УДК 543.544

Влияние различных факторов на закономерности удерживания низших спиртов и кетонов из газовой фазы хлоридом кобальта (II)

Журавлёва Г.А., Родинков О.В.

Санкт- Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26.03.2016 г.

Исследовано влияние различных факторов (концентраций аналитов, содержания нанесенного на носитель хлорида кобальта, расхода анализируемого воздуха через сорбционную колонку) на закономерности удерживания низших спиртов и кетонов из потока воздуха композиционными сорбентами на основе хлорида кобальта. Установлено, что разработанные сорбенты обеспечивают, как минимум, тысячекратное концентрирование аналитов, что позволяет проводить их экспрессное газохроматографическое определение на уровне ПДК в воздухе населенных мест.

Ключевые слова: органические вещества, удерживание, сорбция, сорбенты композиционные, хлорид кобальта, газовая хроматография.

The influence of various conditions on laws of retention of lower alcohols and ketones from the gas phase by cobalt chloride(II)

Zhuravleva G.A., Rodinkov O.V.

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg

Sorbents consisted of transition metal salts have been proposed for isolation low molecular weight polar organic compounds more than 40 years ago. However, the possibilities of such sorbents investigated far from complete. We have found recently that cobalt chloride (II) has the highest adsorption affinity to low-molecular oxygen-containing organic compounds (methanol, ethanol and acetone) from several tens of transition metal salts. On this indicator sorbents consisted of cobalt chloride surpass much hydrophobic adsorbents with high surface area, including activated carbon.

The purpose of this work - to research the influence of various conditions (the concentration of analytes, amount of cobalt chloride deposited on the support, the analyzed air flow rate through the sorption column) on retention of lower alcohols and ketones from the air flow by composite sorbents consisted of cobalt chloride for gas chromatographic determination of these analytes after thermal desorption. Cobalt chloride (II) has a crystalline structure; therefore the aqueous solution of salt was applied to a macroporous support for gas chromatography - porohrom-3 to increase the surface area.

The effect of various conditions (the concentration of analytes, amount of cobalt chloride deposited on the support, the flow rate of air analyzed through the sorption column) on retention of lower alcohols and ketones from the air flow by composite sorbents consisted of cobalt chloride. It was found that the decrease in the concentration of analytes leads to a significant increase in their retention volumes. It creates favorable conditions for their sorption pre-concentration in the air analysis for the purpose of gas chromatographic determination at the level of maximum permissible concentration in the air of populated areas. The optimal amount of sorption-active salt in the composite sorbent is 20-30% by weight of the support. The retention parameters of analytes on developed sorbents altered slightly with an increase of the gas phase flow rate. It allows to use high flow rate of air analyzed in order to reduce the duration of sorption pre-concentration step.

Keywords: organic compounds, retention, sorption, composite sorbents, cobalt chloride, gas chromatography.

Введение

Для определения низших спиртов и кетонов в атмосферном воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций необходима стадия предварительного концентрирования. К наиболее распространенным методам концентрирования микропримесей при анализе воздуха относится динамическая сорбция, осуществляемая путем пропускания анализируемого воздуха через колонку с сорбентом [1-3]. Однако известные сорбенты, включая активные угли, и стационарные жидкие фазы не обеспечивают достаточно высоких коэффициентов концентрирования низших спиртов и кетонов при анализе влажного воздуха [4, 5].

Для выделения низкомолекулярных полярных органических соединений более 40 лет назад были предложены сорбенты на основе солей переходных металлов [6]. Однако возможности подобных сорбентов раскрыты далеко не полностью. Недавно было установлено, что из нескольких десятков солей переходных металлов самым высоким адсорбционным сродством к низкомолекулярным кислородсодержащим органическим соединениям (метанолу, этанолу и ацетону) обладает хлорида кобальта (II). По этому показателю хлорид кобальта многократно превосходят гидрофобные сорбенты с высокоразвитой поверхностью, включая активный уголь [7-9].

Цель настоящей работы – установить влияние различных факторов (концентраций аналитов, содержания нанесенного на носитель хлорида кобальта, расхода анализируемого воздуха через сорбционную колонку) на закономерности удерживания низших спиртов и кетонов сорбентами на основе хлорида кобальта с целью газохроматографического определения этих аналитов после термодесорбции.

Эксперимент

Приготовление сорбентов на основе хлорида кобальта. Хлорид кобальта (II) имеет кристаллическую структуру, поэтому для увеличения удельной поверхности соль наносили из водного раствора на макропористый носитель для газовой хроматографии-порохром-3 [10]. Объем раствора V ($см^3$) и концентрацию хлорида кобальта в растворе С (мл/г) при нанесении рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{\alpha \cdot m}{C}, \qquad (1)$$

где α – задаваемое массовое содержание соли в сорбенте; m – масса сорбента, г.

Как показали результаты электронной микроскопии, нанесение хлорида кобальта (II) в количестве до 30 масс.% не приводит к существенным изменениям пористой структуры носителя порохрома-3, удельная поверхность которого составляет 2.0-4.0 $м^2/г$, а удельный объем пор – 2.85 $см^3/г$ [11].

Рассчитанный по формуле (1) объем раствора хлорида кобальта (II) смешивали с навеской порохрома-3 при постоянном перемешивании. После этого смесь упаривали до сыпучего состояния и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 280°С для того, чтобы обеспечить удаление кристаллизационной и сорбированной воды. Массу нанесенной соли рассчитывали по увеличению массы сорбента после его просеивания через сито, имеющее меньший размер, чем частицы порохрома-3. Полученными сорбентами заполняли колонки из нержавеющей стали (7х0.3 см).

Методика приготовления модельных газовых смесей. В качестве тестовых соединений были выбраны метанол, этанол, ацетон и метилэтилкетон. Модельные газовые смеси (МГС) с концентрациями тестовых веществ C_G получали, пропуская по-

ток воздуха через водные растворы с концентрацией этих веществ C_L, которую рассчитывали по формуле (2):

$$C_G = \frac{C_L}{K}, \quad (2)$$

где K – коэффициент распределения тестового вещества между водной и газовой фазой при равновесии, который рассчитывали заранее из экспериментально найденных данных по известной методике [12]. Были установлены следующие коэффициенты распределения между газовой и жидкой фазами при 20ºС: метанол – 8000±300; этанол - 7100±250; ацетон - 5400±150; метилэтилкетон - 4500±130. Величину объемного расхода МГС (W_G) регулировали с помощью регулятора расхода газа и контролировали мыльно-пленочным расходомером.

Оценка параметров удерживания тестовых веществ и эффективности массообмена в сорбционной колонке. Выходящий из сорбционной колонки поток газа МГС направляли в дозирующую петлю (1 $см^3$) обогреваемого крана-дозатора, с помощью которого периодически отбирали порции газовой фазы и вводили их в газовый хроматограф. Определение тестовых веществ проводили на хроматографе «Цвет 500М» с пламенно-ионизационным детектором и микронасадочной колонкой 100х0.3 см, заполненной полимерным адсорбентом хромосорб-101.

На хроматограммах измеряли высоты пиков аналита (h) и относили их к высотам пиков, полученным при вводе в хроматограф МГС (h_0). В пределах линейной области зависимости сигнала детектора от концентрации аналита величина h/h_0 равна величине c/c_0, где c и c_0 – концентрации аналита на выходе из сорбционной колонки и входе в нее. Строили выходные кривые удерживания тестовых веществ в виде зависимостей c/c_0 от V, где V – объем МГС, пропущенной через колонку. Из полученных кривых определяли объем до проскока (V_B), который соответствует 95%-ному извлечению аналита и объем удерживания (V_R), в качестве которого принимали значение V, при котором c/c_0=0.5.

В качестве показателя эффективности массообмена принимали величину высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), которую рассчитывали, исходя из длины колонки и числа тарелок N, найденного по предложенной для фронтального варианта хроматографии формуле [13]:

$$N = \frac{V_R^2}{(V_R - V_{0.16})^2}, \quad (3)$$

где $V_{0.16}$ - объем пропущенной через колонку МГС, для которого выполняется условие c/c_0=0.16.

Обсуждение результатов

Влияние концентрации органических соединений на параметры удерживания. На поверхностно-слойном сорбенте (ПСС), содержащем 28% хлорида кобальта, были исследованы зависимости параметров удерживания тестовых веществ от концентрации в МГС. Для оценки влияния концентрации аналита на его параметры удерживания были построены логарифмические зависимости, представленные на рис. 1.

Аналогичные кривые были получены для этанола и метилэтилкетона с тем отличием, что для одних и тех же концентраций их времена удерживания были приблизительно в 1.5 раза больше, чем для метанола и ацетона, соответственно. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что с уменьшением концентрации объемы удерживания всех аналитов существенно увеличиваются. Это созда-

ет благоприятные предпосылки для концентрирования микрокомпонентов при анализе воздуха. При этом нами экспериментально установлено, что в сочетании с последующей термодесорбцией сорбенты на основе $CoCl_2$ позволяют осуществлять, как минимум, тысячекратное концентрирование низших спиртов и кетонов.

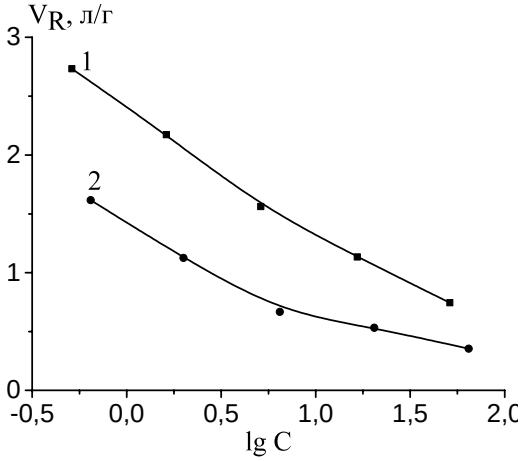

Рис. 1. Зависимости удельных объемов удерживания метанола (1) и ацетона (2) от логарифма их концентрации (мг/м^3) в газовой фазе на ПСС с 28% $CoCl_2$. Колонка 7х0.3 см, масса сорбента – 286 мг.

Влияние содержания хлорида кобальта в ПСС на параметры удерживания. Для оценки влияния содержания хлорида кобальта в ПСС на параметры удерживания аналитов были получены сорбенты с различным процентным содержанием соли от массы носителя. На рис. 2 показана зависимость объема до проскока метанола от процентного содержания $CoCl_2$ на порохроме-3. Ранее нами было установлено, что сам носитель порохром-3 не удерживает органические вещества [7].

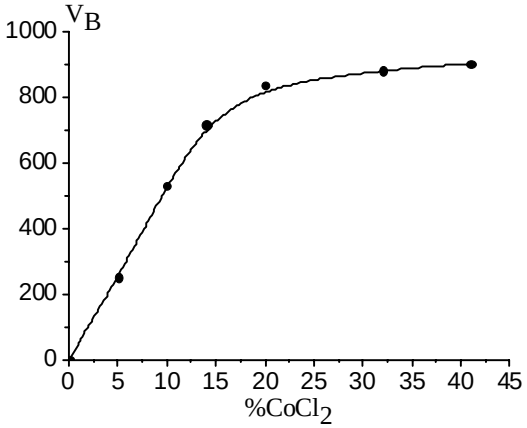

Рис. 2. Зависимость объема до проскока метанола от процентного содержания $CoCl_2$ на порохроме-3. Колонка 7х0.3 см, W_G - 50 мл/мин.

Аналогичные зависимости были установлены и для других аналитов. Полученные данные позволяют определить оптимальное количество хлорида кобальта – 20-30% от массы носителя. Подобная закономерность вполне объяснима, если допустить, что начиная с определенного содержания соли в ПСС дальнейшее увеличение ее содержания будет приводить к уменьшению удельной поверхности сорбента, и, соответственно, к уменьшению скорости сорбции аналитов. Кроме того, некоторая часть хлорида кобальта, находящаяся в глубине пор носителя, может оказаться не доступной для молекул сорбирующихся аналитов.

Влияние расхода газовой фазы через сорбционную колонку на параметры удерживания аналитов. На ПСС с содержанием $CoCl_2$ 28% были исследованы зависимости параметров удерживания от расхода газовой фазы для метанола и ацетона (табл. 1).

Таблиц. 1. Параметры удерживания метанола и ацетона на ПСС с 28%$CoCl_2$ при различных расходах газа-носителя. Колонка 7х0.3 см, масса сорбента – 286 мг.

W, мл/мин	Метанол		Ацетон	
	V_B, мл	V_R, мл	V_B, мл	V_R, мл
50	1000	1060	-	-
100	860	930	590	630
150	800	890	530	560
200	740	800	500	530
300	605	690	405	455

Как следует из табл. 1, увеличение скорости движения газовой фазы через сорбционную колонку приводит к заметному уменьшению параметров удерживания аналитов. Это свидетельствует о том, что глубина проникновения молекул аналитов в слой сорбционно-активной соли уменьшается с увеличением скорости газовой фазы. Однако, эффект снижения сорбционной емкости не настолько велик, чтобы препятствовать экспрессному сорбционному концентрированию при высоких (более 0.2 $дм^3$/мин) расходах анализируемого воздуха. Это позволяет за 5-6 минут достигать тысячекратного концентрирования аналитов и проводить их последующее надежное (с относительной погрешностью менее 15 %) газохроматографическое определение, начиная с 5 $мкг/м^3$, что в 20-200 раз меньше их ПДК в атмосферном воздухе населенных мест.

Сопоставление величин ВЭТТ на колонках с ПСС на основе $CoCl_2$, ПСС на основе активного угля БАУ и чистого угля БАУ одного и того же гранулометрического состава (0.5-1.0 мм) показывает, что эффективность массообмена в случае ПСС на основе хлорида кобальта значительно выше (рис. 3). Подобную закономерность легко объяснить, если принять, что основным фактором, лимитирующим скорость сорбции, является внутридиффузионная массопередача, которая определяется глубиной пор сорбента. Используемый для получения ПСС на основе $CoCl_2$ носитель порохром-3 имеет значительно более мелкие и широкие поры, чем активный уголь.

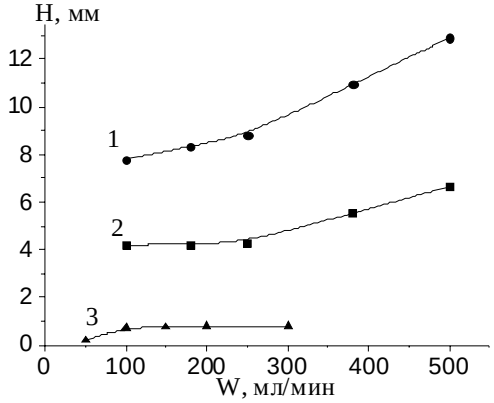

Рис. 3. Зависимость ВЭТТ метанола на колонках, содержащих ПСС с БАУ, $CoCl_2$ и чистым БАУ от расхода газа-носителя:
1 – БАУ, 2 – 30% БАУ на ПТФЭ, 3 – 28% $CoCl_2$ на порохроме-3.

Заключение

Уменьшение концентрации низших спиртов и кетонов приводит к значительному увеличению их объемов удерживания на сорбентах с хлоридом кобальта, что создает благоприятные предпосылки для их сорбционного концентрирования при анализе воздуха с целью газохроматографического определения на уровне предельно допустимых концентраций. Выявлено оптимальное количество сорбционно-активной соли в ПСС, составляющее 20-30% от массы носителя. С увеличением расхода газовой фазы параметры удерживания аналитов на исследованных сорбентах изменяются слабо, что позволяет использовать высокие расходы анализируемого газа с целью сокращения продолжительности стадии сорбционного концентрирования.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 16-33-60099 мол_а_дк) за поддержку настоящей работы.

Список литературы

1. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Санкт-Петербург. Химия. 1992. 288 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М. БИНОМ. 4-е изд., перераб. и дополн. Лаборатория знаний. 2006. 528 с.
3. Demeestere K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H. // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1153. pp. 130-144.
4. Woolfenden E. // *J. Chromatogr. A.* 2010. Vol. 1217. pp. 2674-2684.
5. Ras M.R., Borrull F., Marce R.M. // *Trends Anal. Chem.* 2009. Vol. 28. pp. 347-361.
6. Belyakova L.D., Kalpakian A.M., Kiselev A.V. // *Chromatographia*. 1974. Vol. 7. pp. 14-18.
7. Родинков О.В. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2014. Т. 69. № 4. С. 390-394.
8. Rodinkov O.V. et al. // *Talanta*. 2015. Vol. 144, pp. 427-431.
9. Rodinkov O.V., Zhuravlyova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A. // *Anal. Methods.* 2015. Vol. 7. pp. 458-465.
10. Родинков О.В., Журавлёва Г.А., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Патент РФ. № 2564344, 2015.
11. Лурье А. Хроматографические материалы (справочник). М. Химия. 1978. 440 с.
12. Витенберг А.Г, Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Л. Химия. 1982. 280 с.
13. Немировский А.М. // *Заводская лаборатория*. 1996. Т. 62. № 3. С. 13-16.

References

1. Isidorov V.A., *Organicheskaya khimiya atmosfery*, St-Petersburg, Khimiya, 1992, 288 p.
2. Drugov Yu.S., Rodin A.A., *Gazokhromatograficheskii analiz zagryaznennogo vozdukha*, M., BINOM, 4-e izd., pererab. i dopoln. Laboratoriya znanii, 2006, 528 p.
3. Demeestere K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H., *J. Chromatogr. A*, 2007, Vol. 1153, pp. 130-144.
4. Woolfenden E., *J. Chromatogr. A*, 2010, Vol. 1217, pp. 2674-2684.
5. Ras M.R., Borrull F., Marce R.M., *Trends Anal. Chem.*, 2009, Vol. 28, pp. 347-361.
6. Belyakova L.D., Kalpakian A.M., Kiselev A.V., *Chromatographia*, 1974, Vol. 7, pp. 14-18.
7. Rodinkov O.V. et al., *J. of Analytical Chemistry*, 2014, Vol. 69, No 4, pp. 390-394.
8. Rodinkov O.V. et al., *Talanta*, 2015, Vol. 144, pp. 427-431.
9. Rodinkov O.V., Zhuravlyova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A., *Anal. Methods*, 2015, Vol. 7, pp. 458-465.
10. Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Bugaichenko A.S., Moskvin L.N., Patent RF, no. 2564344, 2015.

11.Lur'e A., *Hromatograficheskie materialy (spravochnik).* M., Khimiya Publ., 1978, 440 p.

12.Vitenberg A.G, Ioffe B.V., Gazovaya ekstraktsiya v khromatograficheskom analize: Parofaznyi analiz i rodstvennye metody. L., Khimiya Publ., 1982, 280 p.

13.Nemirovskii A.M., *Ind. Lab*, 1996, Vol. 62, No 3, pp. 13-16.

Родинков Олег Васильевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Журавлёва Галина Александровна – научный сотрудник кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Rodinkov Oleg V. – Dr. Sc. Chem., the professor of analytic chemistry department Institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail – rodinkov@rambler.ru

Zhuravljova Galina A. – Ph.D. Sc. Chem., researcher of analytic chemistry department Institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail: gzhur@yandex.ru