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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д. т. н. Алексей Леонидович Москвин

Санкт-Петербург
2014

Оглавление

Введение 4

I. Обзор литературы 6

1.1. Общие сведения и методы определения содержания выбранных аналитов в воздухе и воде 6

1.1.1. Аммиак 6

1.1.2. Фенол 14

1.1.3. Хлороформ и четырёххлористый углерод 17

1.2. Методы разделения и концентрирования 22

1.2.1. Экстракция 24

1.2.2. Жидкостная абсорбция 32

1.2.3. Хроматографические методы разделения 33

1.2.4. Мембранные методы разделения. 34

1.2.5. Хроматомембранные методы 34

II. Поликапиллярные матрицы и их аналитические характеристики 42

2.1. Разработка и выбор оптимальной структуры поликапиллярной массообменной матрицы 42

2.1.1. Изготовление поликапиллярных массообменных матриц 42

2.1.2. Сравнение характеристик поликапиллярных матриц с различной конфигурацией каналов 51

2.2. Сравнение эффективности массообмена в бипористых и поликапиллярных матрицах в режиме газовой экстракции 54

2.3. Блочные газодиффузионные фазоразделительные мембраны 58

2.4. Снижение величины «эффекта памяти» 61

2.5. Сравнение аналитических характеристик ХМЯ с бипористыми и поликапиллярными матрицами при работе в режиме жидкостной абсорбции 62

III. Применение разработанной ХМЯ с поликапиллярной матрицей для анализа реальных объектов 68

3.1. Определение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде с хроматомембранной газовой экстракцией. 68

3.1.1. Схема установки и схема проведения анализа 68

3.1.2. Приготовление градуировочных растворов.....70

3.1.3. Определение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде.....70

3.2 Определение содержания фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбцией 79

3.2.1 Приготовление рабочих растворов: 79

3.2.2 Определение фенола в воздухе с поглощением в непрерывном режиме ..80

3.3 Хроматомембранная жидкостная абсорбция в поликапиллярных матрицах на примере определения содержания аммиака в воздухе рабочей зоны 91

3.3.1 Приготовление рабочих растворов 91

3.3.2 Схема установки и схема проведения анализа 93

3.3.3 Выбор оптимальных условий проведения анализа 95

3.3.4 Определение содержания аммиака в воздухе 97

Выводы 109

Список литературы.....110

Введение

Активное развитие человеческой цивилизации в последние десятилетия и годы в экспоненциальной зависимости увеличивает качество и количество научных разработок и основанных на них технологических процессов. Цивилизация развивается – развивается и качество жизни людей. Но даже современные технологии в большинстве своём не безотходны, в связи с чем необходим строгий контроль состояния окружающей среды. Наиболее важными объектами, в которых необходимо контролировать содержание опасных для человека загрязнителей, являются воздух и вода. Наиболее предпочтительными для этого являются системы непрерывного on-line контроля, требующие минимального вмешательства оператора в свою работу, что обеспечивает постоянный и надёжный контроль. Современные насосы, проточные детекторы, автоматические программируемые краны и клапаны позволяют собирать такие установки для анализа. Но зачастую для определения загрязнителей на уровне предельно допустимых концентраций необходимо их предварительное концентрирование или перевод в подходящую для детектирования форму. Эти стадии анализа усложняются, если необходимо проводить определение содержания аналитов в потоке.

Среди всего многообразия методов разделения и концентрирования между потоками двух фаз наиболее универсальным является хроматомембранный массообменный процесс [1], позволяющий проводить определение содержания широкого спектра веществ, как в газовой, так и в жидкой фазе.

В то же время при осуществлении хроматомембранного массообменного процесса в бипористых матрицах можно столкнуться с ограничениями, проявляющимися в том, что в блоках этого типа велико сопротивление движению жидкой фазы, что недопустимо при анализе в потоке.

Возможным решением этой проблемы является использование массообменных матриц другого типа. В них, в отличие от бипористых, где полярная жидкость движется по хаотично расположенным макропорам, размер

которых варьируется в достаточно широком диапазоне, она перемещается по определённой формы и размера каналам, расположенным определённым образом в сечении массообменного блока и сонаправленным потоку жидкости.

Таким образом целью работы является 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.

I. Обзор литературы

1.1. Общие сведения и методы определения содержания выбранных аналитов в воздухе и воде

1.1.1. Аммиак

Свойства и влияние на человека.

Аммиак - бесцветный газ с резким запахом (порог восприятия 37 мг/м^3), являющийся одним из важнейших продуктов химической промышленности. Образуется при синтезе из водорода и азота воздуха, который является основным способом получения связанного азота. В природе образуется при разложении азотсодержащих органических веществ. Очень реакционноспособен как в свободном виде, так и в растворах. Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию среды вследствие образования гидроксида аммония NH_4OH – слабого основания. Аммиак хорошо растворим в воде (526 г/л), а также в эфирах и других органических растворителях. В промышленности используется для получения азотной кислоты, азотсодержащих солей, мочевины, синильной кислоты, соды по аммиачному методу. Высокие концентрации аммиака в воздухе вызывают раздражение слизистых оболочек, поражение глаз, удушье, боль в желудке, рвоту. Острое отравление аммиаком вызывает поражение дыхательных путей, сопровождается мышечной слабостью, увеличением печени, тетаническими судорогами, снижением порога слуха, при котором сильные звуки вызывают новые приступы судорог. Воздействие в течение 8 ч. концентраций порядка 3 мг/м^3 вызывает тенденцию к уменьшению утилизации кислорода в клетках и замедление пульса. Длительной воздействие концентраций порядка 0,8-16 мг/м^3 вызывали снижение трудоспособности, плохой сон и аппетит, головную боль, раздражительность. Объективно выявлены и зарегистрированы у рабочих химических производств неврастения, увеличение потребности в витамине B_1, снижение или потеря обоняния, повышена заболеваемость катарами верхних дыхательных путей, ангинами, тонзиллитами. При попадании на кожу может вызвать раздражение или ожог [2]. Аммиак относится к 4 классу опасности. Его

предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 20 мг/м^3 [3], в воздухе жилой зоны (среднесуточная) – 0,04 мг/м^3 [4].

Методы определения

Газовые сенсоры для определения аммиака

В настоящее время существует два основных типа сенсоров для определения содержания аммиака в воздухе: оптические сенсоры и электрохимические сенсоры.

В оптических сенсорах концентрацию аммиака определяют благодаря изменению оптической плотности или отражения плёнки, с нанесённой на неё реагентом, образующим с аммиаком оптически активное вещество. В работе [5] на вытравленную кремниевую поверхность наносят полимерную плёнку, в которую добавляют краситель бромтимоловый синий, а оптический датчик считывает показания при наличии или отсутствии аммиака в воздухе. Данный сенсор позволяет производить измерения в диапазоне концентраций 0-100 ppm, предел обнаружения 0,5 ppm, время отклика сенсора – 15 сек. Авторы [6] разработали сенсоры на основе золь-гель плёнок, легированных флуоресцином и феноловым красным. Сенсор на основе фенолового красного оказался нечувствительным к аммиаку при низких его концентрациях. Сенсор на основе флуоресцина работает в в диапазоне концентраций 9-50 ppm. В работе [7] сенсор изготовлен на основе проводящих полианилиновых плёнок и позволяет проводить измерение содержания аммиака в воздухе в диапазоне 5-70 ppm с пределом обнаружения 2 ppm. Авторами [8] разработан оптический волоконный сенсор с применением красителя кристаллического фиолетового для одновременного определения содержания аммиака и относительной влажности воздуха с использованием искусственной нейронной сети. Диапазон определяемых концентраций аммиака 0-25 ppm.

В основе электрохимических сенсоров, используемых для определения содержания аммиака в воздухе может использоваться широкий спектр веществ, имеющих свои достоинства и недостатки: оксиды и смешанные оксиды цинка,

олова, железа, вольфрама, хрома, палладия, титана, ванадия, кобальта, сульфиды меди и свинца. Так например в работе [9] авторы предлагают в качестве сенсора использовать наноструктурную тонкую плёнку оксида цинка, помещённую на стеклянный носитель с применением метода спрей-пиролиза при 509 °К с последующим отжигом при 673 °К в течение 3 часов. Сенсор работает при комнатной температуре, а наилучшая чувствительность и селективность к аммиаку проявляется при его концентрации в воздухе, равной 25 ppm, время отклика составляет 20 с. Авторы [10] создали электрохимический сенсор на основе проводящего полипиррола и сульфонированного фталоцианина кобальта в присутствии и отсутствии перхлората лития. Наиболее чувствительным оказался вариант сенсора, содержащий перхлорат лития. Полученный сенсор имеет предел обнаружения порядка 1 ppm, хорошую обратимость и быстрый отклик. В работе [11] предложен сенсор на основе макроциклического комплекса никеля (II). Он имеет линейный отклик в диапазоне концентраций от 2,4 ppm до 1,9 % при комнатной температуре при времени отклика порядка 40 с. При этом основные эксперименты проводились автором при концентрациях аммиака в газовой фазе в диапазоне 500-2500 ppm. Авторами [12] предложен сенсор на основе феррита висмута, работающий в диапазоне 0-2500 ppm при температуре 300-600 °С. Время отклика данного сенсора составляет порядка 3 мин. Интересным решением оказался газовый сенсор на аммиака на основе органического полевого транзистора [13]. Сравнение свойств различных полимерных диэлектриков показало, что наименьший предел обнаружения 1 ppm и лучшая обратимость наблюдается при использовании полистирола. При работе в диапазоне концентраций 0-10 ppm время отклика составляет не более 150 с.

Главным преимуществом газовых сенсоров для определения аммиака является возможность получения аналитического сигнала сразу без дополнительных стадий анализа таких как, пробоподготовка и приготовление необходимых растворов. В то же время большинство современных сенсоров обладает рядом недостатков, проявляющихся в зависимости от типа: строгий

температурный режим, а иногда и режим влажности, сложность изготовления, относительно короткое время жизни сенсора.

Определение содержания аммиака в воздухе с переводом в другую фазу.

Ввиду нерешённых проблем определения содержания аммиака в воздухе с помощью сенсоров в настоящее время широко распространены методы анализа, включающие его перевод в жидкую фазу с последующим в ней же детектированием.

Самым распространённым способом перевода аммиака из газовой фазы в жидкую является жидкостная абсорбция. В настоящее время существует множество способов её реализации, из которых чаще всего используется мембранные.

Под мембранными методами разделения подразумевают группу методов, разделение в которых происходит за счёт характеристических свойств, проявляемых веществами при их индуцированном переходе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу [14].

Наибольший интерес в аналитической практике представляют газодиффузионные методы, в которые выделяемыми веществами являются газообразные соединения. Их реализация в сочетании с проточными методами анализа позволяет решать широкий круг задач: дозирование газообразных компонентов в газовые среды, выделение легколетучих компонентов в жидкую фазу для последующего анализа, генерирование растворов реагентов в потоке. Как правило, газовую диффузию проводят через химически инертные пористые полимерные мембраны. Выделение веществ в жидкую фазу проводят с использованием специальных устройств, называемых «скрубберами» (по-другому «проницаемыми денудорами»). Принцип их функционирования основан на том, что компоненты диффундируют через проницаемую мембрану, разделяющую потоки жидкой и газовой фазы. С точки зрения устройства в настоящее время наиболее распространены два типа скрубберов. В трубочном скруббере внутрь цилиндрического корпуса скруббера помещены полые волокна из проницаемой

мембраны (фактически являющиеся трубками меньшего диаметра). Анализируемый газ прокачивается через весь корпус денудора, жидкая фаза – через внутренний канал полого волокна. Газ диффундирует через мембрану и поглощается жидкой фазой, которая может направляться непосредственно в проточный детектор. Скрубберы широко используются для газодиффузионного выделения микропримесей реакционноспособных неорганических веществ из воздуха (например, аммиак, сероводород, галогенводороды) в водные растворы. В работе [15] для выделения атмосферных загрязнителей из воздуха использовался капиллярный мембранный диффузионный скруббер из полипропилена (рис. 1). Детектирование проводилось методом капиллярного электрофореза. Нижний предел определяемых концентраций для аммиака 0,7 мкг/м^3.

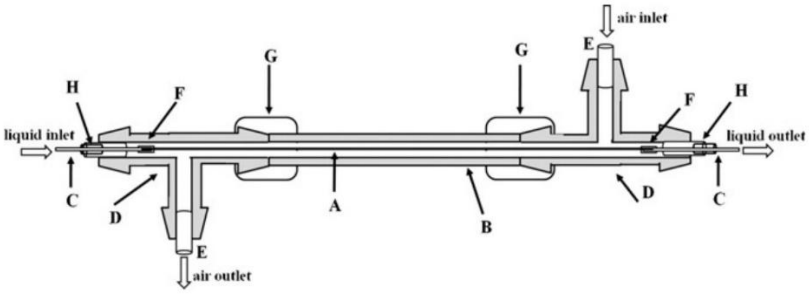


Рисунок 1. Схематичное изображение трубочного скруббера.

В планарном денудере две горизонтальные камеры разделены проницаемой мембраной, через которую происходит массообмен. После выделения жидкая фаза так же направляется в проточный детектор.

В настоящее время существует множество способов определения содержания ионов аммония в водных растворах, каждый и которых имеет свои преимущества и недостатки.

Фотометрическое определение по методу Несслера

Суть метода заключается в измерении оптической плотности красно-бурого коллоидного раствора, образующегося при реакции аммиака с реактивом Несслера - щелочным раствором меркурийодида калия:

$$2NH_3 + 2HgI_4^{2-} \rightarrow NH_2Hg_2J_3 + 5I^- + H^+$$

В методике [16], основанной на данном методе, расчётным способом определили предел обнаружения аммиака в воздухе, который оказался равным 5 мг/м^3, при пределе обнаружения в воде 1 мкг в 5 мл пробы (0,2 мг/л). Примерное время анализа по данной методике составляет порядка 15-20 минут. Определению мешают аммонийные соли, сероводород, альдегиды и некоторые амины алифатического ряда. Кроме того создают проблемы цветность и мутность пробы, соли, содержащие кальций, магний и железо. Добавление ЭДТА или сегнетовой соли предотвращает выпадение в осадок остаточного кальция и магния в присутствии щелочного реактива Несслера [17]. Кроме того, реактив Несслера, содержащий ртуть, ядовит.

Фотометрическое определение аммиака по индофенольному методу

Метод основан на способности аммиака образовывать с гипохлоритом и фенолом в присутствии нитропруссида натрия (реакция Бертло) индофенол, окрашивающий раствор в синий цвет. Реакция специфична для аммиака относительно мочевины, аминокислот и других азотсодержащих соединений. Определению мешают ароматические амины и формальдегид. По чувствительности это метод примерно в 10 раз превосходит метод с реактивом Несслера.

В методике [18] для определения разовых концентраций аммиака исследуемый воздух пропускают со скоростью 0,5 л/мин. в течение 20-30 мин. через поглотитель, заполненный 10 мл 0,01 М серной кислоты. Оптическую плотность измеряют через 2 часа после добавления реактивов к пробе. Диапазон измеряемых концентраций аммиака в атмосферном воздухе от 0,1 до 1,0 мг/м^3.

Майкл Кром в работе [19] изучал реакцию Бертло, описал её механизм и сравнивал различные применяемые реагенты. В качестве хлордонорного реагента используют гипохлорит натрия или дихлоризоциануратнатрия. Кром отдаёт предпочтение дизлоризоциануратнатрия, так как системы с обоими реагентами по чувствительности отличаются незначительно, но дихлоризоциануратстабилен в твёрдом виде и его раствор устойчивее раствора гипохлорита. В качестве фенольного компонента используют порядка 65 соединений (о-хлорфенол [20], м-

крезол, тимол, α-нафтол, фенол [21], салицилат натрия [22]). Чувствительность метода при использовании большинства из них примерно одинакова. Кром останавливает свой выбор на салицилате натрия, так как он довольно доступен и в то же время не так токсичен, как, например, фенол или о-хлорфенол. В качестве катализатора используют нитрозилпентацианоферрат(II) (нитропруссид) натрия, ацетон [21], гексацианоферрат(II) калия [23], аквапентацианоферрат(II) натрия [20]. Системы с цианидными комплексами обнаруживают значительное преимущество в чувствительности и воспроизводимости в сравнении с системами с другими возможными катализаторами. По данным Крома [19] наиболее эффективным катализатором является нитропруссид.

В работе [24] представлен кондуктометрический сенсор с жидкой плёнкой для измерения аммиака в выдыхаемом воздухе. Существует множество ионселективных электродов с различными типами мембран, предназначенные для определения аммиака в растворах и воздухе [25,26,27,28,29,30,31].

Среди физических методов самым распространённым для определения аммиака является метод молекулярной абсорбции. В работах [32,33] представлены системы с достаточно низким пределом обнаружения (0,76 мкг/м^3) при малом времени анализа. Недостатками анализа в таких система являются дороговизна оборудования и большие размеры системы. Использование недорогих лазеров ведёт к снижению чувствительности, а уменьшение размеров к повышению нижнего предела обнаружения. В работе [34] описан оптоволоконный сенсор для мониторинга аммиака при концентрациях на уровне 6,8 мг/м^3 с временем отклика порядка 4 секунд.

В работе [35] была представлена миниатюрная система для измерения содержания аммиака в воздухе (рис. 2). В сэмплере аммиак из воздуха через мембрану поглощается в раствор гидросульфата натрия, откуда поступает в селектор, где под действием раствора щёлочи аммиак из жидкой фазы также через мембрану переходит в газовую фазу. Определение происходит методом определения электропроводности воды, находящейся в контакте с газовой фазой,

содержащей аммиак. Время отклика данной системы составляет около 10 мин. при пределе обнаружения на уровне 1 ppm.

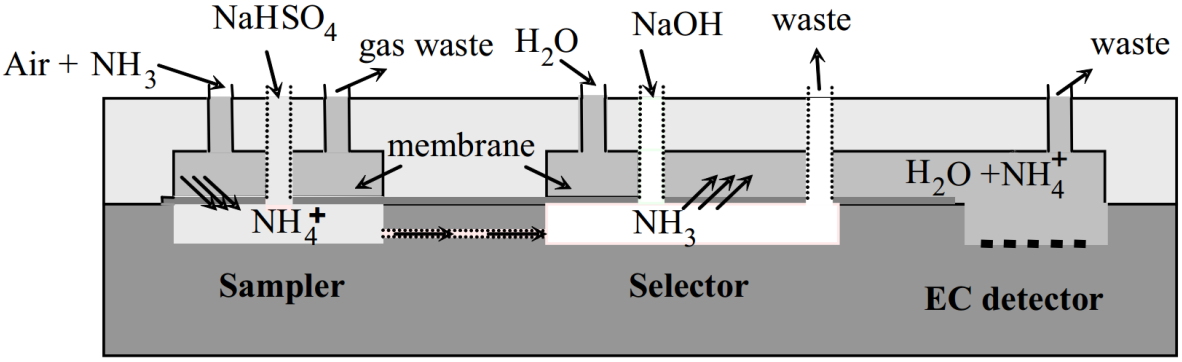


Рисунок 2. Система для определения содержания аммиака в воздухе.

В работе [36] авторы использовали пористую трубку из восстановленной целлюлозы для осуществления жидкостной абсорбции аммиака в поток деионизованной воды. Детектирование проводили флуориметрически используя реакцию аммиака с *о*-фтальдиальдегидом (OPA) и сульфитом натрия [37]. Сами ионы аммония не способны к флуоресценции, поэтому их превращают посредством взаимодействия с различными реагентами во флуоресцирующие вещества. В 1971 году был разработан высокочувствительный метод определения аминокислот с *о*-фтальдиальдегидом (OPA) в присутствии 2-меркаптоэтанола (ME) в щелочной среде [38], который послужил основой для определения аммиака в воде паровых котлов [39]. Этот же метод лежит в основе непрерывного проточного флуориметрического метода определения ионов аммония в воде [40] с пределом обнаружения 0,306 мкг/л и временем анализа 6 минут.

Авторы [41] разработали устройство для выделения аммиака из воздуха, представляющее из себя трубку, изготовленную из пористого полиэтилена, заполненную силикагелем с нанесённой на него фосфорной кислотой. Пробоотбор можно осуществлять как в активном, когда анализируемый воздух насосом продувается через слой силикагеля, так и в пассивном – за счёт естественной газовой диффузии – режиме. После завершения поглощения аммиак элюируется водой для дальнейшего детектирования. Для 24 часов пробоотбора и объёма элюента, равного 5 мл, предел обнаружения составил 0,14 мкг/м^3.

Также существует множество диффузионных сэмплеров, предназначенных для проведения пассивного пробоотбора различных летучих загрязнителей атмосферы, к которым относится и аммиак [42] [43], [44], [45]. Основной принцип их работы заключается в том, что аммиак сорбируется на поверхности поглощающего листа, пропитанного, например, лимонной кислотой. После окончания пробоотбора его элюируют и проводят детектирование наиболее удобным методом. Ионная хроматография предпочтительна в случае большого набора анализируемых веществ [46], [47]

1.1.2. Фенол

Свойства и влияние на человека

Фенол при нормальных условиях бесцветные кристаллы, краснеющие на воздухе. Хорошо растворим в хлороформе, эфире, маслах, переходит в жидкое состояние при добавлении незначительных количеств воды. Применяется для синтеза фенолформальдегидных и других смол, капролактама, ряда ароматических соединений. Получают фенол хлорированием бензола с последующим гидролизом хлорбензола щелочами при высокой температуре и под давлением. сульфированием бензола с последующим щелочным плавлением сульфокислоты, а также из каменноугольной смолы. Предел восприятия запаха 0,004 г/м^3. Острые отравления фенолом происходят при попадании его на кожу. Попадание кристаллов менее опасно, чем попадание концентрированного раствора. Поражение 0,5-0,25 поверхности тела смертельно, 0,25-0,17 – общее отравление с повышением температуры, нарушением функции нервной системы, кровообращения и дыхания, при поражении 0,17-0,10 поверхности тела наблюдается отравление с головной болью, гиперкинезами, кратковременным повышением температуры, при меньшей площади поражения – местные явления и головные боли. Отравления парами фенола отмечены при его концентрации в воздухе 0,0088-0,0122 г/м^3. При хроническом отравлении – раздражение дыхательных путей, расстройство пищеварения, тошнота, рвота по утрам, общая

и мышечная слабость, кожный зуд, раздражительность, бессонница [48]. Фенол относится ко 2 классу опасности, его предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3 [3], в воздухе жилой зоны – 0,003 мг/м^3 [4].

Методы определения

В настоящее время существует множество способов определения фенола в водных и воздушных средах, поставленных под разные задачи и с разными критериями точности, воспроизводимости и простоты исполнения. Для перевода фенола из газовой фазы в водную используются приёмы, аналогичные тем, которые применяют для аммиака, - жидкостная абсорбция, газодиффузионные методы, а также твердофазную сорбцию. Способ детектирования фенола в водной фазе выбирается в зависимости от условий поставленной задачи и удобства пользователя [49].

Авторы работы [50] способ определения фенола в воздухе с мембранным концентрированием и полярографическим детектированием.

В указаниях [51] предлагается определять содержание фенола в воздухе методом хромато-масс спектрометрии в диапазоне концентраций 1-50 мкг/м^3. Методика подразумевает отбор пробы воздуха в сорбционную трубку с последующей термодесорбцией аналитов. В работе [52] для выделения фенола использовалась твердофазная микроэкстракция с последующей дериватизацией и термодесорбцией. Определение проводилось методом ГХ-МС.

Метод твердофазной сорбции с последующей термодесорбцией использовали и авторы работы по определению констант Генри для фенола, о-, м- и п-крезола при разных температурах. [53]. На основании проведённых измерений для фенола было получено следующее значение зависимости константы Генри от температуры: $K=(4,1\pm0,6)x10^{-9}xe^{(7684\pm874)/T}$.

Авторы [54] разработали систему для определения содержания летучих загрязнителей в воздухе на основе ВЭЖХ с УФ-детектором и газодиффузионным поглощением аналита из воздуха. Для сорбции фенола использовался

этиленгликоль. Данная схема анализа позволяет проводить определение в диапазоне концентраций 0,7-10 ppm.

В работе [55] поглощение фенола из газовой фазы осуществлялось на SiOH-картридж, откуда проба элюировалась 1 мл уксусной кислоты. Определение проводили методом ВЭЖХ с PDA-детектированием.

Авторами работы [56] для поглощения фенола из воздуха было использовано барботирование в ёмкости объёмом 250 мл. Флуориметрическое детектирование в данных условиях позволяет проводить определение фенола в диапазоне концентраций 0,05-0,4 мг/л.

Очень низкий предел обнаружения (0,00015 мкг в пробе) имеет способ определения фенола, представленный в [57], что достигается за счёт использования флуориметрического детектора и продолжительной стадии поглощения фенола из воздуха. В работе [58] предложена схема люминесцентного определения фенола с предварительным экстракционно-хроматографическим выделением, последующей реэкстракцией и хроматомембранным разделением водной и органической фаз. На основе этой схемы была разработана методика суммарного определения содержания фенолов в природных водах «on-line» в диапазоне концентраций 0,5-30,0 мкг/л в пересчёте на фенол [59].

Существует ряд методик определения фенола, в основе которых лежат принципы фотометрии. В [60] при реакции фенола с диазотированным пара-нитроанилином образуется окрашенное в красный цвет диазосоединение, возможно определять 0,1 мкг фенола в 5 мл раствора. В работе [61], где аналитической формой для определения фенола является м-амино-фениларсоновая кислота, достигается возможность определения фенола в воде на уровне 0,06 мг/л. Разработана проточно-инжекционная методика суммарного определения фенолов в растворе («фенольного индекса») [62]. По ней возможно определение фенольного индекса в природных и очищенных сточных водах в диапазоне концентраций 1,0-10.0 мкг/л с производительностью до 15 анализов в час.

Авторами [63] был предложен ферментный газовый сенсор для прямого амперометрического определения некоторых летучих органических веществ в воздухе. Данный сенсор позволяет проводить определение содержания фенола в диапазоне 4-400 ppb с чувствительностью 6±3,3 мкА/ppm и пределом обнаружения порядка 0,36 ppb. Подобный сенсор предлагался и ранее [64].

Также стоит упомянуть и другие селективные к фенолу сенсоры на основе ферментов: тиросиназы [65,66], лакказы [67], пероксидазы хрена [68] и двухферментных систем [69,70]. С их помощью возможно высокочувствительное определение содержания фенола растворе. Однако некоторые свойства таких сенсоров (сложность изготовления, температурный режим, срок службы) препятствуют их широкому применению.

В работе [71] авторы проводят определение фенола методом прямой переменно-токовой кулонометрии, а содержание фенола рассчитывают с применением кулонометрической константы

1.1.3. Хлороформ и четырёххлористый углерод

Свойства и влияние на человека

Хлороформ – бесцветная жидкость с характерным запахом, имеющая высокую плотность (1,47 г/мл) и малорастворимая в воде (коэфф. растворимости паров в воде 8,91 при 20°С). На свету при доступе воздуха достаточно легко разлагается, особенно при соприкосновении паров с открытым пламенем, образуя фосген. Хлороформ получают действием хлорной извести на ацетон, спирт или ацетальдегид, а также каталитическим хлорированием метана. Наиболее широко применяется как растворитель жиров и лаков.

Порог восприятия запаха хлороформа составляет порядка 0,0003 мг/л. Наркотическая концентрация, вызывающая изменение скорости рефлекторного мышечного напряжения составляет около 0,25-0,5 мг/л при сорокаминутном вдыхании. Концентрации в венозной крови близкие к тем, то достигаются при наркозе, вызывают существенные изменения клеток печени. Даже однократный

наркоз вызывает довольно глубокие изменения обмена веществ, желудочно-кишечные расстройства, расстройства сердечной деятельности. В случае лёгкого отравления наблюдаются рвота, головокружение, слабость, желудочные боли. Хронические отравления влекут за собой увеличение печени, её поражение [48]. Хлороформ относится к 1 классу опасности, его предельно допустимая концентрация в водопроводной воде – 0,06 мг/л [72].

Четырёххлористый углерод – бесцветная жидкость с плотностью 1,59 г/мл, коэффициентом растворимости паров в воде около 1,04 при 20°С. При соприкосновении с пламенем или раскалёнными предметами разлагается с образованием фосгена. Четырёххлористый углерод получают хлорированием CS_2 в присутствии катализаторов, каталитическим хлорированием CH_4. Применяется как растворитель, экстрагент жиров и алкалоидов, для чистки и обезжиривания в быту, при производстве фреонов.

Является наркотиком с меньшей силой действия, чем хлороформ. Порог восприятия запаха 0,0115 мг/л. При любом пути поступления в организм вызывает тяжёлые повреждения печени (центролобулярный некроз и жировую дегенерацию). Одновременно поражает и другие органы: почки, альвеолы и сосуды лёгких. При остром отравлении возможны внезапная смерть, потеря сознания или наркоз. При более лёгком – головная боль, головокружение, тошнота, рвота, спутанность или потеря сознания. Приём внутрь 2-3 мл уже вызывает отравление, а 30-50 мл – тяжёлую интоксикацию или смерть. Хроническое отравление сопровождается усталостью, головокружением. головной болью и болями в разных частях тела, ухудшение памяти, похуданием, сердечными расстройствами. Чаще всего имеют место жалобы на тошноту, рвоту, боли в животе, снижение аппетита [48]. Четырёххлористый углерод относится к 1 классу опасности, его предельно допустимая концентрация в водопроводной воде – 0,002 мг/л [72].

Методы определения

Основным методом определения хлорорганических соединений является газовая хроматография [73]. В случае нахождения аналитов в водных средах наиболее распространённым методом является парофазный анализ [74], когда о составе конденсированной фазы судят на основании данных, полученных при анализе контактирующей с ней газовой фазы. В работе [75] проведён обзор и сравнение характеристик современных методов реализации статического парофазного анализа. В статье [76] рассмотрены подходы, позволяющие связать стадии экстракции и хроматографического определения с целью создания on-line систем анализа. Авторы [77] пришли к выводу, что использование тандемных масс-детекторов, способных работать в MRM-режиме, наиболее предпочтительно при анализе летучих органических веществ в природных водах.

Одним из самых распространённые способов извлечения летучих органических соединений из газовой фазы является твердофазная микроэкстракция. В работе [78] авторы сорбируют тригалогенметаны на карбоксен/полидиметилсилоксановые волокна размером 85 мкм, помещая их в сосуд с пробой с анализируемой воды. Экстракция длилась 30 мин. при температуре 35±1 °С. Термодесорбция проводилась при 250 °С в инжекторе хроматографа в течение 4 мин. Детектирование осуществлялось с помощью детектора электронного захвата. Предел обнаружения составил 0,01 мкг/л. В работе [79] поглощение проводилось аналогично предыдущей работе, но использование тандемной масс-спектрометрии на анализаторе с тройным квадруполем позволило значительно расширить список одновременно определяемых аналитов. Схема парофазного анализа с ГХ-МС детектированием, предложенная авторами [80] позволяет детектировать хлороформ при концентрациях на уровне 2,6 нг/л и проводить его количественное определение при концентрациях на уровне 8 нг/л. Здесь сорбент располагает непосредственного в лайнере газового хроматографа, что в сочетании с программируемым температурным режим инжектора позволяет избежать использования отдельного устройства для сорбции-термодесорбции. В работе [81]

для сорбции из газовой фазы над анализируемым раствором были использованные стеклянные волокна, модифицированные оксидом цинка. Использование этого сорбента при пламенно-ионизационном детектировании и времени сорбции порядка 15 мин. позволяет определять хлороформ при его концентрациях в воде порядка 5 мкг/л.

Парофазный анализ находит широкое применение для определения содержания летучих галогенорганических веществ в биологических жидкостях. Авторами [82] был предложен высокочувствительный метод определения содержания тригалогенметанов в моче с применением парофазного анализа, имеющий предел обнаружения для хлороформа 3 нг/л. Интересный подход выбран в работе [83], где для поглощения аналитов из газовой фазы используют иглу с сорбентом внутри. Авторы доказали, что при пропускании через эту иглу с помощью шприца 1 мл газовой равновесной фазы над анализируемым раствором, за 34 таких акта сорбции будет поглощено более 90 % аналита, находившегося в жидкой фазе. Подобный способ извлечения применён и в работе [84] для анализа природных и сточных вод. Но с единократным пропусканием через иглу с сорбентом 5 мл равновесной газовой фазы. Авторами было показано, что перемешивание анализируемой жидкости при сорбции из газовой фазы позволяет значительно снизить пределы обнаружения аналитов.

В работе [85] для извлечения тригалогенметанов используется жидкофазная микроэкстракция. Для детектирования был использован ЭЗД, что позволяет обнаруживать хлороформ в воде на уровне 0,4 мкг/л.

Ввиду простоты реализации и надёжности в системах автоматического контроля предпочтительно использовать проточные варианты парофазного анализа [86,87,88,89,90,91], в которых имеет место непрерывное извлечение аналитов газом-экстрагентом из потока анализируемой среды. Авторами [92] предложен вариант автоматического on-line определения содержания тригалогенметанов в системах снабжения питьевой водой. Анализ проводится методом газовой хроматографии. Перевод аналитов из водной фазы в газовую осуществляется с помощью ячейки для газовой экстракции, через которую

одновременно пропускаются потоки газа-экстрагента и анализируемой воды Ячейка представляет из себя трубку с расположенным внутри неё полым газопроницаемым волокном. Жидкость протекает по волокну, газ пропускается внутри трубки. Во время пробоотбора происходит продувка дозирующей петли хроматографа газом-экстрагентом с выделенным в него аналитом. Во время ввода пробы дозирующая петля включается в газовую линию хроматографа. Данная схема анализа позволяет проводить определение хлороформа на уровне содержания 0,2 мкг/л.

Способ одновременного определения содержания тригалогенметанов и галогенуксусных кислот с проточно-инжекционным определением представлен в работе [93]. Само определение основано на способности к флуоресценции продуктов реакции тригалогенметанов и галогенуксусных кислот с никотинамидом. Интересным в этой работе является способ отделения летучих в водных растворах галогенметанов от нелетучих галогенусксуных кислот при помощи газодиффузионной ячейки, аналогичной использованной в описанной ранее работе, с поочерёдным детектированием данных аналитов.

1.2. Методы разделения и концентрирования

В настоящее время вследствие активной промышленной, научной, бытовой деятельности человека природные воды и атмосферный воздух могут быть загрязнены большим количеством вредных для здоровья веществ [94]. Основную часть среди них – органические вещества. Для их контроля лучше всего подходят многоцелевые методы, которые позволяют быстро переходить от анализа одного вещества к анализу другого, такие как хроматография и масс-спектрометрия.

В то же время важны и способы пробоподготовки и, в особенности, стадии разделения и концентрирования компонентов анализируемой смеси. Среди методов разделения гомогенных смесей важнейшее значение имеют методы, основанные на различиях распределения веществ между фазами.

Важнейшим параметром вещества в определённой системе фаз является его константа распределения, которая не зависит от концентрации вещества и определяется изменением стандартного термодинамического потенциала при данной температуре для процесса перехода из одной фазы в другую. Учитывая то, что коэффициенты активности принимают постоянными для сильно разбавленных растворов, получаем, что отношение равновесных концентраций вещества в принимающей и отдающей фазах тоже будет постоянным. Это отношение называют коэффициентом распределения [95]:

$$K_D = \frac{C_{\text{изв}}}{C_{\text{отд}}},$$

где $C_{изв}$ и $C_{отд}$ – концентрация вещества при условии термодинамического равновесия в извлекающей и отдающей фазе соответственно.

Количественной оценкой разделения и концентрирования служат соответствующие коэффициенты, которые численно равны друг другу:

$$\text{К}_\text{р} = \text{К}_\text{конц} = \frac{q_{i,\text{кон}}/q_{j,\text{кон}}}{q_{i,\text{исх}}/q_{j,\text{исх}}},$$

где $q_{i,\ исх}$, $q_{i,\ кон}$ – количество целевого компонента i в исходной смеси и конечном продукте соответственно, $q_{j,\ исх}$, $q_{j,\ кон}$ – количество мешающего компонента j (в случае разделения) либо количество матрицы или матричного компонента (в случае концентрирования) в исходной смеси и конечном продукте соответственно. Вследствие того, что полное извлечение и разделение теоретически неосуществимы, на практике используют такую величину как степень извлечения:

$$R_i = \frac{q_{i,\text{кон}}}{q_{i,\text{исх}}}$$

и считают, что извлечение прошло количественно, если $R_i \geq 99{,}9$ %.

Количественной характеристикой разделения веществ i и j при установившемся равновесии между фазами является коэффициент селективности:

$$K_{ci,j} = \frac{K_{Di}}{K_{Dj}}.$$

В некоторых случаях возможен необратимый межфазный переход. При этом коэффициент распределения теряет смысл как характеристика, а вместо него использую более подходящую в данном случае степень извлечения компонента [95]:

$$R = \frac{q_{\text{изв}}}{q_{\text{изв}} + q_{\text{отд}}} 100\%.$$

Таким образом, можно легко идентифицировать процессы экстракции, проходящие в данной системе, путём сравнения коэффициентов распределения, найденных в процессе экстракции и обратном ему процессе реэкстракции. Их равенство говорит о том, что в системе устанавливается равновесие распределения вещества между водной и органической фазами. Неравенство

коэффициентов распределения, найденных в процессе экстракции и реэкстракции может означать как и необратимость процесса реэкстракции (в этом случае коэффициент распределения, найденный при повторной экстракции из этого раствора будет равен таковому при первичной экстракции), так и существование в растворе нескольких форм вещества с замедленной кинетикой взаимных превращений (тогда все три значения коэффициентов экстракции, реэкстракции и повторной экстракции будут отличаться друг от друга).

1.2.1. Экстракция

Жидкостная экстракция.

В настоящее время экстракция является одним из наиболее распространённых и часто используемых в аналитической химии методов разделения и концентрирования веществ. Как правило, под «экстракцией» чаще всего подразумевают жидкостную экстракцию, основанную на различиях в распределении веществ между двумя жидкими фазами (водным раствором и органическим растворителем). Хотя существуют и развиваются газовая и твердофазная экстракция.

В случае экстракции, протекающей по механизму физического распределения, решающую роль играют различия в энергиях гидратации и сольватации. Таким образом, по этому механизму очень легко из полярных растворов в неполярные растворители экстрагируются большие неполярные или малополярные молекулы. Главным недостатком этого процесса является неселективность извлечения, так как у большинства неполярных органических соединений энергии сольватации близки между собой и значительно превышают энергии гидратации. Увеличение длины углеродной цепи закономерно увеличивает коэффициенты распределения в сторону органической фазы. И если в гомологических рядах неполярных углеводородов это различия невелики, то в случае хорошо растворимых в воде полярных органических веществ увеличение длины цепи может оказать заметное влияние.

Метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) близок по задачам к экстракции с физическим механизмом распределения. Как правило, при СКФЭ поглощённые на твёрдом сорбенте органические примеси десорбируются с него флюидом CO_2 [96].

Наибольшие возможности по сравнению с экстракцией по механизму физического распределения открывает реакционная экстракция [97]. Протекающая гетерогенная реакция:

$$x\mathrm{A}_{\text{вод}} + y\mathrm{B}_{\text{орг}} \leftrightarrow (\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y)_{\text{орг}},$$

где $\mathrm{A}_{\text{вод}}$ – вещество, выделяемое из водного раствора, $\mathrm{B}_{\text{орг}}$ – органический экстрагент, $\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y$ – соединение, в форме которого вещество А переходит в органическую фазу.

Реакция образования нового вещества обеспечивает более высокие селективность и коэффициент распределения по сравнению с физическим распределением при правильном подборе экстрагента и принимающей и отдающей фаз. Для характеристики данного процесса также используют коэффициент распределения:

$$K_D = \frac{[A_1]_{\text{орг}}+[A_2]_{\text{орг}}+ \dots +[A_n]_{\text{орг}}}{[A_1]_{\text{водн}}+[A_2]_{\text{водн}}+ \dots +[A_n]_{\text{водн}}},$$

где $[\mathrm{A}_1]$, $[\mathrm{A}_2]$ … $[\mathrm{A}_n]$ – равновесные формы существования вещества А в водном и органическом растворах. При проведении реакционной экстракции существенно можно повлиять на значения коэффициента распределения путём изменения параметров, влияющих на смещение равновесия реакций в нужную нам сторону. Например, коэффициент распределения при экстракции карбоновых кислот, диссоциирующих в воде и экстрагирующихся в виде молекул, может быть значительно увеличен с помощью подавления диссоциации кислоты в водном растворе путём увеличения его кислотности.

Вследствие того, что существует множество разнообразных соединений, которые могут применятся при реакционной экстракции, единую классификацию для них применить тяжело и их разделяют по ряду признаков: типу экстрагента (нейтральный, кислотный, основный), при этом некоторые вещества могут изменять свои свойства в зависимости от состава водного раствора, по механизму взаимодействия, а также по природе атомов, ответственных за образование химической связи экстрагируемым веществом. Последняя классификация наиболее информативна и по ней выделяют пять основных групп экстрагентов: кислород-, азот- и серосодержащие, хелатообразующие и макроциклические.

По способу осуществления жидкостная экстракция разделяется на статическую и динамическую [14]. В статическом варианте жидкостной экстракции, как правило, разделение происходит в делительной воронке, куда вводятся определённые объёмы отдающей и принимающей фаз. Воронка энергично встряхивается для увеличения площади межфазного взаимодействия и скорости массообмена. Затем фазам дают время расслоиться и отделяют их друг от друга. В случае если отдающая фаза единожды приходит в равновесие с принимающей, то имеет место однократная экстракция, если же отдающую фазу последовательно приводят в равновесие с несколькими новыми порциями экстрагента, то многократная.

Степень извлечения после установления межфазного равновесия для статической жидкостной экстракции может быть найдена по следующей формуле [14]:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}},$$

где $V_{вод}$ и $V_{орг}$ – объём водной фазы и экстрагента соответственно, K_D – коэффициент распределения. В случае, когда $V_{вод}/V_{орг} >> K_D$, достигается максимальная концентрация компонента в экстрагенте – максимальный коэффициент концентрирования, степень извлечения при этом стремится к нулю.

Этот режим экстракционного выделения называется режимом равновесного насыщения. Его существенным ограничением является условие линейности изотермы межфазного распределения. В связи с этим чаще применяется режим полного извлечения, при котором степень извлечения компонента стремится к 100 %. Для этого необходимо, чтобы $V_{вод}/V_{орг} << K_D$. Тогда концентрация аналитов в экстрагенте не будет зависеть от коэффициента распределения, а будет определяться соотношением объёмов фаз. Практически же добиться увеличения концентрации аналитов в экстрагенте и степени извлечения можно с помощью многократной экстракции. Как правило, хватает двух-трёх порций экстрагента.

Динамический вариант жидкостной экстракции подразумевает прохождение капель органического экстрагента через объём неподвижной водной фазы. Для условий установившегося равновесия при данном варианте экстракции степень извлечения равна [14]:

$$R = 1 - e^{-K_D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}},$$

$V_{орг}$ – объём органической фазы, пропущенной через водную фазу [14].

Сложность осуществления и относительно небольшие преимущества динамического варианта жидкостной экстракции (двукратное сокращение необходимого для экстракции объёма жидкой фазы при 95 %-м извлечении аналита) являются причинами, из-за которых используют её в практике редко.

Газовая экстракция

Газовая экстракция – метод разделения, основанный на распределении вещества между конденсированной и газовой фазами. Основная область применения – парофазный анализ, в котором о составе конденсированной фазы судят по составу контактирующей с ней газовой фазы [14,74]. Число задач, решаемых при помощи газовой экстракции из твёрдой фазы невелико, поэтому без дополнительных уточнений обычно газовую экстракцию понимают как

извлечение в газовую фазу летучих веществ из жидкой фазы. Главной характеристикой процесса является коэффициент распределения:

$$K_{lg} = \frac{C_l}{C_g},$$

где C_l, C_g – концентрация компонента в жидкой и газовой фазе при равновесии соответственно, моль/л. На величину коэффициента распределения влияет природа конденсированной фазы и извлекаемого компонента и практически не влияет природа газовой фазы. Здесь также работает принцип «подобное в подобном» и высокие значения коэффициента распределения характерны для случаев растворения полярных веществ (спирты) в полярных растворителях (вода), а низкие в случае неполярных веществ (углеводороды) в тех же полярных жидкостях (вода) и наоборот – полярных веществ в неполярных растворителях.

Велико влияние температуры на значение коэффициента распределения при газовой экстракции. Увеличение температуры приводит к значительному снижению величины коэффициента распределения (повышение температуры на один градус в интервале от 15 до 40 °С приводит к уменьшению коэффициента распределения на 3-8 %). На основании известных физико-химических характеристик распределяющихся веществ можно априорно оценить их коэффициенты распределения. Для газообразных веществ значения коэффициентов распределения численно примерно равны растворимости (л/л) данного газа в жидкости при данной температуре. В случае ограниченно растворимых веществ справедливо приближённое соотношение [74]:

$$K_{lg} = \frac{RTS}{P^0},$$

где R – универсальная газовая постоянная, (л·атм)/(моль·К); S – растворимость вещества в жидкости при данной температуре T, моль/л; P^0 – давление насыщенного пара вещества при температуре T, атм. Эта эмпирическая формула

выполняется точнее в случаях, когда коэффициент распределения мало зависит от концентрации компонентов. Коэффициент распределения будет тем меньше, чем меньше растворимость компонента в жидкости и больше давление его насыщенного пара. Но даже несмотря на то, что множество веществ имеют K_{lg}>>1 в системе вода – газовая фаза, газовая экстракция позволяет значительно снизить их пределы обнаружения. Это связано с тем, при вводе жидкой фазы в газовый хроматограф она превращается в пар, при этом значительно увеличивается её объём и обратно пропорционально увеличению объёма происходит изменение концентрации компонента в введённой пробе. На практике это означает, что снижение пределов обнаружения возможно в тех случаях, когда коэффициент распределения меньше, чем отношение молярных объёмов пара и жидкости анализируемой среды.

Газовая экстракция может осуществляться в трёх вариантах: статическом, динамическом и непрерывном [14]. В статическом варианте газовой экстракции заданный объём пробы контактирует с заданным объёмом газовой фазы в течение времени, необходимого для установления равновесия. Затем каким-либо образом отбирается определённый объём газовой фазы и анализируется на газовом хроматографе. Содержание определяемого компонента в пробе C_{l0} можно определить по следующей формуле:

$$C_{l0} = C_g(K_{lg} + \frac{V_g}{V_l}),$$

где C_g – концентрация аналита в газе-экстрагенте, V_g, V_l – объёмы газовой и жидкой фаз в системе соответственно. При статическом варианте газовой экстракции максимальная концентрация аналита в газовой фазе достигается в режиме равновесного насыщения, когда отношение объёмов фаз много меньше коэффициента распределения. Время установления равновесия зависит от размеров системы, интенсивности перемешивания и коэффициентов диффузии компонентов в жидкой фазе и варьируется в интервале от единиц до десятков минут. Главными недостатками статического варианта газовой экстракции

являются относительно большое время, требуемое на установление межфазного равновесия и возможность потери летучих компонентов пробы во время её отбора.

Динамический вариант газовой экстракции подразумевает пропускание газа экстрагента через неподвижный слой жидкой фазы, так называемое барботирование. Допуская, что пузырьки газа достаточно малы для мгновенного установления равновесия между фазами, начальную концентрацию аналита в жидкой фазе C_{l0} можно определить по формуле [14]:

$$C_{l0} = C_g(K_{lg} + \frac{V_g}{V_l})/e^{-\frac{v_g}{V_l(K_{lg}+\frac{V_g}{V_l})}},$$

где V_g, V_l – объёмы газовой и жидкой фаз в системе соответственно, v_g – объём газа-экстрагента, пропущенного через сосуд с жидкой пробой. Применение динамического варианта газовой экстракции позволяет более полно, чем в случае статической газовой экстракции, извлекать анализируемые компоненты из пробы. Кроме того поток газа экстрагента, выходящий из сосуда, можно как сразу анализировать, так и пропустить через сорбционную колонку для дополнительного концентрирования. Схема газовой экстракции с последующей сорбцией и термодесорбцией позволяет на несколько порядков снизить пределы обнаружения по сравнению со статическим вариантом. Недостатками динамического варианта газовой экстракции являются относительная сложность осуществления, а также возможность образования тумана и пены.

Проточная газовая экстракция осуществляется в случае распределения вещества между двумя подвижными фазами: из потока жидкой фазы в поток газа-экстрагента. При этом потоки обменивающихся фаз могут контактировать между собой либо непосредственно, либо через газопроницаемую мембрану. В последнем случае исключается возможность капельного уноса жидкой фазы, но значительно возрастает инерционность системы, так как для установления равновесной концентрации компонента в газе-экстрагенте после изменения

концентрации его в жидкой фазе требует значительное время (порядка десятков минут). В то же время при мембранной проточной газовой экстракции появляется возможность в более широких пределах варьировать расходы газовой и жидкой фаз, что повышает гибкость метода. Начальное содержание компонента в анализируемой пробе можно определить по формуле [14]:

$$C_{l0} = C_g(K_{lg} + \frac{W_g}{W_l}),$$

где W_g, W_l – объёмные расходы газовой и жидкой фаз в системе соответственно. Режим полного извлечения в данной системе реализуется при значительном превышении отношения объёмных расходов фаз над коэффициентом распределения $W_g/W_l >> K_{lg}$. Концентрация аналита в этом случае может быть рассчитана по упрощённой формуле:

$$C_{l0} = C_g \frac{W_g}{W_l}.$$

В режиме полного извлечения можно проводить газовую экстракцию без термостатирования, но при этом достаточно строги требования по точному контролю расходов фаз.

Режим равновесного насыщения осуществляется в случае, когда значение коэффициента распределения значительно превышает отношение объёмных расходов фаз $W_g/W_l << K_{lg}$. Начальная концентрация аналита в этом случае может быть рассчитана по формуле:

$$C_{l0} = C_g K_{lg},$$

Режим равновесного насыщения обладает более высокой чувствительностью по сравнению с режимом полного извлечения, а концентрация аналита в газовой фазе не зависит от колебаний расходов фаз. Но

неопределённость значений коэффициентов распределения при анализе реальных проб вынуждает прибегать к методу стандартной добавки.

1.2.2. Жидкостная абсорбция.

Обратным газовой экстракции является метод жидкостной абсорбции, когда определяемые компоненты переходят из газовой в жидкую фазу. Для количественной характеристики процесса, как правило, используют тот же коэффициент распределения K_{lg}. Большие значения коэффициента распределения в данном случае будут свидетельствовать о больших коэффициентах концентрирования и более низких пределах обнаружения при прочих равных условиях. Различают два механизма абсорбции: физическая сорбция и хемосорбция, в случае которой происходит взаимодействие абсорбата с выделяемым компонентом. Процесс хемосорбции имеет высокую энергию взаимодействия и часто бывает необратимым. Жидкостная абсорбция используется для выделения и концентрирования микропримесей воздуха. Реализуется только в динамическом варианте. При этом эффективность процесса барботирования очень сильно зависит от конструкции абсорбирующего устройства. Расчёт содержания вещества в газовой пробе проводится по формуле:

$$C_{g0} = C_l/(K_{lg}\left(1 - e^{-\frac{v_g}{K_{lg}V_l}}\right)),$$

где v_g – объём анализируемого газа, пропущенного через абсорбент.

Как и в случае газовой экстракции в случае жидкостной абсорбции возможна реализация двух режимов извлечения: равновесное насыщение и полное извлечение. Применение режима равновесного насыщения разумно применять при K_{lg}.< 10^4, при этом:

$$C_{g0} = C_l/K_{lg}$$

При более высоких значениях коэффициента распределения для достижения равновесного насыщения необходимо пропускать большие объёмы газа, что сопряжено с определёнными трудностями. В этом случае разумно использовать режим полного извлечения. В этом режиме начальную концентрацию компонента в газе можно определить по формуле:

$$C_{g0} = C_l \frac{v_l}{v_g}.$$

Режим полного извлечения применяется и в случае хемосорбции. Хемосорбция вообще является более предпочтительной, так как позволяет достигать более высоких коэффициентов концентрирования. Единственным негативным моментом может быть медленная кинетика химической реакции. В случае быстрой кинетики коэффициент концентрирования $К_{конц}$ лимитируется исключительно продолжительностью стадии абсорбционного извлечения (t):

$$K_{\text{конц}} = \frac{W_t}{V_l},$$

где W – объёмный расход анализируемого газа через абсорбент.

Жидкостная абсорбция является универсальным методом выделения и концентрирования и легко сочетается с любыми методами анализа абсорбатов. Метод особенно эффективен при определении химически активных неорганических веществ [14].

1.2.3. Хроматографические методы разделения

Под хроматографическими методами разделения подразумевают методы разделения, основанные на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Особенностью хроматографии является то, что она обеспечивает последовательное многократное распределение веществ между двумя взаимно перемещающимися фазами. При этом вследствие различий в

величинах коэффициентов распределения образуются зоны, отвечающие различным веществам. Причём скорости движения зон зависят от величин коэффициентов распределения в соответствующей системе фаз. В настоящее время хроматографический процесс реализован при любом из теоретически возможных сочетаний агрегатных состояний стационарной и подвижной фаз, что говорит о его универсальности. Основы хроматографического процесса хорошо изучены и описаны [95,14].

1.2.4. Мембранные методы разделения.

В парофазном анализе также используются газодиффузионные методы для отделения газового экстракта от анализируемого водного раствора [74]. Преимущества их применения по сравнению другими вариантами проточной газовой экстракции описаны ранее.

Метод выделения легколетучих веществ в системе жидкость – газ с использованием проницаемой мембраны называют испарением через мембрану, или первапорацией [97]. Суть метода в различной проницаемости некоторых типов мембран по отношению к некоторым компонентам смеси. Сам процесс испарения протекает следующим образом: вначале происходит сорбция компонента жидкости на мембране, затем его диффузия через мембрану и последующая десорбция с поверхности обратной стороны мембраны в газовую фазу. Для предотвращения образования конденсата со стороны газовой фазы поверхность мембраны обдувают потоком инертного газа или вакуумируют принимающую область.

1.2.5. Хроматомембранные методы

Хроматомембранный массообменный процесс (ХММП) в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ сочетает в себе преимущества хроматографических и мембранных методов разделения [1,98]. ХММП характеризуется высокой эффективностью разделения и многократным

распределением вещества между контактирующими фазами, как и хроматографические методы. В то же время использование мембран для ввода и вывода фаз в разделительное пространство, а также возможность осуществления непрерывного процесса разделения и концентрирования являются признаками мембранных методов.

Главной предпосылкой, которая привела к идее способа осуществления хроматомембранного массообменного процесса, стали результаты исследований в области жидкостно-газовой хроматографии, доказывающие, что в несмачиваемом пористом носителе даже относительно крупные поры (порядка нескольких микрометров) не заполняются водной подвижной фазой при относительно высоком избыточном её давлении из-за действия отрицательного капиллярного давления [99].

Таким образом, при осуществлении ХММП создаются условия для создания независимых потоков двух несмешивающихся фаз (полярной и неполярной жидкостей или полярной жидкости и газа) [100]. Массообмен между фазами осуществляется в пористой среде из гидрофобного материала, имеющего открытые поры двух типов, существенно отличающихся по размерам. Поры первого типа, большие по размеру, называемые макропорами, являются каналами для полярной жидкости, являющейся обязательной фазой при осуществлении ХММП. Главным требованием к макропорам является то, чтобы их размер был достаточно большим для того, чтобы возникающее в них отрицательное капиллярное давление не мешало прохождению полярной фазы. Поры второго типа, меньшие по размеру, называемые микропорами, служат для прохождения по ним полярной жидкости или газа. Размер микропор с одной стороны должен быть достаточно большим, для обеспечения разумных расходов полярной фазы или жидкости, проходящих по ним. С другой стороны, диаметр микропор должен обеспечивать достаточно большое отрицательное капиллярное давление, препятствующее попаданию в них полярной фазы. Таким образом, для осуществления хроматомембранного процесса необходимо, чтобы давления контактирующих фаз отвечали условию [101]:

$$P_{G(N)} < P_L < P_{G(N)} + |P_c|,$$

где $P_{G(N)}$ – давление газовой (неполярной жидкой) фазы, P_L – давление полярной жидкой фазы, P_c – капиллярное давление полярной фазы в микропорах. В соответствии с этим условием газовая (неполярная жидкая) фаза не может попасть в макропоры и вытеснить оттуда полярную жидкость. В то же время полярная жидкость не может попасть в микропоры вследствие того, что её давление меньше суммы давлений газовой (неполярной жидкой) фазы и капиллярного давления.

Схема хроматомембранной ячейки для осуществления хроматомембранного массообменного процесса с перпендикулярным направлением движения фаз представлена на рисунке 3 [87].

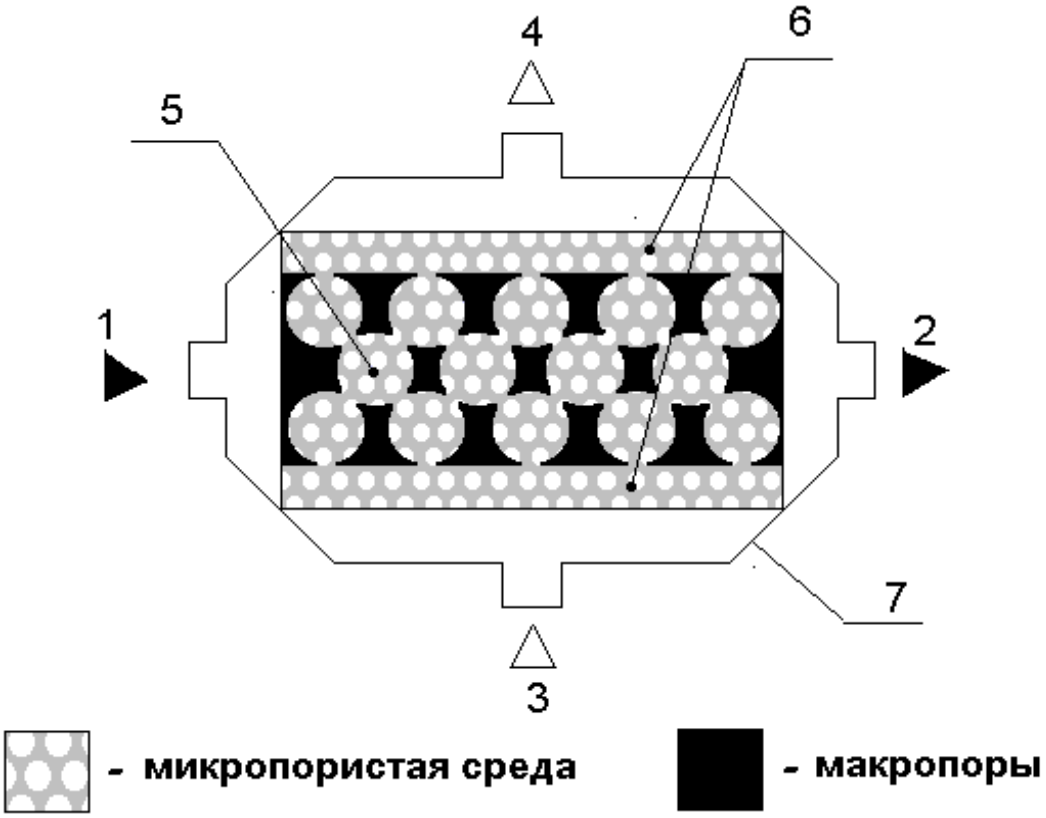


Рисунок 3. Схема хроматомембранной ячейки при осуществлении хроматомембранного массообменного процесса. 1, 2 - вход и выход полярной жидкой фазы; 3, 4 – вход и выход газовой фазы; 5 – массообменный слой; 6 – мембраны; 7 – корпус хроматомембранной ячейки.

Полярная жидкая фаза протекает по ячейке по макропорам бипористой среды и имеет p_1 давление на входе в ячейку и p_2 давление на выходе из ячейки. Перпендикулярно ей по микропорам движется поток неполярной жидкости или газа с давлением на входе в ячейку p_3 и давлением на выходе из ячейки p_4. Фазы не будут смешиваться друг с другом, если во время осуществления массообменного процесса будет поддерживаться режим давлений, при которых фазы вводятся и выводятся из ячейки. Давление неполярной фазы в пределах объёма массообменной камеры должно быть меньше давления полярной фазы или газа. Этого можно достичь, выполнив условие:

$$p_2 > p_3.$$

Выполнение данного условия обеспечит невозможность проникновения полярной фазы или газа в макропоры. В то же время необходимо обеспечить условия, препятствующие проникновению полярной фазы в микропоры. Для этого давление на входе полярной фазы p_1 подбирают в соответствии с условием:

$$p_1 < p_4 + |p_k|,$$

где $|p_k|$ - абсолютное значение капиллярного давления, возникающего в микропорах по отношению к полярной фазе.

Последнее условие справедливо и для фазоразделительных мембран, через которые осуществляется ввод и вывод неполярной жидкости и газа в системе.

Для изготовления бипористых матриц лучше всего подходит политетрафторэтилен различных марок. Микропоры в нём имеют средний радиус 0,5-10,0 мкм, размеры макропор при этом изменяются в диапазоне 50-500 мкм [102].

Хроматомембранное разделение и концентрирование можно осуществлять и в дискретном режиме, когда одна из фаз в процессе массообмена остаётся неподвижной [103]. Чаще всего наряду с функциями разделения и

концентрирования этот режим применяется для перевода аналита в наиболее удобную для детектирования форму. В случае дискретного выделения потоки фаз по ХМЯ пропускаются последовательно с перекрыванием каналов той фазы, которая в данный момент является неподвижной. Такая схема проведения хроматомембранного процесса подразумевает менее строгое регулирование давлений потоков фаз. В случае перекрывания потока полярной жидкости необходимо, чтобы давление неполярной жидкости или газа не превышало значения капиллярного давления:

$$p_3 < |p_k|.$$

При перекрывании потока неполярной фазы давление полярной фазы на входе в ячейку не должно превышать значения капиллярного давления для того, чтобы исключить попадание полярной фазы в микропоры:

$$p_1 < |p_k|.$$

Вследствие того, что осуществление взаимодействия между фазами при хроматомембранном разделении аналогично таковому при хроматографическом процессе в его противоточной или двумерной реализации, возможно определить условия для осуществления режима полного выделения или равновесного насыщения. Так режим полного извлечения будет иметь место при [101]

$$\frac{W_p}{W_n} < K_D,$$

где W_p – объёмная скорость потока полярной фазы, W_n – объёмная скорость потока неполярной фазы, а режим равновесного насыщения при

$$\frac{W_p}{W_n} > K_D \text{ [14].}$$

В реальном процессе вследствие размытия фронта зоны выделяемого вещества существует промежуточная область частичного извлечения или частичного насыщения.

Главными аналитическими методами основанными на хроматомембранном взаимодействии являются хроматомембранная жидкостная экстракция (ХМЖЭ), хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ) и хроматомембранная жидкостная абсорбция (ХМЖА).

Хроматомембранная жидкостная экстракция применима практически к любой экстракционной системе, в которой одной из фаз является вода или водные растворы [104]. Капиллярное давление будет являться, пожалуй, важнейшим фактором, обеспечивающим возможность осуществления ХМЖЭ в данной системе фаз. На значение капиллярного давления влияет взаимная растворимость полярной и неполярной фаз, а также диаметр микропор, по которым пропускается полярная фаза. Поверхностное натяжение полярной фазы слабо меняется при взаимном растворении, в то же время уменьшение поверхностного натяжения неполярной (водной) может уменьшаться очень сильно, особенно при растворении в ней ПАВ, что может привести к сильным ограничениям во время осуществления ХММП вследствие попадания полярной фазы в микропоры уже при небольших значениях $p_{1.}$ Уменьшение размера микропор привод к увеличению значения капиллярного давления и к уменьшению максимального расхода неполярной фазы вследствие снижения проницаемости. На практике оптимальный радиус микропор лежит в диапазоне от 3 до 10 мкм. ХМЖЭ позволяет значительно сократить продолжительность стадии выделения по сравнению с обычной экстракцией и позволяет проводить выделение в непрерывном режиме. Чаще всего применяется при выделении и концентрировании из водных растворов нефтепродуктов, фенолов и ПАВ в системах непрерывного проточного и проточно-инжекционного анализа.

Хроматомембранная газовая экстракция может осуществляться в трёх вариантах: прямоточном, противоточном и двумерном [105]. Как следует из названий, при прямоточном варианте потоки полярной жидкости и газа

совпадают (рис. 4а), при противоточном противонаправлены (рис. 4б)., а при двумерном направлены перпендикулярно друг другу (рис. 4,в).

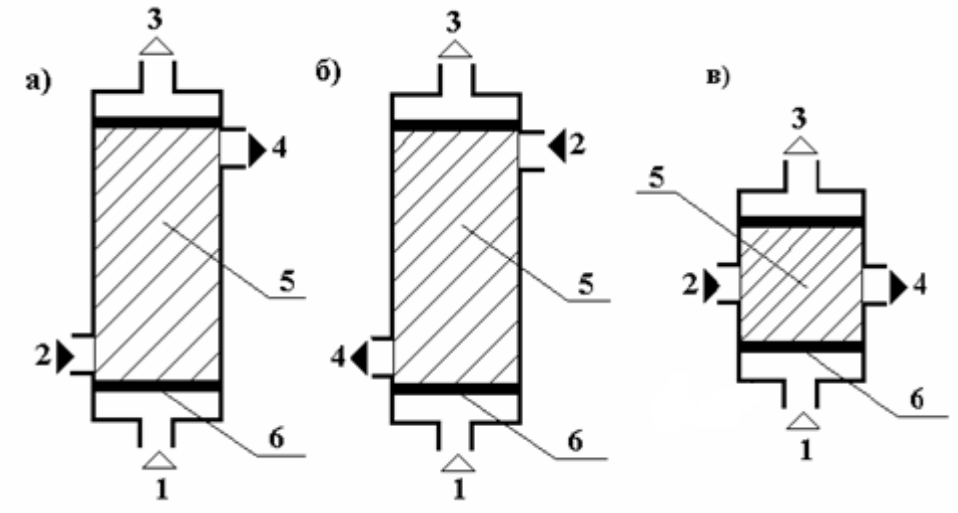


Рисунок 4. Схемы осуществления хроматомембранного массообменного процесса. а) прямоточная, б) противоточная, в) двумерная. 1, 3 – ввод и вывод газовой фазы соответственно, 2, 4 – ввод и вывод водной фазы соответственно, 5 – массообменный блок, 6 – фазоразделительные мембраны.

Противоточный и двумерный варианты имеют более широкие диапазоны соотношения расходов фаз, чем прямоточный вариант, что в свою очередь позволяет реализовать режимы равновесного насыщения и полного извлечения для большего числа аналитов. В прямоточном же варианте возможно установить гораздо большие (примерно на порядок) расходы газа-экстрагента, чем в противоточном и двумерном. Обусловлено это тем, что в прямоточном варианте градиенты давлений газа и жидкости совпадают, что при увеличении расхода одной фазы даёт увеличение расхода другой. Более высокие расходы газа-экстрагента уменьшают время отклика системы на изменение содержания компонента [106].

Хроматомембранная жидкостная абсорбция подразумевает извлечение компонентов анализируемой газовой фазы в полярную жидкую фазу. При этом возможен как дискретный, так и непрерывный режимы извлечения [107]. В дискретном режиме аналиты извлекаются в определённый объём полярной фазы. Коэффициент концентрирования $K_{конц}$ при этом будет равен отношению объёма

анализируемого газа v_g, пропущенного через абсорбент к объёму этого абсорбента V_l.

$$K_{\text{конц}} = v_g / V_l.$$

При непрерывном режиме извлечения коэффициент концентрирования будет определять отношением объёмных расходов фаз:

$$K_{\text{конц}} = W_g / W_l.$$

Таким образом получение высоких (>100) коэффициентов концентрирования возможно только в дискретном режиме вследствие ограничений, накладываемых максимальными экспериментально достигаемыми соотношениями объёмных расходов фаз. Главными преимуществами ХМЖА по сравнению с обычными абсорберами являет гораздо более высокая эффективность процесса, а также возможность пропускать анализируемый газ через абсорбирующий раствор без проскока с гораздо более высоким расходом. ХМЖА хорошо применима для извлечения из воздуха полярных органических соединений, реакционно способных органических и неорганических веществ, способных образовывать в растворах нелетучие производные. Реакционная абсорбция также хороша тем, что, как правило, можно подобрать абсорбирующий раствор, при выделении в который коэффициент распределения будет иметь высокие значения. Извлечение аналитов из газовой в жидкую фазу с помощью хроматомембранной жидкостной абсорбции хорошо сочетается с методами проточно-инжекционного анализа [108,109,110,111].

II. Поликапиллярные матрицы и их аналитические характеристики

2.1. Разработка и выбор оптимальной структуры поликапиллярной массообменной матрицы

2.1.1. Изготовление поликапиллярных массообменных матриц

Хроматомембранные массообменные ячейки (см. рис. 3) состоят из хроматомембранного массообменного блока, ограниченного с двух сторон фазоразделительными мембранами и помещённого в корпус из инертного для анализируемой среды материала.

Традиционная технология изготовления бипористых массообменных блоков включает в себя стадию спекания порошка-сырца политетрафторэтилена (ПТФЭ), размол заготовки, полученной после первой стадии спекания, фракционирование частиц после размола и их спекание. В бипористых массообменных блоках, изготовленных по такой технологии, размер микропор зависит от размеров частиц порошка фторопласта и давления на него во время формовки и спекания, а размер макропор – от размеров частиц пористого ПТФЭ, полученных после первой стадии спекания, размола и фракционирования.

Изготовленные таким образом хроматомембранные массообменные блоки содержат в себе случайным образом ориентированные поры, размер которых может варьироваться в довольно широком диапазоне. Хаотичное расположение и направление макропор и изменение их размеров приводит к тому, что поток жидкости течёт неравномерно в объёме массообменного блока, а в некоторых возможно образование «застойных зон», в которых поток вообще не движется или движется с малой скоростью. Кроме того, неравномерность потока жидкой фазы обуславливает значительное размытие зон выделяемых компонентов.

Существует несколько подходов, призванных решить неравномерность потока подвижной фазы через пористую среду:

- уменьшение размеров частиц (размеров пор);

- применение частиц как можно более узкого диапазона гранулометрического состава;

- более тщательное и равномерное заполнение массообменного пространства.

Уменьшение размеров частиц (размеров пор) приводит к значительному увеличению требуемого входного давления жидкости вследствие снижения проницаемости среды. При этом требуется применение оборудования, способного создать необходимое давление. А в случае хроматомембранного массообменного процесса всё усложняется ввиду необходимости соблюдать условие $P_{G(N)} < P_L < P_{G(N)} + |P_c|$, то есть обеспечивать невозможность проникновения жидкой фазы в поры, предназначенные для газовой фазы. Применение частиц более узкого диапазона гранулометрического состава сопряжено со значительным расходом ПТФЭ и усилиями, необходимыми для получения достаточного количества гранул нужного размера. Попытки более тщательного и равномерного заполнения формы перед вторым спеканием с применением вибропривода и при интенсивном перемешивании частиц не дали значительных результатов.

Другим вариантом равномерного распределения макропор в объёме массообменного блока является создание равномерно распределённых по сечению и имеющих заданные размеры и расположение каналов. Такое распределение прямых каналов решает две задачи: делает поток жидкой фазы постоянным по всему объёму массообменного блока и обеспечивает достаточную эффективность массообмена с газовой фазой. Эффективность массообмена будет зависеть от размера и числа каналов. Но следует помнить, что, как и в случае с бипористыми блоками, чем меньше сечение каналов и больше их число на единицу площади, тем ниже расход жидкой фазы при прочих равных условиях. Таким образом, профиль каналов в сечении массообменного блока следует выбирать исходя из конкретной аналитической задачи.

Изготовление поликапиллярных массообменных блоков требует применения иных технологий, нежели изготовление бипористых блоков. На

начальном этапе разработки способа изготовления предполагалось изготавливать их за одно спекание. Поэтому форма для спекания должна была обеспечивать возможность задавать в массообменном блоке расположение и размер каналов – макропор. Для решения этой задачи была предложена форма для отжига, схематический вид которой представлен на рис. 5.

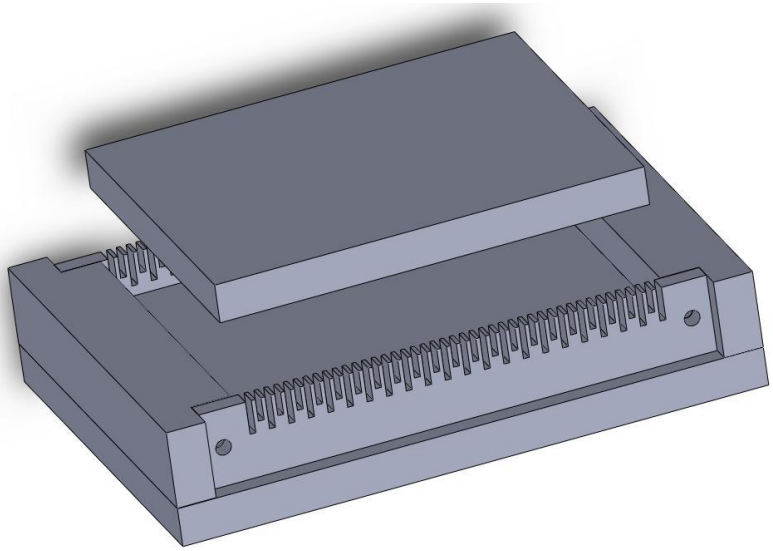


Рисунок 5. Форма для спекания с боковой стенкой, обеспечивающей возможность установки стержней, образующих каналы в объёме массообменного блока.

Предполагалось изготавливать массообменные блоки с применением этой формы следующим образом: в отверстия боковой стенки формы для спекания устанавливаются стержни (их форма и размеры может меняться, но при этом требуется замена боковых стенок); форма заполняется фторопластом-сырцом, сверху устанавливается прижимная пластина, обеспечивающая давление при спекании, равное 2,7 г/см^2, и отправляется на спекание; после остывания стрежни извлекаются, оставляя в блоке фторопласта каналы (макропоры), форма и размер которых определяются формой и размером стержней. Микропоры формируются аналогично микропорам в бипористых блоках. Первые же попытки изготовить массообменный блок подобным образом окончились неудачей вследствие того, что нужной фракцией фторопласта сырца (менее 160 мкм) не удаётся равномерно заполнить форму со стержнями из-за таких свойств порошка фторопласта как

склонность к комкованию и очень сильное электростатическое притяжение мелких частиц к поверхностям и друг другу. Вследствие этих факторов заполнение формы было неравномерным, а внутри оставались полости. В поисках решения этой проблемы был опробован способ заполнения формы суспензией порошка фторопласта в гексане. Но он не привёл к желаемому результату, вследствие того, что при высыхании суспензии происходила усадка порошка, образовывались трещины и полости. Также были попытки заполнять форму порошком-сырцом, просеянным через сито с ячейками большего размера. Это должно было привести к уменьшению влияния электростатического притяжения частиц фторопласта друг к другу и более равномерному заполнению формы. Этот способ также не привёл к желаемому результату. Далее была попытка заполнить форму для спекания уже раз отожжённым и перемолотым порошком фторопласта с размером частиц меньше 160 мкм. Удалось равномерно заполнить форму таким порошком со стержнями круглого сечения диаметром 1 мм. После спекания получился массообменный блок (рис. 6). Но при этом микропоры в данном блоке имели большой размер, вследствие чего величина капиллярного давления в них была слишком мала и полярная фаза даже при очень небольшом давлении проникала в них, блокируя движение газовой фазы.

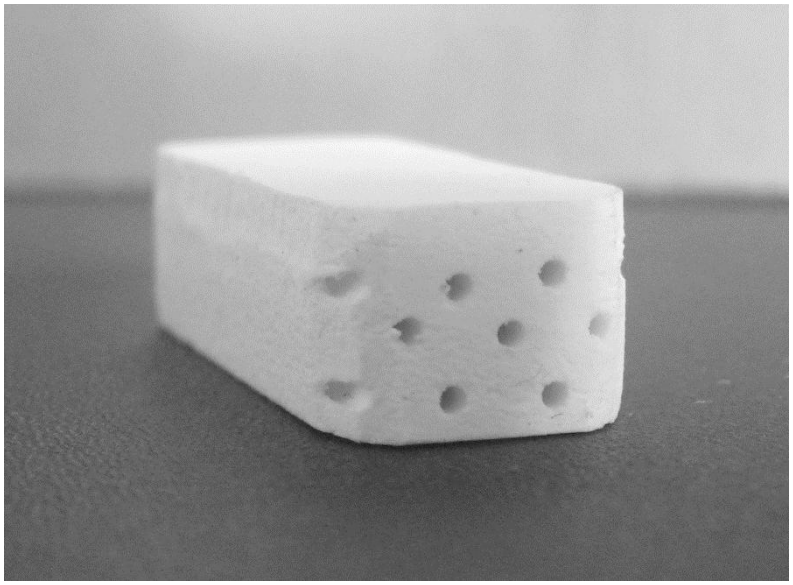


Рисунок 6 Хроматомембранный массообменный блок с каналами круглого сечения.

Второй подход для изготовления поликапиллярных массообменных блоков с каналами заданной формы и размера подразумевает сбор этих блоков из листов (слоёв) фторопласта, имеющих форму поверхности, отвечающую предполагаемой форме каналов. Процесс изготовления блоков по такому варианту выглядит следующим образом: на первом этапе изготавливается набор листов с заданной формой поверхности из фторопласта-сырца с размером частиц менее 100 мкм; далее эти листы, будучи сложенные один на другой в определённом порядке, спекаются, образуя массообменный блок, в котором микропоры будут образованы полостями между частицами аналогично микропорам в бипористых массообменных блоках, а каналы – макропоры окажутся в местах пустот поверхностей спекаемых пластин. Схема процесса представлена на рис. 7. Из получившегося блока-заготовки острым ножом вырезаются массообменные блоки необходимого размера для аналитических ячеек. Листы спекаются в формах, имеющих рельеф поверхности зеркальный тому, какой мы хотим получить.

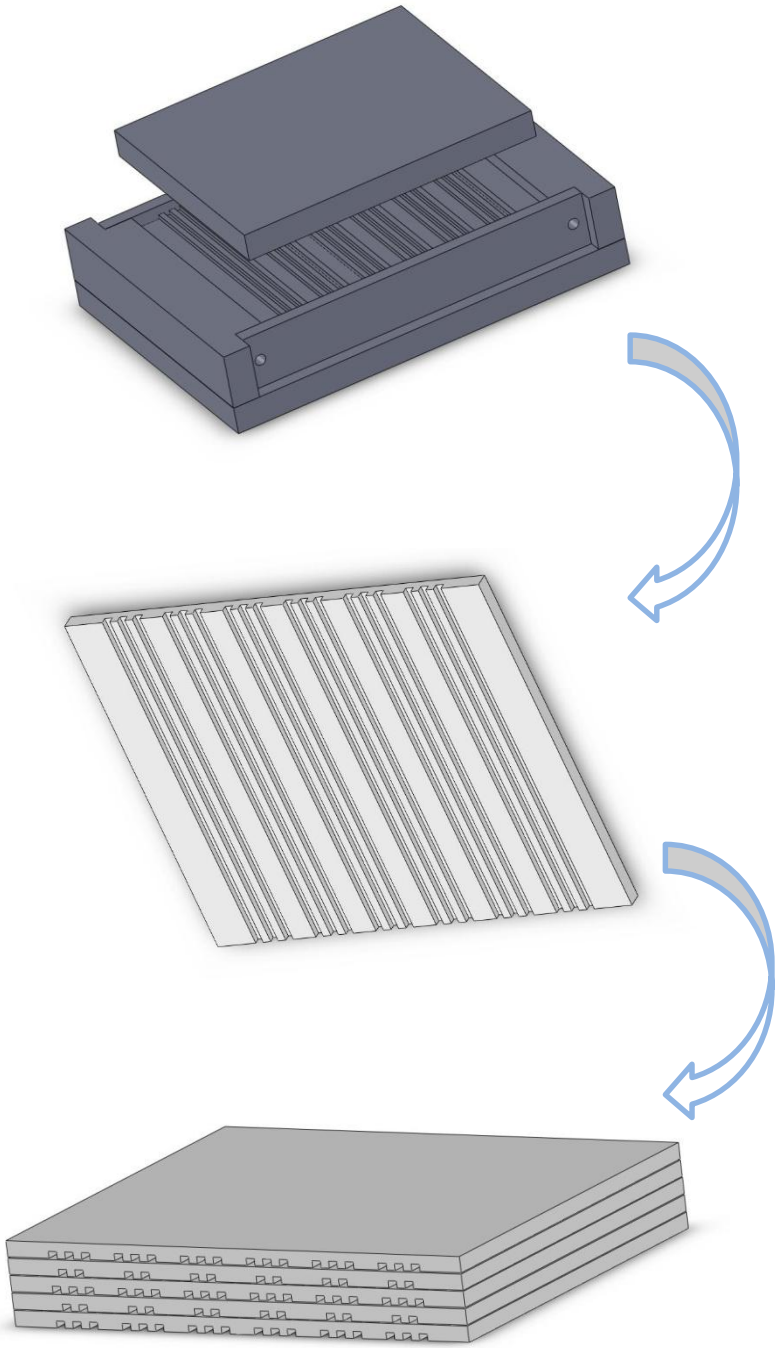


Рисунок 7. Этапы изготовления массообменного блока с каналами заданного размера, расположенными определённым образом.

Для выявления наиболее эффективной с точки зрения аналитически важных характеристик формы каналов было изготовлено несколько металлических пластин с различной формой поверхности (рис. 8).

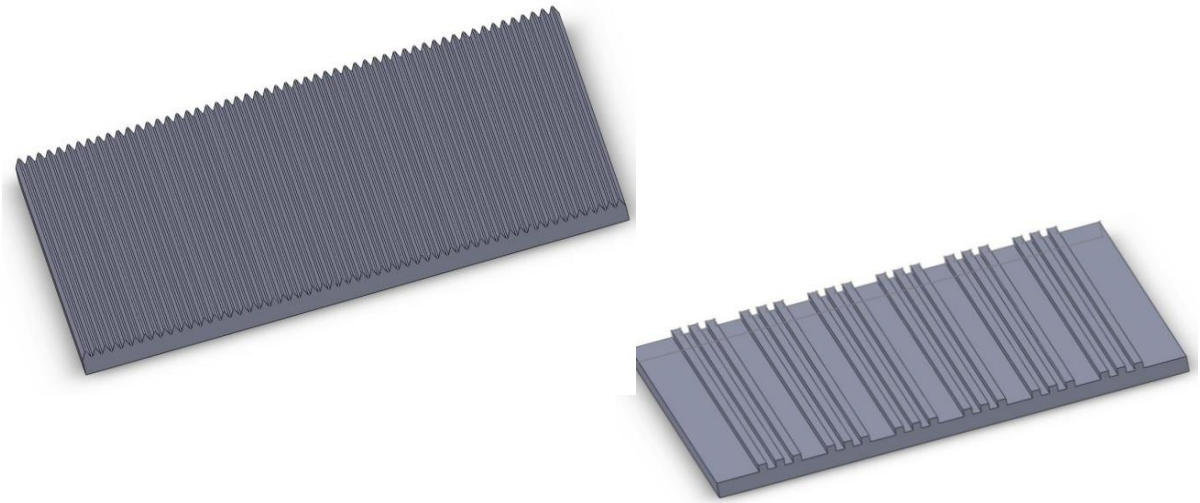


Рисунок 8. Пластины для спекания листов фторопласта с различной формой поверхности.

Структура каждого получающегося из этих пластин массообменного блока теоретически имеет и преимущества и недостатки. Например, в случае каналов в форме равностороннего треугольника мы имеем очень высокую пропускную способность для жидкости, но при этом слишком маленькое сечение для газовой фазы, что может привести к малой эффективности массообмена в таком блоке. Более подробно об этом будет рассказано далее.

С помощью этих пластин в формах для спекания было изготовлено по 10 листов для каждого варианта формы поверхности, представленных выше, предназначенных дальнейших исследований. Технология их изготовления следующая: фторопласт-сырец марки Ф-4Т40 размолотый в мельнице просеивался через сито с размером ячейки 0,09 мм в форму для спекания с установленной на дно металлической пластиной с заданной формой поверхности. Заранее в серии предварительных экспериментов была определена глубина установки пластины в форму с целью получения пластин с заданной толщиной, равной 2,2 мм. Просеянный фторопласт-сырец уплотнялся с помощью лёгких постукиваний по стенкам формы, а излишек его снимался медной проволокой толщиной 0,1 мм. Сверху устанавливалась прижимная пластина, а на неё груз, обеспечивающий давление при спекании, равное 27 г/см^2. Спекание проводилось в течение 40 минут при температуре 380 ºС в электропечи с автоматической

регулировкой температуры. Также было изготовлено несколько гладких пластин, являющихся нижними слоями при изготовлении массообменного блока. Полученные пластины укладывались в форму для спекания одна на другую, вниз укладывались гладкие пластины, сверху устанавливалась прижимная пластина, обеспечивающая давление при спекании равное 2,7 г/см^2. Спекание проводилось в течение 2 часов при температуре 380 ºС в электропечи с автоматической регулировкой температуры. На рисунке 9 приведены фотографии полученных после спекания массообменных блоков.

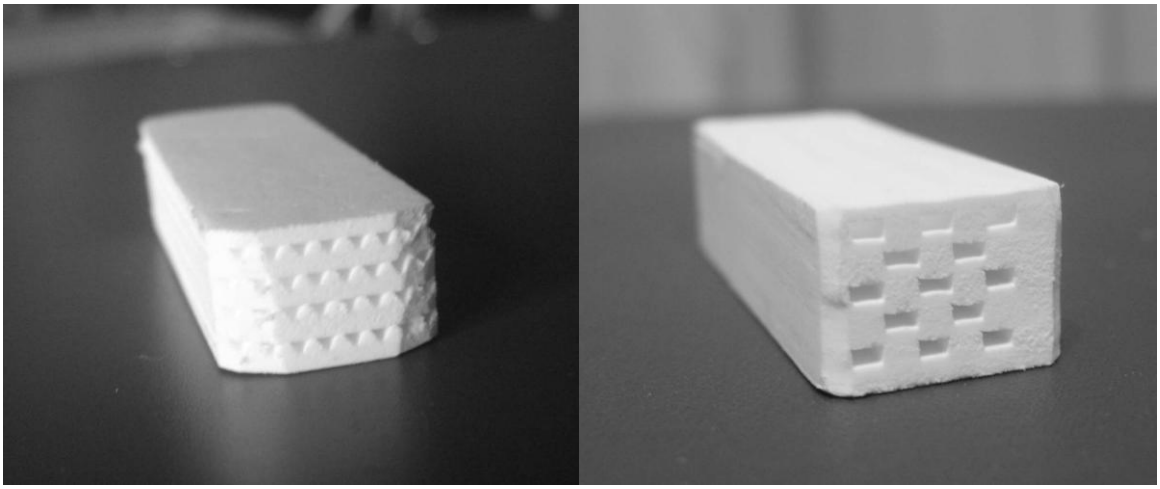


Рисунок 9. Фотографии хроматомембранных массообменных блоков с разными типами каналов.

Используемые в данной работе для сравнения характеристик бипористые массообменные блоки изготавливались по технологии, описанной в [1].

На рис. 10 схематически изображена хроматомембранная ячейка в разрезе.

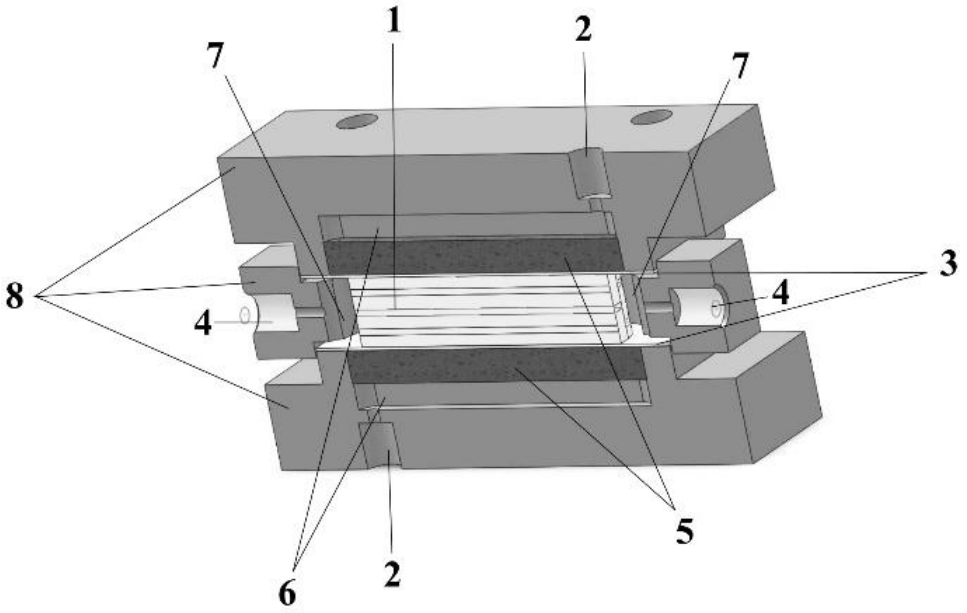


Рисунок 10. Хроматомембранная ячейка в разрезе. 1) Поликапиллярная массообменная матрица. 2) Каналы ввода и вывода газовой фазы. 3) Блочные гидрофобные фазоразделительные мембраны. 4) Каналы ввода и вывода жидкой фазы. 5) Крупнопористые буферные подкладки. 6) Коллекторы газовой фазы. 7) Коллекторы жидкой фазы. 8) Элементы корпуса ячейки.

Массообменная матрица (1) помещается в центральную часть корпуса ячейки, с двух сторон ограничивается фазоразделительными мембранами (3) и зажимается между верхней и нижней половинками корпуса ячейки (8). Ввод и вывод газовой (2) и жидкой (4) оснащены коллекторами (6, 7), обеспечивающими более равномерное заполнение массообменного блока. Также со стороны коллекторов газовой фазы располагаются крупнопористые буферные подкладки (8), предотвращающие выгибание фазоразделительной мембраны при повышении давления внутри хроматомембранной ячейки.

На рис. 11 представлена фотография собранной хроматомембранной ячейки.

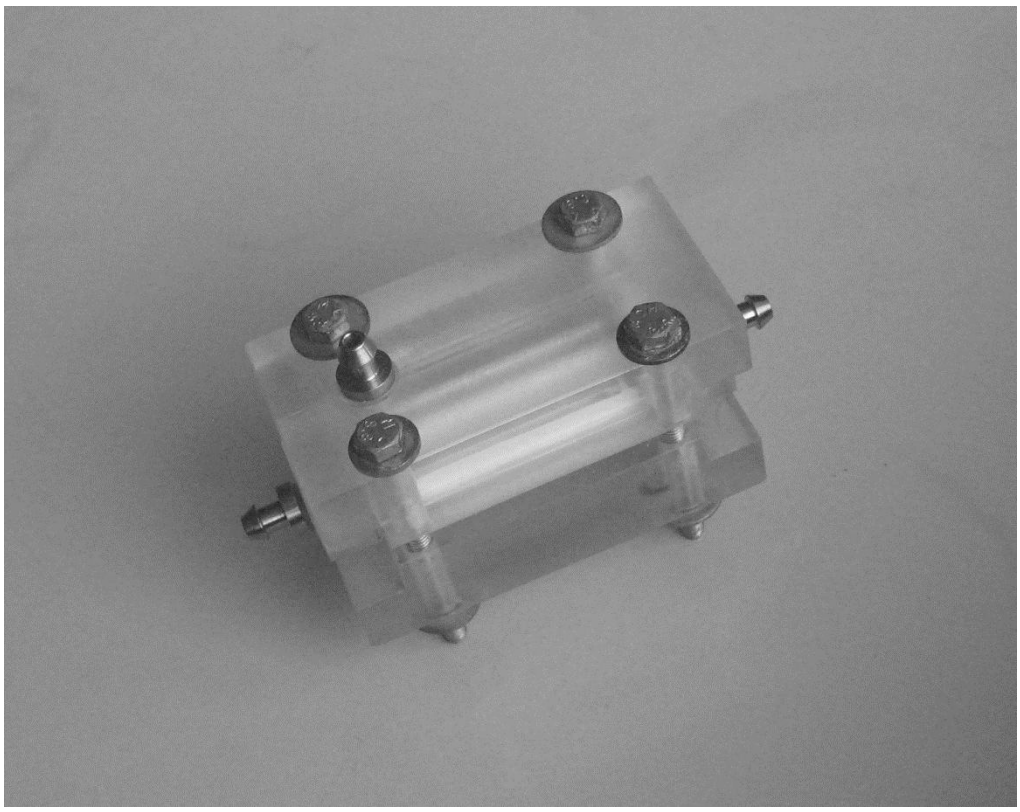


Рисунок 11. Фотография хроматомембранной ячейки.

2.1.2. Сравнение характеристик поликапиллярных матриц с различной конфигурацией каналов

Для массообменных блоков с различным профилем каналов, изготовленных по данной технологии, в первую очередь проверялась зависимость расхода газа через ХМЯ от его давления на входе в ячейку. Сравнение проводилось для матриц с каналами прямоугольного сечения 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

Несмотря на то, что эффективность массообмена матрицы с треугольными каналами практически не отличается от эффективности массообмена матрицы с прямоугольными каналами (рис. 12), 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.

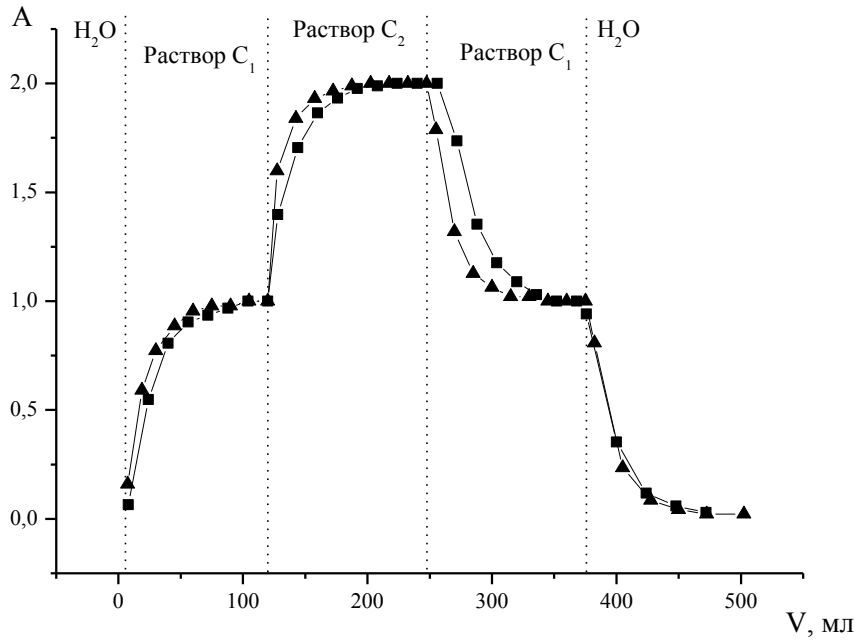
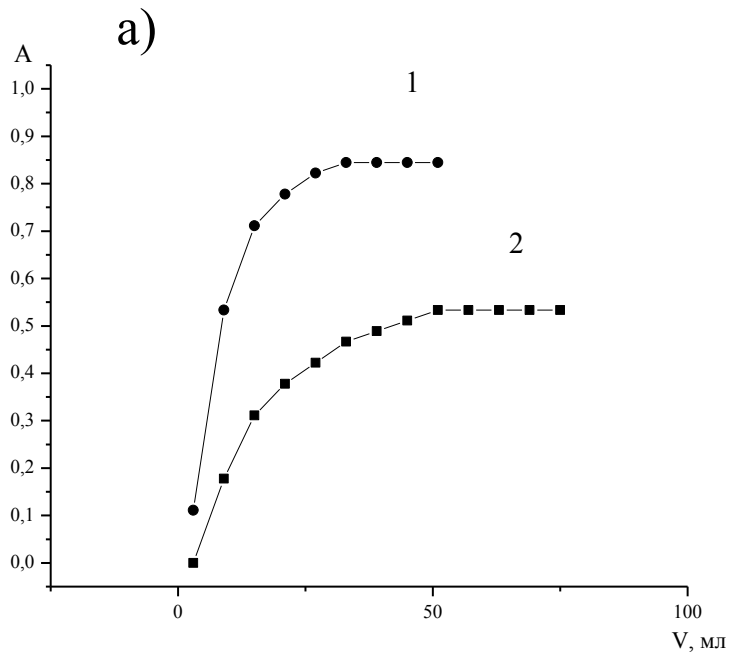


Рисунок 12. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы: раствор 1 с концентрацией C_1 и раствор 2 с концентрацией C_2=2C_1, для хроматомембранных ячеек с различными поликапиллярными массообменными блокам. ▲ –матрица с каналами треугольного сечения, ■ – матрица с каналами прямоугольного сечения.

Далее было проведено сравнение эффективности ХМЯ с поликапиллярными блоками, имеющими каналы прямоугольного сечения разной толщины (рис. 13). 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.



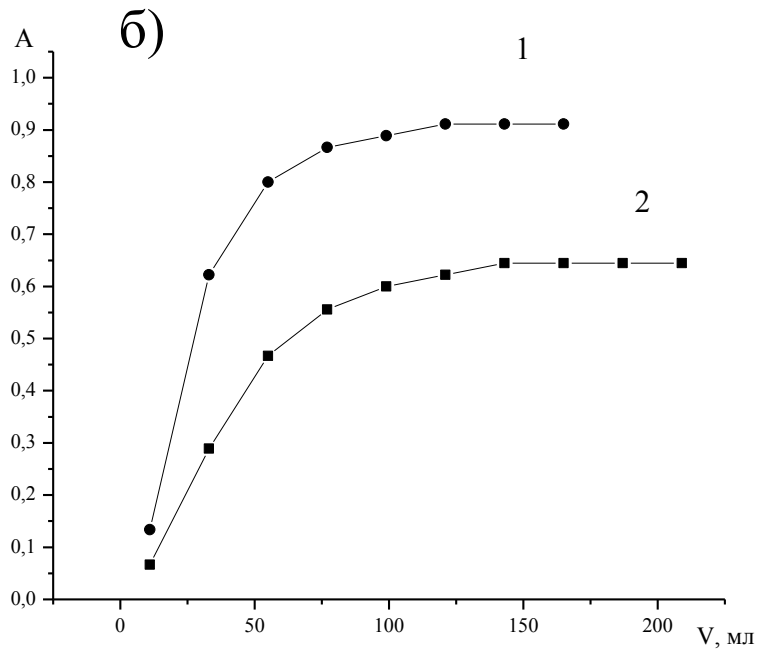


Рисунок 13. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы для поликапиллярного блока с каналами прямоугольного сечения при расходах жидкости 3 мл/мин (а) и 11 мл/мин (б). 1 – блоки с сечением 2х1 мм, 2 – блоки с сечением 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 аналитом, наиболее привлекательный для парофазного анализа. При этом применение блоков с каналами прямоугольного сечения размером 2х1 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.

2.2. Сравнение эффективности массообмена в бипористых и поликапиллярных матрицах в режиме газовой экстракции

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 летучих органических веществ от объёма газа-экстрагента, пропущенного через ячейку.

Анализ выполнялся на лабораторном хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки из нержавеющей стали размером 100×0,3см, заполненной хромосорбом-101 с размером частиц 0.16-0.22 мм. Условия газохроматографического анализа: температура испарителя – 200 °С; температура детектора – 210 °С; расход газа-носителя (азота) – 30 мл/мин; расход водорода – 30 мл/мин; расход кислорода – 300 мл/мин; объём дозирующей петли при парофазном анализе – 1,5 см^3; температуру колонок варьировали в диапазоне от 150 до 180 ºС в зависимости от решаемой аналитической задачи. Для проведения анализа были использованы ХМЯ с бипористым и поликапиллярным массообменными блоками с геометрическими размерами 50х10х14 мм. Первой указана длина, за которую принимается протяженность массообменного слоя по направлению движения водной фазы, второй – ширина – размер массообменного слоя перпендикулярно движению потоков водной и газовой фаз, третьей – высота – протяженность слоя по направлению движения газовой фазы. В качестве фазоразделительных мембран были использованы ПТФЭ мембраны производства ЗАО НПО «Экофлон».

Скорость потока газа-экстрагента через ХМЯ устанавливали с помощью регулятора расхода. Анализируемый раствор вытесняли из пробоотборной ёмкости и подавали в ячейку под действием избыточного давления газа, создаваемого регулятором давления. Расход газа-экстрагента через ХМЯ (W_G) измеряли мыльно-пленочным расходомером, а расход жидкости (W_L) – с помощью мерного цилиндра и секундомера после её отбора на выходе из ячейки. Водные растворы компонентов с известной концентрацией готовили объёмно-объёмным способом с дозированием аликвоты органических веществ микропипеткой в фиксированный объём дистиллированной воды в мерной колбе.

В качестве контрольных компонентов были выбраны диэтиловый эфир, этилацетат и бутиловый спирт, как вещества с сильно различающимися коэффициентами распределения (табл. 2) в системе вода-газ [74].

Таблица 2. Коэффициенты распределения и рабочие концентрации использованных аналитов.

Аналит	Коэффициент распределения в системе вода-газ, 20 ºС, 760 мм рт. ст.	Концентрация аналита C_1, мг/л
Диэтиловый эфир	40	1
Этилацетат	210	10
Бутиловый спирт	4660	100

Через ХМЯ одновременно пропускались потоки водных растворов исследуемых аналитов с заданной концентрацией и газа-экстрагента. На выходе из ячейки по величине аналитического сигнала детектора контролировалась концентрация аналита в газе-экстрагенте. При этом после пропускания определённого объёма дистиллированной воды, предварительно прокипячённой для удаления примесей летучих органических веществ, через ХМЯ пропускались такие же объёмы водных растворов аналитов с резко (в 2 раза) изменяющейся концентрацией. Скачкообразное изменение концентрации производилось как в сторону её увеличения, так и уменьшения. По результатам проведённого эксперимента были построены зависимости величины аналитического сигнала хроматографического детектора от количества газа экстрагента, пропущенного через ХМЯ. Вид зависимостей для всех трёх выбранных аналитов был одинаков (рис. 14). Различия наблюдались лишь в величине остаточного аналитического сигнала (A_{1m}-A_1) и (A_{0m}-A_0)

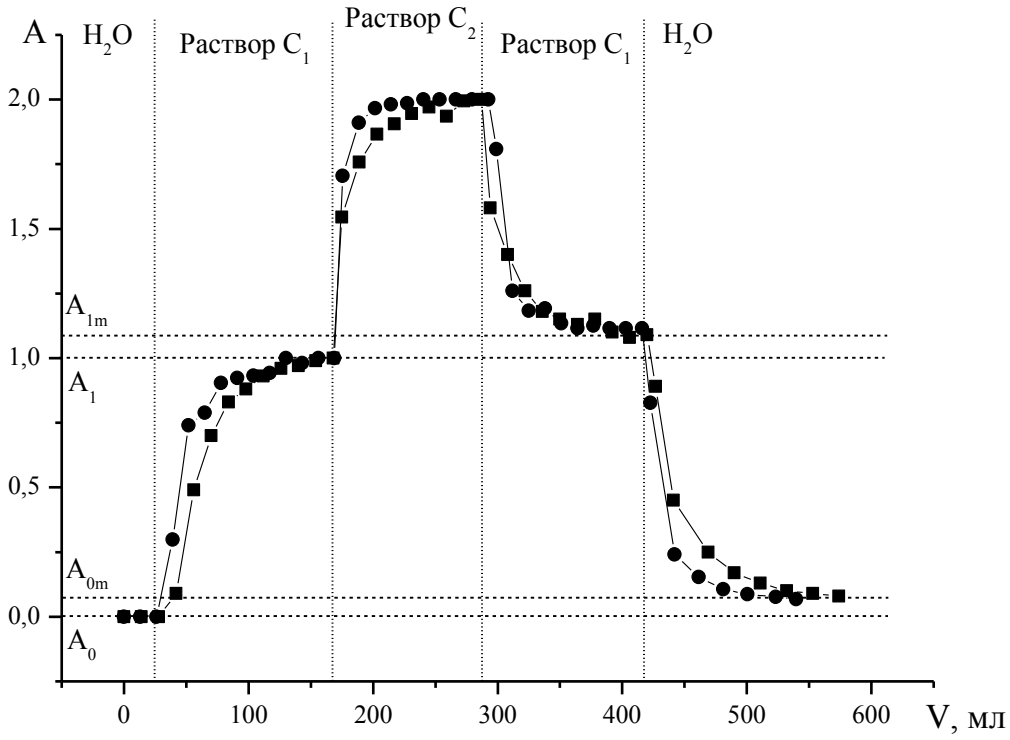


Рисунок 14. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы: раствор 1 с концентрацией C_1 и раствор 2 с концентрацией C_2=2C_1, для хроматомембранных ячеек с различными массообменными блокам. Мембрана ЗАО НПО «Экофлон». ● – бипористая матрица, ■ – поликапиллярная матрица.

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 «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. 14.

Численная оценка величины «эффекта памяти» может быть проведена по следующей формуле:

$$ЭП = \frac{A_{1m} - A_1}{A_1} \cdot 100\%,$$

где ЭП – численной значение величины эффекта памяти, %; A_1 – величина аналитического сигнала – концентрации аналита в газовой фазе, соответствующая его концентрации в жидкой фазе; A_{1m} – завышенный вследствие «эффекта памяти» аналитический сигнал.

В таблице 3 представлены значения величины эффекта памяти для каждого аналита, рассчитанные по данной формуле.

Таблица 3. Величины «эффекта памяти» для диэтилового эфира, этилацетата и бутилового спирта при проведении парофазного анализа с различными массообменными матрицами и одинаковыми фазоразделительными газодиффузионными мембранами.

Аналит	ЭП при изменении концентрации аналита в два раза, %	
	Бипористая матрица	Поликапиллярная матрица
Диэтиловый эфир	5-6	5-6
Этилацетат	10-12	10-12
Бутиловый спирт	21-23	21-23

Таким образом, было установлено, что наличие остаточного сигнала и его величина не зависят от типа массообменного блока. Это позволило сделать предположение, что причиной проявления «эффекта памяти» является газодиффузионная мембрана.

2.3. Блочные газодиффузионные фазоразделительные мембраны

В связи с этим были предприняты попытки изготовить блочные газодиффузионные мембраны (БГМ) из чистого политетрафторэтилена марки Ф-4ПН путём его просеивания через сито с ячейками 0,1 мм с последующим спеканием. Эти попытки не увенчались успехом вследствие того, что частицы фторопласта благодаря сильному электростатическому притяжению забивали ячейки сита. При просеве фторопласта данной через сито с размером ячейки 0,16 мм и последующем спекании удалось получить мембраны толщиной около

1 мм. Спекание проводилось в условиях аналогичных спеканию листов для поликапиллярных массообменных блоков. В качестве критериев оценки пригодности мембран использовались такие параметры, как проницаемость мембраны для газовой фазы и критическое давление пробоя мембраны для жидкой фазы. Сравнение данных параметров для мембран производства ЗАО НПО «Экофлон» и мембран, изготовленных путём спекания из чистого политетрафторэтилена, приведено в таблице 4.

Таблица 4. Характеристики фазоразделительных гидрофобных мембран.

Мембрана	Толщина, мм	$K_{пр}$, $л \cdot мин^{-1} \cdot см^{-2} \cdot атм^{-1}$	$P_{кр}$, атм
ЗАО НПО «Экофлон»	0,08	5,2	0,52
ПТФЭ Ф-4ПН, давление при спекании 2,7 гс/см^2	1,05	2,1	0,06
ПТФЭ Ф-4ПН, давление при спекании 5,1 гс/см^2	0,97	1,1	0,13
ПТФЭ Ф-4ПН, давление при спекании 27 гс/см^2	0,92	0,78	0,18

Измерение расхода газовой фазы через мембрану проводилось в устройстве, схема которого представлена на рисунке 15.

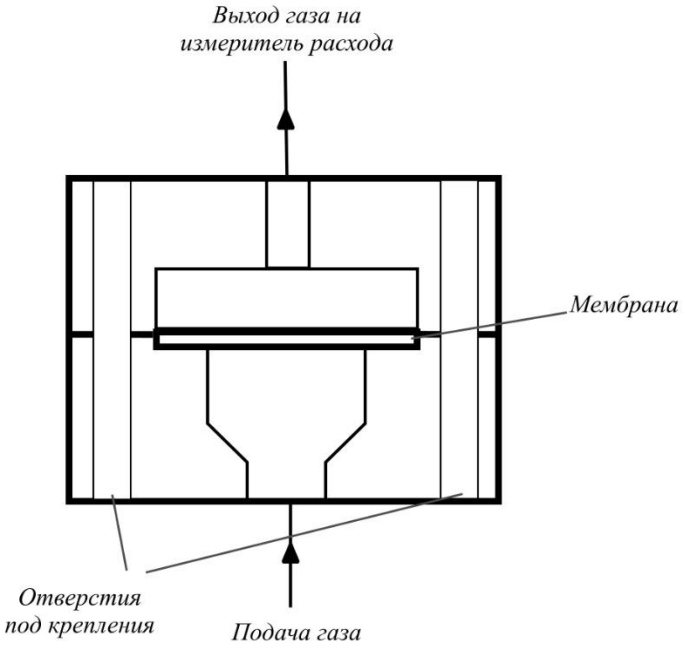


Рисунок 15. Схема устройства для определения коэффициента пропускания и критического давления пробоя мембран.

Мембрана зажималась между двумя половинками металлического корпуса в углубление. Корпус стягивался винтами. В верхней камере устройства над мембраной располагалась макропористая подложка, предназначенная для предотвращения выгибания мембраны. Затем на мембрану под определённым и регулируемым давлением подавался газ, расход которого на выходе регистрировался. Критическое давление пробоя мембраны определялось с помощью этого же устройства, разница была лишь в том, что вместо газа в нижнюю часть корпуса подавалась вода под определённым давлением. Выход газа оканчивался стеклянным капилляром, кончик которого был опущен в воду. За критическое давление пробоя принималось значение давления воды, при котором начинали появляться пузырьки воздуха на конце капилляра с регулярной периодичностью. Это происходит вследствие того, что вода, проникшая через мембрану, вытесняет воздух из верхней камеры устройства.

К сожалению, значение критического давления пробоя полученных таким образом мембран хоть и приближается к таковому для промышленно выпускаемых, но недостаточно для значительной части аналитических задач.

Было выдвинуто предположение, что изготовление мембран из порошка более мелких фракций может способствовать увеличению пористости мембран с одновременным увеличением критического давления пробоя благодаря тому, что в порах меньшего размера величина отрицательного капиллярного давления полярной жидкости будет больше. Для проверки данного предположения технология изготовления мембран была модифицирована добавлением стадии диспергирования порошка фторопласта в изопропиловом спирте для разрушения образовавшихся во время хранения конгломератов. Для этого равные объёмы изопропилового спирта и фторопласта помещались в химический стакан и активно перемешивались механической мешалкой. Затем полученная взвесь переносилась на бумажный фильтр, изопропиловый спирт отгонялся с помощью вакуумного насоса. Политетрафторэтилен с фильтром переносился в сушильный шкаф с конвекцией, где сушился при температуре 40 °С. Высушенный порошок политетрафторэтилена просеивался через сито с размером ячейки 0,08 мм, что при спекании под давлением 27 гс/см^2 позволило получить мембраны с коэффициентом проницаемости $K_{пр}$ = 4,6 л·мин$^{-1}$·см$^{-2}$·атм$^{-1}$ и критическим давлением пробоя $P_{кр}$=0,42 атм. 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.

2.4. Снижение величины «эффекта памяти»

Далее был проведён ряд экспериментов аналогичных предыдущим, но с использованием разработанных мембран из чистого политетрафторэтилена. Результаты данного эксперимента для этилацетата представлены на рис. 16.

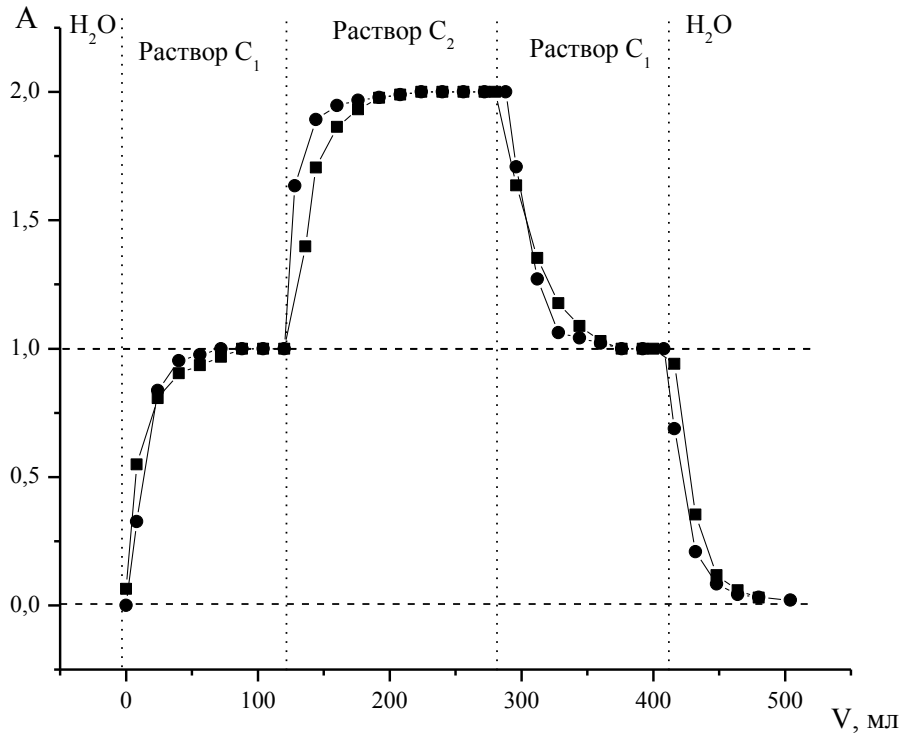


Рисунок 16. Динамика изменения концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после мгновенного изменения его концентрации в потоке пробы: раствор 1 с концентрацией C_1 и раствор 2 с концентрацией C_2=2C_1, для хроматомембранных ячеек с различными массообменными блокам. БГМ. ● – бипористая матрица, ■ – поликапиллярная матрица.

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

2.5. Сравнение аналитических характеристик ХМЯ с бипористыми и поликапиллярными матрицами при работе в режиме жидкостной абсорбции

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. Для этого была собрана установка по схеме, представленной на рис. 17.

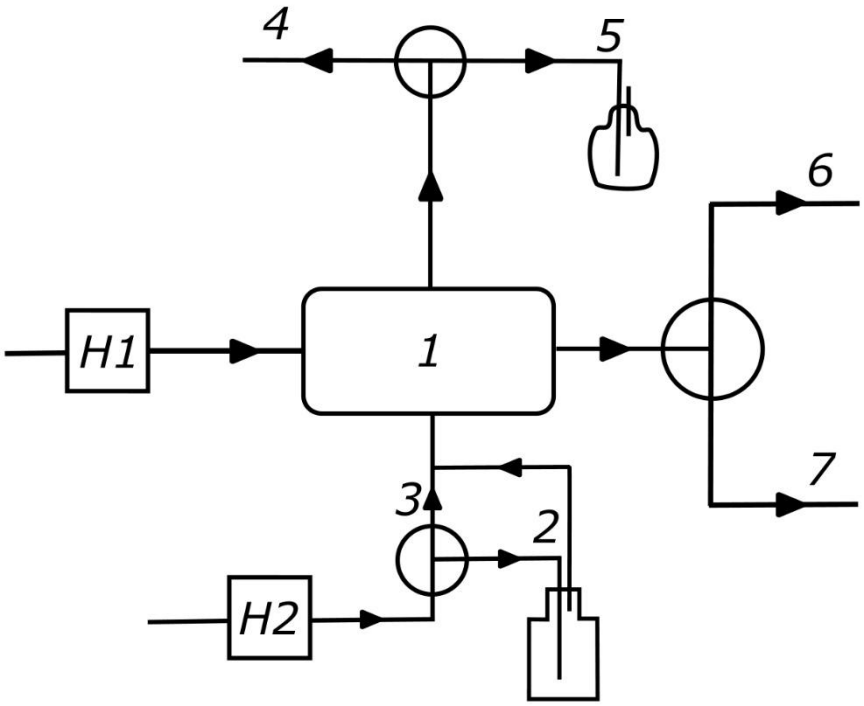
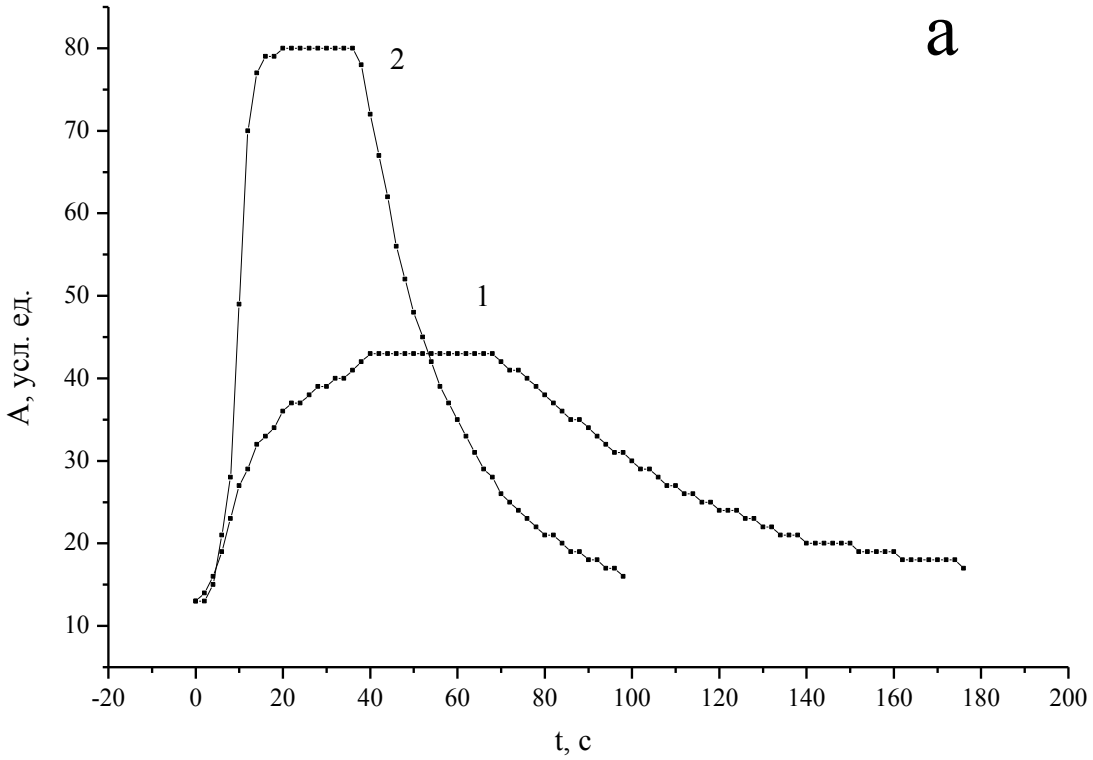


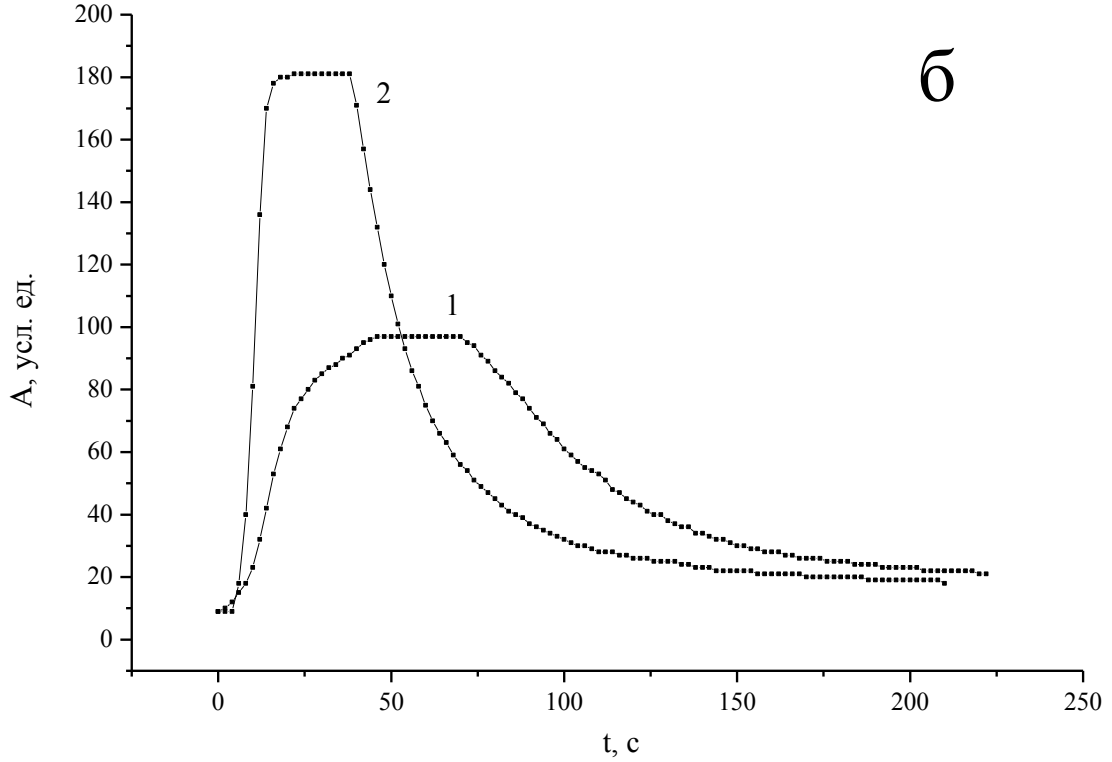
Рисунок 17. Схема рабочей установки для определения содержания фенола в воздухе: Н1 и Н2 – перистальтические насосы, 1 – ХМЯ, 2 – подача пробы воздуха, 3 – подача газовой смеси с известной концентрацией фенола, 4 – измерение расхода газа, 5 – ловушка для определения неполноты поглощения фенола, 6 – отбор пробы для анализа на флуориметре, 7 – сброс жидкости.

В качестве тестового вещества был выбран фенол. Эксперимент проводился следующим образом: хроматомембранная ячейка заполнялась абсорбентом – свежеперегнанной бидистиллированной водой, затем вход и выход жидкой фазы перекрывался. Далее в течение определённого времени через ХМЯ продувалась газовая смесь, содержащая фенол, полученная при помощи продувания воздуха через ёмкость, заполненную раствором фенола. После окончания продувки поток жидкой фазы поступал во флуориметрический детектор с длиной волны возбуждения лампы детектора – 254 нм и снятием спектра флуоресценции – 300-320 нм. Для работы были использованы поликапиллярные массообменные блоки с каналами прямоугольного сечения (рис. 9) размером 40х14х10 мм. Первой указана длина, за которую принимается протяженность массообменного слоя по направлению движения водной фазы, второй (ширина) – размер массообменного

слоя перпендикулярно движению потоков водной и газовой фаз, третьей (высота) – протяженность слоя по направлению движения газовой фазы. И бипористые массообменные блоки аналогичной геометрической формы и размеров, спечённые из частиц фторопласта с размерами в диапазоне 1-2 мм.

На рисунке 18 представлены зависимости величины аналитического сигнала детектора от времени при элюировании фенола из бипористой (1) и поликапиллярной (2) хроматомембранных ячеек при времени накопления 2 (а), 4 (б) и 6 минут (в). Расход жидкой фазы при вымывании абсорбата из ячейки - 1,72 мл/мин., расход газовой фазы во время поглощения – 100 мл/мин., концентрация фенола в генерирующей ёмкости – 30 мг/л, что даёт в газовой фазе концентрацию фенола примерно равную ПДК – 0,3 мкг/л, так как при 20 °С коэффициент распределения фенола в системе воздух-вода приблизительно равен $K_p=10^5$ [112]. Внутренний объём абсорбента в бипористом блоке составляет примерно 0,5 мл, а в поликапиллярном – 0,6 мл.





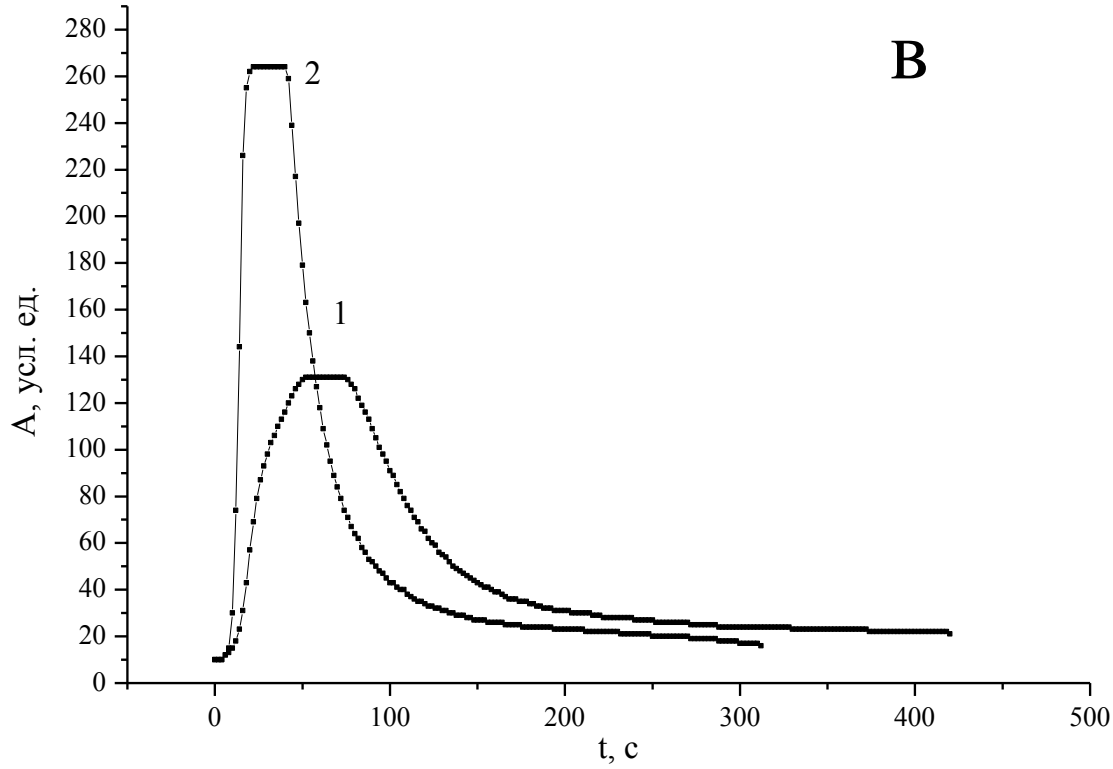


Рисунок 18. Зависимость величины аналитического сигнала от времени элюирования фенола из бипористой (1) и поликапиллярной (2) ХМЯ при временах накопления 2 (а), 4 (б) и 6 минут (в).

Из анализа приведённых выше зависимостей следует, что поликапиллярные массообменные блоки имеют гораздо меньшую инертность, что сказывается на

времени, необходимом для полного вымывания поглощённого вещества. По-видимому, это происходит из-за того, что в объёме бипористого массообменного блока жидкость находится в хаотично расположенных макропорах, размер которых варьируется в достаточно широких пределах, что и обуславливает сложность быстрого и полного извлечения абсорбата из ХМЯ. Поликапиллярный массообменный блок лишён этих недостатков, благодаря наличию в нём каналов определённой формы и размера, расположенных по направлению течения жидкой фазы.

Время, требуемое на полное извлечение абсорбата из поликапиллярной хроматомембранной ячейки, не превышает 2 минут, из чего можно сделать вывод, что на полное вымывание в данном случае необходим объём элюента приблизительно в 6 раз больший, чем объём абсорбента. В случае же поликапиллярной ячейки на полное вымывание требуется как минимум в 2 раза больше времени.

С точки зрения интенсивности сигнала как критерия эффективности абсорбции поликапиллярные и бипористые блоки практически идентичны. Величина площадей пиков должна быть одинакова, но, вследствие того, что полное извлечение вещества из бипористого блока – процесс очень продолжительный, измерение сигнала оканчивалось раньше, поэтому площади пиков, полученных при использовании бипористого массообменного блока, имеют меньшую площадь. Этот эффект будет тем заметнее, чем больше количество поглощённого вещества. В таблице 5 представлены площади и высоты пиков фенола, изображённых на рис. 18.

Таблица 5. Значения высоты и площади пика элюирования фенола для поликапиллярного и бипористого массообменного блоков при разных временах поглощения.

Тип массообменного блока, время поглощения	Площадь, усл. ед.	Высота, усл. ед.
Бипористый, 2 мин.	3202	32
Поликапиллярный, 2 мин.	3221	68
Бипористый, 4 мин.	8451	86
Поликапиллярный, 4 мин.	9054	172
Бипористый, 6 мин.	14160	121
Поликапиллярный, 6 мин.	14818	255

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поликапиллярный массообменный блок является более предпочтительным для проведения анализа с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в дискретном варианте, когда поглощение происходит в объём неподвижной жидкой фазы. При этом возникают сложности, связанные с тем, что получение аналитического сигнала непосредственно из ХМЯ затруднительно и требуется полное элюирование и связанное с ним разбавление раствора абсорбата. Также относительную сложность представляет тот факт, что характеристичным аналитическим сигналом при данной схеме анализа является площадь пика, а не высота, величина которой может сильно варьироваться в зависимости от условий элюирования. Поэтому требуется значительное время для полного извлечения вещества из ХМЯ и интегрирование пика. Также стоит заметить, что автоматизация схемы с дискретным способом поглощения в хроматомембранную ячейку затруднительна.

III. Применение разработанной ХМЯ с поликапиллярной матрицей для анализа реальных объектов

3.1. Определение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде с хроматомембранной газовой экстракцией.

3.1.1. Схема установки и схема проведения анализа

Помимо жидкостной экстракции в хроматомембранных ячейках можно проводить и обратный процесс – хроматомембранную газовую экстракцию. Парофазный анализ в сочетании с ней как нельзя лучше подходят для непрерывного on-line контроля содержания вредных летучих органических веществ в питьевой воде и сточных водах.

Хлорорганические соединения образуются в водопроводной воде в результате её хлорирования с целью дезинфекции. Контроль их является важной и актуальной задачей. Для определения содержания галогенорганических веществ в водопроводной воде на примере хлороформа и четырёххлористого углерода была собрана установка в соответствии со схемой, представленной на рис. 19:

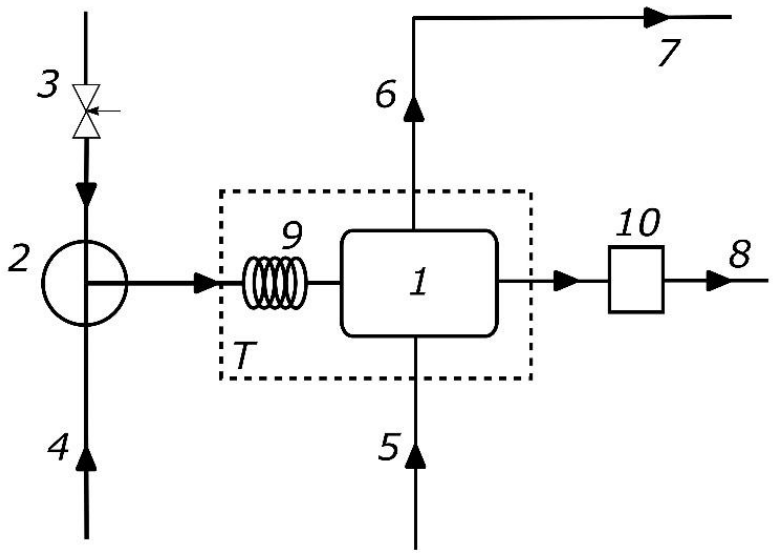


Рисунок 19. Схема установки для проведения парофазного анализа содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде.

Жидкая проба (3) или градуировочный раствор (4) подаётся через кран-переключатель (2), обеспечивающий возможность переключения между ними, в хроматомембранную (ХМЯ) ячейку (1), где происходит газовая экстракция определяемых компонентов. Экстракция проводится чистым азотом (5). Азот с экстрагированными веществами, выходящий из ячейки (6), непрерывно продувается через дозирующую петлю (объёмом 1,5 мл) крана-дозатора хроматографа (7). Жидкость после экстракции идёт на сброс (8). Также на выходе потока жидкости из ХМЯ установлен водяной затвор (10), обеспечивающий необходимый для функционирования системы перепад давлений. Перед поступлением в ХМЯ проба и градуировочный раствор термостатируются до 20 ± 1 °С. Это осуществляется благодаря тому, что хроматомембранная ячейка и спиральная трубка из нержавеющей стали (9), находящая перед ней по пути движения жидкости, помещены в жидкостный термостат (Т).

Для определения галогенорганических веществ в газовой фазе традиционно используется газовая хроматография с применением детектора электронного захвата как наиболее чувствительно к такому типу веществ. Хроматографический анализ проводился на хроматографе Цвет-500М с применением насадочной колонки длиной 2 м и диаметром 3 мм с инертоном, силанизированным ГМДС с нанесённой на поверхность фазой SE-30 в количестве 5 %. Рабочие параметры хроматографа во время проведения анализа представлены в табл. 6:

Таблица 6. Рабочие параметры хроматографа.

Параметр	Значение
Температура детектора	250 °С
Температура термостата колонок	60 °С
Температура дозирующей петли	100 °С
Расход газа-носителя	40 мл/мин.

3.1.2. Приготовление градуировочных растворов

1. Приготовление концентрированного раствора хлороформа (60 мг/л) и четырёххлористого углерода (2 мг/л).

   В колбу на 1 л с небольшим количеством дистиллированной воды в ней отбирали 40 мкл хлороформа и 1,3 мкл четырёххлористого углерода, перемешивали, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали до полного растворения. Раствор хранится в холодильнике не более недели.

2. Приготовление рабочего градуировочного раствора хлороформа (60 мкг/л) и четырёххлористого углерода (2 мкг/л).

   В колбу на 100 мл отбирали 0,1 мл раствора, приготовленного по п. 1 и доводили до метки предварительно прокипячённой водопроводной водой. Для воспроизводимых значений коэффициентов распределения необходимо постоянство солевого фона, а кипячение позволяет избавиться от выбранных аналитов. Раствор оставался пригодным для использования в течение 4 часов.

В хроматомембранных ячейках использовались поликапиллярные хроматомембранные блоки с каналами прямоугольного сечения размером 2×1,2×1 см, где 2 см – длина пути жидкой фазы, 1 см – длина пути газовой фазы. Для разделения фаз использовались блочные фазоразделительные мембраны.

3.1.3. Определение содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде

Через хроматомембранную ячейку одновременно и непрерывно пропускали анализируемую жидкость и газ-экстрагент (чистый азот). Расход газа-экстрагента задавался с помощью регулятора расхода, оснащённого расходомером и манометром, и его значение могло варьироваться от 0,5 до 50 мл/мин. Расход градуировочного раствора регулировался скоростью перистальтического насоса и контролировался с помощью мерного цилиндра и секундомера. Его значение

могло варьироваться в диапазоне от 0,4 до 40 мл/мин. Для исключения контакта градуировочного раствора с полимерными деталями насоса и шлангами он вытеснялся из сосуда давлением газа, создаваемым насосом. Расход анализируемой жидкости (водопроводной воды) задавался регулировочным краном, а его значение также проверялось с помощью мерного цилиндра и секундомера. В процессе эксперимента расход равный 10 мл/мин. для жидкой фазы и 10 мл/мин. для газовой фазы были выбраны как оптимальные и позволяющие работать в режиме равновесного насыщения ($W_l/W_g \leq K_p$), характеризующимся более высокой чувствительностью, несмотря на то, что в этом режиме требуется осуществлять термостатирование массообменного блока. Уменьшение расхода жидкой фазы сдвинет процесс в сторону режима полного извлечения, а его увеличение повлечёт за собой увеличение давление жидкости в системе. В то же время уменьшение расхода газовой фазы увеличит время, требуемое на продувку газовых коммуникаций, что увеличивает время, требуемое на одно определение. Увеличение расхода газовой фазы также сдвигает процесс массообмена в сторону полного извлечения.

При запуске установки и выходе на рабочий режим хроматографа в первую очередь снимался аналитический сигнал градуировочного раствора хлороформа и четырёххлористого углерода. Азот с экстрагированными компонентами в процессе установления равновесия продувается через дозирующую петлю хроматографа. После установления равновесия газовой экстракции, на что требуется порядка 5 минут, дозирующая петля хроматографа включалась в линию подачи газа в колонку. Сразу после этого, во время выхода хроматограммы градуировочной смеси, жидкостный кран (2) переключался для подачи в ХМЯ анализируемой водопроводной воды. Для выхода анализируемых компонентов в данных условиях хроматографирования требуется не более трёх минут. Ввод пробы при её анализе аналогичен таковому при анализе градуировочных растворов. Для проверки стабильности величины аналитического сигнала детектора хроматографа раз в 4 часа производился анализ градуировочного раствора. Частота проверки величины аналитического сигнала детектора для

растворов известно концентрации может варьироваться в зависимости от поставленных задач. На рис. 20 Приведены примеры хроматограмм, полученных при парофазном анализе градуировочного раствора (а) и пробы водопроводной воды (б) с хроматомембранной газовой экстракцией в поликапиллярной матрице.

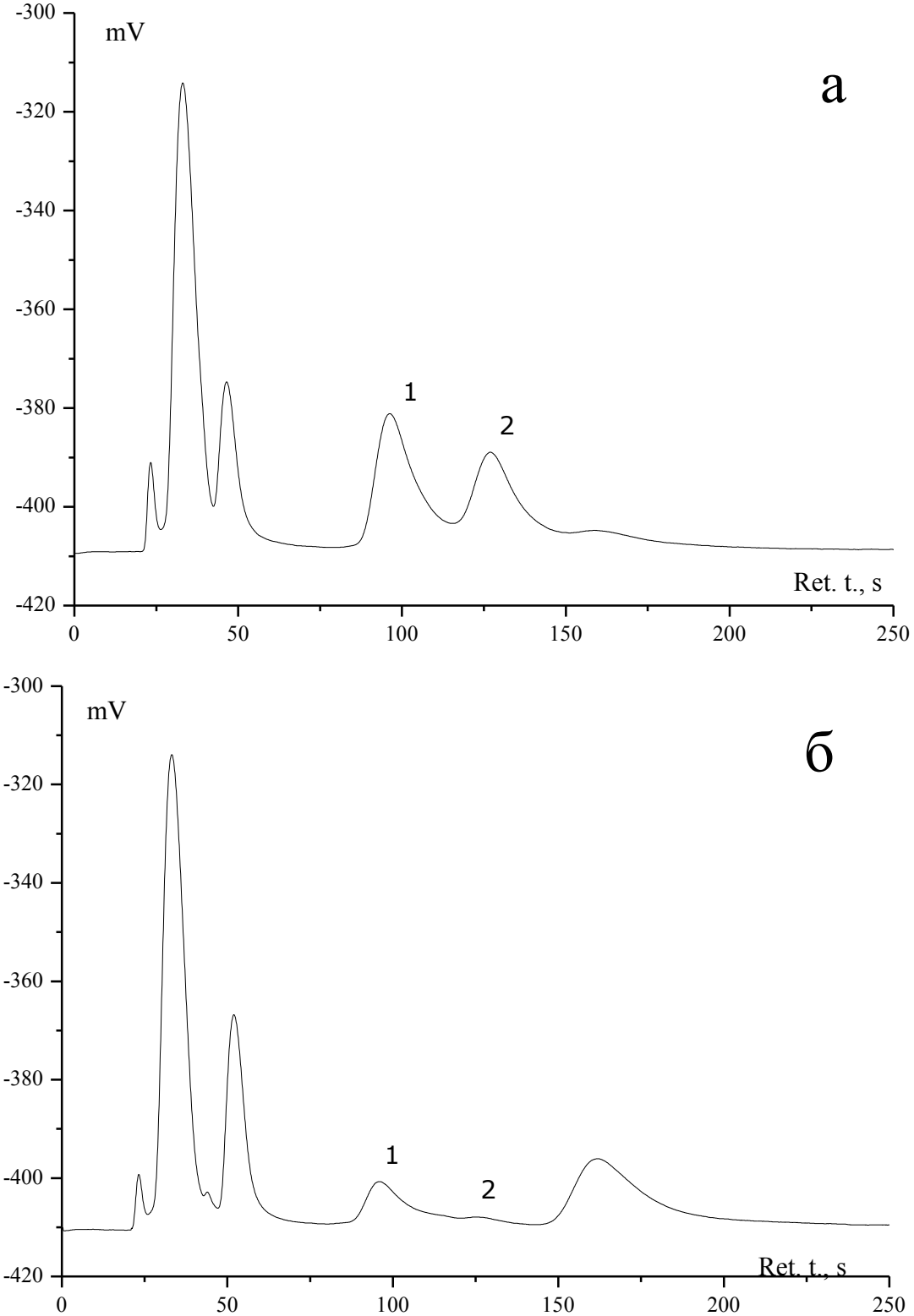
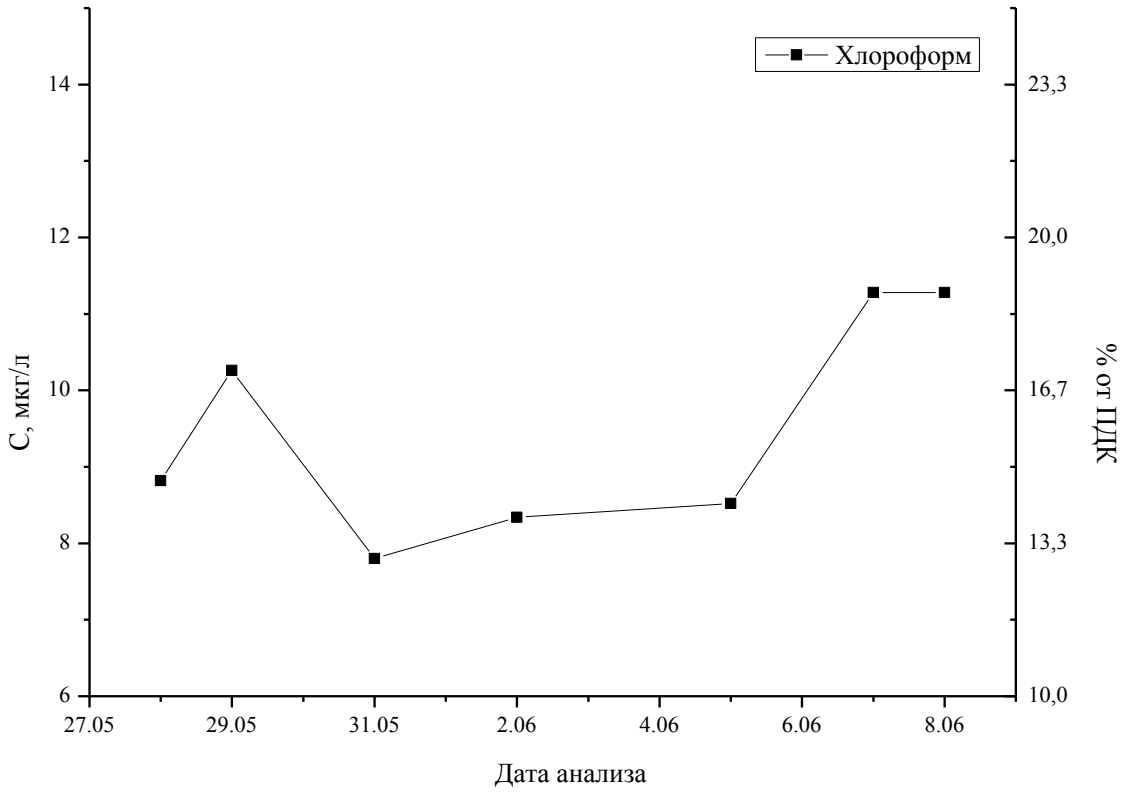


Рисунок 20. Примеры хроматограмм, полученных при парофазном анализе градуировочного раствора (а) и водопроводной воды (б). 1 – хлороформ, 2 – четырёххлористый углерод.

Установка, собранная по схеме на рис. 35, функционировала несколько рабочих дней в непрерывном режиме. По результатам анализов проведённых в это период нами были построены графики зависимостей изменения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде города Петергофа (рис. 21 (а, б)). Значения соответствуют усреднённым значениям концентрации каждого компонента, полученным в течение дня. Резких изменений содержания хлороформа или четырёххлористого углерода за данных период времени замечено не было.



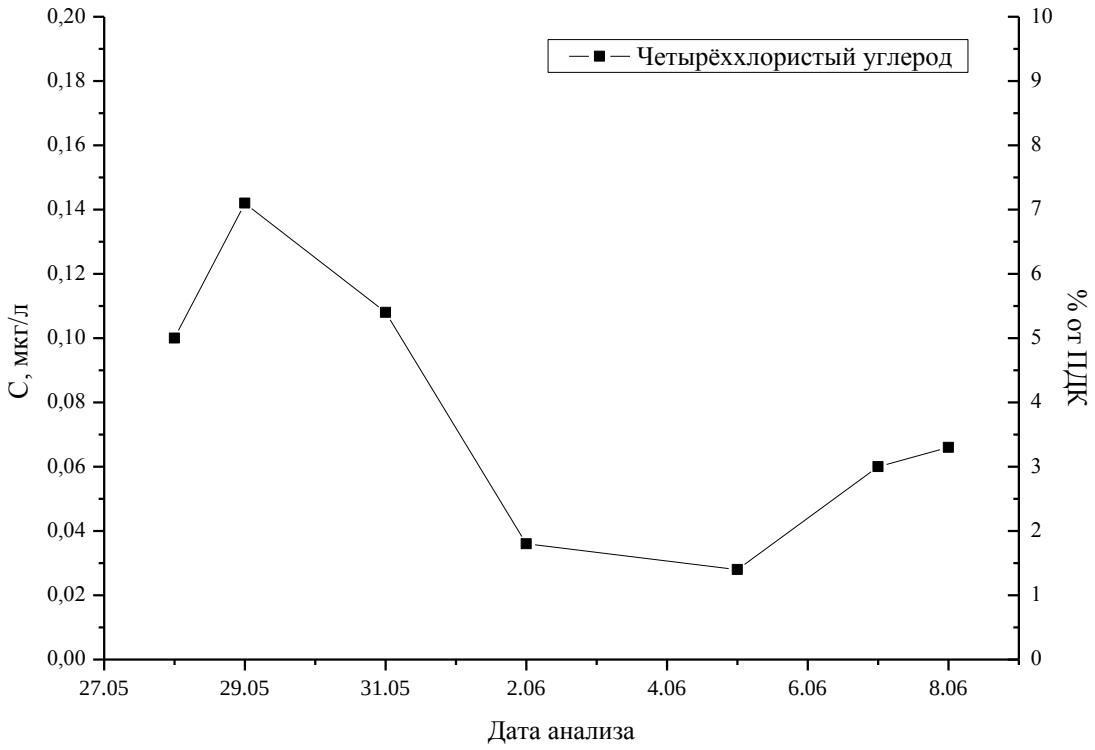


Рисунок 21. Изменение содержания хлороформа (а) и четырёххлористого углерода (б) в водопроводной воде в течение 12 дней.

Расчёт концентрации компонента C_x производился с использованием следующей формулы:

$$C_x = \frac{S_x}{S_{град}} \cdot C_{град},$$

где S_x и $S_{град.}$ – площади пиков пробы искомого компонента и градуировочного раствора соответственно, $C_{град.}$ – концентрация градуировочного раствора.

Для проверки правильности результатов определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде на начальном этапе работы, в середине и на завершающем этапе было проведено определение содержания данных веществ с помощью классического парофазного анализа. Для этого во флакон объёмом 20 мл отбирали 10 мл анализируемой водопроводной воды, плотно его закрывали, интенсивно встряхивали и оставляли термостатироваться при 20 ± 1 °С в течение 30 мин. Затем с помощью шприца для

парофазного анализа отбирали 1 мл равновесной газовой фазы над раствором и вводили в хроматограф. Таким же образом проводили анализ градуировочного раствора. Данные сравнения результатов непрерывного хроматомембранного и классического вариантов анализа представлены в табл. 7.

Таблица 7. Результаты определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде с помощью непрерывной хроматомембранной газовой экстракции и классического парофазного анализа.

Определяемый компонент	Дата	Непрерывная газовая экстракция в ХМЯ		Классический парофазный анализ	
		C, мкг/л	% от ПДК	*C*, мкг/л	% от ПДК
$CHCl_3$	28.05	8.82	14.7	9.36	15.6
	02.06	8.34	13.9	8.88	14.8
	08.06	11.28	18.8	12.36	20.6
CCl_4	28.05	0.10	5.0	0.11	5.3
	02.06	0.04	1.8	0.05	2.7
	08.06	0.07	3.3	0.08	4.1

Данные, представленные в табл. 7, свидетельствуют о хорошей сходимости результатов классического варианта парофазного анализа и варианта с применением хроматомембранной газовой экстракции. Отсутствие сильных расхождений значений концентраций аналитов, определённых разными способами, на завершающем этапе работы свидетельствует о том, что хроматомембранная ячейка работает стабильно без изменения эффективности массообмена.

Относительное среднее квадратичное отклонение результатов анализа не превышало 1 %, а погрешность определения концентрации составила для хлороформа 5.2 %, для четырёххлористого углерода 9.6 %.

Также в процессе работы для проверки правильности получаемых результатов было найдено значение коэффициента распределение хлороформа в системе водная фаза – газовая фаза при температуре 20 °С. Для этого была произведена градуировка детектора по хлороформу. В плотно закрывающуюся

стеклянную ёмкость объёмом 0,5 л помещали 1,5 мг хлороформа, фторопластовую мешалку и плотно закупоривали. В течение 5-10 минут ёмкость интенсивно встряхивали для полного испарения хлороформа. Вследствие этого в банке образовывалась газовая смесь с содержанием хлороформа, равным 3 мг/л. Затем последовательно из этой ёмкости отбирали и вводили в хроматограф 4, 6, 8 и 10 мкл этой газовой смеси. В таблице 8 представлены данные соответствия площадей пиков хлороформа на получившейся хроматограмме количеству введённого в хроматограф хлороформа.

Таблица 8. Зависимость площади пика на хроматограмме от количества введённого в хроматограф хлороформа.

Объём, мкл	Количество $CHCl_3$, нг	Площадь пика, усл. ед.	СКО, %
4	12	1202	5,4
6	18	1735	5,2
8	24	2250	5,2
10	30	2783	5,0

Затем, учитывая, что площадь пика хлороформа при анализе градуировочного раствора концентрацией C_l = 60 мкг/л равна 1220 усл. ед., можно вычислить количество экстрагированного из воды хлороформа Q_x, находившегося в дозирующей петле:

$$Q_x = Q_{\text{град.}} \frac{S_x}{S_{\text{град.}}} = 12 \frac{1220}{1202} = 12{,}2 \text{ нг},$$

где $Q_{град.}$ – количество хлороформа в градуировочной газовой смеси, нг; S_x – площадь пика хлороформа при анализе градуировочного раствора с хроматомембранной газовой экстракцией, усл. ед.; $S_{град.}$ – площадь пика градуировочной газовой смеси, для количества хлороформа, равного $Q_{град.}$, усл. ед. Объём дозирующей петли равен $V_п$ = 1,5 мл. Таким образом концентрация хлороформа C_g в газовой фазе при хроматомембранной газовой экстракции в нашей системе равна:

$$C_g = \frac{Q_x}{V_{\text{п}}} = \frac{12{,}2 \text{ нг}}{1{,}5 \text{ мл}} = 8{,}1 \text{ мкг/л}.$$

Соответственно коэффициент распределения K_p в данной системе для хлороформа будет равен:

$$K_p = \frac{C_l}{C_g} = \frac{60\ \text{мкг/л}}{8{,}1\ \text{мкг/л}} = 7{,}4.$$

Полученное значение коэффициента распределения хорошо согласуется с данными, полученными в работе А. Г. Виттенберга [89], где K_p=7,8 для хлороформа при 20 °С.

Для вычисления значения нижнего предела количественного определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде с применением непрерывного варианта хроматомембранной газовой экстракции по хроматограмме было определено среднее значение шума детектора, величина которого в нашей работе была равна $S_ш$=0,05 мВ. Нижний предел количественного определения S_{ql}=10·$S_ш$=0,5 мВ. Учитывая, что для градуировочного раствора с концентрацией хлороформа 60 мкг/л и четырёххлористого углерода 2 мкг/л высота пика на хроматограмме составляла около 100 мВ, можно вычислить нижний предел определяемых концентраций:

для хлороформа $C_{min} = \frac{60 \cdot 0.5}{100} = 0.3\ \text{мкг/л}$,

для четырёххлористого углерода $C_{min} = \frac{2 \cdot 0.5}{100} = 0.01\ \text{мкг/л}$.

Главным достоинством разработанной схемы определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде является возможность практически полной автоматизации. В случае использования современных насосов, позволяющих в широких пределах и с высокой точностью варьировать параметры потоков в хроматомембранной ячейке, автоматических кранов-переключателей и хроматографа, позволяющих управлять ими с персонального компьютера, действия оператора при проведении анализа сведутся к минимуму. Также возможность автоматизации актуальна в случае проведения анализа в труднодоступных или опасных для человека местах.

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, что ниже ПДК в 200 раз. Возможность варьировать соотношение расходов фаз в широких пределах позволяет адаптировать систему для анализа летучих компонентов с различными коэффициентами распределения в широком диапазоне концентраций. Также варьирование соотношения расходов фаз позволяет работать как в режиме полного извлечения, так и в режиме равновесного насыщения, выбирая наиболее подходящий режим для каждого аналита.

3.2 Определение содержания фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбцией

Для определения содержания фенола в воздухе наиболее подходящим методом является флуориметрическое детектирование в сочетании с абсорбцией в водные растворы. Для осуществления процесса жидкостной абсорбции предпочтительно использовать схему с хроматомембранным массообменным процессом вследствие его более высокой эффективности. Ранее [107] была показана принципиальная возможность применения ХМЯ с бипористыми массообменными блоками для выделения фенола из воздуха. В описанной схеме применялся дискретный вариант хроматомембранного выделения, в котором пропускание воздуха, содержащего анализируемый компонент, происходило при неподвижном потоке жидкой фазы. После окончания продувки абсорбат вымывался из ХМЯ потоком жидкой фазы и направлялся во флуориметрический детектор.

3.2.1 Приготовление рабочих растворов:

1. Приготовление раствора фенола с концентрацией 1 г/л.

В колбу объёмом 1 л отбирают 1 мл ГСО фенола, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение месяца при хранении в холодильнике.

2. Приготовление вспомогательного раствора фенола с концентрацией 10 мг/л.

В колбу объёмом 100 мл отбирают 1 мл раствора, приготовленного по п. 1, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

3. Приготовление вспомогательного раствора фенола с концентрацией 100 мкг/л.

В колбу объёмом 500 мл отбирают 5 мл раствора, приготовленного по п. 2, доводят до метки свежеперегнанной бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 8 часов.

4. Приготовление градуировочных растворов фенола с концентрациями 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/л.

В колбу объёмом 100 мл для приготовления градуировочного раствора с концентрацией 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/л отбирают соответственно 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мл раствора, приготовленного по п. 3, доводят до метки свежеперегнанной бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 8 часов.

3.2.2 Определение фенола в воздухе с поглощением в непрерывном режиме

Более предпочтительным вариантом с точки зрения автоматизации анализа и простоты исполнения является непрерывный вариант хроматомембранной жидкостной экстракции. Поликапиллярные массообменные блоки как нельзя лучше подходят для его реализации. Единственным недостатком непрерывного варианта по сравнению с дискретным являются более высокие пределы обнаружения, что связано с ограничениями для соотношения расходов фаз.

Для осуществления непрерывного варианта хроматомембранной жидкостной абсорбции фенола из воздуха использовалась собранная ранее по схеме, представленной на рис. 17, установка.

Эксперимент осуществлялся следующим образом: потоки жидкой и газовой фазы с помощью перистальтических насосов Н1 и Н2 соответственно подавались в хроматомембранную ячейку (1). По газовой линии через ячейку пропускалась либо генерированную газовую 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).

Анализ проводился на спектрофлуориметре Horiba Fluoromax-4P с ксеноновой лампой. Экспериментально подобранная длина волны испускания (рис. 22), для фенола равная 297 нм, позволила определить оптимальную длину волны возбуждения, равную 270 нм (рис. 23). Для анализа использовалась кварцевая кювета с сечением в виде квадрата с длиной стороны 10 мм. Для исключения возможности потери фенола из отбираемой в кювету спектрофлуориметра пробы за счёт его перехода в газовую фазу отбор потока жидкости производили в закрытую кювету. Абсорбция проводилась в поликапиллярные массообменные блоки, использовавшиеся ранее для работы в дискретном режиме.

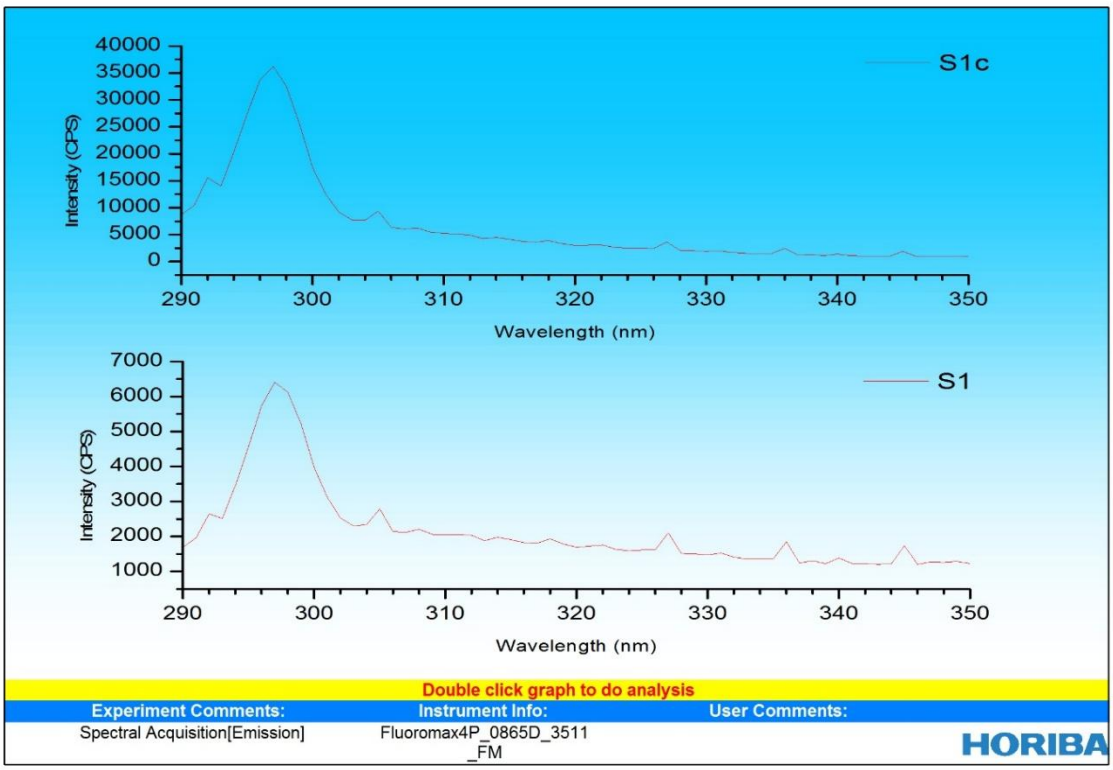


Рисунок 22. Спектр флуоресценции фенола.

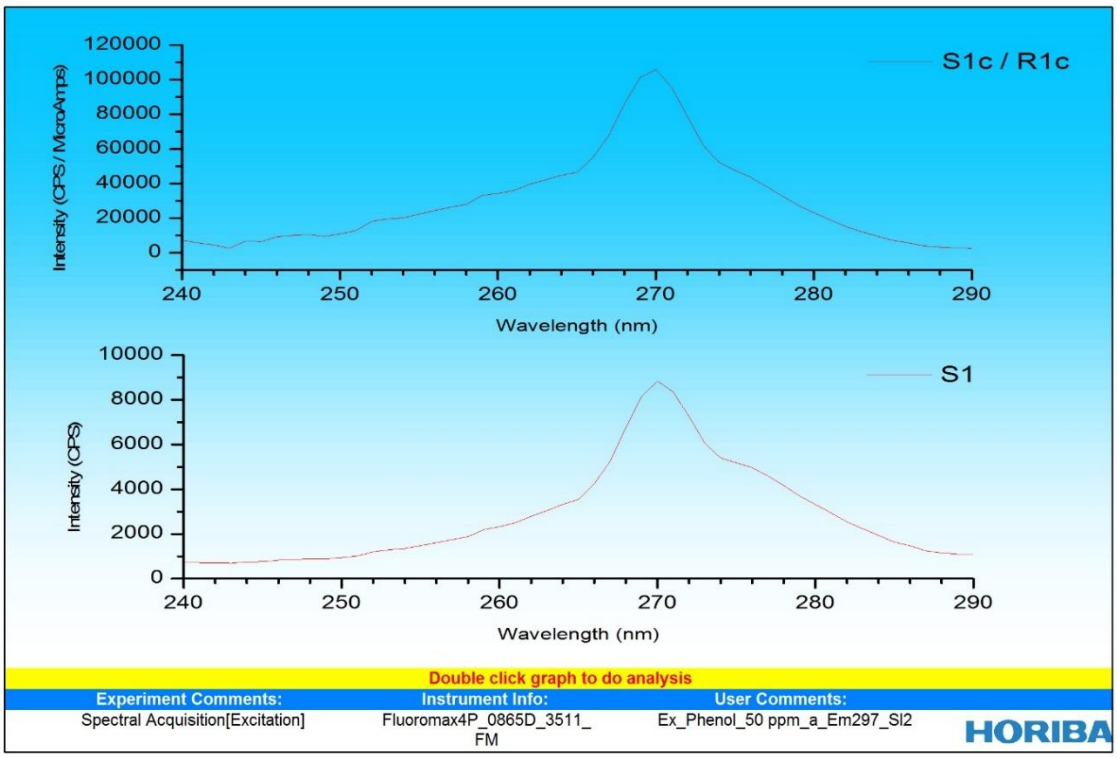


Рисунок 23. Спектр интенсивности флуоресценции фенола для заданного диапазона длин волн возбуждения.

Вначале была проведена градуировка детектора по серии растворов фенола в воде с концентрациями в диапазоне от 5 до 50 мкг/л. Получившаяся в результате градуировочная зависимость (рис. 24), построенная в координатах «аналитический сигнал A (усл. ед.) – концентрация C (мкг/м)» близка к линейной. Уравнение соответствующей ей прямой:

$$A = 1865 \cdot C + 116070, \text{при } R^2 = 0{,}9985.$$

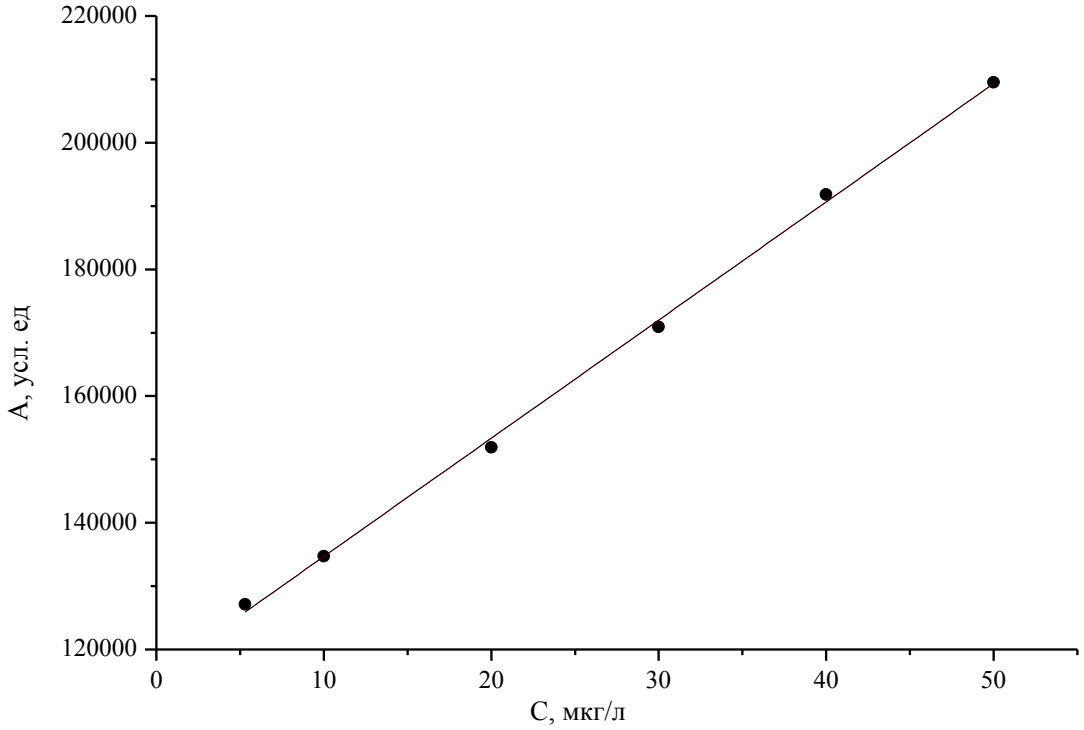


Рисунок 24. Зависимость величины аналитического сигнала флуориметрического детектора от концентрации фенола в градуировочном растворе.

С целью выбора оптимальных скоростей потоков газа и жидкости был проведён ряд экспериментов, в которых варьировался один из этих параметров при сохранении прочих постоянными. В качестве оптимального расхода жидкой фазы был выбран расход, равный 2 мл/мин. При скоростях потока жидкой фазы меньше этого значения пропорционально возрастает время, необходимое для проведения одного измерения, хотя и имеется некоторый выигрыш за счёт увеличения значения коэффициента концентрирования $K_{конц}$:

$K_{\text{конц}} = \frac{\omega_{\text{г}}}{\omega_{\text{ж}}}$,где $\omega_{\text{г}}$ – расход газовой фазы, а $\omega_{\text{ж}}$ – расход жидкой фазы через ХМЯ.

Увеличение скорости потока жидкой фазы приводит к пропорциональному снижению значения коэффициента концентрирования и невозможности определять содержание фенола в воздухе с достаточной чувствительностью.

Варьирование скорости потока газовой фазы возможно в достаточно широких пределах. При этом стоит учитывать тот факт, что при уменьшении расхода газа снижается значение коэффициента концентрирования, а при его увеличении, соответственно, значение коэффициента концентрирования растёт, что позволяет детектировать содержание фенола в воздухе при более низких концентрациях. В то же время мы не можем неограниченно увеличивать скорость потока газовой фазы, так как это неизбежно ведёт к увеличению давления газа в ХМЯ, и в конечном итоге может привести к таким условиям, когда давление газа превысит давление жидкости и хроматомембранная ячейка перестанет функционировать. Таким образом, в качестве оптимального расхода газовой фазы был выбран расход, равный 75 мл/мин., обеспечивающий в сочетании с ранее выбранным расходом жидкой фазы коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$=37,5. При этом максимальный расход газа через хроматомембранную ячейку с данной геометрией массообменного блока при описанных выше условиях проведения анализа составляет 105 мл/мин. и обеспечивает значение коэффициента концентрирования $K_{\text{конц}}$=52,5.

Для проверки работоспособности всей схемы анализа был проведён ряд измерений концентрации фенола в модельной газовой смеси. Для этого к рабочей установке в месте забора воздуха подключали ёмкость с водным раствором фенола. Воздух, прошедший через эту ёмкость, насыщался фенолом. При этом концентрация фенола в газовой фазе прямо пропорциональна его концентрации в жидкой фазе при условии постоянства температуры. Зависимость величины аналитического сигнала и концентрации фенола в модельной газовой смеси от концентрации его в генерирующем растворе представлена на рис. 25.

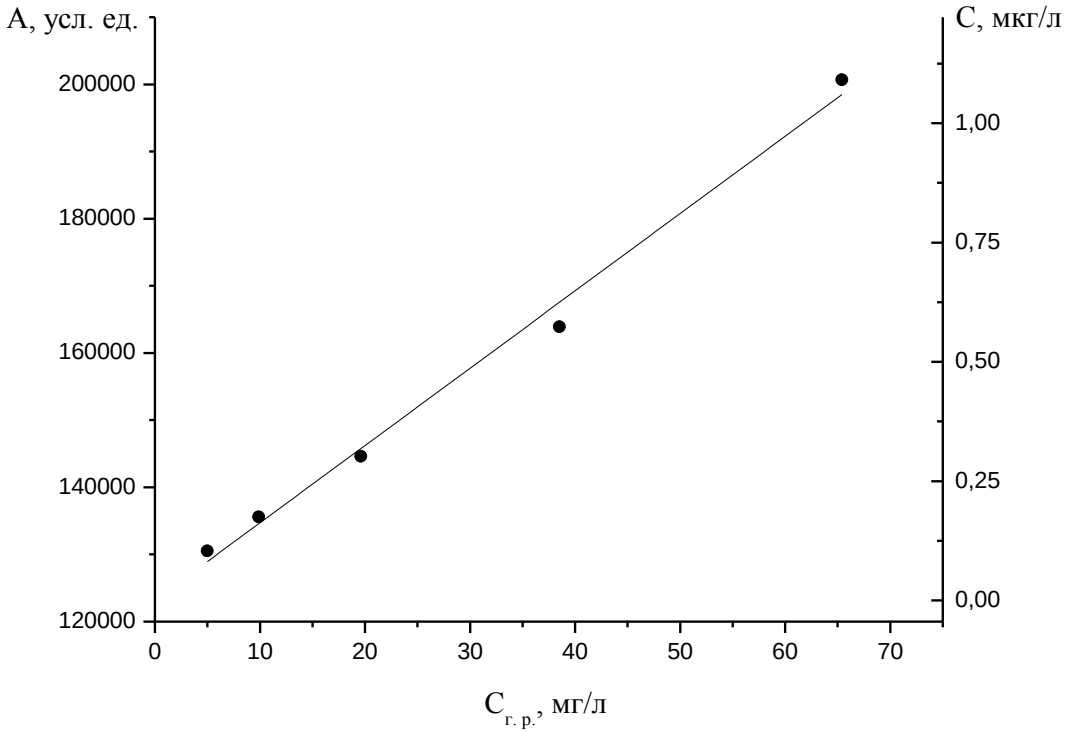


Рисунок 25. Зависимость величины аналитического сигнала и концентрации фенола в газовой фазе от концентрации его в генерирующем растворе

Представленная зависимость линейна, что говорит о прямой пропорциональности величины аналитического сигнала, а, следовательно, и концентрации фенола в газовой фазе от его концентрации в генерирующем растворе.

Для проверки полноты поглощения фенола в процессе хроматомембранной жидкостной абсорбции на выходе газа из ячейки был установлен барботёр-ловушка, заполненный 5 мл свежеперегнанной бидистиллированной воды. Для оценки величины неполноты поглощения были проведены измерения концентрации фенола в ловушке через 50, 100 и 150 минут абсорбции. При этом содержание фенола в газовой фазе было равно 0,3 мкг/л, а скорость потока газовой фазы – 75 мл/мин. Результаты определения содержания фенола в ловушке для данных времён абсорбции приведены в таблице 9. Они свидетельствуют о практически полном поглощении фенола в ХМЯ при хроматомембранной жидкостной абсорбции в поликапиллярном массообменном блоке.

Таблица 9. Результаты определения неполноты поглощения фенола в ХМЯ.

Время поглощения, мин	Количество пропущенного через систему фенола, мкг	Количество фенола, поглощённого в барботёре, мкг	Доля от общего количества пропущенного фенола, %
50	1,125	0,022	2
100	2,250	0,039	2
150	3,375	0,069	2

Проверку правильности определения концентрации фенола в генерируемой газовой смеси проводили с использованием хроматографического метода определения содержания фенола в воздухе. Для этого через барботёр, содержащий 10 мл свежеперегнанной бидистиллированной воды, продували газовую смесь, полученную с применением раствора фенола концентрацией 9,9 мг/л, в течение 10 мин. То же самое было проделано для газовой смеси, полученной с применением раствора с концентрацией фенола 38,5 мг/л. Температура, при которой проводилась абсорбция, была равна 23 °С. Далее раствор из барботёра был проанализирован методом жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием на хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence. На рис. 26 представлен пример хроматограммы, полученной при анализе раствора фенола на колонке Supelco Discovery C18, 250мм*4,6мм, диаметр частиц 5мкм. Элюент: (0,1% р-р уксусной кислоты в воде)/(метанол) = 50/50, изократический режим элюирования, расход элюента – 0,5 мл/мин., температура 35 °С. Длина волны возбуждения детектора - 270 нм, длина волны испускания – 310 нм.

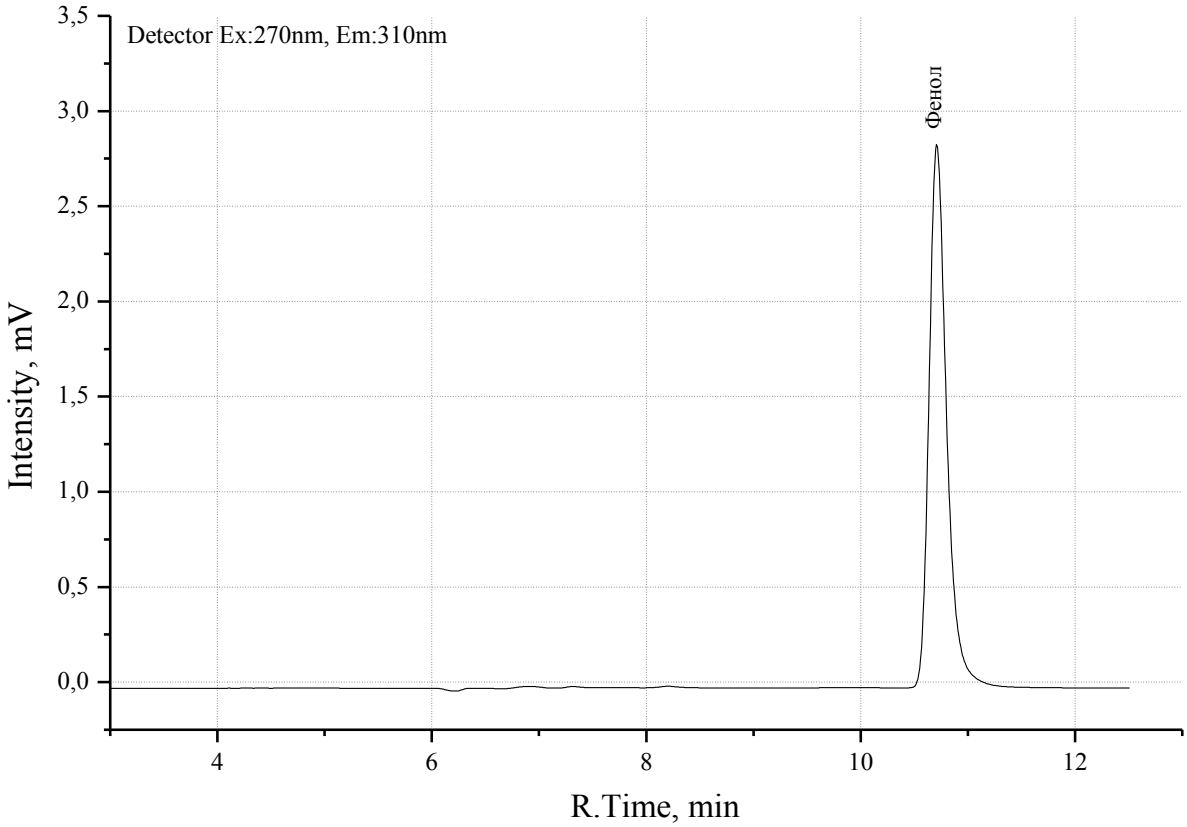


Рисунок 26. Пример хроматограммы при анализе раствора фенола в воде методом жидкостной хроматографии с классическим поглощением в барботёре.

В таблице 10 приведено сравнение значений концентраций фенола в газовой фазе, полученных с применением хроматомембранной жидкостной абсорбции и с помощью хроматографического определения после поглощения в барботёре.

Таблица 10. Результаты сравнения определения содержания фенола в газовой фазе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией и при хроматографическом определением с поглощением в барботёре.

Концентрация фенола в генерирующем растворе, мг/л	Концентрация фенола в газовой фазе, ХМЖА, мкг/л	Концентрация фенола в газовой фазе, барботирование, мкг/л
9,9	0,13±0,03	0,14±0,03
38,5	0,52±0,07	0,55±0,06

Эти данные свидетельствуют о правильности определения концентрации фенола в газовой фазе при использовании поликапиллярных массообменных блоков для осуществления хроматомембранной жидкостной абсорбции. Также

можно оценить величину коэффициента распределения фенола в системе вода-воздух при данной температуре:

$$K_p = \frac{C_ж}{C_г} \approx 7{,}5 \cdot 10^4.$$

С целью определения минимального времени, необходимого системе для получения значимого результата после изменения концентрации фенола в газовой фазе, был проведён следующий эксперимент: после установления равновесия в ХМЯ менялась концентрация фенола в генерирующей ёмкости. При этом пробы отбирались и анализировались каждые 5 минут. Изменение концентрации проводилось как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения. Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 27.

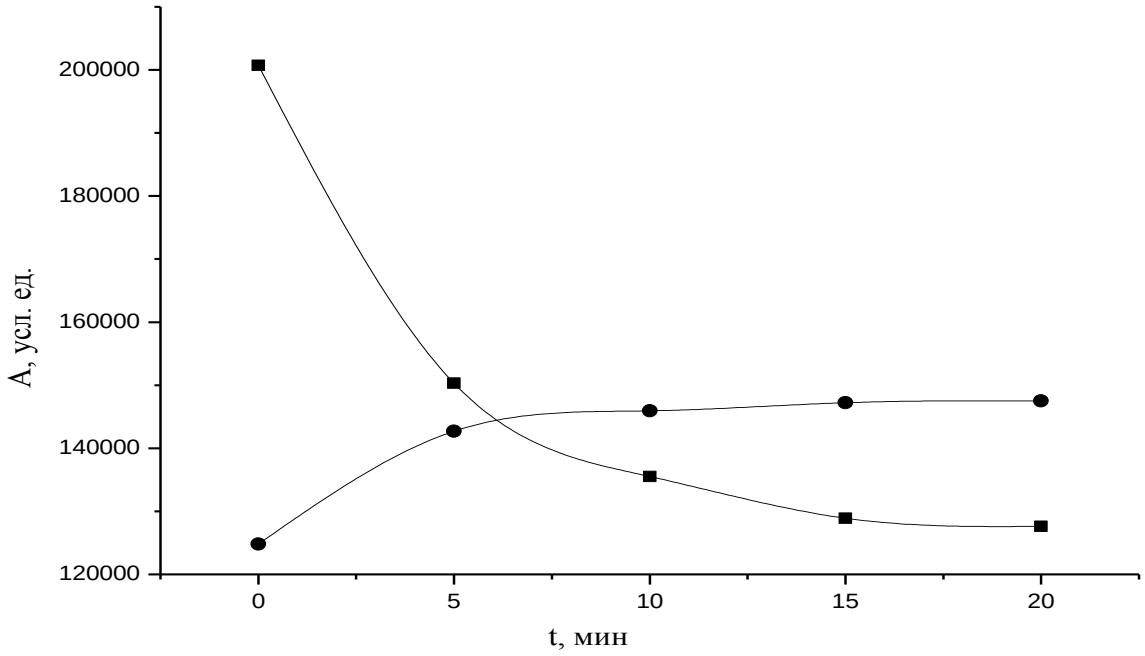


Рисунок 27. Зависимость величины аналитического сигнала от времени поглощения при увеличении и уменьшении концентрации фенола в газовой фазе.

Представленные на рис. 24 зависимости свидетельствуют о том, что 15 минут достаточно для установления нового значения концентрации фенола в жидкой фазе после её изменения в газовой фазе.

Далее были проведены измерения концентрации фенола в воздухе рабочей зоны – лаборатории химического факультета СПбГУ. Результаты этих измерений представлены в таблице 11.

Таблица 11. Результаты определения содержания фенола в воздухе рабочей зоны.

Условия определения	Содержание, мкг/л
Воздух лаборатории, где не работают с фенолом	< 0,1
Воздух лаборатории, где в вытяжном шкафу ведётся работа с фенолом	0,12±0,02
Воздух лаборатории, где ведётся работа с фенолом с выключенным вытяжным шкафом	0,42±0,05

Нижний предел определяемых концентраций $C_{г\ мин}$ можно вычислить следующим образом:

$$C_{г\ мин} = \frac{C_{ж\ мин}}{K_{конц}},$$

где $C_{ж\ мин}$ – нижнее значение градуировочной зависимости, $K_{конц}$ – коэффициент концентрирования, зависящий от соотношения расходов фаз. Для данной установки минимальная определяемая концентрация фенола в воздухе равна $C_{г\ мин}$=0,1 мкг/л.

В результате проведённых исследований была показана возможность непрерывного контроля содержания фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбцией на уровне 30 % ПДК. Определению при этом не мешает большая часть летучих органических веществ, вследствие значительно меньших значений коэффициентов распределения в системе вода-воздух. Преимущество данной схемы анализа по сравнению с фотометрическим

методом заключаются в том, что не требуется использовать реактивы. Время, требуемое на одно определение, составляет 15 мин (3-4 анализа в час). Простота автоматизации и надёжность позволяют проводить непрерывный контроль содержания фенола в воздухе рабочей зоны без участия оператора в случае использования проточного флуориметрического детектора. Также имеется возможность увеличения расхода газовой фазы, что позволит увеличить коэффициент концентрирования, а, следовательно, снизить предел определяемых концентраций, что может оказаться существенным в случае снижения ПДК фенола в воздухе рабочей зоны.

3.3 Хроматомембранная жидкостная абсорбция в поликапиллярных матрицах на примере определения содержания аммиака в воздухе рабочей зоны

На основании обзора литературы метод определения фенола по реакции Бертло был выбран как наиболее предпочтительный. В качестве хлордонорного реагента был использован дихлоризоцианурат, фенольного компонента – салицилат натрия, а катализатором служил нитропруссид натрия. Стандартные растворы аммиака в воде готовились из ГСО ионов аммония.

3.3.1 Приготовление рабочих растворов

1. Приготовления корректирующего раствора сульфосалицилата натрия.

В стакан вместимостью 1000 см^3 помещают навески 100 г сульфосалицилата натрия и 20 г гидроксида натрия и растворяют в 600 см^3 деионизованной воды при перемешивании. Раствор фильтруют через фильтр «красная» лента в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки деионизованной водой, перемешивают и переносят в склянку из тёмного стекла. Раствор устойчив в течение 1 недели при условии хранения в холодильнике.

2. Приготовление раствора смеси натрия салициловокислого, натрия лимоннокислого, натрия нитропруссида (реагент № 1).

В стакан вместимостью 1000 см^3 помещают навески 34,0 г натрия салициловокислого, 40 г натрия лимоннокислого, растворяют в 900 см^3 деионизованной воды, добавляют 0,40 г натрия нитропруссида. После полного растворения солей раствор фильтруют, в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, доводят до метки, перемешивают и переносят в склянку из тёмного стекла. Раствор устойчив в течение 1 недели при условии хранения в холодильнике.

3. Приготовление раствора дихлоризоцианурата натрия (реагент № 2).

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают навески 0,80 г дихлоризоцианурата натрия, 10 г гидроксида натрия, растворяют в

деионизованной воде и доводят до метки этой же водой, перемешивают и переносят в склянку из тёмного стекла. Раствор устойчив в течение 1 недели при условии хранения в холодильнике.

4. Приготовление вспомогательного раствора ионов аммония (10 мг/дм^3).

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 отбирают с помощью пипетки 2 см^3 раствора ГСО, доводят до метки деионизованной водой, перемешивают. Раствор устойчив при хранении в закрытом сосуде в холодильнике в течение 1 недели.

5. Приготовление градуировочных растворов.

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 разными пипетками приливают расчётные количества вспомогательного раствора, доводят объём раствора в колбах деионизованной водой до метки, перемешивают. Расчётные значения отбираемых объёмов вспомогательного раствора и вместимости используемых пипеток указаны в таблице 12. Градуировочные растворы длительному хранению не подлежат, их используют в течение 2 суток.

Таблица 12. Таблица объёмов вспомогательного раствора концентрацией 10 мг/дм^3 необходимых для приготовления градуировочных растворов объёмом 100 см^3.

Массовая концентрация ионов аммония, мг/дм^3	0,02	0,08	0,2	0,4	0,6	0,8
Расчётное количество вспомогательного раствора, см^3	0,2	0,8	2	4	6	8
Вместимость пипетки, см^3	1	1	2	5	10	10

6. Приготовление поглотительного раствора серной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 деионизованной воды, 1,4 см^3 концентрированной серной кислоты (98%, 1,84 г/см^3), доводят до метки деионизованной водой, перемешивают. 10 см^3 получившегося раствора разбавляют в мерной колбе до 500 см^3.

7. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия концентрацией 0,01 н.

7.1. В стеклянном стаканчике растворяют навеску NaOH массой 0,04 г. Раствор переносят в мерную колбу объёмом 100 мл. Стаканчик промывают тремя порциями дистиллированной воды, перенося промывные воды в колбу. Раствор в колбе доводят до метки и перемешивают.

7.2. В колбу объёмом 1 л отбирают 1 мл ГСО HCl, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу объёмом 100 мл отбирают 1 мл этого раствора и доводят до метки дистиллированной водой.

7.3. Стандартизацию раствора щёлочи, приготовленного по п. 7.1 проводят методом кислотно-основного титрования с использованием раствора соляной кислоты, приготовленного по п. 7.2, с индикатором фенолфталеином.

3.3.2 Схема установки и схема проведения анализа

Определение содержания аммиака в воздухе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией проводилось на установке, собранной по схеме, представленной на рис. 28.

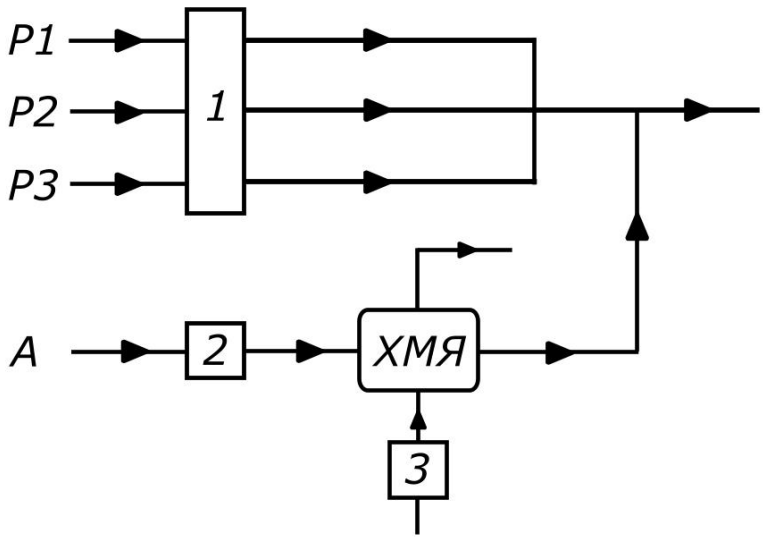


Рисунок 28. Схема установки для определения содержания аммиака в воздухе рабочей зоны. P1, P2, и P3 – потоки реагентов; A – поток абсорбента – деионизованной воды; ХМЯ – хроматомембранная ячейка; 1, 2, 3 – перистальтические насосы.

Потоки реагентов (Р1, Р2, Р3), подающиеся в систему с помощью насоса (1) и смешиваются между собой. В то же время насос (2) прокачивает через хроматомембранную ячейку (ХМЯ) абсорбент - деионизованную воду (А), поток которой с поглощённым в неё аммиаком затем смешивается с реагентами и направляется в детектор. Анализируемый газ продувается через ХМЯ с помощью насоса (3).

Для построения градуировочной зависимости использовалась упрощённая установка, схема которой показана на рис. 29.

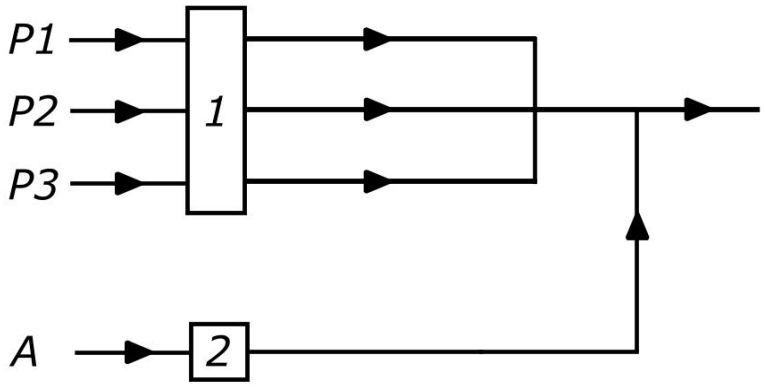


Рисунок 29. Схема установки, использованной при построении градуировочной зависимости. Р1, Р2, и Р3 – потоки реагентов; А – поток абсорбента – деионизованной воды; 1, 2 – перистальтические насосы.

Потоки реагентов, подаваемые в систему с помощью насоса (1) смешиваются с потоком градуировочного раствора, подаваемого в систему с помощью насоса (2) и подаются в детектор.

Для проверки работоспособности схемы анализа и выявления проскока установка модифицировалась следующим образом (рис. 30):

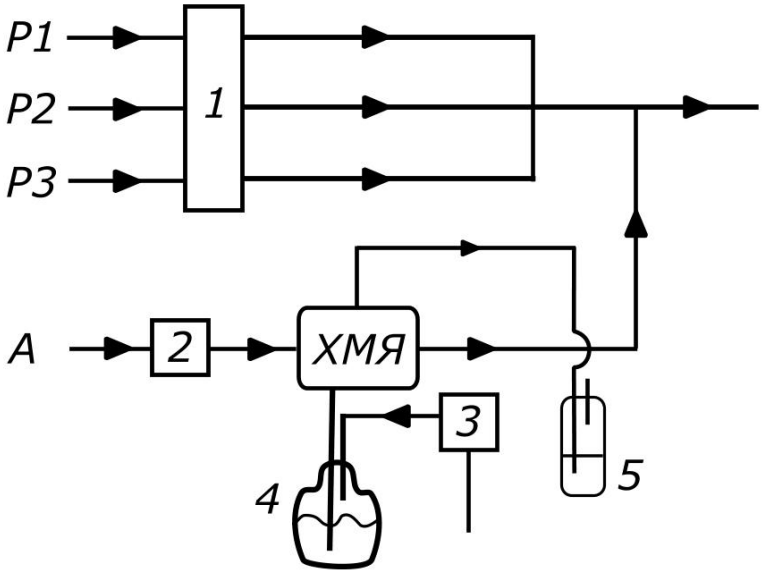


Рисунок 30. Схема установки для определения содержания аммиака в генерируемой газовой смеси и неполноты его поглощения в ХМЯ. P1, P2, и P3 – потоки реагентов; A – поток абсорбента – деионизованной воды; 1, 2, 3 – перистальтические насосы; 4 – генерирующая ёмкость с водным раствором аммиака; 5 – барботёр.

В отличие от установки для анализа воздуха здесь в хроматомембранную ячейку поступала газовая смесь с определённым содержанием аммиака, генерируемая из водного раствора аммиака (4). На выходе газовой фазы из ХМЯ установлен барботёр (5) для проверки неполноты поглощения аммиака.

3.3.3 Выбор оптимальных условий проведения анализа

Образующееся в результате реакции ионов аммония и реагентов окрашенное соединение имеет максимум поглощения при длине волны 655 нм, что известно из литературных данных и проверено снятием молекулярного спектра поглощения (рис. 31). Термостатирование при 40 °C ускоряет реакцию (оптическая плотность раствора с 0,8 мг/л NH_3 через 10 минут после смешивания реагентов равна 0,29 и 0,39 относительно дистиллированной воды при комнатной температуре и при нагревании соответственно).

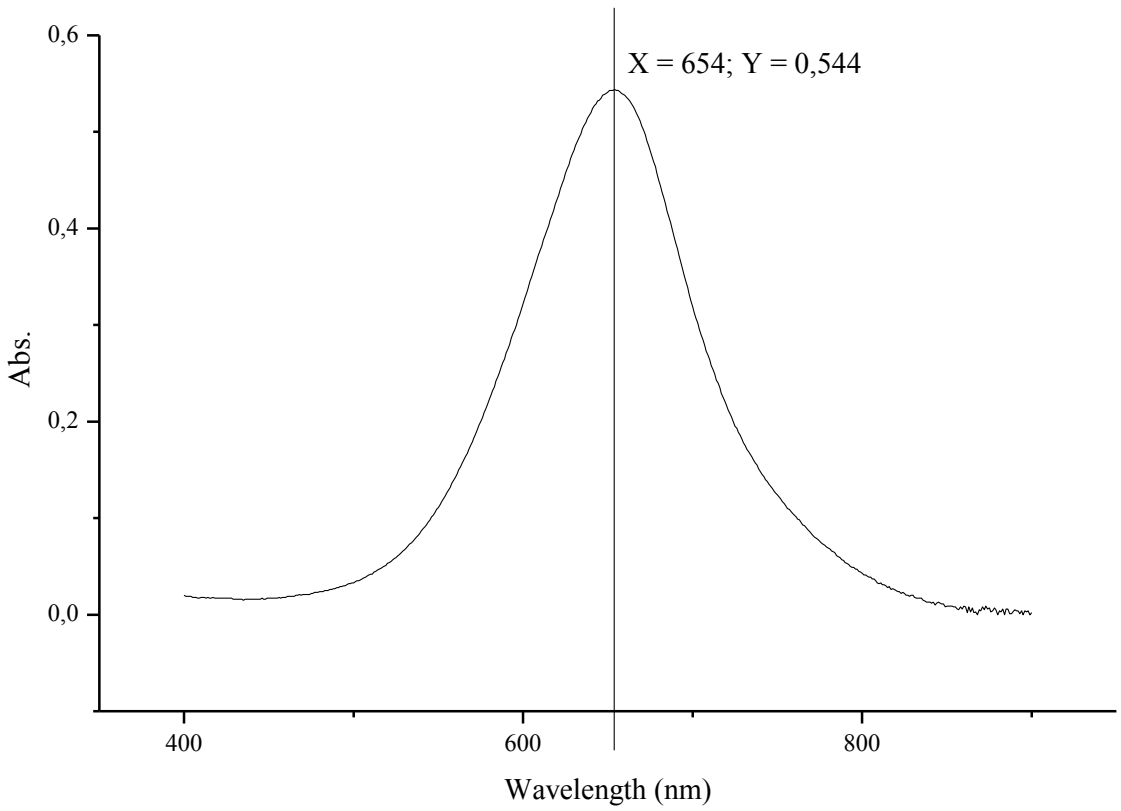


Рисунок 31. Спектр поглощения продукта реакции ионов аммония с дихлоризоциануратом и салицилатом натрия в присутствии нитропруссида.

Для выбора оптимального времени проведения реакции использовали установку, собранную по схеме на рис. 29 Растворы с известным содержанием ионов аммония смешивались с реагентами. После смешения потоков пробы и реагентов отбирались порции результирующего раствора и термостатировались при 40 °С. Каждые 2 минуты измерялась оптическая плотность на спектрофотометре Shimadzu UV MINI 1240 (длина кюветы *l*=10 мм) при длине волны 655 нм.

На рисунке 32 приведена зависимость величины оптической плотности от времени прохождения реакции для растворов аммиака с концентрациями 0 мг/л (деионизованная вода), 0,2 мг/л, 0,4 мг/л и 0,8 мг/л. Время 1 мин. соответствует времени прохождения жидкости по гидравлической схеме от момента смешения потоков реагентов и потока раствора аммиака до момента начала термостатирования. Как видно из представленной зависимости величины аналитического сигнала каждого из термостатированных растворов после одной

минуты прохождения реакции практически не отличаются друг от друга и близки к значению оптической плотности фонового раствора. Это говорит нам о том, что без нагревания при комнатной температуре реакция идёт очень медленно. Но уже через 6 минут после начала термостатирования величина аналитического сигнала достигает порядка 90% от максимального значения, а через 8 минут нагревания и далее оптическая плотность практически не изменяется. Таким образом, можно сделать вывод о том, что 8 минут – это время достаточное для полного прохождения реакции при термостатировании при 40 °С.

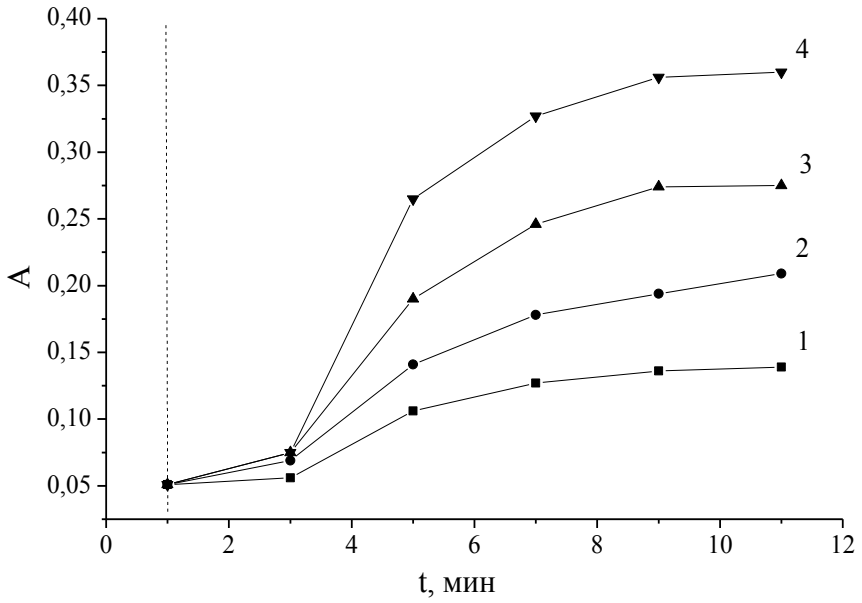


Рисунок 32. Зависимость величины оптической плотности от времени реакции для растворов аммиака различных концентраций. 1 – С=0 мг/л, 2 – С=0,2 мг/л, 3 - – С=0,4 мг/л, 4 – С=0,8 мг/л.

3.3.4 Определение содержания аммиака в воздухе

Для построения градуировочной зависимости использовали установку, собранную по схеме, представленной на рис. 29, с детектированием на проточного фотометрического детектора Ocean Optics USB650 RED TIDE с лампой LS-1, длина оптического пути составляла 10 мм. Градуировочный раствор смешивался с потоками реагентов. Эта реакционная смесь термостатировалась в

течение 8 минут при 40 °С. Затем измерялась её оптическая плотность при длине волны 655 нм. Полученная градуировочная зависимость представлена на рис. 33.

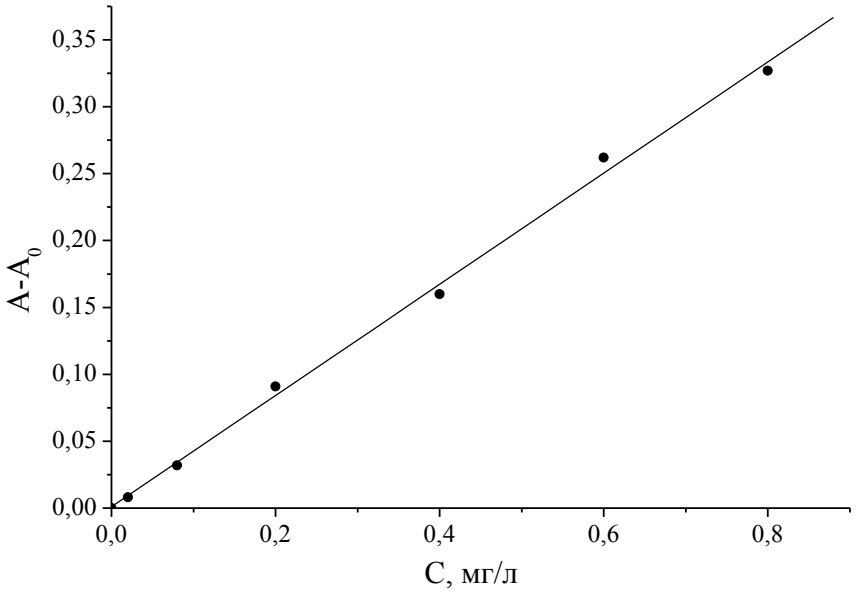


Рисунок 33. Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации аммиака в градуировочных растворах. А – сигнал пробы, A_0 – сигнал холостой пробы.

Данная зависимость линейна в диапазоне концентраций от 0 до 0,8 мг/л. Корреляционной прямой соответствует уравнение $(A-A_0) = 0{,}416C+0{,}001$ с коэффициентом корреляции $R^2=0{,}997$.

Для проверки функционирования хроматомембранных ячеек при непрерывном определении аммиака в воздухе с хроматомембранной жидкостной абсорбцией была собрана установка по схеме, представленной на рис. 30. В качестве анализируемого газа через хроматомембранную ячейку пропускалась генерируемая газовая смесь с определённым содержанием аммиака. Концентрация аммиака в газовой фазе зависела от концентрации ионов аммония в генерирующем растворе и температуры. Опытным путём было установлено, что при концентрации ионов аммония в генерирующем растворе, термостатируемом при 25 °С, равной 450 мг/л, расходе газа $w_г$ = 11 мл/мин., расходе поглощающей жидкости $w_ж$ = 1,7 мл/мин. содержание аммиака в воздухе над генерирующим раствором соответствовало середине построенной градуировочной зависимости.

Далее для проверки влияния расхода анализируемого газа через ячейку на пропорциональность аналитического сигнала была снята зависимость величины оптической плотности прореагировавшей смеси от расхода анализируемого газа при постоянной концентрации ионов аммония в генерирующем растворе. Эта зависимость представлена на рис. 34.

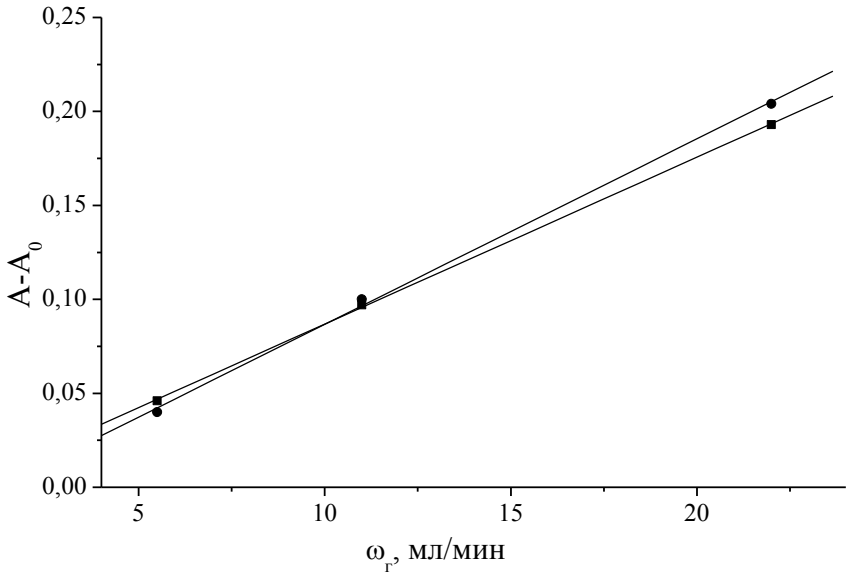


Рисунок 34. Зависимость величины оптической плотности от расхода анализируемого газа через хроматомембранную ячейку. ● – бипористая, ■ - поликапиллярная

Линейность данной зависимости свидетельствует о том, что эффективность поглощения аммиака в данной системе не зависит от расхода газовой фазы в данном диапазоне расходов.

Для проверки влияния концентрации ионов аммония в генерирующем растворе на пропорциональность аналитического сигнала была снята зависимость величины оптической плотности прореагировавшей смеси от концентрации генерирующего раствора при одном и том же расходе анализируемого газа через ХМЯ. Эта зависимость представлена на рис. 35.

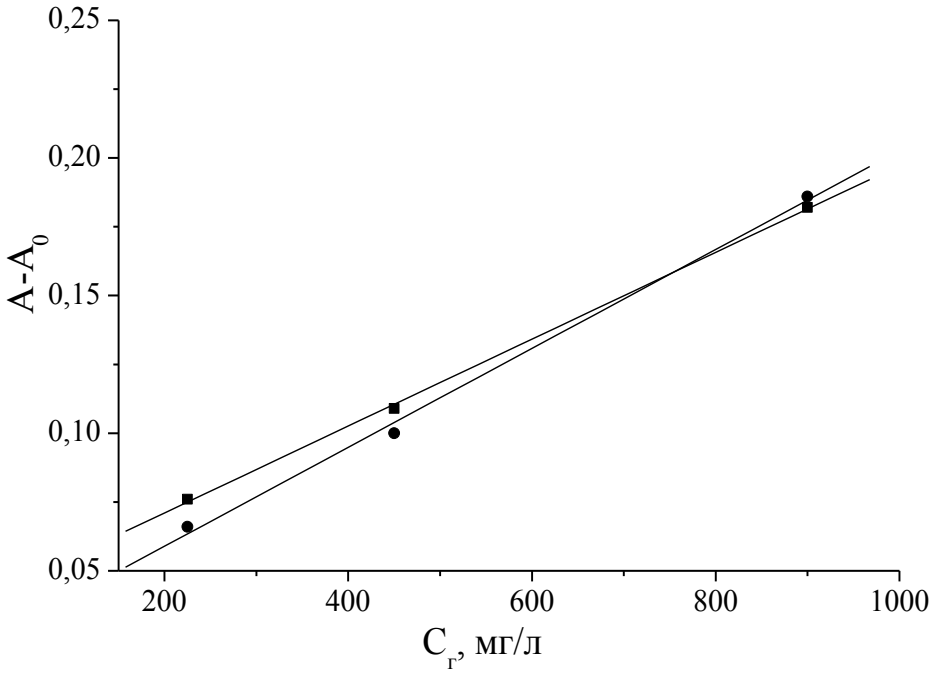


Рисунок 35. Зависимость величины оптической плотности от концентрации ионов аммония в генерирующем растворе. ● – бипористая, ■ - поликапиллярная.

Линейность данной зависимости свидетельствует о том, что эффективность генерации газовой смеси не меняется с изменением концентрации ионов аммония в генерирующем растворе в выбранном диапазоне концентраций.

Для проверки правильности работы схемы анализа в первую очередь необходимо было точно определить концентрацию аммиака в генерируемой газовой смеси. Для этого воздух последовательно пропускали (см. рис. 36) через ёмкость с генерирующим раствором с концентрацией 900 мг/л с расходом 40 мл/мин. и два последовательно соединённых поглотителя Рихтера с 10 мл 0,01 н раствором серной кислоты в течение 5 часов. Остаток кислоты в первом поглотителе, не нейтрализованной поглощавшимся аммиаком, оттитровывали раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином. Раствор из второго поглотителя проверялся на наличие в нём аммиака таким же образом, что делалось для контроля проскока аммиака через первый поглотитель.

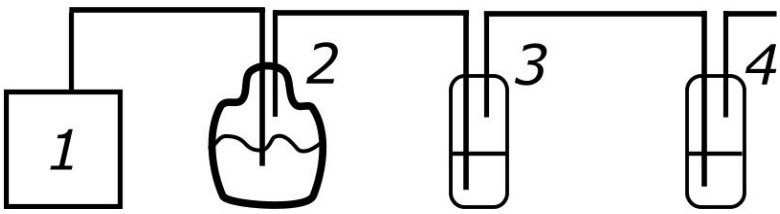


Рисунок 36. Схема установки для определения концентрации аммиака в генерируемой газовой смеси. 1 – насос; 2 – генерирующая ёмкость с раствором аммиака; 3, 4 – барботёры.

Концентрация аммиака в генерируемой газовой смеси определялась по следующей формуле:

$$C_g = \frac{C_т(V_т^0 - V_т)M}{v}$$

$$C_g = \frac{C_l \omega_l 1000}{\omega_g}$$

где C_g – концентрация аммиака в газовой фазе, мг/л; $C_т$ – концентрация титранта, 0,0088 н; $V_т^0$ – объём титранта, пошедший на титрование холостой пробы (10 мл раствора H_2SO_4), 10,6 мл; $V_т$ – объём титранта, пошедший на титрование пробы, мл; v – объём пропущенного воздуха, л; M – молярная масса аммиака, 17 г/моль.

Результаты определения концентрации аммиака в генерируемой газовой смеси представлены в табл. 13:

Таблица 13. Результаты определения содержания аммиака в генерируемой газовой смеси титрованием.

	Объём воздуха v, л.	Объём титранта $V_т$, мл.	Количество поглотившегося аммиака N, мг.	Концентрация аммиака в газовой фазе C_g, мг/л.
1	12,7	4,6	0,89	0,070
2	12,7	4,5	0,91	0,072
3	12,7	4,5	0,91	0,0072
Среднее значение				0,071

Проскок аммиака через поглотитель контролировался вторым поглотителем, соединённым последовательно с первым. Результаты титрования раствора из второго поглотителя представлены в таблице 14:

Таблица 14. Результаты определения содержания аммиака в барботёрах, установленных на выходе газовой фазы из ХМЯ.

Объём титранта V_T, мл	Количество поглотившегося аммиака N, мг
10,55	0,007
10,6	0
10,5	0,015

По данным, представленным в таблице, можно судить о том, что поглощение аммиака в первом поглотителе происходит полностью и данные полученную концентрацию аммиака в генерируемой газовой смеси можно принять за истинную.

Затем было проведено определение концентрации аммиака в данной газовой смеси в условиях проточного фотометрического анализа с хроматомембранной жидкостной абсорбцией в поликапиллярных и бипористых матрицах. Схема установки соответствует представленной на рис. 30.

Концентрация аммиака в растворе C_l, прошедшем через хроматомембранную ячейку, рассчитывается по формуле:

$$C_l = \frac{A - A_0}{0.415}$$

где A-A_0 – разность оптических плотностей пробы и холостой пробы.

Концентрация аммиака в анализируемом воздухе C_g рассчитывается по формуле:

$$C_g = \frac{C_l \omega_l}{\omega_g}$$

где C_l – концентрация аммиака в поглотительном растворе ω_l – расход жидкости, 1,72 мл/мин; ω_g – расход воздуха, 11 мл/мин.

В таблице 15 представлены результаты определения содержания аммиака в генерируемой газовой смеси с применением хроматомембранной жидкостной абсорбции в бипористых и поликапиллярных матрицах. Сравнение полученных результатов с ранее проведённым определением этого же содержания с поглощением в барботёр и последующим титрованием свидетельствует о правильности результатов, полученных с помощью разработанной схемы анализа.

Таблица 15. Результаты эксперимента по определению содержания аммиака в воздухе с ХМЖА и фотометрическим детектированием и титрованием после поглощения в барботёр.

	Относительная оптическая плотность $A-A_0$	Концентрация аммиака в жидкости C_l, мг/л	Концентрация аммиака в воздухе C_g «найдено», мг/л	Относительное СКО, %	Концентрация аммиака в воздухе «введено», мг/л
Бипористая ХМЯ					
1	0,179	0,43	0,067		
2	0,168	0,40	0,063		
3	0,198	0,48	0,075		
Среднее значение			0,068	8,4	0,071
Поликапиллярная ХМЯ					
1	0,17	0,41	0,064		
2	0,2	0,48	0,075		
3	0,187	0,45	0,070		
Среднее значение			0,070	4,3	0,071

Для проверки полноты поглощения аммиака в хроматомембранных ячейках на выходе газа из них был установлен поглотитель Рихтера с 10 мл 0,01 н раствора серной кислоты. Поглощение в него осуществлялось в течение рабочего времени и в сумме составляло 10 часов. По расчётам в случае проскока на уровне СКО этого времени поглощения должно быть достаточно для определения проскока титрованием. Результаты титрования раствора из поглотителя представлены в таблице 16:

Таблица 16. Определение содержания аммиака в поглотителе.

Объём титранта V_T, мл	Количество поглотившегося аммиака N, мг
10,6	0
10,5	0,015
10,6	0

По результатам этого титрования можно сделать вывод о том, что поглощение аммиака в хроматомембранных ячейках полное.

Хорошая корреляция результатов определения содержания аммиака в газовой фазе с поглощением в барботёр и хроматомембранной жидкостной абсорбцией свидетельствует о работоспособности предложенной схемы анализа и её пригодности для определения содержания аммиака в воздухе.

Для данной схемы анализа можно рассчитать нижний предел определяемых концентраций, принимая во внимание возможность варьирования соотношения расходов жидкости и газа нижнюю границу определения используемой фотометрической методики. Нижний предел обнаружения C_{gmin} можно вычислить по формуле:

$$C_{gmin} = C_{lmin}\frac{\omega_l}{\omega_g},$$

где C_{lmin} – минимальная детектируемая концентрация аммиака в поглотительном растворе, мг/л; ω_l – скорость потока жидкости, мл/мин; ω_g – скорость потока воздуха, мл/мин.

В наших условиях минимальная детектируемая концентрация соответствует нижней точке на градуировочном графике и равна 0,02 мг/л, расход жидкости равен 1,72 мл/мин., а максимальный расход газа, ограничиваемый возможностями используемого оборудования, равен 22 мл/мин. При этом нижний предел определяемых концентраций аммиака в газовой фазе будет равен 1,6 мг/м^3.

Следует учесть, что использование газовых и жидкостных насосов, дающих возможность в более широких пределах варьировать соотношение расходов жидкой и газовой фаз ω_g/ω_l, позволит снизить значение нижнего предела определяемых концентраций.

Анализ воздуха в лаборатории (рабочая зона)

Далее была проведена серия анализов по определению содержания аммиака в рабочей зоны (химической лаборатории). Установка для анализа была собрана по схеме, представленной на рис. 25. Во время проведения анализа воздух через хроматомембранную ячейку продувался непрерывно, измерение аналитического сигнала проводили каждые 5 минут. Концентрация аммиака в жидкости рассчитывалась с использованием градуировочной зависимости. Содержание аммиака в воздухе рассчитывалось по приведённой выше формуле.

В таблицах 17 и 18 представлены результаты определения содержания аммиака в воздухе лаборатории химического факультета утром в понедельник и вечером того же дня после активной работы с аммиаком соответственно. Отбор пробы воздуха производился в центре лаборатории.

Таблица 17. Данные о содержании аммиака в воздухе лаборатории утром в понедельник.

t, мин	Относительная оптическая плотность $A-A_0$	Концентрация аммиака в жидкости C_l, мг/л	Концентрация аммиака в воздухе C_g, мг/м^3
5	0,004	0,01	0,98
10	0,002	0,005	0,49
15	0,001	0,002	0,24
20	0,004	0,01	0,98

Таблица 18. Данные о содержании аммиака в воздухе лаборатории в конце рабочего дня.

t, мин	Относительная оптическая плотность $A-A_0$	Концентрация аммиака в жидкости C_l, мг/л	Концентрация аммиака в воздухе C_g, мг/м^3
5	0,02	0,05	5,1
10	0,035	0,08	8,1
15	0,038	0,09	9,1
20	0,028	0,07	7,1
25	0,032	0,08	8,1
30	0,033	0,08	8,1

Далее для наглядной демонстрации работы схемы анализа была смоделирована ситуация с внезапным выключением вытяжного шкафа при работе с концентрированным аммиаком. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 37.

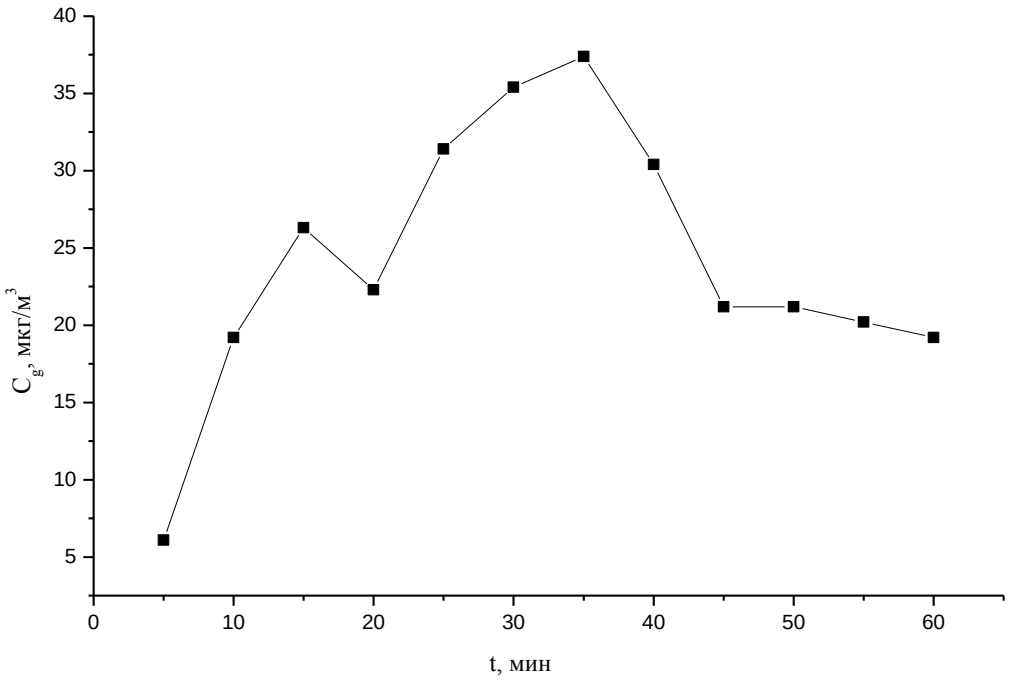


Рисунок 37. Изменение концентрации аммиака в воздухе в модельном эксперименте при выключении вытяжного шкафа во время работы с аммиаком с последующим его включением.

График наглядно демонстрирует повышение концентрации аммиака в воздухе при выключении вытяжного шкафа. Резкое понижение содержания аммиака в воздухе соответствует включению вытяжки и ликвидации источника аммиака. Интересно заметить, что вначале концентрация аммиака уменьшает резко, а через 10 минут градиент снижения концентрации становится гораздо меньше. Предположительно, это связано с тем, что менее плотный по сравнению с воздухом аммиак остаётся в верхней части вытяжного шкафа, в то время как вытяжные отверстия расположены на высоте порядка 30 см от рабочей поверхности. Этот факт стоит учитывать при проветривании помещений, в которых произошла значительная утечка аммиака.

По результатам проведённой работы можно сделать вывод о возможности применения хроматомембранных ячеек для извлечения аммиака из воздуха для последующего его проточного фотометрического определения по предложенной схеме. Сравнение величины аналитического сигнала при извлечении аммиака одной концентрации из воздуха с применением бипористых и поликапиллярных массообменных блоков показало одинаковую эффективность. В то же время использование поликапиллярных массообменных блоков обеспечивает гораздо меньшее давление в гидравлической схеме проточного анализа, что, наряду с более надёжными метрологическими характеристиками, делает применение хроматомембранных ячеек на основе поликапиллярных массообменных блоков более предпочтительным при определении аммиака в воздухе. Время единичного определения аммиака в воздухе при предложенной схеме анализа составляет 8 минут.

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 литературы

1. Moskvin L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substance // J. Chromatogr. A. 1994. Vol. 669. pp. 81-87.
2. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Т. 3. Ленинград: Химия, 1977.
3. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03. Официальное издание. М.: Минздрав России, 2003. 268 с.
4. Санитарно-эпидемиологические требования к жилым зданиям и помещениям. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы, САНПИН 2.1.2.1002-00. Официальное издание. Бюллетень нормативных и методических документов Госсанэпиднадзора. Вып. 2 (4). М. 2001. 14 с.
5. Yunling Shang, Xiaobo Wang, Erchao Xu, and Changlun To. Optical ammonia gas sensor based on a porous silicon rugate filter coated with polymer-supported dye // Analytica Chimica Acta. 2011. Vol. 685. pp. 58-64.
6. Alvin Persad, Kwok-Fan Chow, Wenqun Wang, Jonathan Mann, Andrew Bocarsly, Enju Wang, Ann Okafor, and Neil Jespersen. Investigation of dye-doped sol–gels for ammonia gas sensing // Sensors and Actuators B. 2008. Vol. 129. pp. 359-363.
7. Rizzo G., Arena A., Donato N., Latino M., Saitta G., Bonavita A., and Neri G. Flexible, all-organic ammonia sensor based on dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyanilinefilms // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. pp. 7133-7137.
8. Raimundo I.M.J., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of relative humidity and ammonia in air employing an optical fibre sensor and artificial neural network // Sensors and Actuators B. 2001. Vol. 74. pp. 60-68.
9. Mani G.K., Rayappan J.B.B. A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 183. pp. 459-466.

10. Tilia Patois, Jean-Baptiste Sanchez, Franck Berger, Patrick Fievet, Olivier Segut, Virginie Moutarlier, Marcel Bouvet, and Boris Lakard. Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole—Cobalt phthalocyanine hybridfilms // Talanta. 2013. Vol. 117. pp. 45-54.
11. Fu T. Determination of ammonia in air using a novel ammonia sensor based on a nickel(II) macrocyclic complex // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008. Vol. 618. pp. 94-99.
12. Dziubaniuk M., Bujakiewicz-Korońska R., Suchanicz J., Wyrwa J., and Rękas M. Application of bismuth ferrite protonic conductor for ammonia gas detection // Sensors and Actuators B. 2013. Vol. 188. pp. 957-964.
13. Wei Huang, Junsheng Yu, Xinge Yu, and Wei Shi. Polymer dielectric layer functionality in organic field-effect transistor based ammonia gas sensor // Organic Electronics. 2013. Vol. 14. pp. 3453-3459.
14. И. Г. Зенкевич и др. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: учеб. для студ. высш. учеб. заведений. Т. 2. М.: Издательский центр "Академия", 2008. 304 С. с.
15. Coelho L.H.G., Melchert W.R., Rocha F.R., Rocha F.R.P., and Gutz I.G.R. Versatile microanalytical system with porous polypropylene capillary membrane for calibration gas generation and trace gaseous pollutants sampling applied to the analysis of formaldehyde, formic acid, acetic acid and ammonia in outdoor air // Talanta. 2010. Vol. 83. pp. 84-92.
16. Минздрав СССР. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып.1-5. М.: ЦРИА "Морфлот", 1981. 18 с.
17. Bhargava S.K. Practical Methods for Water and Air Pollution Monitoring. New Age International, 2009.
18. Индофенольный метод определения аммиака. ГОСТ 17.2.4.03-81. Охрана природы. Атмосфера: Сб. ГОСТов. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 174-177 с.

19. Krom. M.D. Spectrophotometric determination of ammonia: a study of a modified Berthelot reaction using salicylate and dichloroisocyanurate // The Analyst. 1980. Vol. 105. No. 1249. P. 305.
20. Patton C.J., Crouch S.R. Spectrophotometric and kinetics investigation of thee Berthelot reaction for the determination of ammonia // Analytical Chemistry. 1977. Vol. 49. No. 3. pp. 464-469.
21. Glebko L.I., Ulkina Z.I., and Lognenko E.M. Determination of micro amounts of nitrogen by means of the phenol hypochlorite reaction: a comparative study of different methods // Mikrochimica Acta. 1975. No. II. pp. 641-648.
22. Verdouw H., Echteld C.J.A.V., and Dekkers E.M.J. Ammonia determination based on indophenol with sodium salicylate // Water Research. 1978. Vol. 12. pp. 399-402.
23. Liddicoat M.I., Tibbitts S., and Butter E.I. The determination of ammonia in natural waters // Water Research. 1976. Vol. 10. pp. 567-568.
24. Toda K., Li J., and Dasgupta P.K. Measurement of ammonia in human breath with a liquid-film conductivity sensor // Analytical Chemistry. 2006. No. 78. pp. 7284-7291.
25. J. Montalve Jr., Guilbault G.G. Sensetized cation selective electrode // Analytical Chemistry. 1969. Vol. 41. No. 13. pp. 1897-1899.
26. Scholer R.P., Simon W. Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitaten // Chimia. 1970. Vol. 24. pp. 372-374.
27. Pranitis D.M., Meyerhoff M.E. Continuous monitoring of ambient ammonia with a membrane-electrode-based detector // Anal. Chem. 1987. Vol. 59. pp. 2345-2350.
28. Tiexiang Fu. Determination of ammonia in air using a novel ammonia sensor based on a nickel(II) macrocyclic complex // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008. Vol. 618. pp. 94-99.
29. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. Москва: Мир, 1989. 272 с.

30. Kröcher O., Elsener M., and Koebel M. An ammonia and isocyanic acid measuring method for soot containing exhaust gases // Analytica Chimica Acta. 2005. Vol. 537. pp. 393-400.
31. Fritsche U., Gernert M. Gas-sensitive electrode applied to the continuous measurement of atmospheric ammonia // Analytica Chimica Acta. 1991. Vol. 244. pp. 179-182.
32. Mount G.H., Rumburg B., Havig J., Lamb B., Westberg H., Yonge D., Johnson K., and Kincaid R. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet // Atmospheric Environment. 2002. Vol. 36. pp. 1799-1810.
33. Peeters R., Berden G., Apituley A., and Meijir G. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy // Appl. Phys. B. 2000. Vol. 71. pp. 231-236.
34. Manap H., Dooly G., O'Keeffe S., and Lewis E. Cross-sensitivity evaluation for ammonia sensing using absorption spectroscopy in the UV region // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. Vol. 154. pp. 226-231.
35. Timmer B.H., Delft K.M.V., Otjes R.P., Olthuis W., and Berg A.V.D. Miniaturized measurement system for ammonia in air // Analytica Chimica Acta. 2004. Vol. 507. pp. 137-143.
36. Hao Tang, Jonathan E. Thompson. Evaluation of microvolume regenerated cellulose (RC) microdialysis fibers for the sampling and detection of ammonia in air // Talanta. 2010. Vol. 81. pp. 1350-1356.
37. Zhang Genfa, Purnendu K. Dasgupta, and Shen Dong. Measurement of atmospheric ammonia // Environ. Sci. Technol. 1989. Vol. 23. No. 12. pp. 1467-1474.
38. Roth M. Fluorescence reaction for amino acids // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. No. 7. pp. 880-882.
39. Danielson N.D., Conroy C.M. Fluorometric determination of hydrazine and

ammonia separately or in mixtures // Talanta. 1982. Vol. 29. pp. 401-404.

40. Toyoaki Aoki, Satoshi Uemura, and Makoto Munemori. Continuous flow fluorometric determination of ammonia in water // Analytical Chemistry. 1983. Vol. 55. No. 9. pp. 1620-1622.
41. Tomomi Yamada, Shigehisa Uchiyama, Yohei Inaba, Naoki Kunugita, Hideki Nakagome, and Hiroshi Seto. A diffusive sampling device for measurement of ammonia in air // Atmospheric Environment. 2012. Vol. 54. pp. 629-633.
42. Leiva-Guzman M.A., Gonzales B., Vargas D., Toro R., and Morales R.G.E.S. Estimating the uncertainty in the atmospheric ammonia concentration in an urban area by Ogawa passive samplers // Microchemical Journal. 2013. Vol. 110. pp. 340-349.
43. Perrino C., Catrambone M. Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy // Atmospheric Environment. 2004. Vol. 38. pp. 6667-6672.
44. Zbieranowski A.L., Aherne J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid in an intensive agricultural region // Atmospheric Environment. 2013. Vol. 70. pp. 289-299.
45. Zbieranowski A.L., Aherne J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid across a ruraleurbaneagricultural transect in southern Ontario, Canada // Atmospheric Environment. 2012. Vol. 62. pp. 481-491.
46. Малышева А.Г., Абрамов Е.Г., Неженцев К.Н. Определение аммиака в воздухе методом ионной хроматографии // Гигиена и санитария. 2011. № 4. С. 81-83.
47. Bahareh Khezri, Huan Mo, Zhen Yan, Shey-Ling Chong, Aik Kian Heng, and Richard D. Webster. Simultaneous online monitoring of inorganic compounds in aerosols and gases in an industrialized area // Atmospheric Environment. 2013. Vol. 80. pp. 352-360.

48. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под. ред. Н. В. Лазарева и д. м. н. Э. Н. Левиной. Т. 1. Л.: Химия, 1976.
49. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования // Аналит. химия воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370–390.
50. Zheng-Qi Zhang, Hong Zhang, and Qing Deng. Preconcentration with membrane cell and adsorptive polarographic determination of phenols in air // Talanta. 2000. Vol. 53. No. 3. pp. 517-523.
51. Определение стирола, фенола и нафталина в воздухе методом хромато-масс-спектрометрии. Методические указания. МУК 4.1.2594-10. Москва. 2010. 16 с.
52. Ali Es-haghi, Masoud Baghernejad, and Habib Bagheri. In situ solid-phase microextraction and post on-fiber derivatization combined with gas chromatography–mass spectrometry for determination of phenol in occupational air // Analytica Chimica Acta. 2012. Vol. 742. pp. 17-21.
53. Valerie Feigenbrugel, Stephane Le Calve, Philippe Mirabel, and Florent Louis. Henry’s law constant measurements for phenol,o-, m-, and p-cresol as a function of temperature // Atmospheric Environment. 2004. Vol. 38. pp. 5577-5588.
54. Cheing-Tong Yan, Hai-Ying Chien. Development of one-step hollow fiber supported liquid phase sampling technique for occupational workplace air analysis using high performance liquid chromatography with ultra-violet detector // Journal of Chromatography A. 2012. Vol. 1246. pp. 145-149.
55. María A. Rubio, Eduardo Lissi, Natalia Herrera, Viviana Pérez, and Natalia Fuentes. Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile // Chemosphere. 2012. Vol. 86. pp. 1035-1039.
56. Pistonesia M.F., Nezio M.S.D., Centurión M.E., Lista A.G., Fragosob W.D., Pontes M.J.C., Araújo M.C.U., and Band B.S.F. Simultaneous determination of

hydroquinone, resorcinol, phenol,m-cresol and p-cresol in untreated air samples using spectrofluorimetry and a custom multiple linear regression-successive projection algorithm // Talanta. 2010. Vol. 83. pp. 320-323.

57. Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания. МУК 4.1.1478-03. Официальное издание. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 6 с.
58. Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Мозжухин А.В., Фомин В.В. Проточно-инжекционное люминесцентное определение фенолов с экстракционно-хроматографическим концентрированием и хроматомембранным отделением экстракта от водной фазы // Журнал аналит. химии. 2000. Т. 5. № 4. С. 396-400.
59. Lupetti K.O., Rochab F.R.P., and Fatibello-Filho O. An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry // Talanta. 2004. Vol. 62. pp. 463–467.
60. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып.XIII / НИИ гигиены водного транспорта. М.: ЦРИА "Морфлот", 1979.
61. Евтушенко Ю.М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е. м-Амино-фениларсоновая кислота как аналитическая форма для фотометрического определения фенола в воде // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 244.
62. Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Мухина Е.А., Москвин Л.Н. Проточно-инжекционное фотометрическое определение "фенольного индекса" в природных водах в присутствии гуминовых кислот 2005. Т. 60. № 1. С. 79-84.
63. Hämmerle M., Hilgert K., Achmann S., and Moos R. Direct monitoring of organic vapours with amperometric enzyme gas sensors // Biosensors and Bioelectronics. 2010. Vol. 25. pp. 1521-1525.
64. Martin Hämmerle, Sabine Achmann, and Ralf Moos. Gas Diffusion Electrodes for Use in an Amperometric Enzyme Biosensor // Electroanalysis. 2008. Vol. 20. pp.

2279-2286.

65. Liu S.Q., Yu J.H., and Ju H.X. Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 540. P. 61.

66. Rijiravanich P., Aoki K., Chen J., Surareungchai W., and Somasundrum M. Micro-cylinder biosensors for phenol and catechol based on layer-by-layer immobilization of tyrosinase on latex particles: Theory and experiment // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 589. P. 249.

67. Осина М.А., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. Биоамперометрическое определение производных фенола с использованием композита лакказа-нафион // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 4. С. 450.

68. Rosatto S.S., Sotomayor P.T., Kubota L.T., and Gushikem Y. SiO2/Nb2O5 sol/gel as a support for HRP immobilization in biosensor preparation for phenol detection // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 4451.

69. Chang S.C., Rawson K., and Mcneil C.J. Disposable tyrosinase-peroxidase bi-enzyme sensor for amperometric detection of phenols // Biosens. Bioelectron. 2002. Vol. 17. P. 1015.

70. Dai Z.H., Xu X.X., Wu L.N., and Ju H.X. Detection of Trace Phenol Based on Mesoporous Silica Derived Tyrosinase-Peroxidase Biosensor // Electroanalysis. 2005. Vol. 17. P. 1571.

71. И.М. Яснев О.В.М.Е.О.А.С.С.Е. Определение фенола методом прямой переменно-токовой кулонометрии с расчётом полного количества электричества по кулонометрической константе // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2012. № 2. С. 115-119.

72. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Официальное издание. М.: Минздрав России, 2003. 152 с.

73. Методические указания по газохроматографическому определению галогенсодержащих веществ в воде. Сборник методических указаний МУК 4.1.646 - 4.1.660-96. М.: Минздрав России, 1997. 13 с.
74. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 280 с.
75. Snow N.H., Bullock G.P. Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography // Journal of Chromatography A. 2010. Vol. 1217. pp. 2726-2735.
76. Hyötyläinen Tuulia, Riekkola Marja-Liisa. Approaches for on-line coupling of extraction and chromatography // Anal Bioanal Chem. 2004. Vol. 378. pp. 1962-1981.
77. Nallanthigal Sridhara Chary, Amadeo R. Fernandez-A. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters // Trends in Analytical Chemistry. 2012. Vol. 32. pp. 60-75.
78. Deok-Hee Cho, Sung-Ho Kong, and Seong-Geun Oh. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography // Water Research. 2003. Vol. 37. pp. 402-408.
79. Cervera M.I., Beltran J., Lopez F.J., and Hernandez F. Determination of volatile organic compounds in water by head space-solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer // Analytica Chimica Acta. 2011. Vol. 704. pp. 87-97.
80. Pavon J.L.P., Martın S.H., Pinto C.G., and Cordero B.M. Headspace–programmed temperature vaporizer–fast gas chromatography–mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water // Journal of Chromatography A. 2008. Vol. 1194. pp. 103-110.
81. Adriana Pereira Duarte, Elvio Antonio de Campos, Ricardo Schneider, Sílvia Denofre de Campos, Solange Maria Cottica, and Wagner Alex Jahn Favreto. ZnO-coated glass fibers for the analysis of trihalomethanes by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography // Talanta. 2010. Vol. 83. pp. 549-552.

82. Caro J., Serrano A., and Gallego M. Sensitive headspace gas chromatography–mass spectrometry determination of trihalomethanes in urine // Journal of Chromatography B. 2007. Vol. 848. pp. 277-282.

83. Monica Alonso, Mar Castellanos, Emili Besalú, and Juan M. Sanchez. A headspace needle-trap method for the analysis of volatile organic compounds in whole blood // Journal of Chromatography A. 2012. Vol. 1252. pp. 23-30.

84. Monica Alonso, Laura Cerdan, Anna Godayol, Enriqueta Anticó, and Juan M. Sanchez. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste waters // Journal of Chromatography A. 2011. Vol. 1218. pp. 8131-8139.

85. Ru-song Zhao, Wen-jian Lao, and Xiao-bai Xu. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination // Talanta. 2004. Vol. 62. pp. 751-756.

86. MacCarthy P., KlusmaN R., Cowling S., and Rice J. Water analysis // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. pp. 525-582.

87. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // J. Chromatogr. A. 1996. Vol. 725. No. 3. pp. 351-359.

88. Виттенберг А.Г., Новикайте Н.В., Бурейко А.С. Газохроматографическое парофазное определение летучих веществ в потоке воды // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 865-869.

89. Виттенберг А.Г., Новикайте Н.В. Газохроматографическое определение летучих веществ в воде методом проточного парофазного анализа // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 3. С. 300-307.

90. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Непрерывная двухмерная хроматомембранная газовая экстракция. Тарелочная модель и практические следствия // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 950-955.

91. Emmert G.L., Cao G., Duty C., and Wolcott W. Measuring trihalomethane concentrations in water using supported capillary membrane sampling-gas

chromatography // Talanta. 2004. Vol. 63. pp. 675-682.

92. Brown M.A., Miller S., and Emmert G.L. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 592. pp. 154-161.
93. Emmert G.L., Geme G., Brown M.A., and Paul S. Simone Jr. A single automated instrument for monitoring total trihalomethane and total haloacetic acid concentrations in near real-time // Analytica Chimica Acta. 2009. Vol. 656. pp. 1-7.
94. Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия. СПб.: Анатолия, 2000. 432 с.
95. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И., и др. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов. Издание третье перераб. и доп. Т. 1. М.: Высш. шк., 2004. 361 с.
96. Hawthorne S.B., Krieger M.S., and Miller D.J. Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. No. 7. pp. 736-740.
97. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. 256 с.
98. Москвин Л. Н. Хроматомембранный метод разделения веществ // Докл. АН. 1994. Т. 334. № 5. С. 599-601.
99. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Analytical application of liquid-gas and liquid-gas-solid chromatography // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 1994. Vol. 24. P. 317.
100. Moskvin L.N., Simon J. Flow injection analysis with the chromatomembrane-a new device for gaseous/liquid and liquid/liquid extraction // Talanta. 1994. Vol. 41. P. 1765.
101. Москвин Л.Н., Родинков О.В., and Катрузов А.Н. Хроматомембранный метод

разделения веществ и его аналитические возможности // Журн. аналит. химии. 1996. Vol. 51. No. 8. pp. 835-844.

102. Rodinkov O.V., Moskvin L.N., and Vas'kova E.A. Optimization of the porous structure of a hydrophobic matrix for chromatomembrane mass-exchange processes // Russian Journal of Physical Chemistry. 2005. Vol. 79. No. 3. pp. 453-456.

103. Moskvin L.N., Moskvin A.L. Chromatomembrane methods: Novel automatization possibilities of substances' separation processes // Laboratory Robotics and Automation. 1998. Vol. 10. pp. 3-13.

104. Москвин А.Л., Москвин Л.Н., and Родинков О.В. Хроматомембранные методы - новый принцип функционирования устройств для пробоподготовки в аналитических приборах. // Научное приборостроение. 1999. Vol. 9. No. 4. pp. 62-72.

105. Родинков О.В., Москвин Л.Н., Майорова Н.А. Быстродействие различных схем непрерывной хроматомембранной газовой экстракции // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 8. С. 820-824.

106. Родинков О.В. Закономерности непрерывной хроматомембранной газовой экстракции при движении фаз в одном направлении // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2001. Т. 20. № 3. С. 68-74.

107. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Pfgeg F.F. Хроматомембранное концентрирование микропримесей органических загрязнителей природных вод и атмосферного воздуха // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1057-1063.

108. Wei Y., Oshima M., Simon J., Moskvin L.N., and Motomizu S. Absorption, concentration and determination of trace amounts of air pollutants by flow injection method coupled with a chromatomembrane cell system: Application to nitrogen dioxide determination // Talanta. 2002. Vol. 58. No. 6. pp. 1343–1355.

109. Wei Y., Oshima M., Simon J., and Motomizu S. The application of the chromatomembrane cell for the absorptive sampling of nitrogen dioxide followed

by continuous determination of nitrite using a micro-flow injection system 2002. Vol. 57. No. 2. pp. 355–364.

110. Sritharathikhun P., Oshima M., and Motomizu S. On-line collection/concentration of trace amounts of formaldehyde in air with chromatomembrane cell and its sensitive determination by flow injection technique coupled with spectrophotometric and fluorometric detection 2005. Vol. 67. No. 5. pp. 1014–1022.

111. Erxleben H., Simon J., Moskvin L.N., Vladimirovna L.O., and Nikitina T.G. Automized procedures for the determination of ozone and ammonia contents in air by using the chromatomembrane method for gas-liquid extraction 2000. Vol. 366. No. 4. pp. 332-335.

112. Vitenberg A.G., Novikaite N.V., and Kostkina M.I. High-temperature gas chromatographic head-space analysis of volatile polar impurities in aqueous solutions // Chromatographia. 1993. Vol. 35. pp. 661-666.