

ХИМИЯ

УДК 543.27

**ДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ПАРОГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИНЕРТНОМ ГАЗЕ**

© 2002 В.Г. Берёзкин,¹ И.А. Платонов,² М.В. Лепский,¹ Д.Р. Исмагилов,²
Л.А. Онучак²

Предложен новый простой способ получения газового потока, содержащего известные постоянные во времени микроконцентрации летучих веществ. Представлена принципиальная схема установки для его осуществления. Экспериментально показано, что для случая, когда $C_{L_1} > C_{L_2} = C_{L_3}$, достигается более стабильная во времени концентрация летучего вещества в газовом потоке, чем в случае, когда концентрация во всех барботерах одинакова.

Достоверный и систематический контроль за уровнем вредных веществ в природных и техногенных объектах в настоящее время практически невозможен без использования газоанализаторов и газовых хроматографов. Для надежной работы этих приборов необходимо проведение их систематической поверки, что связано с использованием газовых смесей известного состава.

Получение таких смесей, особенно в области микропримесей, представляет собой большую проблему, для решения которой используют обычно методы, обеспечивающие приготовление в лабораторных условиях градуировочных смесей необходимых (заранее заданных экспериментатором) концентраций [1]. Обычные градуировочные смеси приготавливают перед или во время их непосредственного использования. Для их получения в настоящее время чаще всего используют методы, которые основаны на диффузии молекул целевого компонента через пористые мембраны (мембранные методы) [2–5] или на диффузии молекул разбавляемого компонента в газовой среде (диффузионные методы) [5–8]. Однако эти методы достаточно трудоемки и требуют использования относительно сложной и дорогой аппаратуры.

Несомненным преимуществом в простоте получения парогазовых смесей и доступности аппаратурного оформления обладают методы, которые основаны на

¹ Берёзкин Виктор Григорьевич (berezkin@ips.ac.ru), Лепский Михаил Вадимович (lepku_m@mail.ru), Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, 117921, Москва, Ленинский проспект, 29.

² Платонов Игорь Артемьевич, Исмагилов Дмитрий Рамазанович, Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

равновесном насыщении летучими органическими соединениями потока инертного газа при непосредственном контакте его с малолетучими растворителями, содержащими определенные концентрации летучих соединений [9–16].

В работах [13–16] проводились как экспериментальные, так и теоретические исследования одноступенчатой и многоступенчатой газовой экстракции летучих органических веществ из малолетучих жидкостей для получения градуировочных и поверочных газовых смесей. Однако рассматривали и изучали только системы, где начальная концентрация летучих веществ в малолетучем растворителе и объем жидкой фазы в последовательно соединенных барботерах были одинаковы. Для таких систем концентрация летучих веществ в получаемых газовых смесях или уменьшается по экспоненциальному закону, или остается практически постоянной в течение определенного времени. В таких системах период времени, когда концентрацию примеси можно рассматривать как постоянную величину, недостаточен для метрологического обеспечения газоаналитических измерений. Последнее обстоятельство ограничивает область применения этих систем.

Теоретический анализ многоступенчатого процесса газовой экстракции, проведенный нами на основе теории тарелок, показал, что заметного изменения концентрации летучих соединений от времени при постоянном расходе газа-экстрагента можно избежать, если использовать систему из нескольких барботеров, в которой концентрации перераспределяемых веществ в начальных барботерах превышают их концентрации в последующих.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение многоступенчатого насыщения газового потока в результате его контакта с малолетучей жидкостью, содержащей микроконцентрации летучих веществ, в системе из нескольких последовательно соединенных барботеров, в которых концентрации перераспределяемых веществ в первом барботере выше, чем в последующих, а также разработка методики приготовления парогазовых смесей с постоянными в течение длительного времени микроконцентрациями углеводородов в газовом потоке.

Экспериментальная часть

В качестве смеси веществ, микроконцентрации которых задаются в газовом потоке, нами были выбраны *n*-гептан и ароматические углеводороды (толуол и этилбензол). В качестве малолетучего растворителя для указанных веществ был выбран тридекан вследствие его низкой летучести, малой токсичности, возможности очистки от мешающих примесей, а также доступности.

Для предотвращения артефактов, связанных с наличием органических микропримесей в растворителях, тридекан, *n*-гептан, толуол и этилбензол очищали по известным методикам [17] с последующим газохроматографическим контролем.

Для извлечения летучих углеводородов инертным газом (азотом) из среды тридекана на основе газового хроматографа "Цвет 500М" была смонтирована установка получения парогазовой смеси, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из поглотителей Рыхтера 10, двух шестиходовых кранов 2 и 3, петель калиброванного объема 6 и 7, вентиля тонкой регулировки 1, 8 и 9, хроматографической колонки 4 и детектора 5.

В положении "отбор пробы" получаемая парогазовая смесь из барботеров 10 проходит через петлю 7 и сбрасывается в атмосферу. Поверочная газовая смесь поступает в петлю 6 и также сбрасывается в атмосферу.

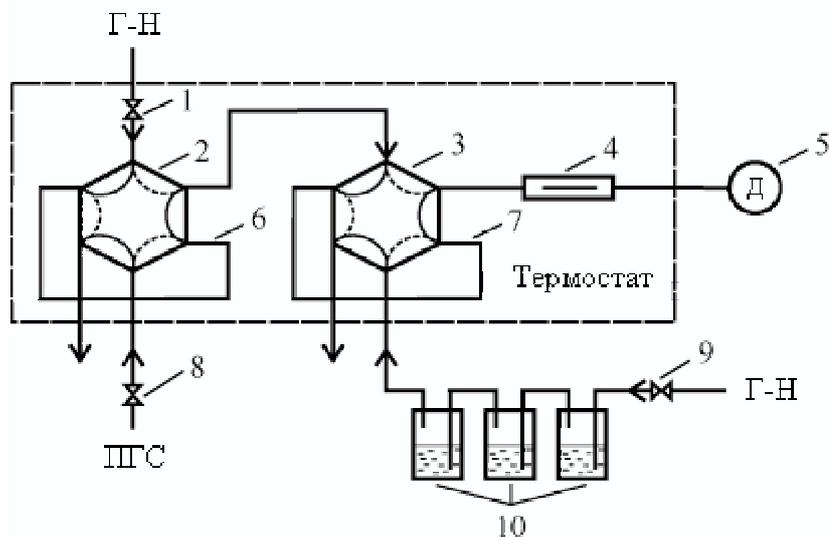


Рис. 1. Вариант схемы устройства для получения паро-газовой смеси и установки для ее анализа (1, 8, 9 — вентили тонкой регулировки; 2, 3 — шестиходовые краны; 4 — хроматографическая колонка; 5 — детектор; 6, 7 — петли калиброванного объема; 10 — поглотители Рыхтера); - - - - положение "отбор пробы"; — — — — положение "анализ"

В положении "анализ" происходит одновременный поворот кранов 2 и 3 на 60° , что обеспечивает унос исследуемых веществ в хроматографическую колонку 4 с последующей регистрацией пламенно-ионизационным детектором 5.

Нами изучалась система, состоящая из трех барботеров, заполненных 23 см^3 смеси *n*-гептана, толуола, этилбензола в тридекане, причем концентрации летучих веществ в первом барботере составляли 2,8 об. % *n*-гептана и по 2,2 об. % толуола и этилбензола, а в двух последующих по 2,2 об. % *n*-гептана и по 1,7 об. % толуола и этилбензола. Нумерация барботеров идет по ходу движения инертного газа-разбавителя (азота), то есть в первый барботер вводили чистый газ-разбавитель, а на выходе из третьего получали готовую парогазовую смесь. Барботеры помещали в жидкостный термостат (25°C). Азот пропускали через систему с постоянной объемной скоростью $50 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Одновременно с определением концентраций летучих веществ в получаемой газовой смеси изучалось изменение их концентраций в жидкости в каждом из трех поглотителей Рыхтера. Для этого через определенные промежутки времени отбирали по 50 мкл жидкой пробы и анализировали газохроматографическим методом.

Количественную оценку результатов хроматографического анализа парогазовой и жидкой смесей, находящейся в барботерах, проводили методом внутреннего стандарта, для чего были использованы поверочная газовая смесь (2,5 об. % пропана в азоте) и раствор *o*-ксилола в тридекане (2,5 масс %) соответственно.

Для изучения влияния природы летучих веществ на процесс их извлечения из малолетучей жидкости определяли константы распределения $K_C = C_L/C_G$ *n*-гептана, толуола и этилбензола между тридеканом и азотом газохроматографическим методом [18] с использованием известного значения плотности тридекана при температуре исследования (25°C) [19].

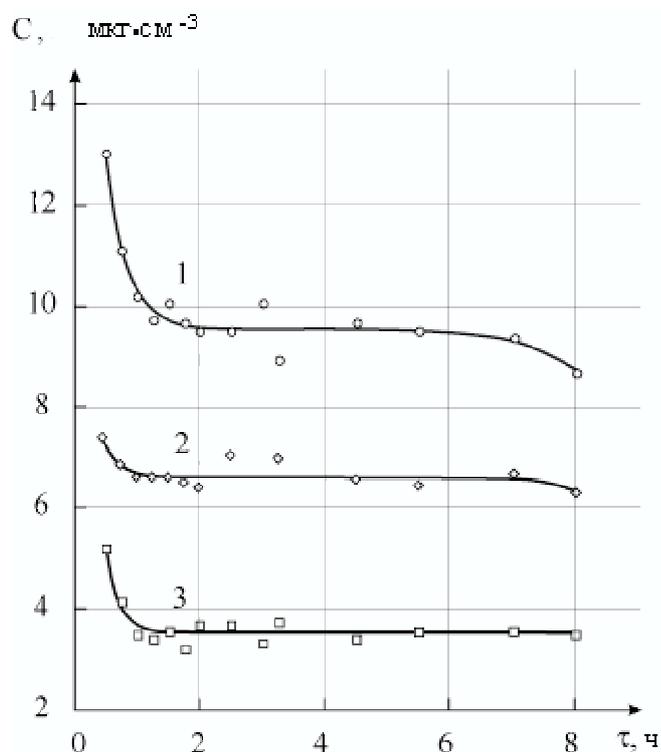
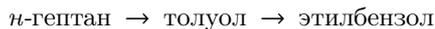


Рис. 2. Зависимость концентрации летучего вещества в потоке газа-разбавителя от времени: 1 — *n*-гептан; 2 — толуол; 3 — этилбензол ($t = 25^\circ\text{C}$)

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена зависимость концентрации летучих веществ в парогазовой смеси на выходе из системы от времени. Как видно из рисунка, в начальный момент проведения эксперимента (в течение 1–1,5 часов) концентрации летучих соединений в полученной парогазовой смеси значительно уменьшаются, так как система еще не достигла стационарного режима. После достижения равновесия концентрация *n*-гептана, толуола и этилбензола в парогазовой смеси сохранялась постоянной в течение достаточно длительного времени (6,5; 9 и 20 часов соответственно). После 30 часов непрерывной работы установки концентрация *n*-гептана в получаемой газовой смеси составила $7,32 \text{ мкг}/\text{см}^3$, толуола — $4,84 \text{ мкг}/\text{см}^3$, этилбензола — $3,25 \text{ мкг}/\text{см}^3$.

Полученные нами экспериментальные данные, представленные в таблице, свидетельствуют, что увеличение константы распределения между азотом и тридеканом в ряду



приводит к увеличению в этом же ряду времени, в течение которого концентрация углеводородов остается постоянной. При этом численные значения концентрации летучих веществ в азоте в период их постоянства уменьшаются в том же порядке.

Одновременно с определением концентраций летучих веществ в парогазовой смеси изучали изменение их концентраций в тридекане в каждом из барботеров (рис. 3–5).

Таблица
Экспериментальные значения констант распределения K_C *n*-гептана, толуола и этилбензола в системе "тридекан-азот" при 25 °С

Соединение	K_C
<i>n</i> -Гептан	1520
Толуол	2120
Этилбензол	3830

Как видно из рисунков, в первом сосуде наблюдается уменьшение концентраций летучих веществ по экспоненциальному закону. Для компонентов смеси, находящейся во втором барботере, экспоненциальное разбавление выражено в меньшей степени. В третьем сосуде графические зависимости для *n*-гептана и толуола также подчиняются экспоненциальному закону разбавления, а для этилбензола концентрация сохраняется практически постоянной в течение почти 2 суток. Наблюдаемые результаты также можно объяснить разными значениями констант распределения для рассматриваемой системы. Необходимо отметить, что зависимость концентрации веществ от времени в третьем барботере имеет выраженный максимум, наблюдаемый через 2 часа от начала эксперимента. Это объясняется перераспределением летучих веществ из первого барботера, где начальные концентрации этих веществ выше, во второй, а затем и в третий поглотитель.

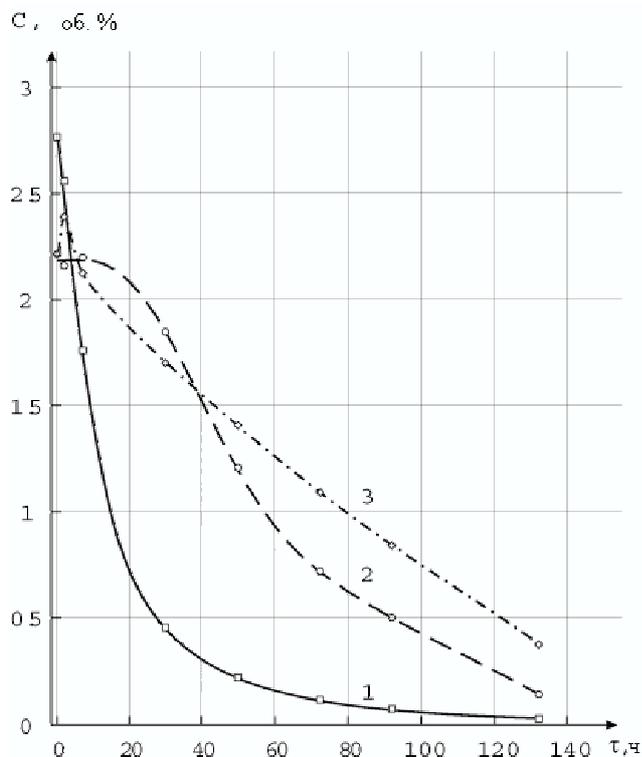


Рис. 3. Зависимость концентрации *n*-гептана в малолетучей жидкости (тридекан) в барботерах от времени: 1 — первый барботер; 2 — второй барботер; 3 — третий барботер

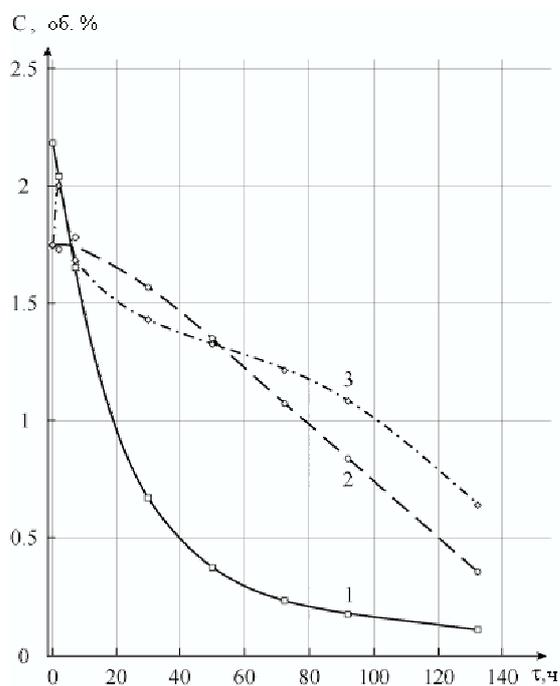


Рис. 4. Зависимость концентрации толуола в малолетучей жидкости (тридекан) в барботерах от времени: 1 — первый барботер; 2 — второй барботер; 3 — третий барботер

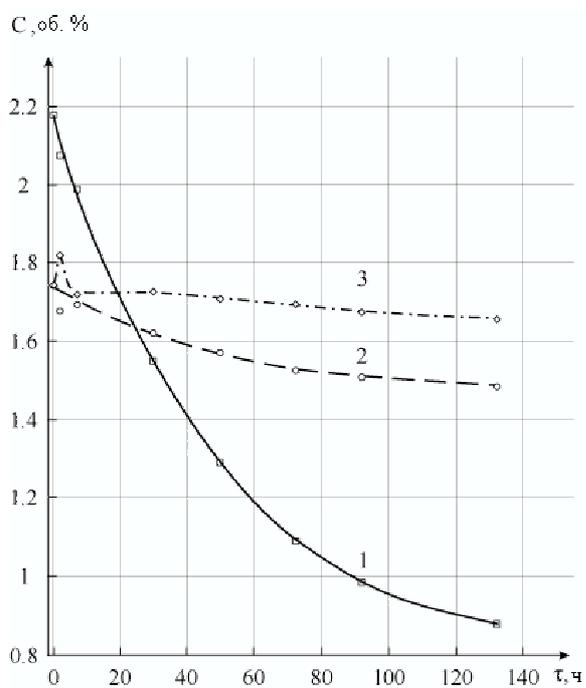


Рис. 5. Зависимость концентрации этилбензола в малолетучей жидкости (тридекан) в барботерах от времени: 1 — первый барботер; 2 — второй барботер; 3 — третий барботер

Важно было сопоставить полученные нами результаты с данными, полученными для системы, в которой начальная концентрация толуола во всех барботерах одинакова и составляла 1,7 об. %, при прочих равных условиях. Подобное сопоставление было проведено для толуола, рис. 6. Видно, что в системе с одинаковыми исходными концентрациями толуола в тридекане постоянный состав газовой смеси сохраняется в течение 2-х часов, тогда как во второй системе, где концентрация в первой порции превышала на 25% концентрацию в двух последующих, — на протяжении более длительного времени (8 часов). Такое значительное увеличение периода времени, в течение которого концентрация в потоке газа остается постоянной, можно объяснить тем, что в системе происходит перераспределение растворенных летучих веществ из порции раствора с большей концентрацией в порции раствора с меньшими концентрациями, что хорошо видно из рис. 3–5.

Таким образом, нами было показано, что в системе, состоящей из 3-х последовательно соединенных сосудов, постоянная концентрация летучих веществ в газе увеличивается, если начальное содержание этих веществ в первом барботере на 25% больше, чем в 2-х последующих (где концентрация их одинакова). Это увеличение времени вызвано перераспределением растворенных летучих веществ из порции раствора с большей концентрацией в порции раствора с меньшими концентрациями. По-видимому, увеличение числа барботеров и более постепенное уменьшение концентрации летучих целевых веществ в барботерах по направлению движения газового потока будет иметь своим результатом увеличение периода времени, в течение которого концентрация целевых компонентов в газовом потоке на выходе из системы остается постоянной.

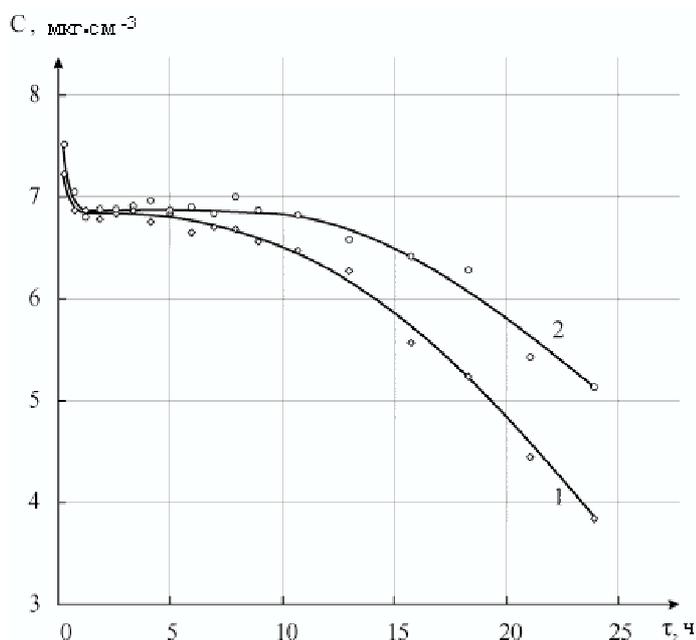


Рис. 6. Зависимость концентрации толуола в потоке газа-разбавителя от времени: 1 — система, в которой начальная концентрация толуола во всех барботерах одинакова и составляет 1,7 об. %; 2 — система, в которой концентрация в первом барботере составляет 2,2 об. %, а в двух последующих по 1,7 об. %

Заключение

Предложен новый простой способ получения газового потока, содержащего известные постоянные во времени микроконцентрации летучих веществ. Способ основан на барботировании газового потока через растворы летучих целевых соединений в малолетучем растворителе с целью его насыщения летучими компонентами, растворенными в малолетучей жидкости. Экспериментальная проверка предложенного способа показала целесообразность его практического использования и дальнейшего развития. Предлагаемый метод может быть рекомендован для создания потока газа, содержащего известные постоянные микроконцентрации летучих веществ с целью использования полученных потоков для поверки и градуировки аналитических приборов, а также для других целей (например, создание атмосферы с известными постоянными микроконцентрациями соединения для изучения влияния лекарственных или вредных веществ на живые организмы).

Работа осуществлена при финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (проекты № КО 357 и № ИО 588).

Литература

- [1] McKinley J., Majors R.E. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds — a question of traceability // *LC-GC Europe*. 2000. V.13. P. 892–895.
- [2] Namiesnik J., Torres L., Mathieu J. Permeation devices for low-boiling gases // *Analysis*. 1985. V. 14. P. 46–48.
- [3] Beasley R.K., Hoffman C.E., Rueppel M.L. et al. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography // *Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 1110–1114.
- [4] O'Keefe A.E., Ortman G. Primary standards for trace gas analysis // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. P. 760–763.
- [5] Namiesnik J. Generation of standard gaseous mixtures // *J. Chromatogr.* 1984. V. 300. P. 79–108.
- [6] Altshuller A.P., Cohen J.R. Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons // *Anal. Chem.* 1960. V. 32. P. 802–810.
- [7] Namiesnik J., Torres L., Korlowski E. et al. Evaluation of the suitability of selected porous for preconcentration of volatile organic compounds // *J. Chromatogr.* 1981. V. 208. P. 239–252.
- [8] Gautrias M., Koppman R. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements // *J. Chromatogr.* 1999. V. 848. P. 239–249.
- [9] Авторское свидетельство № 603898 СССР // *Бюллетень изобретений*. 1978. № 15.
- [10] Fowles I.A., Scott R.P.W. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements // *J. Chromatogr.* 1963. V. 11. P. 1–10.
- [11] Авторское свидетельство № 759953 СССР // *Бюллетень изобретений*. 1980. № 32.
- [12] Авторское свидетельство № 697922 СССР // *Бюллетень изобретений*. 1979. № 42.
- [13] Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 280 с.

- [14] Витенберг А.Г., Косткина М.И. О различных моделях непрерывной равновесной газовой экстракции летучих веществ из нелетучего растворителя // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. №9. С.1800–1808.
- [15] Marinichev A.N., Vitenberg A.G. Efficiency of gas extraction in headspace analysis // J. Chromatogr. 1992. V. 600. P. 251–256.
- [16] Мариничев А.Н., Витенберг А.Г. Закономерности многоступенчатой газовой экстракции растворов // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. №10. С. 2385–2388.
- [17] Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966. 740 с.
- [18] Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В. и др. Практикум по газовой хроматографии. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1999. 160 с.
- [19] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

DYNAMIC METHOD OF VAPOUR-GAS STREAMS PREPARATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN NOBLE GAS

© 2002 V.G. Berezkin³, I.A. Platonov⁴, M.V. Lepsky³, D.R. Ismagilov⁴, L.A. Onuchak⁴

A new simple method of preparation of gas stream containing given time invariant microconcentrations of volatile substances is proposed. The apparatus scheme for its realization is given. It is experimentally shown that in the case when $C_{L_1} > C_{L_2} = C_{L_3}$ the volatile substance concentration in a gas stream is more time stable than in the case when concentration in all bubbler flasks is flatten.

Поступила в редакцию 14/XI/2002.

³ Berezkin Victor Grigor'evich (berezkin@ips.ac.ru), Lepsky Mikhail Vadimovich (lepsky_m@mail.ru), Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117921, Russia.

⁴ Platonov Igor Artem'evich, Ismagilov Dmitry Ramasanovich, Onuchak Ludmila Artyomovna (onuchak@ssu.samara.ru), Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.