

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**Журавлёва Галина Александровна**

**ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕПОРИСТЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ  
ГАЗОАДСОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург-2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
Родинков Олег Васильевич,

Официальные оппоненты:

Крылов Анатолий Иванович, доктор химических наук,  
старший научный сотрудник, руководитель  
лаборатории исследований в области  
анализа объектов окружающей среды  
ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева»

Васильева Елена Викторовна, кандидат  
химических наук, начальник аналитической  
лаборатории ООО «Мониторинг»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова».

Защита состоится «18» сентября 2014 г. в 17.00 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических 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 библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного университета [www.spbu.ru](http://www.spbu.ru).

Автореферат разослан « » июня 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Панчук В.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Определение полярных органических соединений в атмосферном воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций требует применения высокоэффективных методов концентрирования. К подобным методам в настоящее время относится динамическая сорбция, которая осуществляется при пропускании пробы анализируемого воздуха через колонку, заполненную сорбентом. Для сорбционного концентрирования паров органических веществ широко применяют пористые адсорбенты с развитой поверхностью, такие как цеолиты, силикагели, оксид алюминия, активные угли. В последние годы для этой цели всё чаще используются гидрофобные полимерные адсорбенты. Общим недостатком перечисленных сорбентов является низкая сорбционная ёмкость по отношению к полярным органическим соединениям, таким как метанол и ацетон, что не позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования указанных соединений. Особенно остро эта проблема стоит при определении этих аналитов во влажном воздухе, поскольку наличие водяного пара резко снижает сорбционную ёмкость сорбентов. Одним из возможных путей решения указанной проблемы является поиск сорбентов, проявляющих способность к специфической сорбции полярных веществ

**Степень разработанности темы исследования.** К числу сорбционно-активных материалов, возможности которых для газоадсорбционного концентрирования низкомолекулярных полярных органических соединений до настоящего времени не изучены, относятся непористые неорганические соли щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. В силу низкой собственной удельной поверхности эффективное применение непористых солей становится возможным только после их нанесения на поверхность пористого носителя, то есть в виде поверхностно-слойных сорбентов (ПСС). Опыт применения некоторых непористых солей для решения задач газохроматографического разделения полярных органических соединений делает обоснованным их изучение с позиции газоадсорбционного концентрирования указанных аналитов. Актуальность работы подтверждается поддержкой со стороны Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00640а).

**Цель настоящей работы** – разработка высокоэффективных поверхностно-слойных сорбентов на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных низкомолекулярных органических соединений.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать оптимальные носители и сорбционно-активные материалы и разработать методики получения сорбентов на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений.

2. Выявить закономерности удерживания органических соединений на этих сорбентах и сопоставить их сорбционные свойства со свойствами известных сорбентов и стационарных жидких фаз, используемых для концентрирования и разделения полярных органических соединений.

3. Разработать селективный твердофазный осушитель, избирательно поглощающий водяной пар из потока воздуха и не удерживающий полярные органические соединения.

4. Обосновать схему сорбционного концентрирования полярных органических соединений из влажного воздуха с использованием этого осушителя и оценить её аналитические возможности.

**Научная новизна.** Предложены обладающие уникально высоким сорбционным сродством к низкомолекулярным полярным органическим соединениям сорбенты, содержащие сорбционно-активные неорганические соли. Впервые получены и выявлены закономерности удерживания микроконцентраций паров органических соединений различной полярности на поверхностно-слойных сорбентах, состоящих из: сорбционно-активной непористой соли (САНС) на гидрофильном носителе и САНС на гидрофобном сорбенте. При этом впервые установлено, что в отличие от макропористых сорбентов модификация микро- и мезопористых полимерных и углеродных сорбентов неорганическими солями не влияет на их способность к удерживанию неполярных органических соединений и приводит к многократному увеличению параметров удерживания полярных органических соединений.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработаны методики получения поверхностно-слойных сорбентов, содержащих САНС. Проведена оценка аналитических возможностей подобных сорбентов применительно к сорбционному концентрированию и газохроматографическому разделению летучих органических соединений различной полярности. Установлено, что по своей способности к удерживанию низших спиртов и кетонов разработанные сорбенты значительно превосходят известные.

Предложен селективный твердофазный осушитель на основе фторида калия, избирательно поглощающий водяной пар из потока воздуха и не удерживающий полярные органические соединения. Разработана схема сорбционного концентрирования полярных органических соединений из влажного воздуха с использованием этого осушителя и проведена оценка её аналитических возможностей.

**Методология и методы исследования.** Оценку сорбционных свойств разрабатываемых сорбентов проводили с помощью общепринятого методического подхода, основанного на изучении выходных кривых удерживания тестовых веществ. Оценку правильности разработанных схем анализа осуществляли путем анализа модельных газовых

смесей с известными концентрациями аналитов. В качестве основного метода исследования использовали газовую хроматографию.

**Степень достоверности и апробация работы.** Высокая степень достоверности полученных результатов была достигнута за счет статистической обработки и критического анализа полученных экспериментальных данных, использования современного химико-аналитического оборудования, включая лабораторный газовый хроматограф, электронные весы, жидкостный циркуляционный термостат. Основные результаты исследований доложены на Первом съезде аналитиков России (Москва, 2010), Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013), Всероссийской конференции по аналитической химии «Экоаналитика 2014» (Светлогорск, 2014), II и III Республиканских научных конференциях по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2012» и «Аналитика РБ-2013» (Минск, 2012 и 2013), VI и VII Всероссийских конференциях молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012» и «Менделеев -2013» (Санкт-Петербург, 2012 и 2013), V Международном интернет-симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2012), 1-ой Зимней молодежной школе-конференции с международным участием «Новые методы аналитической химии» (Санкт-Петербург, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах из списка ВАК, тезисы 9 докладов на конференциях, отправлена заявка на выдачу патента на изобретение.

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

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 102 стр. машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы (117 наименований), содержит 30 рисунков и 17 таблиц.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Обоснование выбора материалов и методик получения поверхностно-слоистых сорбентов с различной полярностью.
2. Закономерности удерживания полярных органических соединений из газовой фазы сорбентами на основе непористых солей
3. Разработка твердофазного осушителя для избирательного поглощения водяного пара при газохроматографическом анализе влажного воздуха с сорбционным концентрированием.
4. Двухколоночная схема сорбционного концентрирования для газохроматографического анализа влажного воздуха.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Начало диссертационной работы посвящено обзору литературы по различным методам концентрирования паров летучих органических соединений при их газохроматографическом определении в воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Обоснован выбор динамической сорбции как наиболее эффективного метода концентрирования данных аналитов. Во второй части **первой главы** обсуждаются аналитические возможности различных сорбентов для решения этой задачи. Показана более высокая динамическая сорбционная емкость ПСС по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами той же химической природы. Однако сделан вывод о необходимости разработки ПСС с более эффективными по отношению к полярным органическим соединениям сорбционно-активными материалами. В качестве таких материалов могли бы выступить высоко полярные САНС, способные к ион-дипольному взаимодействию с молекулами органических соединений, содержащими полярные функциональные группы.

**Вторая глава** содержит информацию об использованных в работе средствах измерения, реактивах и методиках приготовления растворов. В ней содержится также подробное описание экспериментальных схем исследований и обработки результатов измерений, включая оценку их погрешностей.

### 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИК ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТЬЮ

Известные адсорбенты, включая активный уголь, довольно плохо удерживают низкомолекулярные полярные органические соединений, такие как метанол, и не позволяют достичь коэффициентов концентрирования более  $10^2$ . Решение этой проблемы возможно за счет нанесения в поры сорбентов неорганических солей, способных сорбировать пары полярных органических соединений. Можно предположить, что в максимальной степени эта способность будет проявляться у неорганических солей, которые обладают повышенной растворимостью в этих веществах. Поэтому в качестве основного критерия отбора нами использовалась величина растворимости соли в метаноле и ацетоне, а также ее термостойкость, необходимая для проведения термодесорбции при температурах выше  $200^{\circ}\text{C}$ . В наибольшей степени этому требованию отвечают галогениды переходных и щелочноземельных металлов. На этапе разработки избирательного осушителя проводили отбор гигроскопичных солей, образующих при комнатной температуре кристаллогидраты, но плохо растворимых в низших спиртах и

кетонах, с целью применения их в качестве универсальных осушителей, избирательно поглощающих водяной пар.

Непористые соли имеют кристаллическую структуру и относительно небольшую удельную поверхность. Поэтому выбранную в качестве САНС соль наносили на диатомитовый носитель для газовой хроматографии порохром-3 (размер частиц 0.5 – 1.0 мм) из водного раствора в количестве 5 – 50 % от массы носителя. Для этого первоначально по навеске предварительно обезвоженной соли готовили концентрированные водные растворы солей. Затем рассчитанный объем раствора смешивали с навеской порохрома при постоянном перемешивании. После этого смесь упаривали над электроплиткой до сыпучего состояния, переносили в сушильный шкаф и высушивали до постоянной массы при температуре, обеспечивающей удаление кристаллизационной и сорбированной воды. Количество нанесенной соли находили по увеличению массы носителя после его просеивания через сито 0,25 мм для отсева не нанесённой соли. Полученными ПСС заполняли колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной от 3 до 7 см.

Нанесение неорганических солей на гидрофобные сорбенты (порапак QS, полисорб-1, тенакс GC) из водных растворов не эффективно в силу их несмачиваемости водой. Для этой цели рационально использовать полярные органические растворители (этанол, изопропанол), которые смачивают гидрофобные сорбенты. При этом условии природа самого растворителя уже не имеет принципиального значения.

Параметры удерживания аналитов на исследуемых сорбентах оценивали на модельных газовых смесях (МГС) тестовых веществ, которые получали, пропуская поток воздуха с определенной объемной скоростью  $W_G$  через жидкие растворы с заданной концентрацией этих веществ. В качестве основного компонента раствора при генерировании газовых смесей полярных веществ (спирты, кетоны) использовали воду или этиленгликоль, а для неполярных веществ (углеводороды и хлороформ) – вазелиновое масло. Концентрации тестовых веществ в МГС  $C_G^0$  рассчитывали по формуле:

$$C_G^0 = C_L/K \quad (1),$$

где  $C_L$  – концентрация тестового вещества в растворе, используемом для генерирования МГС,  $K$  – его коэффициент распределения между жидкой и газовой фазой.

При исследовании закономерностей удерживания тестовых веществ их концентрации в МГС составляли  $(50 \pm 5)$  мг/м<sup>3</sup>. Поток модельной газовой смеси направляли в колонку с сорбентом для концентрирования, а выходящий из сорбционной колонки поток газа подавали в дозирующую петлю (1 см<sup>3</sup>) обогреваемого крана-дозатора, с помощью которого периодически отбирали порции газовой фазы и вводили их в газовый хроматограф. Тестовые вещества

определяли на хроматографе «Цвет 500М» с пламенно-ионизационным детектором и микронасадочной аналитической колонкой 100 x 0.2 см с хромосорбом 101.

На хроматограммах измеряли высоты пиков аналита ( $h$ ) и относили их к высотам пиков, полученным при вводе в хроматограф модельной газовой смеси, поступающей в сорбционную колонку ( $h_0$ ). В пределах линейной области зависимости сигнала детектора от концентрации аналита величина  $h/h_0$  равна величине  $c/c_0$ , где  $c$  и  $c_0$  – концентрации аналита на выходе из сорбционной колонки и на входе в нее, соответственно. Строили выходные кривые удерживания тестовых веществ в виде зависимостей  $c/c_0$  от  $V$ , где  $V$  – объем газа, пропущенного через колонку. Из полученных кривых определяли объем до проскока ( $V_B$ ) и объем удерживания ( $V_R$ ). За величину  $V_B$  принимали объем газа, пропущенного через колонку ( $V$ ), который соответствует 95%-му извлечению аналита из пробы. За величину  $V_R$  принимали объем пропущенного через колонку газа, для которого выполняется условие:  $c/c_0 = 0.5$ .

#### **4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ НЕПОРИСТЫХ СОЛЕЙ**

Исследованы закономерности удерживания полярных органических соединений (метанола и ацетона) из газовой фазы сорбентами на основе неорганических солей (таблица 1). Установлено, что соли с однозарядными ионами металлов удерживают аналиты слабее солей с многозарядными катионами. При этом радиус и поляризуемость иона металла не оказывают решающего влияния на параметры удерживания полярных органических соединений. Наряду с солями переходных металлов к сильному удерживанию этих соединений способны и некоторые соли щелочных и щелочноземельных металлов. Необходимым условием удерживания полярных органических веществ является достаточно высокая растворимость соли в этих веществах. Для подтверждения найденных закономерностей в таблице 1 представлены данные по растворимости солей в метаноле и ацетоне, а также полученные на основании выходных кривых удерживания удельные (рассчитанные на единицу массы сорбционно-активной соли) объемы удерживания метанола и ацетона. Как видно из данных этой таблицы, соли с многозарядными катионами, например,  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$  или  $Mg(ClO_4)_2$  удерживают пары метанола и ацетона в несколько раз сильнее, чем соли с однозарядными катионами, например,  $LiCl$  или  $LiClO_4$ . Таким образом, сочетание высокой растворимости соли в метаноле с наличием у этой соли многозарядного катиона обеспечивает эффективное удерживание (концентрирование) паров полярных органических растворителей.



**Таблица 1.** Растворимости солей в метаноле и ацетоне и объемы удерживания  $V_R$  последних сорбентами на основе этих солей при 20<sup>0</sup>С из сухого воздуха.  $W_G$  100 мл/мин, колонка 7.0×0.3 см;  $r$  – кристаллохимический ионный радиус металла;  $\alpha$  - электронная поляризуемость иона металла в кристалле

Соль	Метанол		Ацетон		$r$ , нм	$\alpha$ 10 <sup>3</sup> , нм <sup>3</sup>
	$V_R$ , л/г	Растворимость, моль/л	$V_R$ , л/г	Растворимость, моль/л		
MnCl <sub>2</sub>	12.7	-	13.6	-	0.091	-
CoCl <sub>2</sub>	30.9	2.3	19.0	0.42	0.078	-
CoBr <sub>2</sub>	39.8	1.96	20.3	2.97	0.078	-
CoSO <sub>4</sub>	9.9	0.027	17.4	-	0.078	-
NiCl <sub>2</sub>	18.8	2.0	17.3	-	0.074	-
NiSO <sub>4</sub>	0.45	0.0056	0.54	-	0.074	-
CuCl <sub>2</sub>	2.1	4.37	6.9	-	0.080	0.2
ZnCl <sub>2</sub>	12.2	2.6	7.8	3.2	0.083	0.8
CaCl <sub>2</sub>	10.7	2.69	6.9	0.00090	0.104	1.1
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	44.1	4.1	25.0	3.4	0.074	0.072
LiCl	<0.5	10.6	<0.5	0.28	0.068	0.03
LiClO <sub>4</sub>	5.2	17.2	4.0	-	0.068	0.03
FeCl <sub>3</sub>	6,7	4,5	4,3	3,0	0,067	-

Среди исследованных солей максимальные параметры удерживания метанола и ацетона обеспечивает сорбент на основе Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Однако, дополнительными свойствами, которыми должна обладать выбираемая сорбционно-активная соль, являются достаточно высокая термостойкость, необходимая для проведения термодесорбции при температуре выше 200<sup>0</sup>С, и достаточно низкая температура разложения кристаллогидратов этой соли, поскольку максимальной способностью к удерживанию паров органических веществ обладают полностью обезвоженные соли. Хотя CoCl<sub>2</sub> и уступает перхлорату магния по параметрам удерживания паров полярных органических веществ, однако полностью теряет кристаллизационную воду уже при температуре 150<sup>0</sup>С, совместимой с функционированием большинства сорбентов и стационарных жидких фаз. На основании этого в качестве сорбционно-активной соли для получения высоко полярных ПСС был выбран хлорид кобальта (II).

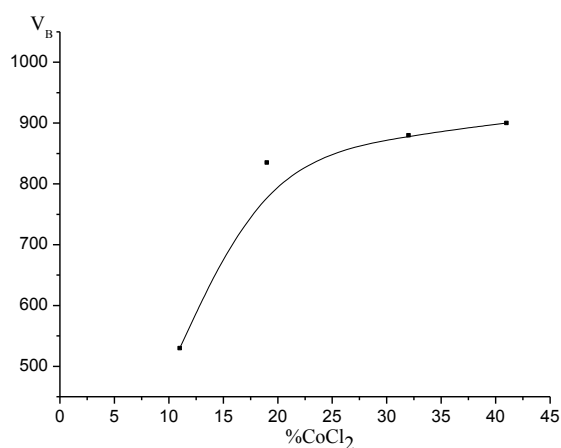
В отличие от углеродных и полимерных адсорбентов сорбенты на основе непористых солей имеют очень низкое сродство к неполярным и слабо полярным органическим

соединениям, в то время как низкомолекулярные полярные соединения, в частности, метанол, удерживают даже сильнее, чем активные угли. В качестве иллюстрации в таблице 2 сопоставлены объемы удерживания органических соединений, обладающих различной полярностью, на различных сорбентах.

**Таблица 2.** Объемы удерживания  $V_R$  органических соединений из воздуха, насыщенного водяным паром, на различных сорбентах при 20 °С. Сорбционная колонка 7.0x0.3 см

Сорбент	$V_R$ , мл			
	метанол	этанол	хлороформ	гексан
$Mg(ClO_4)_2$ (30 % на порохроме)	3600	4300	18	24
$CoCl_2$ (40 % на порохроме)	1400	1700	26	30
Уголь БАУ	720	2100	6700	13700
Полисорб-1	25	51	310	5800
Порapak Q	42	85	380	810

Для оценки влияния содержания САНС в поверхностно-слойных сорбентах на параметры удерживания аналитов были сопоставлены выходные кривые удерживания метанола из газовой фазы на одних и тех же колонках, заполненных ПСС с различным содержанием  $CoCl_2$  на порохроме. На рисунке 1 показана зависимость объема до проскока метанола от процентного содержания  $CoCl_2$  на порохроме.

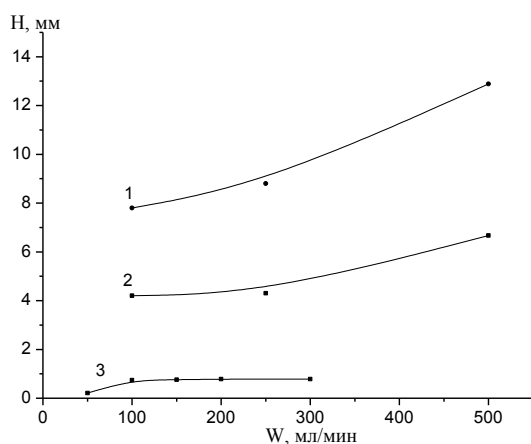


**Рисунок 1.** Зависимость объема до проскока метанола от процентного содержания  $CoCl_2$  на порохроме. Колонка 7.0 x 0.3 см, W 50 мл/мин.

Данные, полученные на этой зависимости, позволяют определить оптимальное количество соли – 20–30 % от массы носителя. Подобная закономерность вполне объяснима, если принять, что начиная с определенного содержания соли в ПСС дальнейшее увеличение ее содержания будет приводить к уменьшению удельной поверхности сорбента, и, соответственно, к уменьшению скорости сорбции аналитов.

Увеличение скорости движения газовой фазы через сорбционную колонку приводит к заметному уменьшению параметров удерживания аналитов. Это свидетельствует о том, что глубина проникновения молекул аналитов в слой САНС уменьшается с увеличением скорости газовой фазы. Однако, эффект снижения сорбционной емкости не настолько велик, чтобы препятствовать экспрессному сорбционному концентрированию при высоких (более 0,2 л/мин) расходах анализируемого воздуха.

Сопоставление величин ВЭТТ на колонках с ПСС на основе  $\text{CoCl}_2$ , ПСС на основе активного угля БАУ и чистого угля БАУ одного и того же гранулометрического состава (0,5 1,0 мм) показывает, что эффективность массообмена в случае ПСС на основе непористых солей значительно выше (рисунок 2). Подобную закономерность легко объяснить, если принять, что основным фактором, лимитирующим скорость сорбции, является внутридиффузионная массопередача, которая определяется глубиной пор сорбента. Используемый для получения ПСС на основе  $\text{CoCl}_2$  носитель порохран имеет многократно более мелкие и широкие поры, чем активный уголь.



**Рисунок 2.** Зависимость ВЭТТ метанола на колонках, содержащими ПСС с БАУ,  $\text{CoCl}_2$  и чистым БАУ от расхода газа-носителя: 1 – БАУ, 2 – 30% БАУ на ПТФЭ, 3 – 38%  $\text{CoCl}_2$  на порохране.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением расхода газа-носителя ВЭТТ на защищаемых сорбентах слабо изменяется, что позволяет использовать высокие расходы с целью сокращения стадии сорбционного концентрирования.

Высокая растворимость исследуемых САНС в полярных органических растворителях позволяет наносить их не только на гидрофильные, но и на гидрофобные носители и сорбенты, используя указанные растворители. Нами было экспериментально установлено (таблица 3), что при нанесении  $\text{CoCl}_2$  на микро- и мезопористые сорбенты объемы удерживания неполярных (гексан) и средне полярных веществ (ацетон, хлороформ) изменяются довольно слабо, в то время как объемы удерживания высокополярных веществ, таких как метанол, многократно возрастают. На основании этого можно сделать вывод о том, что САНС заполняет только макропоры указанных сорбентов, в то время как микро- и мезопоры, обладающие

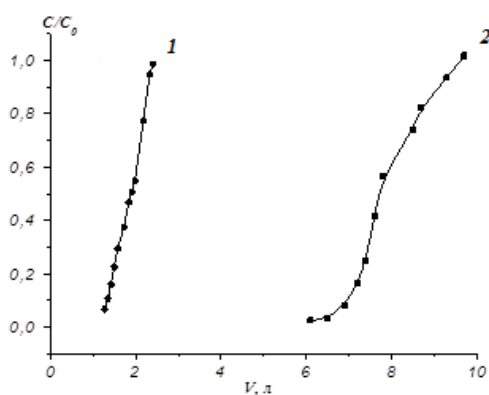
максимальным адсорбционным потенциалом, остаются свободными и по-прежнему обеспечивают адсорбцию неполярных и слабо полярных компонентов.

В случае макропористых сорбентов (тенакс) нанесение соли приводит к резкому уменьшению параметров удерживания неполярных и среднеполярных веществ, а их способность к удерживанию высокополярных веществ также резко возрастает. То есть в этом случае САНС заполняет ответственные за удерживание макропоры сорбента.

**Таблица 3.** Удельные объемы удерживания ( $V_R$ ) тестовых веществ на различных сорбентах. Знаком \* обозначены сорбенты, содержащие 20 % мас.  $\text{CoCl}_2$

Сорбент	$V_R$ , л/г			
	метанол	ацетон	гексан	хлороформ
Тенакс GC	< 0,2	2,2	14,8	7,1
Тенакс GC*	5,2	4,6	4,2	3,0
Полисorb-1	0,32	10,9	27,9	18,8
Полисorb-1*	5,6	9,9	23,6	15,3
Порапак QS	0,63	10,2	53	14,6
Порапак QS*	4,7	8,5	40,4	12,9
Активный уголь ФАС	9,3	38	105	37
Активный уголь ФАС*	48	26	78	27,5

Рекордно высокие объемы удерживания метанола были установлены для модифицированного активного угля. На рисунке 3 приведены выходные кривые удерживания паров метанола из модельной газовой смеси на основе атмосферного воздуха на обычном и модифицированном хлоридом кобальта (20 % масс.) активном угле ФАС.



**Рисунок 3.** Выходные кривые удерживания метанола из потока модельной газовой смеси 250 мл/мин в колонках 7,0 x 0,3 см, заполненных немодифицированным (1) и модифицированным 30 %  $\text{CoCl}_2$  (2) активным углем ФАС с размерами частиц 0,5 – 1,0 мм.

**Оценка полярности сорбентов на основе хлорида кобальта (II) при газохроматографическом разделении.** В настоящее время в газовой хроматографии довольно остро ощущается потребность в разработке высокотемпературных полярных

стационарных фаз, которые необходимы для анализа сложных газовых и жидких смесей, например, при определении неполярных примесей в полярной матрице или при решении обратной задачи – определении полярных примесей в неполярном органическом растворителе.

Нами была проведена оценка полярности ПСС на основе хлорида кобальта (II), который наносили на порохром-3 (10 масс. %) и полисорб-1 (5 масс. %). Оценку полярности проводили на основании экспериментально найденных значений для указанных ПСС констант Мак-Рейнольдса – разностей логарифмических индексов удерживания тестовых веществ на данной фазе и сквалане, которые сравнивали с этими константами для наиболее популярной полярной фазы Carbowax 20M и наиболее полярной фазы 1,2,3-Трис(2'-цианэтокси)пропан (ТСЕР). В качестве тестовых веществ использовали бензол ( $\Delta I_1$ ), бутанол ( $\Delta I_2$ ), метилэтилкетон ( $\Delta I_3$ ), нитрометан ( $\Delta I_4$ ), пиридин ( $\Delta I_5$ ), а также ряд других. Поскольку при температурах ниже 150 °С удерживание полярных веществ на ПСС, содержащих хлорид кобальта, слишком велико, определение параметров удерживания аналитов на этих сорбентах проводилось при более высоких температурах. Полученные результаты приведены в таблице 4.

**Таблица 4.** Константы Мак-Рейнольдса для ПСС на основе  $\text{CoCl}_2$ , традиционных полярных фаз, используемых в газо-жидкостной хроматографии, и полисорба-1

Стационарная фаза	Температура, °С	$\Delta I_1$	$\Delta I_2$	$\Delta I_3$	$\Delta I_4$	$\Delta I_5$
Полисорб-1	180	10	61	63	14	52
5 % $\text{CoCl}_2$ на полисорбе-1	180	14	289	126	95	75
Carbowax 20M	120	322	536	368	572	510
ТСЕР	120	653	857	794	1153	915
10 % $\text{CoCl}_2$ на порохроме	180	23	925	830	458	139

Как следует из данных таблицы 4, ПСС на основе  $\text{CoCl}_2$  проявляют очень высокое сродство к сильно полярным кислородсодержащим органическим соединениям – низшим спиртам ( $\Delta I_2$ ) и низшим кетонам ( $\Delta I_3$ ). В то же время сродство этих фаз к менее полярным соединениям: бензолу ( $\Delta I_1$ ), нитрометану ( $\Delta I_4$ ) и пиридину ( $\Delta I_5$ ) значительно меньше, чем у традиционных полярных фаз в газовой хроматографии.

Несмотря на свои уникальные свойства, сорбенты на основе хлорида кобальта малоприспособны для проведения разведочного (обзорного) анализа, поскольку времена

удерживания кетонов и особенно спиртов довольно сильно зависят от концентрации определяемых веществ в анализируемом воздухе.

## 5. РАЗРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНОГО ОСУШИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА С СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Как известно, параметры удерживания аналитов резко снижаются при увеличении концентрации водяного пара в анализируемом воздухе. Перспективным решением данной проблемы представляется осушка анализируемого воздуха с помощью сорбентов, способных к быстрому образованию кристаллогидратов и обладающих низким адсорбционным сродством к полярным органическим аналитам. Как было показано нами выше (таблица 1), способностью к значительному удерживанию паров полярных органических растворителей обладают только те соли, которые достаточно хорошо в них растворимы. Поэтому можно предположить и обратный эффект, что по мере уменьшения растворимости солей в органических растворителях будет уменьшаться и их способность к удерживанию паров этих растворителей. В таблице 5 сопоставлены растворимости в воде и метаноле некоторых образующих кристаллогидраты солей и объемы до проскока водяного пара и метанола для сорбентов на основе на этих солей.

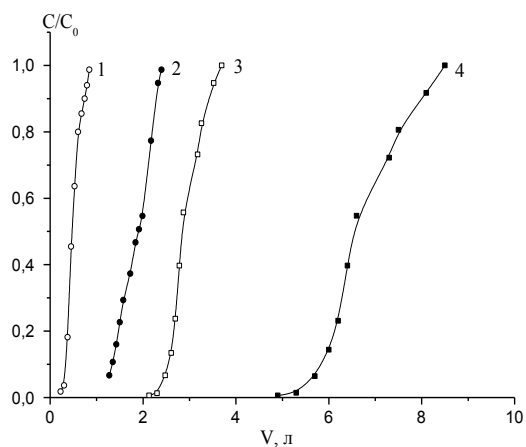
**Таблица 5.** Растворимость неорганических солей и объемов до проскока  $V_B$  для сорбентов на их основе при 20<sup>0</sup>С

Соль	Растворимость, моль/л		Объем до проскока $V_B$ , л/г	
	в воде	в метаноле	вода	метанол
KF	16.3	0.033	27.2 ± 1.3	<0.05
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.92	<0.01	7.1 ± 0.4	<0.05
CuSO <sub>4</sub>	1.29	0.065	1.0 ± 0.06	0.08 ± 0.005
CaCl <sub>2</sub>	6.71	2.69	30.1 ± 1.4	2.5 ± 0.1
CoCl <sub>2</sub>	4.07	2.3	12.0 ± 0.5	3.6 ± 0.2
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8.0	4.1	12.2 ± 0.7	6.5 ± 0.4

Как следует из данных таблицы 5, на роль оптимального избирательного осушителя может претендовать фторид калия, обладающий невысокой молярной массой и образующий

при комнатной температуре кристаллогидрат с 4 молекулами воды. Сорбционная емкость сорбента на основе KF по отношению к водяному пару в несколько раз выше, чем у обычно используемого для селективной сорбции водяного пара карбоната калия. При этом для обоих сорбентов сорбционная способность по отношению к метанолу находится на минимальном уровне, что исключает его потери и других подобных ему аналитов при предварительной осушке пробы влажного воздуха.

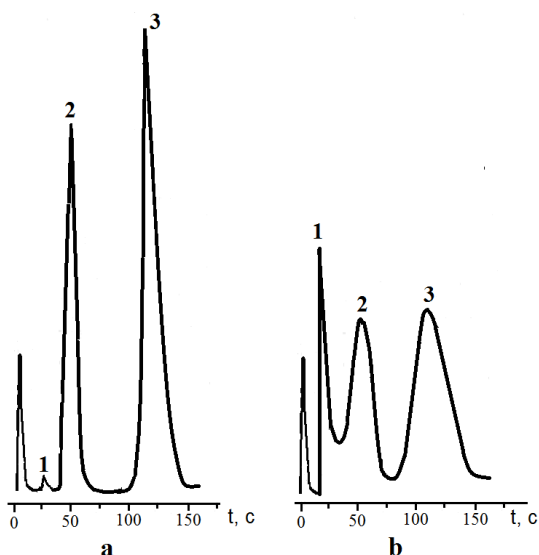
На рисунке 4 приведены выходные кривые удерживания метанола из воздуха, насыщенного водяным паром, в колонках с ПСС, содержащими 30 % активного угля БАУ на фторопласте и 30 % перхлората магния на порохроме, без использования и с использованием осушителя на основе KF.



**Рисунок 4.** Выходные кривые удерживания метанола ПСС на основе активного угля БАУ (1, 2) и перхлората магния (3, 4) из воздуха, насыщенного водяным паром, без предколонки (1, 3) и с предколонкой, заполненной осушителем (2, 4).

Как видно из рисунка 4, использование осушителя на основе KF независимо от природы сорбента в сорбционной колонке позволяет в несколько раз увеличить объемы до проскока метанола из влажного воздуха. Наряду с увеличением параметров удерживания аналитов предварительная осушка анализируемого воздуха позволяет устранить мешающее влияние водяного пара на стадии термодесорбции, проявляющееся в уширении пиков аналитов и ухудшении повторяемости результатов по сравнению с анализом сухого воздуха.

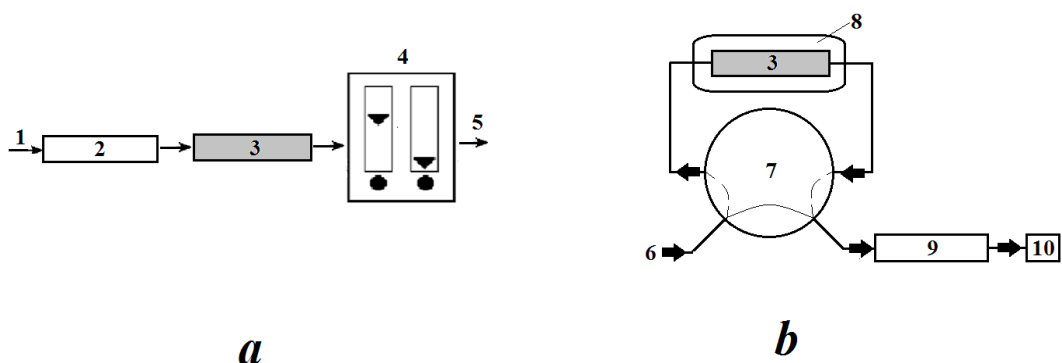
На рисунке 5 приведены хроматограммы, полученные после термодесорбции спиртов, сконцентрированных из влажного воздуха с осушителем и без него.



**Рисунок 5.** Хроматограммы, полученные после термической десорбции спиртов, сорбированных  $\text{CoCl}_2$  из воздуха с осушителем на основе KF (a) и без него (b). 1 – вода; 2 – метанол; 3 – этанол.

## 6. ДВУХКОЛОНОЧНАЯ СХЕМА СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

Применение осушителя, избирательно сорбирующего водяной пар, позволяет реализовать двухколоночную схему сорбционного концентрирования аналитов из влажного воздуха, основанную на его пропускании через две последовательно соединенные колонки, первая из которых содержит осушитель на основе KF, а вторая – ПСС для концентрирования органических веществ (рисунок 6а).



**Рисунок 6.** Двухколоночная схема сорбционного концентрирования паров органических соединений из влажного воздуха (a) и последующий газохроматографический анализ с термодесорбцией аналитов (b). 1 – вход анализируемого воздуха; 2 – колонка с осушителем на основе KF; 3 – сорбционная колонка для концентрирования паров органических соединений; 4 – электроаспиратор; 5 – выход анализируемого воздуха; 6 – вход газа-носителя; 7 –кран-дозатор; 8 – электрический нагреватель; 9 – газохроматографическая колонка; 10 – пламенно-ионизационный детектор.

После пропускания заданного объема анализируемого воздуха (1 – 2 л) с задаваемой с помощью электроаспиратора 4 объемной скоростью 0,25 л/мин, обеспечивающей



количественное извлечение аналитов из потока воздуха, сорбционную колонку 3 устанавливали на место дозирующей петли крана-дозатора 7 (рисунок 6б) и нагревали с помощью трубчатой электропечи 8 при 220<sup>0</sup>С в течение 1,5 мин. Затем кран-дозатор переключали в положение, обозначенное пунктирными линиями, в результате чего термодесорбированные аналиты транспортировались потоком газа-носителя 6 в разделительную микронасадочную колонку газового хроматографа 9 и далее в детектор 10.

Выбранные условия обеспечивают количественное извлечение аналитов при термодесорбции. Об этом можно судить на основании результатов повторной термодесорбции: для всех исследуемых аналитов площади пиков не превышают 5 % от её величины при первой термодесорбции. Доказанное количественное извлечение аналитов на обеих стадиях сорбционного концентрирования (сорбции и десорбции) позволяет рассчитывать концентрации аналитов в воздухе по формуле

$$C_G = SK_{гр}/V \quad (2),$$

где S – площадь пика аналита на хроматограмме (мВ.с); K<sub>гр</sub> – так называемый градуировочный коэффициент – коэффициент пропорциональности между массой аналита, введённого в хроматограф, и площадью его пика на хроматограмме, мг/(мВ.с); V – объем анализируемого воздуха, пропущенного через сорбционную колонку.

Правильность разработанной схемы анализа проверяли сопоставлением результатов анализа, рассчитанных по формуле (2) с известными концентрациями аналитов в МГС, рассчитанными по формуле (1). Использовалась двухколоночная схема сорбционного концентрирования: колонка (8,0x0,3 см) с осушителем 25 % KF на порохроме и сорбционная колонка (7,0x0,3 см) с 30 % CoCl<sub>2</sub> на том же носителе. Во всех случаях наблюдали незначимое расхождение между этими величинами (таблица 6).

На основании доказательства правильности схемы анализа за погрешность результата анализа можно принимать случайную погрешность. Разработанная схема позволяет проводить экспрессное определение низших спиртов и кетонов на уровне ПДК в воздухе населенных мест. Её характеристики приведены в таблице 7.

**Таблица 6.** Оценка правильности разработанной схемы газохроматографического анализа влажного воздуха с двухколоночным сорбционным концентрированием.  $\Delta$  – случайная погрешность результата анализа ( $P = 0,95$ ,  $n = 4$ ),  $S_r$  – относительное стандартное отклонение (повторяемость),  $R$  – степень извлечения аналита

Аналит	Концентрация аналита в МГС, $\text{мкг}/\text{м}^3$		Результат анализа МГС, $\pm \Delta$ , $\text{мкг}/\text{м}^3$		$S_r$ (%)	$R$ (%)
	рабочей зоны	населенных мест	МГС	$\pm \Delta$		
Метанол	128		123	$\pm 7$	3.7	96
	6,4		6,0	$\pm 0,4$	4.6	94
Этанол	142		138	$\pm 7$	3.4	97
	7,5		7,4	$\pm 0.5$	4.3	98
Ацетон	132		128	$\pm 6$	3.0	97
	6,6		6,2	$\pm 0.4$	3.8	94
Метилэтилкетон	166		158	$\pm 10$	3.9	95
	8,3		7,7	$\pm 0.6$	4.6	93

**Таблица 7.** Характеристики методики определения полярных органических веществ в воздухе с сорбционным концентрированием в течение 4 минут по двухколоночной схеме на ПСС с 30%  $\text{CoCl}_2$  и осушителем на основе KF

Определяемый компонент	ПДК в воздухе, $\text{мкг}/\text{м}^3$		Предел обнаружения, $\text{мкг}/\text{м}^3$	Относительная погрешность, при концентрации аналита 50 $\text{мкг}/\text{м}^3$
	рабочей зоны	населенных мест		
Метанол	5000	500	2	11
Этанол	100000	5000	1	14
Ацетон	20000	350	0,7	12
Метилэтилкетон	200000	350	0,8	12

Пределы обнаружения  $C_{\min}$  аналитов рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = 2C_{\text{ст}}\sigma_{\text{шум}}/A_{\text{ст}} \quad (3),$$

где  $C_{\text{ст}}$  – концентрация вещества в МГС,  $\text{мкг}/\text{м}^3$ ,  $A_{\text{ст}}$  – высота пика на хроматограмме при анализе МГС, мВ,  $\sigma_{\text{шум}}$  – шум детектора, мВ.

По сравнению с известными методиками, утвержденными Минздравом РФ в качестве методических указаний (МУК), предусматривающих использование традиционных сорбентов

для сорбционного концентрирования аналитов, разработанная схема позволяет в несколько раз снизить пределы обнаружения низших спиртов и кетонов (таблица 8).

**Таблица 8.** Пределы обнаружения (ПрО) метанола и ацетона при их газохроматографическом определении в воздухе с сорбционным концентрированием на различных сорбентах

Аналит	Сорбент	Объем пробы, л	Время концентрирования, мин	ПрО, мкг/м <sup>3</sup>	Схема анализа
Метанол	Силихром	2	20	50	МУК 4.1.1046а-01
	Тенакс GC	2	10	10	МУК 4.1.598-96
	30 % CoCl <sub>2</sub> на порохроме	1	4	2	Защищаемая
Ацетон	Тенакс GC	2	10	10	МУК 4.1.598-96
	30 % CoCl <sub>2</sub> на порохроме	1	4	0,7	Защищаемая

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны высокоэффективные поверхностно-слоиные сорбенты на основе непористых солей переходных и щелочно-земельных металлов, проявляющие высокое адсорбционное сродство к низшим спиртам и кетонам, удельные объёмы удерживания которых составляют 10 – 40 л/г .

2. Выявлены закономерности удерживания органических соединений различной полярности исследуемыми непористыми солями из газовой фазы. Критериями выбора солей для удерживания паров полярных органических веществ являются их относительно высокая растворимость в сорбатах и многозарядность катиона металла.

3. Установлено, что при нанесении исследуемых солей на микро- и мезопористые сорбенты последние не утрачивают способности к удерживанию неполярных и слабополярных соединений и многократно увеличивают свою способность к удерживанию спиртов и кетонов.

4. Предложен осушитель на основе KF, избирательно поглощающий водяной пар, и практически не удерживающий полярные органические соединения. По своей влагоёмкости KF значительно превосходит карбонат калия, ранее использовавшийся для этой цели.

5. Разработана двухколоночная схема сорбционного концентрирования при анализе влажного воздуха, основанная на применении разработанных сорбентов и осушителя и позволяющая проводить экспрессное газохроматографическое определение низших спиртов и кетонов на уровне мкг/м<sup>3</sup>.

*Автор выражает искреннюю признательность заведующему кафедрой аналитической химии СПбГУ, профессору Леониду Николаевичу Москвину за ряд ценных советов при выполнении работы.*

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Родинков, О.В. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических веществ из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, М.В. Петрова, Л.Н. Москвин // Журн. аналит. химии. 2014. №4. С. 390-394.
2. Родинков, О.В. Сорбционное концентрирование полярных органических соединений из влажного воздуха с селективным удалением водяного пара / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 138-143.
3. Родинков, О.В. Повышение эффективности адсорбционного концентрирования полярных органических веществ при анализе влажного воздуха / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва // Вестник СПбГУ. 2011. Сер. 4. Вып. 4. С. 93–96.
4. Родинков, О.В. Угольно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования паров органических веществ при анализе воздуха / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва, А.С. Бугайченко // Вестник СПбГУ. 2010. Серия 4. № 4. С. 109-115.
5. Родинков, О.В. Газохроматографическое определение паров органических веществ в воздухе с концентрированием на угольно-фторопластовых сорбентах / О.В. Родинков, А.С. Бугайченко, Г.А. Журавлёва // Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – Москва. – 2010 г. – Сборник тезисов докладов. – С. 241.
6. Журавлёва, Г.А. Высокополярные сорбенты на основе солей переходных металлов для экспрессного концентрирования полярных органических веществ при анализе влажного воздуха / Г.А. Журавлёва, О.В. Родинков // Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар. 2013 г. Материалы конференции. С. 173.
7. Родинков, О.В. Оценка полярности сорбентов на основе хлорида кобальта (II) как стационарных фаз для газовой хроматографии / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва // IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». Светлогорск. 2014 г.

8. Журавлёва, Г.А. Экспрессное сорбционное концентрирование низших спиртов во влажном воздухе с их последующим газохроматографическим определением / Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, О.В. Родинков // Вторая Республиканская научная конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2012». Минск. 2012 г. Тезисы докладов. С. 22.
9. Журавлёва, Г.А. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных органических соединений при анализе влажного воздуха / Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, О.В. Родинков // Третья Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием "Аналитика РБ-2013". Минск. 2013 г. Тезисы докладов. С. 30.
10. Журавлёва, Г.А. Газохроматографическое определение низших спиртов во влажном воздухе с экспрессным адсорбционным концентрированием / Г.А. Журавлёва, О.В. Родинков // VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам "Менделеев-2012". Санкт-Петербург. 2012 г. Тезисы докладов. С. 117-118.
11. Журавлёва, Г.А. Разработка стационарных фаз на основе солей переходных металлов для удерживания полярных органических соединений / Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, О.В. Родинков // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам "Менделеев-2013". Санкт-Петербург. 2013 г. Тезисы докладов. С. 117-118.
12. Журавлёва, Г.А. Газохроматографическое определение паров органических веществ во влажном воздухе с сорбционным концентрированием / Г. А. Журавлёва, А. А. Маслякова, О. В. Родинков // V Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции. Владивосток. 2012 г. Материалы. С. 30-31.
13. Журавлёва, Г.А. Разработка селективных сорбентов на основе солей переходных металлов для удерживания полярных органических соединений / Г.А. Журавлёва, О.В. Родинков // 1-ая Зимняя молодежная школа-конференция с международным участием "Новые методы аналитической химии". Санкт-Петербург. 2013 г. Тезисы докладов. С. 53.