Санкт-Петербургский государственный университет

на правах рукописи

Мельниченко Артем Николаевич

Хроматомембранный массообменный процесс в поликапиллярных матрицах и его аналитические возможности

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель	**Москвин Алексей Леонидович** доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты	**Красиков Валерий Дмитриевич** доктор химических наук, профессор, заведующий аналитической лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокомолекулярных соединений РАН
	Баскин Захар Львович доктор технических наук, профессор кафедры химии Вятского государственного гуманитарного университета
Ведущая организация	Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»

Защита диссертации состоится 29 мая 2014 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9. Автореферат размещен на сайте www.spbu.ru.

Автореферат разослан « » _____ 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета к. ф.-м. н. Панчук В. В.

Общая характеристика диссертации

Актуальность

В схемах непрерывного on-line анализа часто главной проблемой является сложность автоматизации стадий разделения и концентрирования, необходимых для перевода аналитов в форму, удобную для детектирования. В настоящее время для реализации процессов непрерывной жидкостной абсорбции и газовой экстракции аналитов чаще всего используются газодиффузионные методы, основанные на переходе веществ из потока одной фазы в другую через инертную пористую мембрану. Существующие схемы устройств, в которых реализуется данный принцип, обладают рядом недостатков, таких как конденсация влаги со стороны потока газовой фазы и большая инерционность.

В то же время решение данных задач возможно с помощью хроматомембранного массообменного процесса, предложенного Л. Н. Москвиным, который позволяет реализовать непрерывное выделение аналитов как из газовой фазы в жидкую (хроматомембранная жидкостная абсорбция - ХМЖА), так и при извлечении из жидкой фазы в поток газовой фазы (хроматомембранная газовая экстракция - ХМГЭ). Непрерывные варианты проведения ХМЖА и ХМГЭ легко адаптируются в системы непрерывного контроля on-line. В то же время при использовании традиционных бипористых хроматомембранных массообменных блоков в случае больших потоков жидкой фазы возможен выход из строя хроматомембранной ячейки (ХМЯ), обусловленный высоким внутренним давлением жидкости в ней, приводящим к её проникновению в микропоры.

Подобные сбои в работе ХМЯ связаны с их бипористой структурой. Обязательным условием функционирования ХМЯ являются существенные различия пор по размерам. В то же время границы размеров микро- и макропор, задаваемые условиями изготовления бипористых матриц, размыты и наряду с ними существуют поры промежуточных размеров. Поэтому существует необходимость поиска способов совершенствования пористой структуры гидрофобных матриц, необходимых для осуществления хроматомембранного массообменного процесса. Одновременно остаётся нерешённой проблема проявления «эффекта памяти» по отношению к концентрации аналитов в предыдущей пробе.

Цель работы

Улучшение аналитических характеристик ячеек для осуществления хроматомембранного массообменного процесса и оценка их аналитических характеристик при функционировании в схемах концентрирования аналитов на принципах жидкостной абсорбции и газовой экстракции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить причину проявления «эффекта памяти» в ХМЯ и найти способ его нивелирования;
- найти оптимальную пористую структуру гидрофобных матриц для осуществления хроматомембранного массообменного процесса с регулируемым гидравлическим сопротивлением для потока жидкой полярной фазы и способ изготовления ХМЯ с подобными матрицами;
- оценить аналитические характеристики ХМЯ с массообменными матрицами выбранного типа и сравнить их с традиционными при функционировании в режимах ХМЖА и ХМГЭ на примерах решения актуальных аналитических задач.

Научная новизна

- Для обеспечения стабильного функционирования ХМЯ обоснована необходимость изменения структуры пористых гидрофобных матриц;
- в качестве возможного решения предложены поликапиллярные хроматомембранные матрицы;
- установлено, что проявление «эффекта памяти» предыдущей пробы в ХМЯ связано со структурой применяемых фазоразделительных мембран;
- для устранения «эффекта памяти» в ХМЯ вместо плёночных предложены блочные газодиффузионные мембраны;
- установлены относительные достоинства и недостатки ХМЯ с бипористыми и поликапиллярными пористыми матрицами.

Практическая значимость работы:

- разработан способ изготовления поликапиллярных пористых матриц для ХМЯ;
- разработана конструкция унифицированной ХМЯ с поликапиллярной пористой матрицей для процессов газовой экстракции и жидкостной абсорбции;

- показана возможность on-line определения содержания летучих органических веществ в воде с применением ХМГЭ в поликапиллярных ХМЯ на примере хлороформа и четырёххлористого углерода;
- показана возможность on-line определения в воздухе содержания летучих аналитов с применением ХМЖЭ в поликапиллярных ХМЯ на примере фенола и аммиака.

Положения, выносимые на защиту:

1. Поликапиллярные хроматомембранные матрицы и блочные газодиффузионные мембраны для осуществления хроматомембранного массообменного процесса.
2. Способы изготовления поликапиллярных хроматомембранных политетрафторэтиленовых матриц с различной конфигурацией капилляров и блочных газодиффузионных мембран.
3. Конструкция унифицированной поликапиллярной ХМЯ с минимизированным «эффектом памяти».
4. Аналитические характеристики поликапиллярных ХМЯ в условиях жидкостно-абсорбционного и газо-экстракционного выделения аналитов.

Апробация работы

Отдельные разделы диссертации были представлены на: Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009), III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009), VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009), Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010), 4 Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2012), Всероссийской научной школе по аналитической химии (Краснодар, 2011), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 7 тезисов докладов на научных конференциях и получен 1 патент Российской Федерации.

Объём и структура диссертации

Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, включая 37 рис., 18 таблиц, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы из 110 наименований.

Во введении кратко обосновывается необходимость усовершенствования структуры хроматомембранных массообменных блоков и формулируются цели исследования.

В литературном обзоре кратко описано влияние на человека выбранных для апробации аналитов, известные методические и инструментальные решения, для определения их содержания в соответствующих средах, сравнение достоинств и недостатков известных решений. Во второй части литературного обзора приведены сведения об используемых методах выделения и концентрирования выбранных аналитов.

Во второй главе описаны разработанные способы изготовления поликапиллярных хроматомембранных матриц, блочных газодиффузионных мембран и приведены результаты исследования их аналитических характеристик.

В третьей главе изложены результаты апробации применения разработанных унифицированных ХМЯ с поликапиллярными матрицами при анализе воды воздуха с применением хроматомембранной газовой экстракции и хроматомембранной жидкостной абсорбции на примере таких аналитов, как хлороформ, четырёххлористый углерод, фенол и аммиак.

Основное содержание работы

Традиционная технология изготовления бипористых массообменных блоков включает в себя стадию спекания порошка-сырца политетрафторэтилена (ПТФЭ), размол промежуточного продукта, полученного после первой стадии спекания, фракционирование частиц после размола и их повторное спекание. В бипористых

массообменных блоках, изготовленных по такой технологии, размер микропор определяется размерами частиц полученного после полимеризации порошка политетрафторэтилена и давления на него во время формовки и спекания, а размер макропор – размерами частиц пористого ПТФЭ, полученными после размола и фракционирования промежуточного продукта.

Изготовленные таким образом хроматомембранные массообменные блоки имеют пористую структуру со случайным образом ориентированными порами преимущественно двух типов, соответствующих размерам частиц продукта полимеризации ТФЭ и выбранной фракции продукта размола, но размер пор каждого типа может варьироваться в довольно широком диапазоне с отсутствием чётких границ этих размеров. Хаотичное расположение и разброс размеров пор приводит к тому, что поток жидкости в объёме массообменного блока течёт неравномерно, а в отдельных его участках возможно образование «застойных зон», в которых поток вообще не движется или движется с малой скоростью, что приводит к неодинаковой эффективности межфазного массообмена в его объёме.

Выбор способа изготовления поликапиллярных массообменных блоков

Для преодоления отмеченных недостатков предлагается заменить хаотичную пористую структуру макропор, на систему каналов, имеющих определённую форму и размер. Изготовление таких поликапиллярных блоков требует иных технологий, нежели изготовление бипористых блоков. Последовательно были разработаны и испытаны два варианта технологий. На первом этапе работы был разработан способ изготовления поликапиллярных хроматомембранных матриц с одной стадией спекания. Для этого специальная форма с закладными стержнями определённого диаметра для формирования капилляров в пористом блоке, размер пор в котором определяется размером частиц полимеризационного порошка, заполнялась полимеризационным порошком политетрафторэтилена, предварительно разрыхлённым в кофейной мельнице и просеянном через сито с размером ячейки 0,16 мм. После спекания стержни вынимались, оставляя каналы в объёме массообменной матрицы. Из-за электростатического слипания частиц политетрафторэтилена не удаётся добиться равномерного распределения порошка между закладными стержнями и, соответственно, его однородной пористости. Поэтому матрицы, полученные таким способом, только условно могли считаться

однороднопористыми с размером пор, соответствующим размерам частиц полимеризационного порошка. Реальные размеры пор оказывались слишком велики и величина капиллярного давления, возникавшего в них мала, что приводило к попаданию в них полярной жидкости.

На втором этапе был разработан двухстадийный способ изготовления массообменных матриц позволяющий получать массообменные блоки с более однородной микропористой структурой. Это достигалось спеканием в формах с определённым профилем каналов, выфрезерованных по их нижним поверхностям. При заполнении подобных форм разрыхлённым полимеризационным порошком политетрафторэтилена удаётся обеспечить большую однородность слоя порошка в форме. Кроме того в форму сверху могли помещаться пластины определённой массы, позволяющие регулировать плотность слоёв в процессе спекания порошка.

После экспериментального подбора оптимальной массы прижимных пластин по данной технологии после первого спекания изготавливались плоские заготовки заданной толщины с каналами определённого профиля с нижней стороны; далее эти листы укладывались в соответствующие им по размерам формы для повторного спекания один на другой профилированной стороной на гладкую. В результате получался массообменный блок, в котором микропоры были образованы полостями между частицами аналогично микропорам в бипористых массообменных блоках, а макропоры имитировали каналы, образованные в промежуточных заготовках ещё на стадии первичного спекания. Из полученных блоков-заготовок острым ножом вырезались массообменные блоки необходимого размера и формы для заполнения аналитических ячеек.

Для полученных с применением данной технологии массообменных блоков в первую очередь проверялась зависимость расхода газа через ХМЯ от его давления на входе в ячейку. Для сравнения были взяты ХМЯ с каналами прямоугольного сечения размером 2×1 мм и с каналами треугольного сечения с длиной ребра треугольника 2 мм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость расхода газа через хроматомембранную ячейку от давления газа в ячейке для поликапиллярных матриц с прямоугольным и треугольным сечением каналов.

Давление газа, P_G, атм	Расход газа через ячейку, W_G, мл/мин	
	Матрица с прямоугольными каналами	Матрица с треугольными каналами
0,01	287	109
0,03	875	324
0,05	1445	538

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что в случае треугольных каналов, имеющих соизмеримые площади сечения, сопротивление для газа значительно выше, что может существенно увеличить время анализа при определении в воздухе микроконцентраций аналитов, требующих больших коэффициентов концентрирования и, соответственно, больших расходов воздуха.

Далее было проведено сравнение эффективности ХМЯ с поликапиллярными блоками, имеющими каналы прямоугольного сечения разной толщины (рис. 1). В обоих случаях профили каналов были ориентированы относительно потока газовой фазы по микропорам таким образом, чтобы этот поток был направлен вдоль стенок канала большей длины.

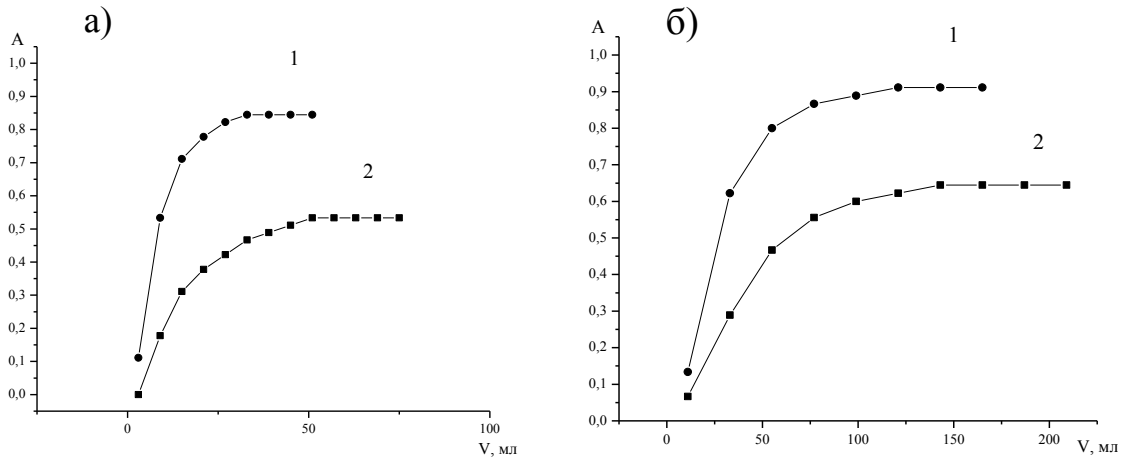

Рисунок 1. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке раствора пробы для поликапиллярного блока с каналами прямоугольного сечения при расходах жидкости 3 мл/мин (а) и 11 мл/мин (б). 1 – блоки с сечением 2х1 мм, 2 – блоки с сечением 2х0,5 мм.

Можно видеть, что независимо от величины расхода и профиля сечения каналов во всех случаях выход системы в стационарное состояние характеризуется постоянством концентрации аналита в газе-экстрагенте, то есть реализуется режим

равновесного насыщения газовой фазы аналитом, наиболее привлекательный для парофазного анализа. При этом применение блоков с каналами прямоугольного сечения размером 2x1 мм обеспечивает большую эффективность массообмена, что проявляется в более быстром достижении стационарного состояния, что делает их использование в системах непрерывного on-line детектирования более предпочтительным.

Сравнение эффективности массообмена в хроматомембранных ячейках с бипористыми и поликапиллярными массообменными блоками проводилось по характеру зависимостей величины аналитического сигнала, соответствующего содержанию аналита в газовой фазе при проведении парофазного анализа водных растворов от объёма газа-экстрагента, пропущенного через ячейку (рис. 2).

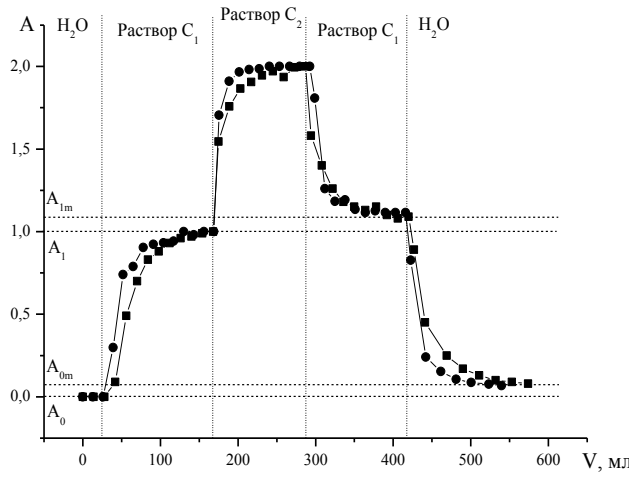

Рисунок 2. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы: раствор 1 с концентрацией C_1 и раствор 2 с концентрацией $C_2=2C_1$, для хроматомембранных ячеек с различными массообменными блоками. ● – бипористая матрица, ■ – поликапиллярная матрица. В обеих ячейках для ввода и вывода потока газовой фазы из массообменных матриц использовались плёночные мембраны ЗАО НПО «Экофлон».

Приведённые данные свидетельствуют о практически одинаковой эффективности массообмена и времени выхода в стационарный режим в бипористых и поликапиллярных матрицах. В то же время в обоих случаях наблюдается проявление так называемого «эффекта памяти» - остаточного аналитического сигнала при переходе от больших концентраций к меньшим во время проведения анализа. Величина этого аналитического сигнала соответствует расстоянию между горизонтальными пунктирными линиями на рис. 2. В таблице 2 представлены данные о величине остаточного сигнала для веществ с существенно различающимися величинами коэффициентов распределения в системе вода-газ.

Таблица 2. Величины «эффекта памяти» для диэтилового эфира, этилацетата и бутилового спирта при проведении парофазного анализа с различными массообменными матрицами и одинаковыми фазоразделительными газодиффузионными мембранами.

Аналит	Коэффициент распределения в системе вода-газ, 20 ºС, 760 мм рт. ст.	Величина остаточного сигнала при изменении концентрации аналита в два раза, %	
		Бипористая матрица	Поликапиллярная матрица
Диэтиловый эфир	40	5-6	5-6
Этилацетат	210	10-12	10-12
Бутиловый спирт	4660	21-23	21-23

Было установлено, что наличие остаточного сигнала и его величина не зависят от типа массообменного блока. Это позволило сделать вывод о том, что причиной проявления «эффекта памяти» является фазоразделительная газодиффузионная мембрана. В связи с отсутствием коммерчески доступных отечественных альтернатив плёночным газодиффузионным политетрафторэтиленовым мембранам ЗАО НПО «Экофлон» был разработан способ изготовления блочных газодиффузионных мембран (БГМ) со структурой, соответствующей используемому из полимеризационному порошку политетрафторэтилена, модернизировав технологию изготовления профилированных слоёв для поликапиллярных матриц. Эта модернизация сводилась к замене в формах для отжига пластин с профилированными каналами в основании на плоские. Разработанные мембраны сравнивались с имеющимися аналогами по параметрам, существенным для их применения в ХМЯ. Эти характеристики включают: $К_{пр}$ – коэффициент проницаемости для газовой фазы, $Р_{кр}$ – критическое давление пробоя водной фазы. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики фазоразделительных гидрофобных мембран.

Мембрана	Толщина, мм	$К_{пр}$, $л \cdot мин^{-1} \cdot см^{-2} \cdot атм^{-1}$	$Р_{кр}$, атм
ЗАО НПО «Экофлон»	0,08	5,2	0,52
БГМ	1,00	4,6	0,42

При близости отмеченных характеристик, разработанные мембраны превосходят известные по удобству и технологичности сборки ХМЯ. Они

характеризуются большей механической прочностью и обеспечивают более надёжную герметизацию массообменного блока.

Но наиболее важные результаты были получены в эксперименте, аналогичном предыдущему, но с использованием разработанных мембран, результаты которого приведены на рис. 3.

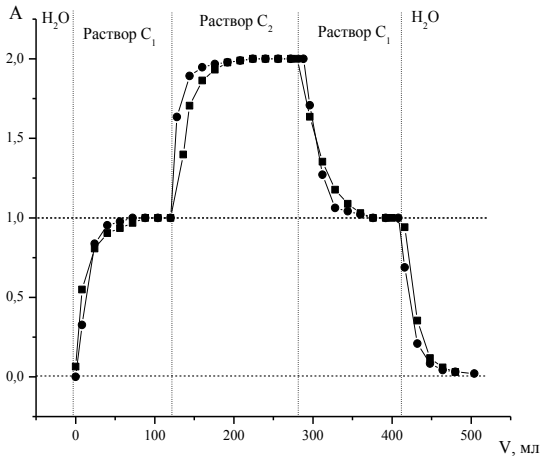

Рисунок 3. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы: раствор 1 с концентрацией C_1 и раствор 2 с концентрацией $C_2=2C_1$, для хроматомембранных ячеек с различными массообменными блоками. ● – бипористая матрица, ■ – поликапиллярная матрица. Фазоразделительные мембраны о обеих ячейках БГМ.

«Эффект памяти» в случае ХМЯ с разработанными мембранами практически не проявляется, что позволило отдать им предпочтение в ХМЯ, использованных для исследований в дальнейшем.

Среди аналитических характеристик ХМЯ при их применении в дискретном режиме выделения аналитов наибольший практический интерес представляет скорость массообменных процессов и полнота выделения целевых компонентов. Сравнение ХМЯ с бипористыми и поликапиллярными матрицами по этим параметрам было проведено в режиме хроматомембранной жидкостной абсорбции веществ из воздуха. На рис. 4 представлены зависимости величины аналитического сигнала флуориметрического детектора от времени элюирования абсорбата из ХМЯ при определении содержания фенола в воздухе с дискретной хроматомембранной жидкостной абсорбцией.

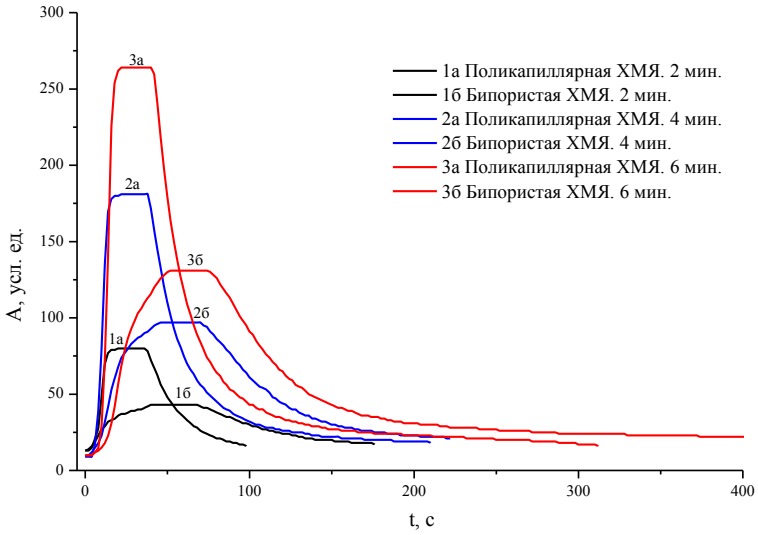

Рисунок 4. Зависимость величины аналитического сигнала от времени элюирования фенола из поликапиллярной (1) и бипористой (2) ХМЯ при выделении фенола из воздуха в условиях его постоянной концентрации в воздухе и при различных временах выделения из воздуха.

Площади под кривыми имеют примерно равные величины, что свидетельствует о практически одинаковой скорости массообмена в бипористых и поликапиллярных матрицах и обеспечении полноты выделения аналитов за выбранные интервалы времени. Однако в случае использования бипористого массообменного блока требуется значительно больший объём элюента для количественного элюирования вещества из ХМЯ, что приводит к разбавлению элюата, а соответственно и к увеличению времени отклика системы. На основании совокупности приведённых данных была разработана конструкция ХМЯ с поликапиллярными массообменными матрицами и способ изготовления подобных матриц. Предлагаемая конструкция ХМЯ приведена на рис. 5.

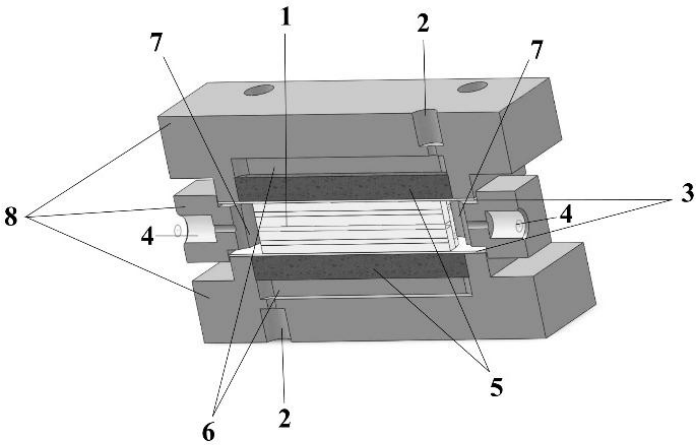

Рисунок 5. Хроматомембранная ячейка в разрезе. 1) Поликапиллярная массообменная матрица. 2) Каналы ввода и вывода газовой фазы. 3) Блочные гидрофобные фазоразделительные мембраны. 4) Каналы ввода и вывода жидкой фазы. 5) Крупнопористые буферные подкладки. 6) Коллекторы газовой фазы. 7) Коллекторы жидкой фазы. 8) Элементы корпуса ячейки.

Непрерывное определение содержания летучих органических веществ в воде на примере определения хлороформа и четырёххлористого углерода с хроматомембранной газовой экстракцией в поликапиллярных матрицах

Среди аналитических задач on-line контроля примесного состава летучих органических веществ в водных средах одной из наиболее актуальных является задача определения хлорорганических соединений в водопроводной воде, которые образуются в ней в результате её хлорирования с целью дезинфекции. Схема установки для определения содержания галогенорганических веществ в водопроводной воде представлена на рис. 6.

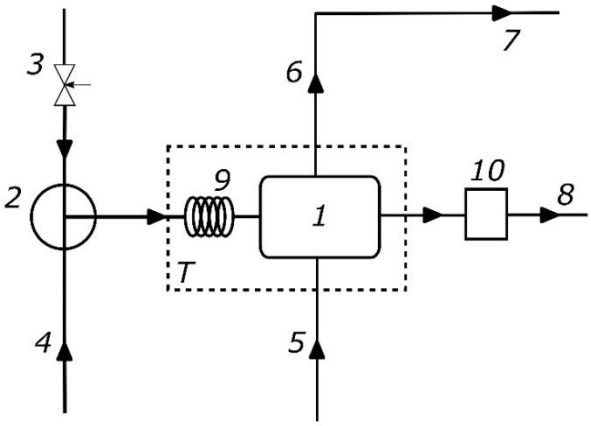

Рисунок 6. Схема установки для парофазного анализа с целью определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде.

Проба воды (3) или градуировочный раствор (4) подаются в хроматомембранную ячейку (1), где происходит газовая экстракция определяемых компонентов через кран-переключатель (2). Экстракция производится чистым азотом (5). Азот с экстрагированными аналитами, выходящий из ячейки (6), непрерывно продувается через дозирующую петлю (объёмом 1,5 мл) крана-дозатора хроматографа (7). Жидкость после экстракции идёт на сброс (8). На выходе потока жидкости из ХМЯ установлен дроссель (10), обеспечивающий необходимый для функционирования системы перепад давлений. ХМЯ и проба или градуировочный раствор перед поступлением в неё термостатируются до 20 ± 1 °С в жидкостном термостате (Т).

После проведения лабораторных испытаний на стандартных растворах, приготовленных гравиметрическим методом, данная установка была испытана в режиме длительных ресурсных испытаний на водопроводной воде г. Ст. Петергоф в период с 28.05.2012 по 09.06.2012 (рис. 7). В процессе измерений было отмечено, что в течение всего периода испытаний содержание контролируемых веществ в

воде заметно изменялось по не поддающейся объяснению траектории, но с закономерным совпадением максимальных относительных содержаний каждой из контролируемых примесей, что позволяет предположить, что колебания содержания названных аналитов связано с присутствием хлорируемых органических соединений в природной воде.

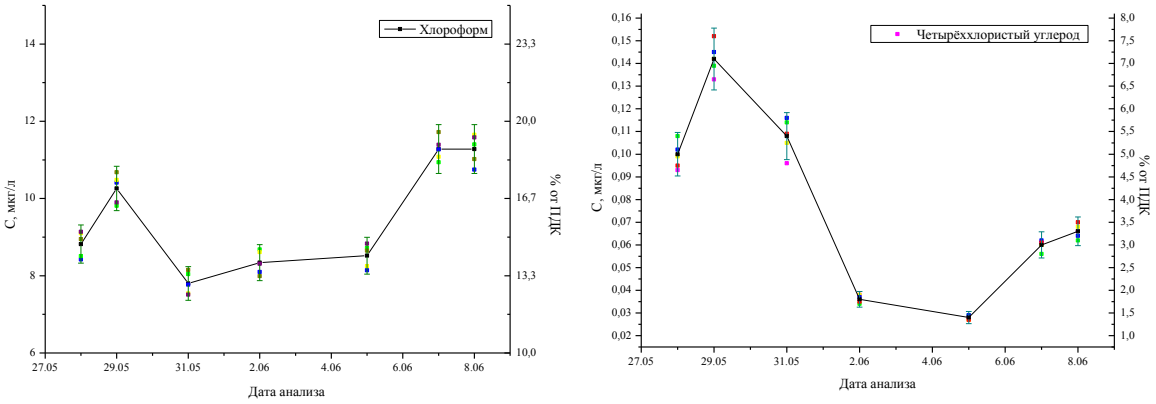

Рисунок 7. Изменение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде г. Петергофа в течение 12 дней летом 2012 г.

Реализованная схема анализа позволяет проводить определение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде на уровне концентраций порядка 300 нг/л и 10 нг/л соответственно при включении в систему контроля хроматографа с детектором электронного захвата, что ниже ПДК в 200 раз. Немаловажным достоинством разработанной схемы является возможность практически полной автоматизации анализа. Включение в схему ХМЯ с поликапиллярной матрицей обеспечивает возможность варьировать соотношения расходов фаз в широких пределах, что позволяет адаптировать систему для определения летучих компонентов с различными коэффициентами распределения в широком диапазоне их концентраций. Возможность варьирования соотношения расходов фаз также позволяет работать как в режиме полного извлечения аналитов, так и в режиме равновесного насыщения ими газа-экстрагента в зависимости от решаемой задачи.

Непрерывное определение содержания фенола в воздухе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в ХМЯ с поликапиллярными матрицами

В качестве аналитической задачи для иллюстрации возможностей ХМЯ с поликапиллярными матрицами в варианте жидкостно-абсорбционного выделения аналитов выбрано определение фенолов в воздухе с выделением в водную фазу. Для определения содержания фенола в водном концентрате наиболее подходящим методом является флуориметрическое детектирование.

Схема установки для флуориметрического определения летучих аналитов в воздухе с их хроматомембранным жидкостно-абсорбционным концентрированием представлена на рис. 8.

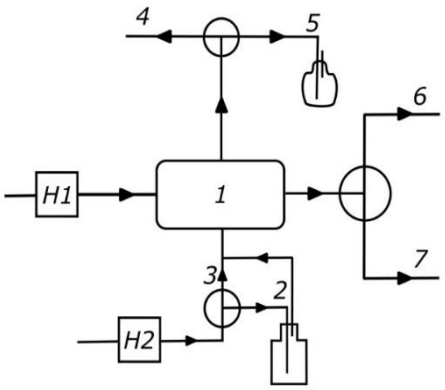

Рисунок 8. Схема установки для флуориметрического определения летучих аналитов в воздухе.

Эксперимент осуществлялся следующим образом: потоки жидкой и газовой фазы с помощью перистальтических насосов Н1 и Н2 подавались на соответствующие входы хроматомембранной ячейки (1). По газовой линии через ячейку пропускалась либо генерированная газовая смесь с определённым содержанием фенола (2), либо анализируемый воздух (3). После прохождения через ХМЯ поток газовой фазы подавался либо в мыльно-плёночный расходомер (4), либо в ловушку (5), заполненную 10 мл бидистиллированной воды. Поток жидкой фазы после ХМЯ направлялся в кювету флуориметра (6) или на сброс (7).

Градуировка флуориметрического детектора была проведена по растворам фенола с концентрациями в диапазоне от 5 до 50 мкг/л. Градуировочный график в данном диапазоне концентраций линеен. Уравнение соответствующей ему прямой $A = 1865 \cdot C + 116070$, при R^2=0,9985.

В результате ряда экспериментов в качестве оптимального расхода жидкой фазы был выбран расход, равный 2 мл/мин., в качестве оптимального расхода газовой фазы был выбран расход, равный 75 мл/мин.

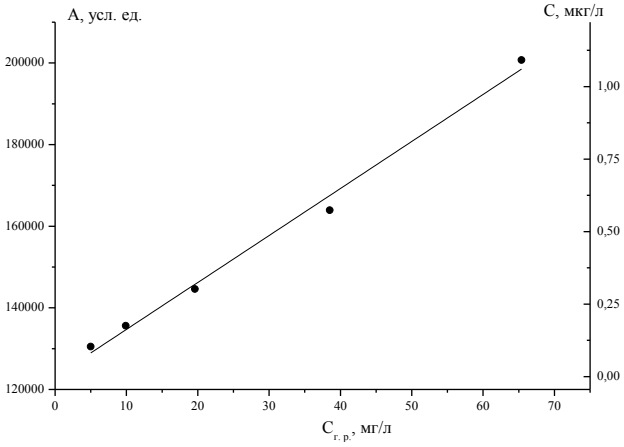

Рисунок 9. Зависимость величины аналитического сигнала и концентрации фенола в газовой фазе от концентрации его в генерирующем растворе.

Работоспособность всей схемы проверялась путём определения содержания фенола в модельной газовой смеси (рис. 9). Зависимость содержания фенола в газовой фазе от его концентрации в генерирующем растворе линейна в выбранном диапазоне концентраций. Проверка неполноты поглощения фенола в ХМЯ осуществлялась путём анализа поглотительного раствора из барботёра (5) и составляла не более 2 %.

Проверка правильности определения концентрации фенола в генерируемой газовой смеси проводилась сравнением полученных значений с данными, полученными методом ВЭЖХ (табл. 4) после его поглощения из воздуха в барботёре.

Таблица 4. Сравнение результатов флуориметрического определения содержания фенола в газовой фазе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией и при хроматографическом определении с поглощением в барботёре.

Концентрация фенола в генерирующем растворе, мг/л	Концентрация фенола в газовой фазе, по данным флуориметрического определения с ХМЖА-выделение, мкг/л	Концентрация фенола в газовой фазе, по данным ВЭЖХ-определения с выделение в барботёре, мкг/л
9,9	0,13±0,03	0,14±0,03
38,5	0,52±0,07	0,55±0,06

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о правильности результатов определения концентрации фенола в газовой фазе при использовании поликапиллярных массообменных блоков для осуществления хроматомембранной жидкостной абсорбции.

В результате проведённых исследований показана возможность непрерывного контроля содержания фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в поликапиллярных матрицах с частотой 3-4 анализа в час с нижним пределом определяемых концентраций на

уровне 0,1 мкг/л. При этом не требуется использование реактивов, а для градуировки детектора достаточно ГСО фенола. Простота автоматизации и надёжность позволяют проводить непрерывный контроль содержания фенола в воздухе рабочей зоны без участия оператора в случае использования проточного флуориметрического детектора.

Непрерывное определение содержания аммиака в воздухе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в поликапиллярных матрицах

Для подтверждения универсальности ХМЯ с поликапиллярными матрицами как средства пробоподготовки при анализе атмосферного воздуха была реализована схема определения в нём аммиака. При этом метод анализа водного концентрата осуществлялся исходя из следующих предпосылок: чувствительность в сочетании с относительно несложной процедурой автоматизации анализа делает наиболее предпочтительным при определении содержания аммиака в воздухе применение хроматомембранной жидкостной абсорбции в поликапиллярных матрицах с фотометрическим определением аммиака по индофенольному методу.

Детектор был отградуирован по водным растворам аммиака в диапазоне концентраций 0,02 до 0,8 мг/л. Градуировочная зависимость близка к линейной. $(A-A_0) = 0{,}416C+0{,}001$ при $R^2=0{,}997$ (A – оптическая плотность анализируемого раствора, A_0 – оптическая плотность холостой пробы).

Для проверки функционирования хроматомембранных ячеек при непрерывном определении аммиака в воздухе с хроматомембранной жидкостной

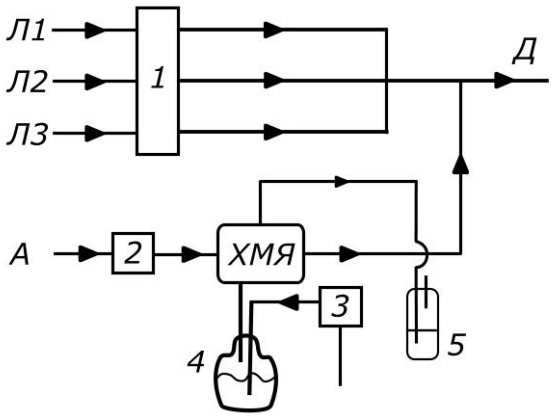

Рисунок 10. Схема установки для определения содержания аммиака в воздухе. Л1, Л2, и Л3 – потоки реагентов; А – поток абсорбента – деионизованной воды; 1, 2, 3 – перистальтические насосы; 4 – генерирующая ёмкость с водным раствором аммиака; 5 – барботёр.

абсорбцией была собрана установка по схеме, представленной на рис. 10. Газовая смесь с определённым содержанием аммиака генерировалась в специальной

ёмкости 4, установленной на входе в хроматомембранную ячейку. В приведённой схеме реализован вариант проточно-инжекционного определения ионов аммония, объединённый со схемой ХМЖА выделения аммиака из воздуха.

В схеме ПИ-определения ионов аммония по линии Л1 подаётся корректирующий раствор сульфосалицилата натрия, по линии Л2 – раствор смеси натрия салициловокислого и натрия нитропруссида, по линии Л3 – раствор дихлоризоцианурата натрия. Проба анализируемого концентрата аммиака из ХМЯ смешивается с потоком реагентов и направлялась в проточный фотометрический детектор, настроенный на измерение оптической плотности раствора при λ=654 нм, соответствующей соединению, образующемуся при взаимодействии ионов аммония с салицилатом натрия и дихлоризоциануратом натрия в присутствии нитропруссида.

Для проверки правильности результатов анализа определение содержания аммиака в генерируемой газовой смеси проводили с помощью кислотно-основного титрования поглощённого в барботёре аммиака из генерируемой газовой смеси с концентрацией аммиака в растворе, равной 900 мг/л. Объём поглотительного раствора 0,005 М серной кислоты 10 мл, время поглощения – 5 ч. Проскок аммиака через барботёр контролировался вторым барботёром, соединённым последовательно с первым и был незначимым. Правильность результатов, полученных по схеме, приведённой на рис. 10, подтверждают результаты титриметрического определения с барботажным выделением, представленные в табл. 5.

Таблица 5. Результаты определения содержания аммиака в генерируемой газовой смеси фотометрически с хроматомембранной жидкостной абсорбцией и титрованием с барботажным выделением.

Концентрация аммиака в генерируемой смеси C_g, мг/л		Относительное СКО, %
Фотометрия с поглощением в ХМЯ	0,070	4,3
Титрование с поглощением в барботёре	0,071	1,6

Хорошая корреляция результатов определения содержания аммиака в газовой фазе в обоих случаях свидетельствует о работоспособности предложенной

схемы анализа и её пригодности для создания автоматизированной системы непрерывного определения содержания аммиака в воздухе.

Аналитические характеристики разработанной методики в дискретном варианте: время, требуемое на одно определение, составляет около 8 минут; нижний предел определения составляет 1,6 мг/м^3.

Выводы

1. Обоснована концепция создания поликапиллярных матриц для осуществления хроматомембранного массообменного процесса и разработан способ изготовления подобных матриц, превосходящих по своим аналитическим характеристикам традиционные бипористые при решении ряда аналитических задач.
2. Разработан способ изготовления блочных фазоразделительных газодиффузионных мембран, улучшающих аналитические характеристики хроматомембранных ячеек по уменьшению проявления «эффекта памяти» при одновременном упрощении процедуры сборки ХМЯ.
3. Разработана конструкция унифицированной поликапиллярной хроматомембранной ячейки для процессов газовой экстракции и жидкостной абсорбции.
4. Показана возможность стабильного функционирования ХМЯ с поликапиллярными матрицами:

- в режиме непрерывной газовой экстракции для парофазного определения хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде,
- в режиме непрерывной жидкостной абсорбции для определения фенола и аммиака в воздухе.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Пат. № RU 2392038 C1, МПК B01D61/28, B01D63/08. Устройство для осуществления массообмена между жидкой и газовой фазами / Москвин Л. Н., Родинков О. В., Москвин А. Л., Григорьев Г. Л., Мельниченко А. Н. Опубл. 20.06.2010.

2. Мельниченко А. Н. Хроматомембранный массообменный процесс в поликапиллярных матрицах / Москвин Л. Н., Мельниченко А. Н., Родинков О. В.,

Григорьев Г. Л., Москвин А. Л. // Международная конференция по химии “Основные тенденции развития химии в начале XXI века” – Санкт-Петербург – 21–24 апреля 2009 г. – Материалы конференции. – с. 220.

3. Мельниченко А. Н. Флуориметрическое определение фенолов в воздухе с хроматомембранной абсорбцией на поликапиллярных матрицах / Москвин Л. Н., Мельниченко А. Н., Родинков О. В. // VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2009" - Йошкар-Ола - 21-27 июня 2009 г. - Тезисы докладов. – с. 154-155.

4. Мельниченко А. Н. Определение полярных органических соединений с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в поликапиллярных матрицах / Москвин Л. Н., Мельниченко А. Н., Родинков О. В. // III Всероссийская конференция с международным участием «Аналитика России» - Краснодар – 27 сентября – 3 октября 2009 г. – Материалы конференции. – с. 88.

5. Мельниченко А. Н. Уменьшение «эффекта памяти» при хроматомембранной газовой экстракции летучих веществ из водных растворов / Мельниченко А. Н., Москвин А. Л., Родинков О. В., Москвин Л. Н. // Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности» – Москва – 26-30 апреля 2010 г. – Сборник тезисов докладов. – с. 186.

6. Влияние структуры массообменных матриц и фазоразделительных мембран на «эффект памяти» хроматомембранных ячеек в парофазном анализе / Москвин А. Л. и [др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2011. Серия 4: Физика. Химия. № 1. С. 94-102.

7. Мельниченко А. Н. Определение аммиака в воздухе с хроматомембранным концентрированием и фотометрическим детектированием / Москвин А. Л., Мельниченко А. Н., Диченко О. Ю. // Всероссийская научная школа по аналитической химии – Краснодар - 02–08 октября 2011 г. - с. 87.

8. Фотометрическое определение аммиака в воздухе рабочей зоны с хроматомембранным концентрированием / Москвин А. Л., Мельниченко А. Н., Диченко О. Ю. // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2011 Серия 4: Физика. Химия. № 4. С. 55-60.

9. Мельниченко А. Н. Снижение величины «эффекта памяти» в парофазном анализе с хроматомембранной газовой экстракцией // 4 Всероссийская

конференция «Аналитические приборы» - Санкт-Петербург – 26-30 июня 2012 г. – Тезисы докладов. – с. 50-51.

10. Определение содержания легколетучих галогенсодержащих органических веществ в водопроводной воде on-line с непрерывной хроматомембранной газовой экстракцией / Мельниченко А. Н., Москвин А. Л., Поваров В. Г. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 383-387.

11. Мельниченко А. Н. Принципиальная схема непрерывного on-line определения галогенсодержащих органических веществ в водопроводной воде с хроматомембранной газовой экстракцией в поликапиллярных матрицах / Мельниченко А. Н., Москвин А. Л., Поваров В. Г. // Второй съезд аналитиков России – Москва – 23-27 сентября 2013 г. – Тезисы докладов. – с. 99.

12. Флуориметрическое определение фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбцией / Москвин А. Л., Мельниченко А. Н.// Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 485-489.