



УДК: 543.541

## Сорбционное концентрирование полярных органических соединений из влажного воздуха с селективным удалением водяного пара

Родинков О.В., Журавлёва Г.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 3.07.2013 г.

### Аннотация

Известно, что присутствующий в атмосферном воздухе водяной пар негативно влияет на сорбционное выделение аналитов при их газохроматографическом определении. В этой статье предложен способ повышения эффективности сорбционного концентрирования полярных органических соединений из влажного воздуха. Впервые в качестве селективного поглотителя водяного пара применяется фторид калия. Фторид калия в отличие от традиционного осушителя хлорида кальция практически не адсорбирует полярные органические соединения.

**Ключевые слова:** сорбционное концентрирование, газохроматографический анализ, влажный воздух, полярные органические соединения, фторид калия.

It is known that water vapor present in the atmosphere has an adverse effect on sorption extraction of analytes while determined by gas chromatography analysis. In the paper, a method of raising efficiency of sorption concentration of polar organic compounds from moist air has been suggested. Potassium fluoride is used as a selective sorbent of water vapor. As opposed to calcium chloride that is a conventional dehydrating agent, potassium fluoride almost does not retain polar organic compounds.

**Keywords:** sorption concentration, gas chromatography analysis, moist air, polar organic compounds, potassium fluoride

### Введение

Определение органических соединений в воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций, как правило, включает стадию концентрирования. Динамическая сорбция, включающая пропускание анализируемого воздуха через колонку, заполненную сорбентом, является распространенным методом концентрирования примесей при анализе воздуха [1]. Однако присутствие водяного пара в воздухе значительно уменьшают сорбционную емкость сорбентов. Эта проблема широко обсуждалась во многих более ранних публикациях [2-3]. Традиционные осушители, такие как молекулярные сита,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , силикагели и оксид алюминия, в данном случае непригодны, поскольку наряду с водяным паром в значительных количествах сорбируют и полярные органические вещества, в частности, низшие алифатические спирты [4].

Цель настоящей работы – поиск гигроскопичной соли, практически не сорбирующей полярные органические вещества, с целью повышения эффективности

их адсорбционного концентрирования при газохроматографическом анализе влажного воздуха.

### Эксперимент

Приготовление сорбентов. Для увеличения удельной площади поверхности соль наносили из водного раствора на диатомитовый носитель для газовой хроматографии Chromaton N (NAW) (размер частиц 0,5 – 1,0 мм) в количестве 30 % от массы носителя. Навеску носителя 1 г заливали 5 мл водного раствора соли и при перешивании выпаривали воду над электрической плиткой. Приготовленный сорбент выдерживали в сушильном шкафу при 250 °С до постоянной массы и хранили в герметичном бьюксе. Сорбент помещали в колонку из нержавеющей стали (5 x 0,3 см) и оценивали его сорбционные свойства по отношению к водяному пару и тестовым органическим веществам (метанолу и ацетону) путем пропускания потока влажного воздуха или модельной газовой смеси с объемным расходом 200 мл/мин.

Оценка емкости сорбентов. Оценку емкости сорбента по отношению к водяному пару проводили гравиметрическим методом. Поток воздуха увлажняли путем пропускания через 1 % водный раствор поваренной соли, которую добавляли в воду для предотвращения возможной конденсации водяного пара на стенках колонки, и направляли его в две последовательно соединенные колонки. Первую заполняли исследуемым сорбентом, а вторую колонку заполняли хлоридом кальция, который в условиях эксперимента практически полностью поглощал водяные пары, проскочившие через первую колонку. После пропускания определенного объема воздуха взвешивали вторую колонку и находили объем до проскока ( $V_B$ ) водяного пара через исследуемый сорбент.

Модельные газовые смеси тестовых веществ получали, пропуская поток воздуха через водные растворы с заданной концентрацией этих веществ. Концентрации тестовых веществ в модельных газовых смесях составлял  $(50 \pm 5)$  мг/м<sup>3</sup>, а концентрации в водных растворах задавали, исходя из заранее экспериментально найденных по известной методике [5] коэффициентов распределения между жидкой и газовой фазой. Относительную влажность получаемых модельных газовых смесей регулировали за счет добавления к водным растворам тестовых веществ этиленгликоля. Как известно [6], растворы этиленгликоля в воде достаточно точно подчиняются закону Рауля, и относительная влажность газовой фазы над подобными растворами будет равна молярной доле воды в растворе.

Методика сорбционного концентрирования. Выходящий из сорбционной колонки поток газа направляли в дозирующую петлю (1 мл) обогреваемого кранадозатора, 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 100x0,2 см с OV-17 на инертоне NAW (0,16 – 0,19 мм).

На хроматограммах измеряли высоты пиков аналита ( $h$ ) и относили их к высотам пиков, полученным при вводе в хроматограф модельной газовой смеси ( $h_0$ ). 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 входе в нее. Строили выходные кривые удерживания тестовых веществ в виде зависимостей  $c/c_0$  от  $V$ , где  $V$  – объем газа,

пропущенного через колонку. Из полученных кривых определяли объем до проскока ( $V_B$ ), который соответствует 95 % -ному извлечению аналита из пробы.

### Обсуждение результатов

Зависимость параметров удерживания полярных органических соединений от влажности анализируемого воздуха. Установлено, что параметры удерживания полярных органических веществ даже на гидрофобных сорбентах, к которым можно отнести и активный уголь, довольно сильно зависят от влажности анализируемого воздуха. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены выходные кривые удерживания метанола из воздуха с различной влажностью на композиционном поверхностно-слойном сорбенте (ПСС) на основе активного угля БАУ (36 %) и пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве носителя. Как было показано ранее [7, 8], подобные сорбенты позволяют значительно повысить эффективность сорбционного концентрирования по сравнению с чистым углем того же гранулометрического состава.

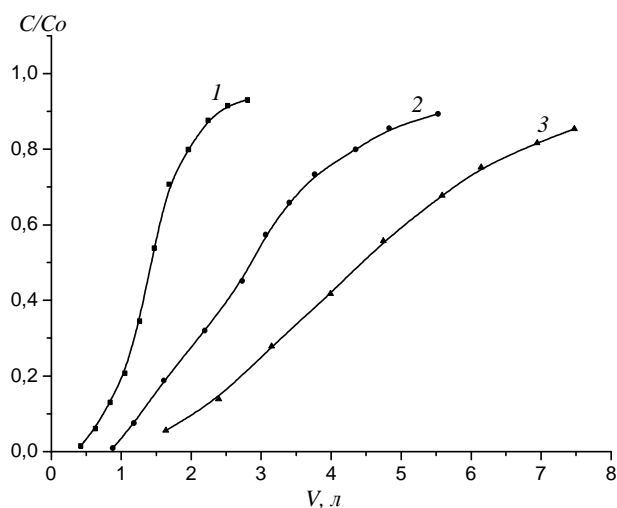


Рис. 1. Выходные кривые удерживания метанола из воздуха с различной относительной влажностью при 20 °С: 99 % (1); 50 % (2); 25 % (3). Сорбент – 36 % угля БАУ на ПТФЭ

Сравнение растворимостей неорганических солей и относительных объемов до проскока воды и метанола. Ряд неорганических солей обладают высокой гигроскопичностью, образуя во влажном воздухе кристаллогидраты с несколькими молекулами воды, и могут рассматриваться в качестве потенциальных осушителей воздуха [9]. Однако многие из них при этом сорбируют и пары полярных органических соединений, что и было использовано нами для концентрирования последних при их газохроматографическом определении в воздухе [4]. При поиске соли, избирательно сорбирующей водяной пар, рационально исходить из её способности образовывать кристаллогидраты и растворимости в спиртах. Ранее было установлено [4], что только хорошо растворимые в спиртах неорганические соли значительно удерживают спирты из газовой фазы. На основании этого можно сделать обратное предположение, что только плохо растворимые в спиртах соли, способные образовывать кристаллогидраты при комнатной температуре, могут претендовать на роль осушителей, избирательно сорбирующих водяной пар.

В таблице 1 сопоставлены значения растворимостей в воде и метаноле некоторых образующих кристаллогидраты солей и объемы до проскока водяного пара и метанола на полученных из этих солей сорбентах. На роль оптимального избирательного осушителя может претендовать фторид калия, обладающий невысокой молярной массой и образующий при комнатной температуре кристаллогидрат с 4 молекулами воды. Как видно из табл. 1, сорбционная емкость KF к водяному пару в несколько раз выше, чем у предложенного ранее [10] для селективной сорбции водяного пара карбоната калия.

Таблица 1. Сравнительная характеристика растворимости неорганических солей [8] и объемов до проскока на их основе при 20°C.

Соль	Растворимость, г/л		Параметры удерживания, л/г	
	в воде	в метаноле	вода	метанол
			$V_B$	$V_B$
KF	950	1.9	$20.2 \pm 1.0$	$< 0.05$
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1110	$< 1$	$8.5 \pm 0.6$	$< 0.05$
CoSO <sub>4</sub>	355	4.18	$2.4 \pm 0.2$	$0.11 \pm 0.02$
CuSO <sub>4</sub>	205	10.4	$7.1 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.06$
CaCl <sub>2</sub>	745	299	$25.6 \pm 1.1$	$2.3 \pm 0.1$
CoCl <sub>2</sub>	529	385	$29.2 \pm 1.5$	$4.6 \pm 0.3$
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	992	518	$12.2 \pm 0.7$	$6.5 \pm 0.4$

Способность к избирательной сорбции водяного пара позволяет использовать сорбент на основе KF в качестве осушителя влажного воздуха при сорбционном концентрировании полярных органических соединений с целью их газохроматографического определения. При этом анализируемый воздух пропускают через две последовательно соединенные сорбционные колонки, первая из которых заполнена сорбентом на основе фторида калия, а вторая – сорбентом для концентрирования определяемых веществ (рис. 2).

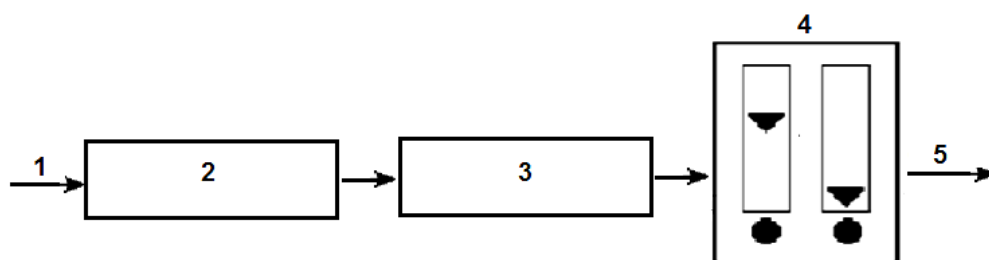


Рис. 2. Схема сорбционного концентрирования полярных органических веществ во влажном воздухе. 1 – вход анализируемого воздуха; 2 – колонка с KF, 3 – колонка с активным углем или другим сорбентом, 4 – электроаспиратор; 5 – выход анализируемого воздуха

На рис. 3 приведены выходные кривые удерживания метанола и ацетона из воздуха, насыщенного водяным паром, с использованием предколонки с осушителем на основе KF и без нее. Таким образом, предложенная схема сорбционного концентрирования с предварительной осушкой анализируемого воздуха позволяет в несколько раз (в случае метанола до семи) увеличить параметры удерживания полярных органических веществ.

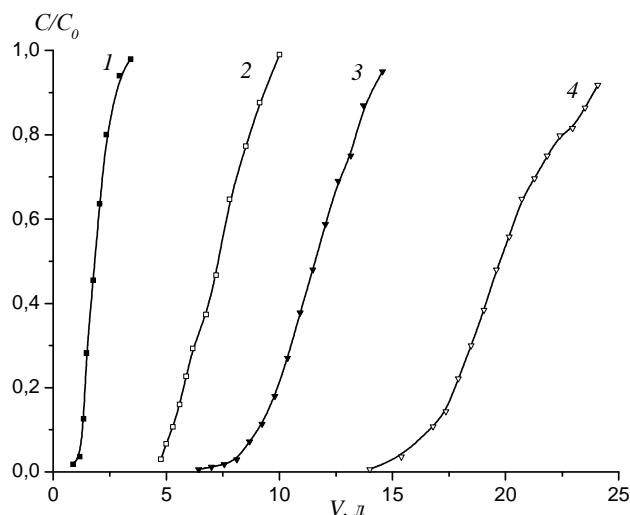


Рис. 3. Выходные кривые удерживания метанола (1, 2) и ацетона (3, 4) из воздуха, насыщенного водяным паром в колонке с БАУ без предколонки (1, 3) и с предколонкой (2, 4)

### Заключение

Предложен высокоэффективный осушитель на основе KF, селективно улавливающий водяной пар из влажного воздуха и практически не удерживающий полярные органические соединения. Его использование позволяет в несколько раз увеличить объемы до проскока этих веществ. Разработана двухколоночная схема концентрирования паров спиртов и кетонов, основанная на последовательном пропускании анализируемого воздуха через колонку с KF и вторую колонку, заполненную активным углем или другим сорбентом, удерживающим выше упомянутые соединения.

*Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 12-03-00640а) за поддержку настоящей работы.*

### Список литературы

1. Demeestere K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1153, P. 130–144.
2. Dewulf J. and Van Langenhove H. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography // J. Chromatogr. A. 1999. V. 843. P. 163.
3. Seong M. Choa, Young Jun Kima, Gwi Suk Neob, Sang-Man Shin. Two-step preconcentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose // Sensors and Actuators B. 2006. V. 117. P. 50–57.
4. Витенберг А.Г, Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия. 1982. С. 22.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М.Л.: Наука. 1966. Кн. 1. С. 285.
6. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Кислова О.Ф. Получение композиционных угольно-фторопластовых сорбентом методом суспензионного насыщения и оценка

их аналитических возможностей // Вестник С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2008. Вып. 4. С. 77 – 82.

7. Родинков О.В., Журавлёва Г.А., Бугайченко А.С. Угльно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования паров органических веществ при анализе воздуха // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2010, Вып. 4. С. 109–115.

8. Свойства неорганических соединений. Справочник. / Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия. 1983. С. 392.

9. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Бином. 2006. С. 43

10. Hui-Chao Hu, Xin-Sheng Chai. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1222. P. 1–4.

---

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

**Журавлёва Галина Александровна** – аспирантка кафедры аналитической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

**Rodinkov Oleg V.** – Dr.Sc.Chem., the professor of analytic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, St. Petersburg, [rodinkov@rambler.ru](mailto:rodinkov@rambler.ru)

**Zhuravljova Galina A.** – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, St. Petersburg, [gzhur@yandex.ru](mailto:gzhur@yandex.ru)