



УДК 543.544

Новое устройство для ввода проб органических веществ в методе газовой хроматографии

Хабаров В.Б.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

В статье представлено разработанное устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на полихроме-3, в аналитическую колонку методом термической десорбции. Устройство содержит электрическую печь, испаритель, на входе которого установлена силиконовая мембрана, канал для подвода газа-носителя в испаритель, в котором установлен регулятор расхода. Дополнительный регулятор расхода, соединён каналом с краном-переключателем потока, один выход которого соединён с каналом газа-носителя на выходе первого регулятора расхода, а другой с патроном-концентратором, который снабжён полый иглой, вводимой через мембрану в испаритель. При вводе пробы органических веществ одна часть потока газа-носителя проходит через патрон-концентратор и вымывает пробу в испарительную камеру, а другая – одновременно поступает на вход испарителя. При этом исключается непродуваемый объём между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя и не сорбируются органические вещества пробы на силиконовой мембране испарителя.

Ключевые слова: газовая хроматография, устройство для ввода проб в аналитическую колонку, термическая десорбция, полихром-3, фенолы, формальдегид, метанол.

It is presented the developed device for injection of samples of organic substances, concentrated on the Polychrome-3, in the analytical column by means of method of thermal desorption. The device contains an electric oven, evaporator, at the entrance which set the silicon diaphragm, the channel for the supply of carrier gas in the injector equipped flow control.

The additional flow control is connected by canal with the c tap-flow switch, one output is connected to with the channel of carrier gas at the outlet of the first flow control, and the other - with the cartridge hub, which is equipped with a hollow needle introduced through the membrane into the evaporator. When injecting the samples of organic substances one part of the flow of the carrier gas passes through patron-hub and eluated the sample in a vapor chamber, and the other – at the same time is the input of the evaporator. This excludes windproof volume between the needle cartridge-hub and the membrane of the evaporator and not accumulated organic substances of sample on the silicon membrane of the injector.

Keywords: gas chromatography, device for input samples to the analytical column, thermal desorption, polychrom-3, phenols, formaldehyde, methanol

Введение

В аналитической химии для концентрирования микропримесей органических веществ используют адсорбционный метод, основанный на использовании патрона-концентратора с пористым сорбентом. При пропускании газа или жидкости через патрон-концентратор (колонку) органические вещества удерживаются и накапливаются, а исследуемый воздух или вода являются подвижной фазой [1, 2].

Выбор сорбента для приготовления патронов-концентраторов зависит в основном от природы анализируемых соединений и определяется особенностями

межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент, как и при всяком хроматографическом процессе [2].

Для концентрирования из воздуха органических веществ – фенолов (фенола, о-, м-, п-крезолов), пластификаторов (дибутил-, бутилбензил-, диоктилфталата), антипиренов (трихлрэтил-, трихлорпропилфосфата), выделяющихся из полимерных строительных материалов, предложен термостойкий пористый полимерный сорбент полихром-3 [3].

Сконцентрированные вещества извлекаются из патрона-концентратора экстракцией органическим растворителем или термодесорбцией. Оба эти метода широко используются в практике. Однако, недостатком экстракции является разбавление пробы и соответствующее уменьшение чувствительности анализа. Поэтому, как правило, для соединений, не разлагающихся при повышенных температурах, используют метод термодесорбции – более простой и менее трудоёмкий. Выбор метода десорбции определяется также термостойкостью сорбента и его способностью полностью десорбировать примеси без разложения компонентов смеси, а температура, при которой производят термодесорбцию – температурой кипения анализируемых соединений и их химической природой [1, 2].

При использовании термостойких пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических веществ из газовых и жидких сред наиболее часто для введения сконцентрированной пробы из патрона-концентратора в аналитическую колонку используют термическую десорбцию [1, 2, 4].

Однако, при использовании метода термической десорбции предел обнаружения микропримесей органических веществ может снижаться за счёт размывания хроматографической полосы компонентов примесей органических веществ при переводе их из патрона-концентратора в аналитическую колонку. Поэтому для повышения чувствительности определения необходимо оптимизировать процесс перевода сконцентрированных микропримесей органических веществ из патрона-концентратора в аналитическую колонку.

В [5, с. 92-93] описано устройство, которое широко используют для введения проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции.

Устройство содержит электрическую печь, испаритель газового хроматографа, на входе которого установлена силиконовая мембрана, канал для подвода газа-носителя в испаритель, в котором установлен регулятор расхода и кран-переключатель потока. Один конец патрона-концентратора соединяют с краном-переключателем потока, а другой снабён полый иглой, вводимой через силиконовую мембрану в испаритель. Регулятор расхода создаёт поток газа-носителя в испаритель газового хроматографа при положении крана-переключателя потока "отбор пробы" и через патрон-концентратор при положении крана-переключателя потока "анализ".

В устройстве [5 с. 92-93] при введении пробы органических веществ из патрона-концентра-тора в аналитическую колонку методом термической десорбции, образуется непродуваемый объём между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя, что приводит к сорбции органических веществ на силиконовой мембране испарителя и размыванию хроматографической полосы органических веществ при переводе из патрона-концентратора в колонку.

Цель работы – разработка устройства для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на полихром-3, в аналитическую колонку методом термической десорбции.

Эксперимент

В работе использовали оборудование и расходные материалы:

1. Газовый хроматограф «Модель 3700, исп. 01» с ПИД, включённый в Госреестр (Россия).

2. На газовом хроматографе установлено устройство для ввода проб органических веществ из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции (рис. 1).

3. На газовом хроматографе установлено устройство для парофазного анализа с петлей объёмом 15 см³ из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т – по ГОСТ 14162-69.

4. На газовом хроматографе для нагревания никеля Ренея установлена электрическая печь, обеспечивающая температуру от 50 до 400 °С с погрешностью ± 1,5 °С, из латуни марки ЛС-59-1-Т – по ГОСТ 2060-90, изготовлена НИОКО "Биоэкомониторинг".

5. Каталитическую ячейку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (60 x 2 мм) – по ГОСТ 14162-69, заполненная катализатором – никелем Ренея на кизельгуре, фр. 0,25-0,30 мм (вес 0,01 г) – по ТУ 6-09-02-274-78, закрепленным с двух сторон стекловатой.

6. Электрическую печь для десорбции из патрона-концентратора органических веществ, обеспечивающая температуру от 50 до 400 °С с погрешностью ±1,5 °С, из латуни марки ЛС-59-1-Т – по ГОСТ 2060-90, изготовлена НИОКО "Биоэкомониторинг".

7. Реактор для конверсии метанола в формальдегид – трубка из кварцевого стекла (100 x 3,5-4,0 мм), внутрь которой впаяна спираль (6 x 0,3 см) из нихрома марки Х20Н80.

8. Термостат суховоздушный марки ТС-2Ц-450М (ТС80), обеспечивающий температуру от 20 до 70 °С с погрешностью ± 0,2 °С (Россия).

9. Регуляторы расхода газа-носителя из газового хроматографа для создания потока азота через диффузионные ячейки и камеру с исследуемым образцом фанеры.

10. Камеру из борсиликатного стекла марки "молибден" объёмом 1,3 см³ (10 x 0,4 см) для газовой экстракции органических веществ из образцов фанеры.

11. Ампулы фторопластовые Ф-4МБ (13 x 1,5 см) калиброванные – по ТУ 95-766-80.

12. Стекланную ячейку из борсиликатного стекла марки "молибден" для термостатирования фторопластовой ампулы с фенолом, м-крезолом и метанолом.

13. Колонку из борсиликатного стекла марки "молибден" (2 м x 3 мм), заполненную сорбентом – 2 % полиэтилглицольадипината (ПЭГА) на полихром-1, фр. 0,25-0,50 мм.

14. Колонку из борсиликатного стекла марки "молибден" (2 м x 3 мм), заполненную пористым полимерным сорбентом полифенилхиноксалином, фр. 0,15-0,20 мм.

15. Патрон-концентратор (15 x 0,4 см) из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т – по ГОСТ 14162-69, заполненный полимерным сорбентом полихромом-3, фр. 0,25-0,50 мм (вес 1,7 г), снабжён полый иглой из нержавеющей стали (длиной 9 см, вн. ø 0,1 мм).

16. Полихром-1, фр. 0,25-0,50 мм – по ТУ 6-15-433-75.

17. Полихром-3, фр. 0,25-0,50 мм – по ТУ 2642-002-1763949-94.

18. Полифенилхиноксалин, фр. 0,15-0,20 мм – по ТУ 2641-001-1763949-94.

19. Полиэтилеглицольадипинат для хроматографии – по ТУ 6-09-2852-78.

20. Набор индивидуальных веществ: фенол, м-крезол х ч, метанол для хроматографии.

Разработанное устройство схематически изображено на рис. 1 [6].

Устройство содержит электрическую печь 1, испаритель 2, на входе которого установлена силиконовая мембрана 3, канал для подвода газа-носителя в испаритель 4, в котором установлен регулятор расхода 5. Дополнительный регулятор расхода 6, соединён каналом 7 через кран-переключатель потока 8 каналом 9 через тройник 10 с каналом 4 на выходе регулятора расхода 5 и каналом 11 с патроном-концентратором 12, снабжённый полой иглой 13, вводимой через силиконовую мембрану 3 в испаритель 2 газового хроматографа.

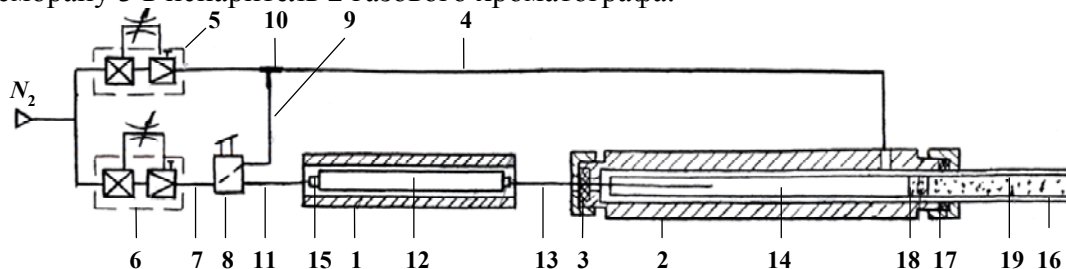


Рис. 1. Устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, в насадочную аналитическую колонку методом термической десорбции.

- 1 – электрическая печь; 2 – испаритель; 3 – силиконовая мембрана;
 5, 6 – регуляторы расхода газа-носителя; 8 – кран-переключатель потока;
 4, 7, 9, 11 – каналы газа-носителя; 10 – тройник; 12 – патрон-концентратор с полихромом-3; 13 – полая игла; 14 – испарительная камера; 15 – упорная гайка;
 16 – аналитическая колонка; 17 – графитовое уплотнение; 18 – стекловата;
 19 – сорбент.

Работа устройства. При проведении анализа кран-переключатель потока 8 ставят в положение "отбор пробы". Патрон-концентратор 12 помещают в электрическую печь 1, а иглу 13 вводят через силиконовую мембрану 3 в испарительную камеру 14. При этом поток азота от регулятора расхода 5 и 6 по каналам 7, 9, 4 поступает в испаритель 2 газового хроматографа.

По окончании термической десорбции кран-переключатель потока 8 ставят в положение "анализ". При этом поток газ-носитель от регулятора расхода 6 по каналу 7 из патрона-концентратора 12 вымывает пробу органических веществ через иглу 13 в испарительную камеру 14. Поток газа-носителя от регулятора расхода 5 по каналу 4 поступает в испаритель 2 и продувает объём между иглой 13 патрона-концентратора 12 и мембраной испарителя 3, и далее объединяется с потоком от регулятора расхода 6 и поступает в аналитическую колонку 16. По окончании газохроматографического анализа кран-переключатель потока 8 ставят в положение "отбор пробы". Одновременно вынимают патрон-концентратор из электрической печи, иглу из испарителя, патрон-концентратор отсоединяют от крана-переключателя потока.

Работу устройства исследовали на примере анализа градуировочных смесей паров фенола и м-крезола в азоте. Исследовали компактность ввода проб фенола и м-крезола (по результатам количественного анализа, N и ВЭТТ), сконцентрированных на полихrome-3 [3], в аналитическую колонку методом термической десорбции от: соотношения линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и испарительной камере; температуры десорбции сконцентрированных веществ; температуры колонки.

Хроматографический анализ градуировочных смесей фенола и м-крезола. Для создания динамическим методом градуировочных смесей паров фенола и м-крезола в азоте используют ампулы из фторопласта Ф-4МБ [7, 8]. В ампулы вводят по 5 г фенола и м-крезола, запаивают и помещают в стеклянную ячейку при температуре 60 °С, через которую подают поток азот 10 см³/мин. К обогреваемому выходу ячейки с фенолом и м-крезолом присоединяют патрон-концентратор с полихромом-3 и прокачивают пробу объёмом 50 см³ со скоростью 10 см³/мин.

Условия анализа: колонка из стекла (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1; патрон-концентратор с полихромом-3. Расход: водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; температура: колонки 140, 160, °С, десорбции 140-180 °С, испарителя 160 °С, ПИД 180 °С; время десорбции 10 мин; скорость диаграммной ленты 1,5 см/мин, чувствительность 2 x 10⁻¹¹/16 А.

Пробы фенола и м-крезола, сконцентрированные на полихроме-3, вводят из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции с помощью разработанного устройства. Расход газа-носителя азота: через патрон-концентратор 26,67, 25,0, 28,54 и 30,0 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя 3,33, 5,0, 1,46, 0,0 см³/мин, при этом, соответственно, линейная скорость газа-носителя в патроне-концентраторе составляет 50,0, 46,9, 53,5 и 56,3 % от линейной скорости газа-носителя в испарительной камере.

Определение органических веществ, содержащихся в фанере на основе фенолоформальдегидной смолы, методом динамического парофазного анализа. Измельчённый образец фанеры 0,4 г помещают в камеру из стекла объёмом 1,3 см³ и нагревают при температуре 84 °С - 17 мин. По истечении нагревания, органические вещества из фанеры экстрагируют азотом со скоростью 5 см³/мин в течении 2 мин. Количество хроматографических анализов 9.

Фенол, выделяющийся из фанеры, из потока азота концентрируют на полихроме-3 [3] и газохроматографическое определение проводят на колонке из стекла (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1 с помощью разработанного устройства [6]. Условия анализа: расход газа-носителя азота через патрон-концентратор 26,67 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя 3,33 см³/мин. Температура: колонки 160 °С, десорбции 160 °С; время десорбции 10 мин. Другие условия на см. в разделе анализ градуировочных смесей фенола м-крезола.

Газохроматографическое определение формальдегида и метанола, выделяющихся из фанеры, проводят на колонке из стекла (2 м x 3 мм) с полифенилхиноксалином [9] с помощью устройства для парофазного анализа с дозирующей петлей объёмом 15 см³ [10]. Порядок выхода компонентов на полифенилхиноксалине: формальдегид, метанол, вода.

Для повышения чувствительности определения, разделённые на колонке, формальдегид и метанол конвертируют в метан на никеле Ренея при температуре 240 °С и детектируют ПИД газового хроматографа [11].

Градуировку ПИД газового хроматографа по метанолу проводят динамическим методом с помощью ампулы из фторопласта. Получают формальдегид из метанола в реакторе на катализаторе, содержащем 20 % хрома и 80 % никеля, при температуре 550 °С [11].

Условия проведения анализа: устройства для парофазного анализа с дозирующей петлей объёмом 15 см³; колонка из стекла (2 м x 3 мм) с полифенилхиноксалином; температура: колонки 130 °С, никеля Ренея 240 °С, ПИД 240 °С; расход газа-носителя азота через колонку 30 см³/мин, расход газа-носителя

азота при вводе пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку 280 см³/мин; расход водорода через ячейку с никелем Ренея 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; скорость диаграммной ленты 0, 6 см/мин; чувствительность 2×10^{-11} - 16-32 А.

Обсуждение результатов

При создании градуировочных смесей паров фенола и м-крезола в азоте с помощью фторопластовых ампул, динамическое равновесие выделения фенола и м-крезола при температуре 60 °С устанавливается в течение 5 суток. При температуре диффузионной ячейки ниже 60 °С, выделяющийся фенол и м-крезол сорбируются на внешней поверхности фторопластовых ампул и внутренней поверхности стеклянной ячейки. Фторопластовые ампулы с фенолом и м-крезолом градуируют по потере массы в течение 30 суток (табл. 1).

Таблица 1. Динамический метод создания градуировочных смесей паров фенола и м-крезола в азоте с помощью фторопластовых ампул Ф-4МБ (13 x 1,5 см)

Определяемое вещество	Температура ячейки, °С	Скорость азота через ячейку, см ³ /ч	Потеря массы ампулы за 1 ч, мг x 10 ⁻⁵	Концентрация вещества в азоте, мг/дм ³ x 10 ⁻⁵	*Сконцентрировано на полихrome-3, мг x 10 ⁻⁵
Фенол	60	600 ±2%	570.27	950.44	47.52
М-крезол	60	600 ±2%	5173.10	8621.90	431.09

*Количество рассчитывали по формуле: $C = [M \cdot V] : U$, где: C – количества фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихrome-3 в патроне-концентраторе, мг; M – потеря массы фторопластовой ампулы с фенолом или м-крезолом, мг/ч; U – скорость азота через стеклянную ячейку, см³/ч; V – объём прокаченной пробы через патрон-концентратор с полихромом-3 градуировочной смеси паров фенола и м-крезола в азоте, приведённый к нормальным условиям по формуле: $V = [P_1 \cdot T_2 \cdot V_1] : [T_1 + t] P_2$.

Скорость диффузии фенола и м-крезола через стенки фторопластовых ампул при температуре 60 °С остается постоянной в течение всего времени работы диффузионных ампул.

Для избирательного концентрирования фенолов из потока азота использовали сорбент на основе политетрафторэтилена – полихром-3 [3]. Для оценки сорбционной ёмкости полихрома-3 определяли удельные объёмы удерживания фенолов при температуре 20 °С (табл. 2).

Таблица 2. Теплоты адсорбции (Q_a , кДж/моль) и удельные объёмы удерживания (V_g , см³/г) сорбатов на полихrome-3 при температуре 20 °С

№	Сорбаты	Т кипения, °С	Q_a	V_g
1	Фенол	182.4	35.1	92
2	О-крезол	190.8	39.2	203
3	П-крезол	202.0	44.0	364
4	М-крезол	202.8	44.0	372

Легкокипящие вещества – формальдегид, метанол, метилаль, вода при комнатной температуре не удерживаются полихромом-3, в то же время фенол и крезолы характеризуются достаточно большими величинами V_g , что позволяет

осуществлять избирательное концентрирование из газовых сред фенолов и проводить термическую десорбцию при температуре 160 °С, так как теплоты адсорбции на полихром-3 относительно низкие (табл. 2).

Полихром-3, благодаря химической инертности поверхности, используют для раздельного концентрирования при температуре 20 °С фенола и крезолов от формальдегида, метанола, выделяющихся из композиционных строительных материалов на основе крезоло- и фенолоформальдегидных смол в моделированных и натуральных условиях эксплуатации [6].

При количественном определении фенолов рассчитывают для патрона-концентратора с полихромом-3 объёмы "до проскока" и "до равновесия" в соответствии с [12].

В табл. 3 и 4 приведены объёмы "до проскока" и "до равновесия" и коэффициенты обогащения при концентрировании фенолов на полихром-3 при температуре 10, 15 и 20 °С, см³.

Таблица 3. Объёмы "до проскока" и "до равновесия" фенола, о-, м- и п-крезолов на патроне-концентраторе (15 x 0,4 см) с полихромом-3, фр. 0,25-0,50 мм, (вес 1,7 г) при температуре 10, 15 и 20 °С, см³

Определяемое вещество	Режим работы патрона-концентратора	Объём, см ³ , при температуре		
		10 °С	15 °С	20 °С
Фенол	"до проскока"	176	136	107
	"до равновесия"	668	500	378
О-крезол	"до проскока"	375	282	214
	"до равновесия"	892	669	507
М-крезол	"до проскока"	769	600	412
	"до равновесия"	1589	1157	851
П-крезол	"до проскока"	769	559	411
	"до равновесия"	2316	1631	1163

Коэффициент обогащения при концентрировании микропримесей на сорбентах зависит от отношения объёмов удерживания анализируемых веществ при температурах адсорбции-десорбции и является определяющим при выборе сорбента для концентрирования [13].

Таблица 4. Коэффициенты обогащения при концентрировании фенола, о-, м- и п-крезолов на патроне-концентраторе (15 x 0,4 см) с полихромом-3, фр. 0,25-0,50 мм, (вес 1,7 г) при температуре 10, 15 и 20 °С и температуре десорбции 160 °С

Определяемое вещество	Коэффициенты обогащения		
	10 °С	15 °С	20 °С
Фенол	78	62	48
О-крезол	321	241	182
М-крезол	650	470	343
П-крезол	311	225	165

Из табл. 3 и 4 следует, что на полихромом-3 при температуре 20 °С объёмы "до проскока" фенола 107 см³, крезолов 214-411 см³ и, соответственно, коэффициенты обогащения 48 и 182-165, что обеспечивает избирательно концентрировать фенолы из газовой среды.

В табл. 5 приведена зависимость эффективности аналитической колонки (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1 и результатов количественного анализа фенола и м-крезола от соотношения линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и испарительной камере при вводе проб из патрона-концентратора в колонку методом термической десорбции.

Таблица 5. Зависимость эффективности аналитической колонки (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1 (N-ЧТТ) и результатов количественного анализа фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3 (S пика, мм²), от соотношения линейной скорости газа-носителя (Vл) в патроне-концентраторе и испарительной камере при вводе проб из патрона-концентратора в колонку методом термической десорбции

Определяемое вещество	Vл в патроне-концентраторе составляет в % от Vл в испарительной камере	N	S пика, мм ² , 2 x 10 ⁻¹¹ /16A	Процент определения	Относительная погрешность измерений, %
Фенол	50.0	1039	823	100.0	1.4
М-крезол	50.0	1099	375	100.0	1.2
Фенол	46.9	955	684	83.1	3.8
М-крезол	46.9	1033	336	89.6	4.4
Фенол	53.5	1031	686	83.4	1.2
М-крезол	53.5	1091	332	88.5	1.9
Фенол	* 56.3	1034	711	86.4	3.5
М-крезол	* 56.3	1093	329	87.6	3.9

Температура: колонки 160 °С, десорбции 160 °С, испарителя 160 °С, ПИД 180 °С; время десорбции 10 мин. *При вводе проб фенола м-крезола из патрона-концентратора в колонку, регулятор расхода 5 (рис. 1) перекрыт.

Из табл. 5 следует, что при вводе фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3, из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции при 160 °С с применением разработанного устройства, достигается компактное введение пробы, повышается чувствительность анализа и определяется наиболее высокий процент фенола и м-крезола при создании линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере и достигается такое соотношение линейной скорости при отношении внутренних диаметров испарительной камеры и патрона-концентратора 1:1,33.

Применение разработанного устройства и полихроме-3 для концентрирования фенола и м-крезола, позволяет оптимизировать температуру десорбции при вводе проб из патрона-концентратора в аналитическую колонку и снижает отн. погрешность измерений фенола до 1,4 %, м-крезола до 1,2 % (P = 0,95, n = 7) при создании линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере.

При вводе проб фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3, из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции с помощью разработанного устройства, при линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 46,9 % и 53,5 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, снижается процент определения фенола на 16,9 % и 16,6 % (P = 0,95, n = 7), м-крезола – 10,4 % и 11,5 % (P = 0,95, n = 7).

Из табл. 5 также следует, что при перекрытии регулятора расхода 5 (см. рис. 1) газ-носитель не поступает в испаритель, что приводит к образованию непродуваемого объема между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя. Это обуславливает размывание проб при переводе из патрона-концентратора в колонку и сорбции фенола и м-крезола на силиконовой мембране испарителя, что приводит к снижению определения концентраций фенола на 13,6 %, м-крезола – 12,4 % и, соответственно, увеличивается отн. погрешность измерений фенола до 3,5 % и м-крезола до 3,9 % ($P = 0,95$, $n = 7$).

Таблица 6. Зависимость эффективности аналитической колонки (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1 (N-ЧТТ, Н-ВЭТТ, мм) и результатов количественного анализа фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3 (S пика, мм²), от температуры десорбции при вводе проб из патрона-концентратора в колонку при линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере

Определяемое вещество	Температура десорбции, °С	N	H	S пика, мм ² 2 x 10 ⁻¹¹ /16A	Процент определения
Фенол	140	880	2.27	669	81.3
М-крезол	140	899	2.23	338	90.0
Фенол	160	1039	1.93	823	100.0
М-крезол	160	1099	1.83	375	100.0
Фенол	170	1062	1.88	790	96.0
М-крезол	170	1113	1.80	357	95.0
Фенол	180	1081	1.85	734	89.2
М-крезол	180	1150	1.74	341	90.0

Температура: колонки 160 °С, испарителя 160 °С, ПИД 180 °С; время десорбции 10 мин. Другие условия приведены в разделе анализ градуировочных смесей фенола м-крезола.

Из результатов табл. 6 следует, что при вводе проб фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3, методом термической десорбции из патрона-концентратора в аналитическую колонку при линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, эффективность аналитической колонки и определяемые концентрации фенола и м-крезола зависят от температуры десорбции. При этом температура десорбции 160 °С фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3, является оптимальной и позволяет определять наиболее высокий процент концентрации фенола и м-крезола.

При температуре десорбции 170 и 180 °С фенола и м-крезола, сконцентрированных на полихроме-3, эффективность аналитической колонки по сравнению с температурой десорбции 160 °С изменяется незначительно, а определяемые концентрации снижаются – фенола на 4-11 % и м-крезола – 5-10 %. Связано это с тем, что в процессе нагревания патрона-концентратора при температуре 170 и 180 °С, полихром-3 не полностью удерживает фенол и м-крезол при термической десорбции и поступают из патрона-концентратора в аналитическую колонку в виде фона, что приводит к снижению определяемых концентраций фенола и м-крезола.

На рис. 2 и 3 приведены хроматограммы анализа градуировочной смеси фенола и м-крезола, сконцентрированных из диффузионной ячейки на полихроме-3,

и десорбированных при температуре 160 °С в аналитическую колонку с применением разработанного устройства.

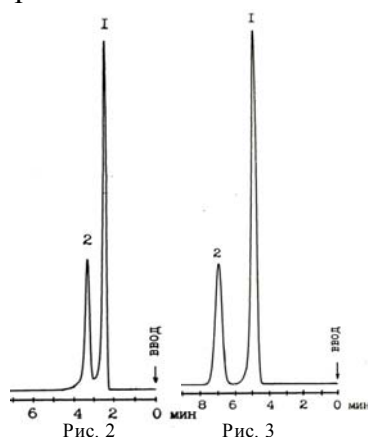


Рис. 2-3. Хроматограммы фенола 1 и м-крезола 2, сконцентрированных из диффузионной ячейки при температуре 60 °С из объема азота 50 см³ на полихроме-3 и десорбированных из патрона-концентра-тора в аналитическую колонку с применением разработанного устрой-ства при линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в испарительной камере.

Колонка из стекла (2 м x 3 мм) с 2 % ПЭГА на полихроме-1, фр. 0,25-0,50 мм. Патрон-концентратор (15 x 0,4 см) с полихромом-3, фр. 0,25-0,50 мм, снабжён иглой. Температура: десорбции 160 °С; колонки 160 °С (рис. 2) и 140 °С (рис. 3), испарителя 160 °С, ПИД 180 °С; время десорбции 10 мин; скорость диаграммной ленты 0,6 см/мин; чувствительность 2×10^{-11} -16 А.

На хроматограммах видно, что устройство компактно вводит пробы фенола и м-крезола из патрона-концентра-тора с полихромом-3 в аналитическую колонку методом термической десорбции с применением разработанного устройства.

Определение органических веществ, содержащихся в фанере на основе фенолоформаль-дегидной смолы, методом динамического парофазного анализа. Из образца фанеры при температуре 84 °С дискретно экстрагируют органические вещества азотом. Строят график зависимости логарифм (lg) концентрации (С) фенола, формальдегида и метанола от время газовой экстракции (t) (рис. 4).

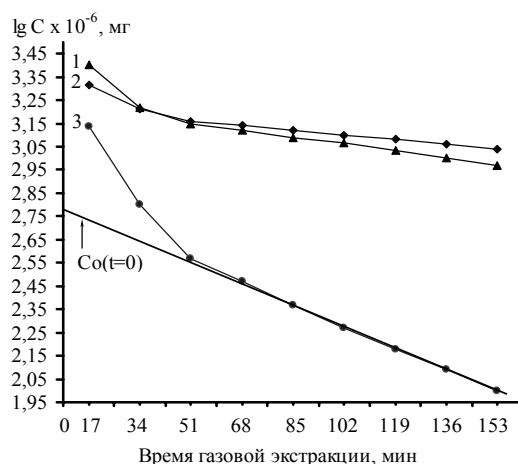


Рис. 4. Зависимость lg C фенола 1, формальдегида 2 и метанола 3, выделяющихся из фанеры на основе фенолоформальдегидной смолы при температуре 84 °С, от время газовой экстракции

Формальдегид и метанол определяли с помощью устройства для парофазного анализа с дозирующей петлёй объёмом 15 см³.

Фенол, сконцентрированный на полихrome-3, вводили из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции с помощью разработанного устройства.

Из графика видно, что динамика выделения фенола, формальдегида и метанола из фанеры протекает за счёт испарения и диффузии. Ниспадающие участки зависимости $\lg C$ от t имеют прямолинейную зависимость, что указывает на выделение фенола, формальдегида и метанола из фанеры за счёт диффузии. Для расчёта содержания органических веществ в фанере за счёт диффузии используют ниспадающий участок зависимости $\lg C$ от t .

Концентрацию веществ, выделяющихся из фанеры за счёт диффузии, рассчитывают по формуле: $C = [C_0 \cdot 100] : M$, где: C – концентрация вещества в образце, мг/100 г массы; C_0 – концентрация фенола или формальдегида, метанола в образце, мг, полученная на графике зависимости $\lg C$ от t , экстраполяцией ниспадающего участка на ось абсцисс при $t = 0$; M – масса образца фанеры, г.

Концентрацию веществ, выделяющихся из фанеры за счёт испарения, рассчитывают по формулам: $C_1 = [S \cdot K \cdot 100] : M$; $C_2 = [S \cdot K \cdot 0,94 \cdot 100] : M$, где: C_1 – концентрация метанола и фенола в фанере, мг/100 г массы; C_2 – концентрация формальдегида в фанере, мг/100 г массы; S – площадь хроматографических пиков, мм²; K – абсолютный градуировочный коэффициент, мг/мм²; 0,94 – коэффициент пересчёта в формальдегид; M – масса образца фанеры, г.

В табл. 7 приведено содержание фенола, формальдегида и метанола в фанере.

Таблица 7. Содержание фенола, формальдегида и метанола в фанере на основе фенолоформальдегидной смолы, получены методом динамического парофазного анализа при температуре 84 °С, мг/100 г массы

Наименование образца	Концентрация, мг/100 г массы		
	фенол	Формальдегид	метанол
Фанера ФБС, толщиной 12 мм, из шпона березы, толщиной 1,55 мм, высушенного в газовой сушилке	1.31	1.25	0.66

Данные табл. 7 показывают, что фанера содержит формальдегид и фенол в равных количествах, а метанола содержит в 2 раз меньше по сравнению с формальдегидом и фенолом.

Список литературы

1. Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии, том 10. Сб. науч. трудов института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН под ред. Кузьмина Н.М. М.: Наука, 1990. 280 с.
2. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред // Успехи химии. 1983. т.ЛII. Вып. 7. с. 1225-1246.
3. Хабаров В.Б., Панина Л.И., Сакодынский К.И., Ковба И.Т., Глазунова Л.Д. Способ получения полимерного сорбента. А.С. СССР № 1258179. МКИ G01N 30/48. Оpubл. Бюл. 1986. № 34. С. 275. Заявка № 3802908/23-25 от 15.08.1984.

4. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 166 с.
5. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. Сакодынского К.И. М.: Мир. 1978. 179 с.
6. Хабаров В.Б. Разработка сорбентов и методических подходов к санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов методом газовой хроматографии. Дисс. ... канд. хим. наук. М., 1997. 258 с.
7. Баскин Л.З., Ваулин В.Ф., Новиков В.А., Киселёв Н.Г. Ампулы фторопластовые. Технические условия 95-766-80. Кирово-Чепецкий химический комбинат. Кирово-Чепецк. 1980. 9 с.
8. Баскин З.Л. Хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом и технологическом контроле. Автореф. д-ра тех. наук. М., 1997. 52 с.
9. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И., Забельников Н.С. Сорбент для газовой хроматографии. А.С. СССР № 699422. Оpubл. 25.11.79. Бюл. 1979. № 43. Заявка № 2509049/23-25 07.07.1977.
10. Хабаров В.Б., Мальцев В.В. Устройство для парофазного анализа. А.С. СССР № 1728793. МКИ G01N 30/10. Оpubл. 23.04.1992. Бюл. № 15. С. 184. Заявка № 4662831/25 от 14.02.1989.
11. Хабаров В.Б., Мальцев В.В. Способ получения калибровочных смесей паров формальдегида в инертном газе и устройство для его осуществления. А.С. СССР № 1350610. МКИ G01N 30/04. Оpubл. 07.11.1987. Бюл. № 41. С. 191. Заявка № 4037123/24-25 от 13.03.1986.
12. Raymond A., Guiochon G. The Use of Graphitized Carbon Black as a Trapping Material for Organic Compounds in Light Gases Before a Gas Chromato-graphic Analysis // J. Chromatog. Sci. 1975. V. 13. P. 173-177.
13. Гаврилина Л.Я., Жейвот В.И., Емельянов И.Д. Определение коэффициента обогащения при газохроматографическом концентрировании микропримесей // Изв. СО АН СССР. 1982. № 7. С. 97-102.

Хабаров Виктор Борисович – к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, тел.: 8(495)9554668

Khabarov Victor B. – Candidat of Chemistry, senior research worker, Federal State Budgetary Foundation of Science A.N. Frumkin, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: Khabarov@phych.ac.ru