонок объема дозируемой в хроматограф газообразной пробы (1 см^3). Как показали результаты проведенных исследований, объем газа-носителя, достаточный для переноса сконцентрированных анализов из концентрирующей колонки в газовый хроматограф при термодесорбции, не превышает удвоенного свободного объема колонки ($0,5 \text{ см}^3$).

Характеристики разработанных методик приведены в табл 5. При прочих равных условиях снижение пределов обнаружения в методе РАТ пропорционально ко-

коэффициенту адсорбции аналита на выбранном адсорбенте. Как известно, коэффициенты адсорбции из газовой фазы у гомологов возрастают с увеличением молярной массы. Поэтому при определении сложных эфиров, алифатических спиртов и кетонов наименьшие коэффициенты адсорбции и, следовательно, наименьшие коэффициенты концентрирования достигаются, соответственно, для метилацетата, метанола и ацетона.

Таблица 5 Характеристики методик, основанных на ХМГЭ в сочетании с газоадсорбционным концентрированием (пламенно-ионизационный детектор)

Компонент	W_G , мл/мин	W_L , мл/мин	Время Извлечения t , мин	C_{min} , мкг/л
Метилацетат	300	5	5	0,4
Этилацетат	300	5	5	0,4
Бутилацетат	300	5	5	0,4
Метилакрилат	300	5	5	0,07
Метилметакрилат	300	5	5	0,03
Метанол	50	5	1	180
Этанол	50	5	2	70
Ацетон	300	5	2,5	1,3
Бензол	100	10	10	0,01
Хлороформ	100	10	10	0,03

Нижнюю границу диапазона определяемых концентраций аналитов в водной пробе C_{min} можно оценить, исходя из выражения (11) и достигаемого коэффициента концентрирования на стадии газоадсорбционного выделения, с помощью приближенной формулы.

$$C_{min} \approx 10C_{minG}(K+W_G/W_L)/K_A \quad (12)$$

где коэффициент 10 обусловлен тем, что объем до проскака аналита через сорбционную колонку приблизительно в 2 раза меньше объема удерживания, а объем газаносителя при термодесорбции приблизительно в 5 раз больше объема сорбента.

Оценка правильности разработанных методик осуществлялась путем анализа приготовленных растворов с известными концентрациями аналитов. Для обоих вариантов ХМГЭ и всех аналитов установлено незначимое расхождение между результатами анализа и значениями концентраций в приготовленных растворах на фоне случайного разброса результатов и погрешности приготовления растворов. Относительная суммарная погрешность методик при 3 параллельных определениях не превышает следующих значений: НПФА в режиме off line – 7 %, НПФА в режиме on line – 9%, при сочетании ХМГЭ и газоадсорбционного концентрирования – 12 %.

ВЫВОДЫ

1 Установлены физико-химические закономерности и в рамках равновесной модели предложено адекватное математическое описание стационарного и переходного режимов процесса прямоточной ХМГЭ.

2 Доказаны преимущества прямоточной схемы по сравнению с другими схемами ХМГЭ, заключающиеся в более высоком быстродействии при осуществлении парофазного газохроматографического анализа в режиме *on line* и в более высокой экспрессности при сочетании газокстракционного извлечения аналитов с газоадсорбционным концентрированием. Оптимальная область применения прямоточной схемы - определение в водных растворах относительно полярных ЛОВ ($K > 5$)

3 Разработаны экспрессные методики газохроматографического определения ЛОВ в водных растворах, основанные на прямоточной схеме ХМГЭ и ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов из потока газа-экстрагента и последующей термодесорбцией и позволяющие проводить определение аналитов на уровне самых жестких санитарно-гигиенических норм.

4. Предложена газокстракционная схема устранения мешающего влияния нефтепродуктов при газохроматографическом определении полярных ЛОВ в водных растворах.

Автор выражает признательность проф Л Н Москвину за полезные советы и критические замечания при выполнении работы

Основное содержание работы опубликовано в следующих статьях

1. Родинков О.В., Москвин Л Н, Майорова Н.А. Зеймаль А.Е. Газохроматографическое определение алкилацетатов в водных растворах с хроматомембранной газовой экстракцией // Журн аналит. химии. 2003. Т. 58. № 6. С. 617 – 622.
2. Родинков О В , Москвин Л.Н , Майорова Н А Быстродействие различных схем непрерывной хроматомембранной газовой экстракции // Журн аналит. химии 2005. Т 60, № 8, с. 820-824.
3. Майорова Н А, Родинков О.В , Москвин Л Н Газохроматографическое определение метилакрилата и метилметакрилата в водных растворах с хроматомембранной газовой экстракцией и газоадсорбционным концентрированием // Вестник СПбГУ. 2005. Сер. 4 Вып 4 С 84-91.

ЛР № 040815 от 22 05 97.

По ишано к печати 13 04 2006 г. Формат бумаги 60X84 1/8 Бумага офсетная

Печать ризографическая. Объем 1 л. Тираж 100 экз. Заказ 4585

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26

2006A
9495

- 9495