



УДК 543.544

Закономерности удерживания N, O, S-содержащих органических соединений из газовой фазы сорбентами на основе солей переходных металлов

Журавлёва Г.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 7.07.2017 г.

Выявлены закономерности удерживания низкомолекулярных органических соединений с различными гетероатомами (N, O, S) из газовой фазы сорбентами на основе непористых солей переходных металлов: Ni (II), Co (II) и Cu (II). Нашла подтверждение гипотеза о более высоком сродстве солей никеля по отношению к азотсодержащим, а меди – к серосодержащим соединениям. Кобальт проявляет более высокую способность удерживать кислородсодержащие соединения по сравнению с медью и никелем. Установлено, что сорбенты на основе солей переходных металлов по эффективности удерживания некоторых соединений значительно превосходят другие сорбенты, включая активные угли.

Ключевые слова: органические соединения, сорбционное концентрирование, поверхностно-слоистые сорбенты, соли переходных металлов.

The patterns of retention of N, O, S-containing organic compounds from the gas phase by sorbents on base of salts of transition metals

Zhuravleva G.A.

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

Sorbents on base of salts of transition metals have been proposed earlier by A.V. Kiselev for separation of low molecular weight polar organic compounds. However, the possibilities of such sorbents for gas-adsorption concentration are investigated far from complete. The aim of the work is to research the retention patterns and evaluate the analytical capabilities of sorbents on base of nonporous salts of transition metals for gas-adsorption concentration of low molecular weight N, O, S-containing organic compounds. The aqueous solutions of salts was applied to a macroporous support for gas chromatography to increase the surface area. Porochrom-III was chosen as an optimal carrier to obtain the composite sorbents on base of nonporous salts. It was shown that sorbent with this carrier has the highest retention parameters of organic compounds. Also, the hypothesis of a higher gas-adsorptive affinity of nickel (II) salts with respect to nitrogen-containing compounds and copper (II) to sulfur-containing substances was confirmed. Cobalt (II) chloride shows a higher ability to retain oxygen-containing compounds than copper (II) and nickel (II) chloride. It has been established that sorbents on base of salts of transition metals exceed other sorbents, including active carbons on the retention efficiency of certain organic compounds.

Keywords: organic compounds, sorption concentration, surface-layer sorbents, salts of transition metals.

Введение

В настоящее время в газовой хроматографии довольно остро ощущается не-

обходимость в создании высокотемпературных сорбентов и стационарных фаз, обеспечивающих селективное удерживание и разделение органических соединений не только с различной полярностью, но и содержащих различные гетероатомы. Подобная проблема возникает и при сорбционном концентрировании низкомолекулярных полярных органических соединений, которое необходимо для определения этих веществ в атмосферном воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Активный пробоотбор на твердых сорбентах (динамическая сорбция) – наиболее распространенный и эффективный метод предварительного концентрирования низкомолекулярных органических соединений при анализе воздуха [1-4]. Однако, все известные адсорбенты, включая активные угли, и стационарные жидкие фазы не обеспечивают достаточно высоких коэффициентов концентрирования этих веществ при анализе влажного воздуха. Для этой цели могли бы служить сорбенты на основе солей переходных металлов, которые первоначально были предложены для газохроматографического разделения низкомолекулярных кислородсодержащих органических соединений [5]. Однако возможности подобных сорбентов для газоадсорбционного концентрирования раскрыты далеко не полностью. Ранее нами были разработаны поверхностно-слоистые сорбенты на основе непористых солей переходных и щелочноземельных металлов, проявляющие высокое адсорбционное сродство к низшим спиртам и кетонам [6-9]. При этом известно, что различные переходные металлы имеют различное сродство к N, O, S-содержащим органическим соединениям [10].

Цель работы – выявление закономерностей удерживания и оценка аналитических возможностей сорбентов на основе непористых солей переходных металлов для газоадсорбционного концентрирования низкомолекулярных органических соединений, содержащих различные гетероатомы (N, O и S).

Эксперимент

Методика приготовления композиционных сорбентов на основе солей переходных металлов. С целью увеличения удельной поверхности непористые соли наносили на макропористые диатомитовые носители. Для этого навеску соли (NiCl_2 , CoCl_2 и CuCl_2), предварительно обезвоженную нагреванием, растворяли в дистиллированной воде и в полученный раствор добавляли навеску носителя. Приготовленную смесь упаривали над электроплиткой до сыпучего состояния, затем переносили в сушильный шкаф и высушивали до постоянной массы при температуре 280°C . Количество нанесенной соли находили по увеличению массы сорбента после его просеивания через сито для отсева ненанесенной соли [11]. Полученными поверхностно-слоистыми сорбентами (ПСС) заполняли колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2-7 см.

Приготовленные сорбенты по своим характеристикам сравнивали с наиболее эффективными и коммерчески доступными полимерными сорбентами и активированными углями [4]: березовым углем БАУ, торфяным углем СКТ, а также угольным сорбентом ФАС на основе термопластных полимеров [12]. Размер частиц данных сорбентов составлял 0.25-0.5 мм.

Методика приготовления модельных газовых смесей. Модельные газовые смеси (МГС) с концентрациями тестовых веществ (метанол, этанол, ацетон, метилэтилкетон, ацетонитрил, нитрометан, пиридин) C_G получали, пропуская поток воздуха через водные растворы с концентрацией этих веществ C_L , которую рассчитывали по формуле (1):

$$C_G = \frac{C_L}{K}, \quad (1)$$

где K – коэффициент распределения тестового вещества между водной и газовой фазой при равновесии, который рассчитывали заранее из экспериментально найденных данных по известной методике [13]. Концентрации тестовых веществ в МГС составляли 50 мг/м^3 .

Для исследования серосодержащих соединений использовали поверочную газовую смесь (ПГС) сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана в азоте с концентрациями 151, 153 и 151 мг/м^3 , соответственно. Величину объемного расхода МГС (W_G) регулировали с помощью регулятора расхода газа и контролировали мыльно-пленочным расходомером.

Аппаратура. Площади поверхности и пористость носителей, а также приготовленных ПСС измеряли с помощью автоматизированной системы ASAP 2020 при адсорбции криптона по методу БЭТ. Криптон выбран из-за невысокой удельной поверхности исследуемых сорбентов. Исследование закономерностей удерживания N, O, S-содержащих соединений из газовой фазы сорбентами на основе солей переходных металлов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором для азот- и кислородсодержащих органических соединений и с пламенно-фотометрическим детектором для серосодержащих веществ.

Оценка сорбционных свойств сорбентов. Поток модельной газовой смеси тестовых летучих органических соединений направляли в колонку с сорбентом, а выходящий из сорбционной колонки поток газа подавали в дозирующую петлю (1 см^3) обогреваемого крана-дозатора, с помощью которого периодически отбирали порции газовой фазы и вводили их в газовый хроматограф. 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 удерживания (V_R), в качестве которого принимали значение V , при котором $c/c_0 = 0.5$.

Обсуждение результатов

Выбор оптимального носителя для приготовления сорбентов. Проведено порометрическое исследование 5 носителей для газовой хроматографии – инертон АW, динохром II, хроматон N-AW, целит 545 и порохром-III. В качестве оптимального выбран обладающий наибольшим объемом пор и удельной поверхностью порохром-III (табл. 1). Готовили композиционные сорбенты на основе хлорида никеля (II) в количестве 20% от массы носителя, после чего снимали на них выходные кривые удерживания ацетонитрила (рис. 1). На инертон АW хлорид никеля (II) не удалось нанести в достаточном количестве, вероятно, из-за небольшой удельной поверхности данного носителя.

Таблица 1. Порометрические характеристики носителей.

Носитель	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Инертон АW	0.53 ± 0.06	0.55 ± 0.07
Динохром-II	1.2 ± 0.14	0.58 ± 0.07
Хроматон N-AW	0.95 ± 0.12	1.3 ± 0.15
Целит 545	1.5 ± 0.20	1.8 ± 0.25
Порохром-III	3.1 ± 0.38	2.8 ± 0.35

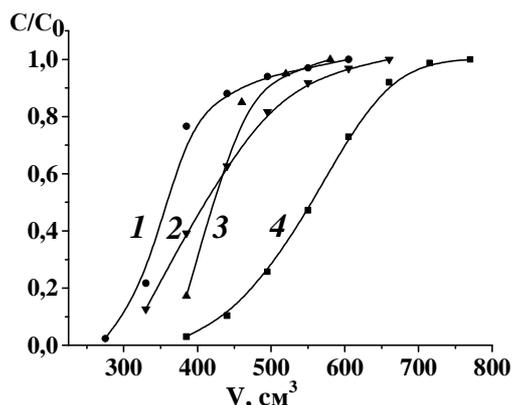


Рис. 1. Выходные кривые удерживания ацетонитрила из потока МГС в колонках 7x0.3 см, заполненных сорбентами на основе NiCl₂ (20 %) с различными носителями (размер частиц 0.2 – 0.31 мм): 1 –хроматон N-AW, 2 –динохром II, 3 –целит 545, 4 – порошок-III. W_G - 50 мл/мин.

Порохром-III с размерами частиц 0.4-1.0 мм использовался для приготовления сорбентов в дальнейшем. Согласно данным порометрических исследований установлено, что нанесение солей на поверхность порохрома-III приводит к незначительному (на 10-15 %) уменьшению удельной поверхности сорбента и его пористости.

Закономерности удерживания N, S, O-содержащих органических соединений сорбентами на основе непористых солей. Исследованы закономерности удерживания N, O, S-содержащих органических соединений из газовой фазы сорбентами на основе хлоридов меди, кобальта и никеля. Наиболее вероятный механизм удерживания этими сорбентами – ион-дипольное взаимодействие между молекулами данных соединений и узлами кристаллической решетки соли. Все тестовые вещества имеют большие дипольные моменты [14]. Установлено (табл. 2), что хлорид никеля (II) удерживает пары ацетонитрила, нитрометана и пиридина (N-содержащих соединений) в несколько раз сильнее, чем хлориды меди (II) и кобальта (II). Кислородсодержащие соединения (спирты и кетоны) лучше других солей удерживает хлорид кобальта (II). Высокую селективность по отношению к S-содержащим соединениям показали сорбенты на основе хлорида меди (II).

Таблица 2. Дипольные моменты (μ) и удельные объемы удерживания N, O и S-содержащих соединений на ПСС с различными солями (20 % на порохроме-III). 20 °С.

Тестовое вещество	μ , D	Удельные объемы удерживания, дм ³ /г		
		CuCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂
Ацетонитрил	3.11	3.9 ± 0.15	6.4 ± 0.25	23.2 ± 0.7
Нитрометан	3.05	1.2 ± 0.05	1.0 ± 0.04	12.6 ± 0.5
Пиридин	2.26	0.80 ± 0.04	1.8 ± 0.06	8.5 ± 0.3
Метанол	1.71	1.1 ± 0.05	16.8 ± 0.6	12.3 ± 0.5
Этанол	1.8	1.2 ± 0.05	21.3 ± 0.7	16.1 ± 0.6
Ацетон	2.2	4.3 ± 0.15	12.1 ± 0.5	13.7 ± 0.5
Метилэтилкетон	1.81	6.4 ± 0.25	20.3 ± 0.6	14.5 ± 0.5
Сероводород	1.1	>500	<1	<1
Метилмеркаптан	1.26	>500	<1	<1
Этилмеркаптан	1.43	>500	<1	<1

Проводили сравнение разработанных композиционных сорбентов, широко применяемого для газоадсорбционного концентрирования в силу своей термостойкости полимерного сорбента Тенакс ТА и активированных углей различных марок (табл. 3).

Таблица 3. Объемы удерживания полярных органических соединений и H_2S на различных сорбентах. $20^\circ C$. Me – переходный металл.

Сорбент	Удельные объемы удерживания, л/г				
	CH_3OH	$(CH_3)_2CO$	CH_3CN	CH_3NO_2	H_2S
Активный уголь БАУ	15.0 ± 0.5	83 ± 3	46 ± 2	63 ± 2.5	4.6 ± 0.3
Активный уголь СКТ	27.3 ± 0.9	115 ± 5	43 ± 2	71 ± 3	-
Активный уголь ФАС	42.1 ± 1.5	195 ± 7	62 ± 3	94 ± 4	-
Тенакс ТА [4]	< 0.3	1.2	1.6	-	< 0.3
20 % $MeCl_2$ на порохроме-III	16.8 ± 0.6 (Co)	12.1 ± 0.5 (Co)	23.2 ± 0.7 (Ni)	12.6 ± 0.5 (Ni)	> 500 (Cu)

Известно, что очень высокое сродство активных углей к органическим соединениям довольно часто затрудняет их термодесорбцию, что вынуждает использовать сорбенты с меньшей удельной поверхностью, например, Тенакс [15]. Как видно из табл. 3, сорбент на основе хлорида меди существенно превосходит активные угли по параметрам удерживания сероводорода, а сорбент на основе хлорида кобальта – некоторые угли по параметрам удерживания метанола. Высокая термостойкость разработанных сорбентов на основе солей переходных металлов и высокое сродство к полярным органическим соединениям с различными гетероатомами делают их перспективными материалами для газоадсорбционного концентрирования указанных соединений.

Заключение

Выявлены закономерности удерживания низкомолекулярных органических соединений с различными гетероатомами (N, O, S) сорбентами на основе непористых солей переходных металлов: Ni (II), Co (II) и Cu (II). Нашла подтверждение гипотеза о более высоком сродстве солей никеля по отношению к азотсодержащим, а меди – к серосодержащим соединениям. Кобальт проявляет более высокую способность удерживать кислородсодержащие соединения по сравнению с медью и никелем. В работе установлено, что сорбенты на основе солей переходных металлов по эффективности удерживания некоторых соединений значительно превосходят другие сорбенты, включая активированные угли.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60099 мол_a_дк

Список литературы

1. Dettmer K., Engewald W. // *Chromatography*. 2003. Vol. 57. pp. 339-347.
2. Namiesnik J., Zygmunt B. // *Chromatography*. 2002. Vol. 56, pp. 9-18.
3. Woolfenden E. // *J. Chromatogr. A*. 2010. Vol. 1217. pp. 2674-2684.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 528 с.
5. Belyakova L.D., Kalpakian A.M., Kiselev A.V. // *Chromatographia*. 1974. Vol. 7. pp. 14-18.

6. Родинков О.В., Журавлёва Г.А., Маслякова А.А., Петрова М.В. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2014. Т. 69. № 4. С. 390 – 394.
7. Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Bugai-chenko A.S., Viktorova M.I. et al. // *Talanta*. 2015. Vol. 144. pp. 427-431.
8. Rodinkov O.V., Zhuravlyova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A. // *Anal. Methods*. 2015. Vol. 7. pp. 458-465.
9. Журавлёва Г.А., Родинков О.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 4. С. 423-429.
10. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М. Наука. 1984. 144 с.
11. Родинков О.В., Журавлёва Г.А., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Патент РФ. № 2564344. 2015.
12. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. № 2. С. 191-195.
13. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Ленинград. Химия. 1982. 280 с.
14. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М. Высшая школа. 1971. 416 с.
15. Ras M.R., Borrull F., Marce R.M. // *Trend Anal. Chem*. 2009. Vol. 28. pp. 347-361.

References

- Dettmer K., Engewald W., *Chromatography*, 2003, Vol. 57, pp. 339-347.
- Namiesnik J., Zygmunt B., *Chromatography*, 2002, Vol. 56, pp. 9-18.
- Woelfenden E., *J. Chromatogr. A*, 2010, Vol. 1217, pp. 2674-2684.
- Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Gazokhromatograficheskii analiz zagryaznennogo vozdukha*. М., BINOM, Laboratoriya znaniy, 2006, 528 p.
- Belyakova L.D., Kalpakian A.M., Kiselev A.V. *Chromatographia*, 1974, Vol. 7, pp. 14-18.
- Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Maslyakova A.A., Petrova M.V. et al., *J. of Analytical Chemistry*, 2014, Vol. 69, No 4, pp. 390-394.
- Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Bugai-chenko A.S., Viktorova M.I. et al., *Talanta*, 2015, Vol. 144, pp. 427-431.
- Rodinkov O.V., Zhuravlyova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A., *Anal. Methods*, 2015, Vol. 7, pp. 458-465.
- Zhuravleva G.A., Rodinkov O.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 4, pp. 423-429.
- Gindin L.M., *Jekstrakcionnye processy i ih primeneniye*, М., Nauka, 1984, 144 p.
- Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Bugai-chenko A.S., Moskvin L.N. Patent RF No 2564344, 2015.
- Muhin V.M., Zubova I.D., Gur'janov V.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 2, pp. 191-195.
- Vitenberg A.G., Ioffe B.V., *Gazovaya ekstraktsiya v khromatograficheskom analize: Parofaznyi analiz i rodstvennyye metody*. Ленинград, Himiya Publ., 1982, 280 p.
- Osipov O.A., Minkin V.I., Garnovskij A.D., *Spravochnik po dipol'nym momentam*, М., Vysshaya shkola, 1971, 416 p.
- Ras M.R., Borrull F., Marce R.M., *Trend Anal. Chem*, 2009, Vol. 28, pp. 347-361.

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

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