

УДК 543.544

Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения

А. Г. Витенберг

АЛЕКСАНДР ГРИГОРЬЕВИЧ ВИТЕНБЕРГ — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: газовая хроматография, методы концентрирования летучих примесей, парофазный газохроматографический анализ.

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 2, Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, тел. (812) 428-40-45, (812) 323-96-43.

Общие сведения о парофазном газохроматографическом анализе

Парофазный газохроматографический анализ основан на сочетании газовой экстракции (ее разнообразных статических и динамических версий) с хроматографией. Этот вариант газовой хроматографии дает возможность получать химическую информацию, содержащуюся в газовой фазе, которая используется для суждения о качественном и количественном составе контактирующей с ней конденсированной фазы, а также о физико-химических параметрах гетерогенных равновесий конденсированная фаза — пар.

В настоящее время парофазный хроматографический анализ является общепризнанным методом определения летучих веществ в самых разнообразных объектах любого агрегатного состояния. Развитие методов парофазного анализа открывает широкие возможности обнаружения следов примесей в жидкостях и твердых телах. Особенности этих методов делают их во многих случаях незаменимыми и весьма эффективными в практике анализа. К таким особенностям относится прежде всего возможность определения летучих компонентов в объектах, прямой ввод проб которых в газовый хроматограф невозможен или нецелесообразен из-за недостаточной чувствительности детектирующих устройств, присутствия легко разлагающихся веществ, нежелательности загрязнения колонки нелетучим остатком или опасности нарушения в системе химического равновесия. Примером могут служить известные в настоящее время методы ана-

лиза крови на содержание алкоголя и токсичных летучих веществ. Эффективность и официальное признание этих методов способствовали совершенствованию техники парофазного хроматографического анализа. Сюда же относятся также принятые в качестве стандартных во многих странах методы определения летучих галогенсодержащих углеводородов в водопроводной воде, остаточных мономеров в полимерных материалах, растворителей в фармацевтических препаратах.

Массовыми анализами такого рода не ограничиваются значение и возможности сочетания газовой экстракции и хроматографии. Интересные перспективы открываются для исследования химических равновесий в растворах с участием летучих реагентов. Хроматографический анализ равновесного пара позволяет определять константы ионизации веществ, содержащихся в микроконцентрациях в сложных смесях неопределенного состава, когда ни один из известных способов измерения констант диссоциации или комплексообразования не может быть применен.

Другой особенностью методов парофазного анализа следует считать относительную легкость его автоматизации. Аппаратурным обеспечением методов могут быть специальные автоматические анализаторы и приставки к универсальным газовым хроматографам, что уже реализовано ведущими производителями газохроматографической аппаратуры.

С использованием газовой экстракции могут быть одновременно определены концентрации и коэффициенты распределения анализируемых компонентов, так что доступным оказывается не

только количественное определение компонентов в сложных смесях с неизвестными параметрами фазового распределения, но также различные физико-химические измерения, в частности коэффициентов активности летучих веществ в растворах, включая весьма важную область предельных разбавлений.

Кроме аналитических и физико-химических применений, следует особо отметить метрологические приложения парофазного анализа, а именно, получение разбавленных газообразных и жидких растворов летучих веществ с заданной точностью концентраций. В основе этих способов, использующих гетерогенные равновесия в системе конденсированная фаза—газ, лежит буферный эффект гетерогенных систем, обеспечивающий возможность приготовления в статических и динамических условиях парогазовых смесей с точно заданными и с устойчивыми в течение длительного времени микроконцентрациями летучих, в том числе нестабильных веществ. Статические варианты позволяют достаточно точно воспроизводить стандартные образцы газовых и жидких смесей на базе гетерогенных систем с известными и неизвестными константами фазового распределения.

В аналитической практике используются методы парофазного анализа, реализующие отбор проб из замкнутого пространства в статических условиях либо обеспечивающие анализ паровой фазы в открытых системах в динамических условиях, т.е. анализ потока газа, прошедшего через неподвижный анализируемый раствор. Важной перспективой дальнейшего развития парофазного анализа следует считать переход к определению летучих веществ в движущейся жидкости путем анализа газового потока, предварительно с ней контактировавшего. Такой проточный вариант может резко повысить достоверность газохроматографического определения летучих веществ в жидких средах.

В рамках обзорной статьи с регламентированным объемом трудно охватить все варианты парофазного анализа. Поэтому мы ограничились описанием наиболее широко применяемого и получившего общее признание — статического варианта парофазного газохроматографического анализа.

О терминологии

Утвердившееся название метода «парофазный анализ» было предложено и введено в русскоязычную научную литературу в начале 1980-х годов [1], т.е. в годы, когда этот метод уже достаточно широко использовался в аналитической практике. Однако в первой обзорной публикации [2], в которой рассматривались проблемы и перспективы использования равновесия жид-

кость—пар в газохроматографическом анализе, принятый в англоязычной литературе термин «Head-Space Analysis (HSA)» был переведен как «анализ равновесного пара». Этот термин хорошо соответствовал технике анализа конца 1960-х—начала 1970-х годов и был введен в литературу, в том числе в виде аббревиатуры АРП. Например, в русском переводе монографии Новака [3] словосочетание Head-Space Analysis звучит как «анализ равновесного пара».

К концу 1970-х годов, когда техника проведения анализа в неравновесных условиях начала занимать значительное место в HSA, термин «анализ равновесного пара» уже не отражал всех существовавших приемов и вариантов метода. Более того, многообразие возможностей и условий применения метода привело к неоднозначному толкованию разными авторами самого понятия «Head-Space Analysis». Так, Хахенберг и соавт. [4], Фриант и Саффет [5], а также Эттре и соавт. [6] под HSA понимали только процедуры, реализующие равновесное распределение вещества между жидкостью или твердым телом и газом в статических условиях. Новак [3], отмечая неопределенность термина HSA, наоборот, считал, что динамические варианты анализа, в том числе с промежуточным концентрированием, также должны быть включены в круг методов, объединенных названием «Head-Space Analysis». Такое же мнение высказали Кольб и Эттре в конце 1990-х годов [7].

В качестве удобного и достаточно точного русского эквивалента HSA Иоффе предложил название «парофазный анализ», определив его, как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем анализа контактирующей с ними газовой фазы». Это определение не накладывает ограничений на режим (статический или динамический) и условия (равновесные или неравновесные) проведения качественных и количественных определений, а также на способ измерения концентрации вещества в газовой фазе, допуская использование любого из хроматографических, спектральных, оптических или химических методов. Однако в подавляющем большинстве случаев превалирует газохроматографический способ измерения содержания паров определяемых веществ в газовой фазе над исследуемым образцом. Применительно к этой более узкой области, а именно к хроматографическому анализу, определение, приведенное выше, можно конкретизировать, представив как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем хроматографического анализа газовой фазы, контактирующей с исследуемым объектом за преде-

лами хроматографической системы». Важным уточнением в этом определении является отличие техники проведения парофазного анализа от реакционной газовой хроматографии.

Термин «анализ равновесного пара» сохранил свое значение. Он охватывает лишь часть понятия «парофазный анализ» и применяется в случаях, когда используемая процедура обеспечивает равновесное распределение вещества между конденсированной и газовой фазами.

Родственные парофазному анализу методы рассмотрены в монографии [8]. Сочетание распределения компонентов исследуемых объектов между двумя фазами с их хроматографическим определением В.Г. Березкин и соавт. обозначили термином «хроматораспределительный метод». Газовая экстракция здесь рассматривается лишь как частный случай этого метода. Но значение, которое приобрел парофазный анализ, существенно превосходит роль альтернативных методов с использованием двух конденсированных фаз.

При описании парофазного анализа часто используется термин «газовая экстракция», обозначающий извлечение газом летучих веществ из конденсированной фазы. Сочетание термина «экстракция» с указанием агрегатного состояния экстрагента связано с тем, что под экстракцией в аналитической химии до недавнего времени понимались только методы жидкостной экстракции. Номенклатурные правила Международного союза теоретической и прикладной химии не содержат рекомендаций по терминологии методов, предусматривающих распределение вещества в системах конденсированная фаза—газ. Имеющиеся правила распространяются только на область распределения вещества в системе жидкость—жидкость. Введенный впервые в [9] термин «газовая экстракция» настолько естественно и органично отражает сущность и особенности метода, что, казалось бы, не может вызывать других толкований. Между тем в Химическом энциклопедическом словаре (1983 г.) и Химической энциклопедии (1998 г., т. 5) истинное значение термина «газовая экстракция» подменяется сугубо частным случаем экстракции сжатыми газами вблизи критической точки и применением этого метода в некоторых специальных процессах производства жидкого топлива.

Среди вариантов газовой экстракции в статических условиях в зависимости от приемов ее проведения различают однократную, или одноступенчатую экстракцию, осуществляемую единственным объемом газа в замкнутой системе, многократную экстракцию, реализуемую с помощью отдельных порций газа из одного и того же объема конденсированной фазы, и многоступенчатую, когда летучие вещества извлекаются одним

и тем же объемом газа-экстрагента из отдельных порций исследуемого объекта.

Основные этапы развития парофазного анализа

Первые работы в области парофазного анализа появились в конце 1950-х годов. Тогда при выборе параметров системы и условий проведения анализа превалировал сугубо эмпирический подход. Приемы количественного анализа разработаны не были. Такое положение, по-видимому, было связано с тем, что одной из первых и обширных областей приложения парофазного анализа являлось изучение запаха пищевых продуктов и установление их химического состава [10]. В этих работах определялся состав смеси летучих компонентов, перешедших в газовую фазу, а не содержание их в исследуемом объекте. Для достижения цели вполне достаточно было известных приемов количественного газохроматографического анализа. Однако многие интересные и важные аналитические задачи требовали измерения содержания определяемых компонентов непосредственно в образце, например, определение алкоголя в крови или летучих токсичных примесей в полимерных материалах. Другая не менее важная причина отсутствия собственной теории парофазного анализа состояла в том, что в то время большинством исследователей он рассматривался не как самостоятельный метод, а лишь как удобный прием дозирования паров из раствора в газовый хроматограф.

Начало становления парофазного анализа в качестве самостоятельного направления в газовой хроматографии следует отнести к концу 1960-х—началу 1970-х годов. В эти годы опубликована серия обзорных статей [2, 11—15], которые привлекли внимание широкого круга аналитиков к возможностям и достоинствам метода и способствовали его распространению. Основными направлениями работ в тот период было создание устройств для дозирования равновесного газа в хроматограф [11—15] и освоение новых областей приложения метода, а именно, анализ загрязнений воздуха и воды, летучих веществ в полимерных материалах, фармацевтических препаратах, пищевых продуктах, нефтях и прочих объектах. Соответствующие публикации имели методическую направленность.

Здесь хотелось бы отметить обзорную статью (1974 г.) [2], положившую начало публикациям по парофазному анализу сотрудников лаборатории газовой хроматографии Ленинградского (ныне Санкт-Петербургского) университета, в которой были систематизированы данные по способам газохроматографического парофазного анализа, особенностям его количественного ана-

лиза, классифицированы устройства для дозирования равновесного газа в хроматограф, изложены способы равновесного концентрирования примесей и определено их место среди методов парофазного анализа.

Результаты дальнейшего совершенствования техники и приемов парофазного анализа и развития его приложений в конце 1970-х годов освещены в специальных обзорных публикациях [4, 8, 16—19]. Но и в этих работах количественные методы рассмотрены фрагментарно. Вместо теории аналитического метода приведены лишь некоторые сведения о физико-химических основах равновесия жидкость—пар, имеющие общий характер, и совершенно не отражена специфика анализа. Кроме того, изложение теоретических положений давалось в отрыве от практических нужд метода. И в этих работах рекомендации по количественным определениям не выходят за пределы эмпирического подбора условий проведения измерений.

В целом ситуацию в области хроматографического парофазного анализа в конце 1970-х годов точно охарактеризовал Новак [3]: «Несмотря на интенсивное применение метода газохроматографического анализа равновесной газовой фазы, в ряде важных областей точное количественное определение не проводится (хотя и возможно), а интерпретация результатов обычно ограничивается только сравнениями типа «отпечатков пальцев».

Уровень развития метода и его техники, достигнутый к началу 1980 года, отражен в монографии Б.В. Иоффе и А.Г. Витенберга [20]. В ней систематизированы отдельные и разрозненные работы, касающиеся теоретических аспектов различных вариантов и приложений парофазного анализа. Теория метода рассматривается в рамках представлений о равновесной газовой экстракции летучих веществ из конденсированной фазы. Такой подход позволил выявить закономерности дискретного и непрерывного вариантов газовой экстракции, равновесного абсорбционного концентрирования и на этой основе дать наиболее полное описание методов (из имевшихся ранее) и приемов количественного анализа.

Вместе с тем к началу 1980-х годов оставались недостаточно разработанными основные характеристики парофазного анализа и малоизученными факторы, влияющие на его чувствительность и точность. Кроме того, практически отсутствовала теория вариантов анализа, реализующих неравновесные условия проведения измерений, пневматический отбор газа и промежуточное концентрирование. А именно на таких процедурах основываются наиболее интересные, перспективные и широко применяемые методы парофазного анализа. Данные проблемы в значительной мере были решены в 1980-х годах в лаборатории газовой хроматографии ЛГУ [21—23].

В целом период развития парофазного анализа в 1980-е годы характеризуется растущим признанием метода, усиливается его прикладное значение, метод находит применение в медицине, биологии, метрологии, для физико-химических, в том числе и кинетических, измерений. Все большее число фирм начинает выпускать новую специализированную аппаратуру.

В 1980-х—1990-х гг. продолжались исследования основных закономерностей процессов, лежащих в основе парофазного анализа, и поиски путей повышения эффективности газовой экстракции [7, 21—32]. В ежегодных библиографических обзорах, публикуемых журналами *Analytical Chemistry* и *Journal of Chromatography*, появились разделы, посвященные парофазному анализу. В ряде стран были организованы специальные семинары по газохроматографическому парофазному анализу. С 1979 по 1998 гг. такой семинар проходил регулярно на Химическом факультете Ленинградского (Санкт-Петербургского университета). Таким образом, можно сказать, что в настоящее время парофазный анализ стал одной из важнейших и бурно развивающихся разновидностей газовой хроматографии.

В основе работ, создавших и обобщивших теоретическую базу парофазного газохроматографического анализа, лежат представления о нем как о самостоятельном аналитическом методе, который базируется на равновесной газовой экстракции летучих веществ из конденсированной фазы. Вместе с тем в парофазном анализе много общего с традиционными экстракционными методами, применяемыми в аналитической химии, и основные понятия и закономерности жидкостной экстракции могут быть с успехом использованы в теории парофазного анализа. Поэтому современная теория парофазного анализа строится на термодинамических принципах равновесия жидкость—пар, с одной стороны, и на фундаментальных положениях и закономерностях жидкостной экстракции, с другой стороны.

Физико-химические основы метода

Необходимым требованием равновесного распределения вещества между сосуществующими фазами является равенство химических потенциалов μ каждого i -го компонента в каждой из равновесных фаз:

$$\mu_1^i = \mu_2^i = \dots = \mu_n^i$$

Так как химический потенциал компонента i (с молярной долей x^i и коэффициентом активности γ^i) в данной фазе является функцией его активности ($x^i\gamma^i$)

$$\mu^i = \mu_0 + RT \ln(x^i\gamma^i),$$

то для системы конденсированная фаза—газ можно записать:

$$\ln \frac{x_L^i \gamma_L^i}{x_G^i \gamma_G^i} = \frac{\mu_{0,G}^i - \mu_{0,L}^i}{RT} = \frac{A^i}{RT} \quad (1)$$

где индекс «L» обозначает параметры конденсированной фазы, а «G» — газовой фазы; μ_0 — стандартное значение химического потенциала; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

Записанная в правой части уравнения (1) разность стандартных значений химических потенциалов i -го компонента в газовой ($\mu_{0,G}$) и конденсированной ($\mu_{0,L}$) фазах (A^i) является постоянной величиной в изотермических условиях, при неизменных давлении и способе выбора стандартного состояния. Отношение активностей компонента в разных фазах также должно быть константой

$$K^i = \frac{x_L^i \gamma_L^i}{x_G^i \gamma_G^i}$$

Следовательно, отношение молярных долей i -го компонента в конденсированной и газовой фазах будет постоянным при неизменности коэффициентов активности. Однако такой вывод правомерен исключительно при выполнении условия постоянства давления сосуществования фаз, которое реализуется только при фиксированной молярной доле x_L^i . В практике парофазного анализа измерению подлежат различные составы растворов, для которых коэффициент распределения является функцией x_L^i . Поэтому для физико-химического описания основ парофазного анализа первостепенное значение имеет концентрационная зависимость коэффициента распределения.

На основании обработки многочисленных литературных данных в [33] было сформулировано правило линейного хода коэффициентов распределения. Немного позже была дана более детальная трактовка концентрационной зависимости K^i [34]. В работе [34] показано, что числовое значение K^i в идеальной системе из j -компонентов, независимо от способа выражения концентраций C_L и C_G , но одинакового для обеих фаз, подчиняется общему уравнению:

$$K^i = \frac{C_L^i}{C_G^i} = \sum a_{ji} C_L^j \quad (2)$$

Константы a_{ij} при разных способах выражения состава фаз имеют различные значения, определяемые физико-химическими свойствами компонентов [34].

Согласно уравнению (2) независимо от способа выражения составов равновесных фаз коэффициент распределения каждого компонента является аддитивной величиной, включающей вклады от всех составляющих раствор компонентов. Постоянное, независимое от концентрации в растворе i -го компонента значение коэффициента распределения реализуется только при малых концентрациях C_L^i , когда их значения пренебрежимо малы в сравнении с концентрацией растворителя и других компонентов.

В неидеальных системах форма концентрационной зависимости коэффициентов распределения, определяемая уравнением (2), сохраняется в достаточно широком для практических целей интервале концентраций ($x_L^i = 0,6-0,7$ [34]), но значения констант a_{ij} отличаются от идеальных и приобретают смысл эмпирических постоянных, измеряемых экспериментально. Таким образом, закон распределения, выраженный через молярные доли распределяемого компонента

$$K^i = x_L^i / x_G^i \quad (3)$$

без концентрационных ограничений применим только к предельно разбавленным растворам, т.е. при $\gamma^i = \text{const}$. В случае реальных растворов коэффициент K^i функционально связан с величиной x_L^i , и во избежание серьезных погрешностей, имеющих систематический характер, эту зависимость следует учитывать при количественном анализе равновесного пара.

Закон распределения (3) применительно к разбавленным растворам можно преобразовать в соотношение:

$$K = C_L / C_G \quad (4)$$

Здесь равновесные концентрации распределяемого вещества (C_L и C_G) могут быть представлены в любых удобных для расчета единицах.

Поскольку коэффициент распределения зависит от способа выражения концентраций, то в парофазном анализе C_L и C_G принято выражать в единицах массовой концентрации (мг/л, г/м³ и т.д.), так как эти единицы существенно упрощают расчеты, в которых не требуется использовать молекулярные массы или плотности жидких или газовых сред. Поэтому в парофазном анализе в основном используются безразмерные значения коэффициентов распределения, представляющие собой отношение массовых концентраций.

Изложенные физико-химические основы метода касаются только модели статического парофазного анализа, предусматривающей равновесное распределение вещества между жидкой и газовой фазами в закрытой системе. Однако в рамках этой теории не раскрываются аналитические возможности анализа и нельзя обоснованно

выбрать этот метод среди других альтернативных методов. Например, приведенный выше подход в описании теории парофазного анализа затрудняет оценку целесообразности его применения для определения летучих веществ в водных растворах (одна из наиболее распространенных задач газовой хроматографии) в сравнении с прямым дозированием исследуемого раствора в хроматограф.

Подобная информация может быть получена априорно при рассмотрении основных закономерностей газовой экстракции и следующих из них соотношений, позволяющих установить аналитические характеристики метода.

Основные соотношения и характеристики парофазного анализа с однократной экстракцией в статических условиях

Процедура проведения простейшего варианта парофазного анализа — однократной газовой экстракции в статических условиях предельно проста. Исследуемый раствор объемом V_L с концентрацией определяемого вещества C_L^0 помещается в замкнутую систему с объемом газа V_G и после установления в изотермических условиях фазового равновесия газохроматографически измеряется равновесная концентрация вещества в газовой фазе C_G над исследуемым раствором. Абсолютное значение C_G^0 обычно находят по градуировочному графику, устанавливающему связь C_G с площадью пика на хроматограмме A_G :

$$A_G = f_d v_g C_G \quad (5)$$

где f_d — коэффициент, учитывающий чувствительность хроматографического детектора к определяемому веществу; v_g — объем введенной в хроматограф пробы равновесного газа.

Полученные данные позволяют рассчитать исходное содержание вещества в исследуемом растворе:

$$C_L^0 = C_G (K + r) \quad (6)$$

где $r = V_G/V_L$.

Зависимость (6) строго соблюдается в случае систем с постоянным соотношением объемов фаз r и лежит в основе статических вариантов анализа равновесного пара, а также элементарных актов динамических вариантов парофазного анализа, конечные расчетные формулы для которых несколько сложнее. Уравнение (6) является также основой для вывода соотношений, характеризующих чувствительность, предел определения, селективность и другие важные характеристики анализа. Применительно к процессу установления фазового равновесия, происходящему в условиях изменения r , соотношение (6) становится приближенным, и для точных расчетов

необходимо вводить поправки на изменение объемов жидкой или газовой фазы.

Чувствительность

Чувствительность парофазного анализа S зависит главным образом от величин K и r и определяется соотношением [20], учитывающим условия проведения анализа (f , v_g , r) и природу определяемого вещества (K):

$$S = \frac{A_G}{C_L^0} = f \frac{v_g}{K + r} \quad (7)$$

Считая, что сигналу хроматографического детектора соответствует минимально определяемая масса вещества M_{min} , предел определения $C_{L, min}$ можно рассчитать по формуле:

$$C_{L, min} = \frac{M_{min}}{v_g} (K + r) \quad (8)$$

Данное уравнение связывает минимальную концентрацию, определяемую парофазным методом, с пределом обнаружения газохроматографического анализа, возможности которого для количественного измерения примесей с использованием разных колонок и детекторов при различных условиях разделения изучены достаточно хорошо.

Отметим, что в работе [5] предлагается вычислять $C_{L, min}$ непосредственно по закону распределения, т.е. по уравнению (4) без учета фактора r . Это справедливо только для веществ с относительно большими коэффициентами распределения ($K \gg r$). В остальных случаях такой расчет может привести к ошибочным результатам.

Целесообразность использования парофазного анализа для снижения предела газохроматографического определения примесей летучих веществ в растворах можно оценить по относительной чувствительности парофазного анализа (отношение масс вещества, вводимых в хроматограф при дозировании равновесного газа ($v_g C_G$), и непосредственно анализируемого раствора ($v_L C_L^0$)) [2, 3, 26]:

$$\alpha = \frac{v_g C_G}{v_L C_L^0} = \frac{v_g/v_L}{K + r} \approx \frac{10^3}{K + r} \quad (9)$$

Соотношение (9) показывает, что выигрыш в чувствительности при прямом парофазном дозировании проб обеспечивается для веществ с $K < (10^3 - r)$, а числовое значение α характеризует степень изменения чувствительности газохроматографического анализа за счет дозирования равновесного газа.

Диапазон измеряемых содержаний

Минимально определяемые парофазным анализом концентрации, т.е. предел обнаружения метода, может быть оценен по уравнению (8). Верхний предел измеряемых содержаний в растворах хорошо смешивающихся компонентов практически ограничений не имеет. Однако применение формул с постоянными значениями параметров фазового распределения (K и r) правомерно лишь для расчета концентраций, соответствующих линейным участкам изотермы распределения, в пределах которых отклонение ΔK не превышает допустимой величины. Выше уже отмечалось, что эта проблема решена в работе [34].

Количественные измерения в области нелинейных изотерм распределения осложняются зависимостью $K(C_L)$. Анализ ограниченно растворимых веществ без применения специальных приемов [32] возможен лишь в области гомогенных растворов.

Влияние экспериментальных факторов на чувствительность и точность парофазного анализа

Отказ от эмпирического подбора условий газохроматографического парофазного анализа требует четких представлений об экспериментальных факторах, влияющих на чувствительность и точность метода.

Чувствительность и точность парофазного анализа лимитируются прежде всего процессом газовой экстракции, который наряду с общими закономерностями традиционной жидкостной экстракции имеет ряд существенных особенностей. К таким особенностям в первую очередь следует отнести газообразное состояние экстрагента. Константа распределения вещества между конденсированной и газовой фазами, в отличие от гетерогенных систем, включающих только конденсированные фазы, очень чувствительна к температуре. Это накладывает довольно жесткие ограничения на стабильность температуры в процессе распределения вещества между фазами при количественных измерениях. Зависимость объема газа от общего давления в системе и связанное с этим изменение концентрации вещества в экстрагенте может значительно влиять на точность анализа и открывает дополнительные возможности повышения чувствительности парофазного анализа.

Еще одна особенность, связанная с газообразным состоянием экстрагента, состоит в том, что при анализе веществ, диссоциирующих в растворах, ионизацией их в газовой фазе практически можно пренебречь, что существенно упрощает закономерности распределения таких веществ между фазами и позволяет измерять константы химических равновесий в растворах.

К особенностям парофазного анализа, радикально отличающим его от методов традиционной экстракции, относится отсутствие обязательного или весьма желательного требования полноты извлечения определяемого вещества из исследуемого объекта. Высокая чувствительность газохроматографического детектирования позволяет определять с помощью газовой экстракции даже микропримеси летучих веществ, содержащихся в жидких или твердых объектах, при очень незначительной доле извлеченного вещества.

Все вышесказанное говорит о том, что управляя параметрами гетерогенной системы жидкость—газ, можно оптимизировать и расширить аналитические возможности метода и снизить погрешности анализа до минимальной или приемлемой величины. К таким параметрам относятся температура, при которой происходит распределение вещества между двумя фазами, соотношение объемов фаз, состав конденсированной фазы [4, 20, 33, 34, 36], а также общее давление в системе, ее равновесность и сорбционные эффекты на поверхности раздела фаз [37—40].

Температура для парофазного анализа имеет двойное значение. Во-первых, это фактор для обеспечения приемлемой погрешности анализа, что достигается при высокой точности термостатирования анализируемой системы. Во-вторых, это фактор повышения чувствительности метода, а именно, чувствительность повышается с ростом температуры. Установлено, что для большинства органических веществ изменение температуры на 10°C приводит к изменению значения коэффициента распределения на 3—8%, поэтому для получения точных результатов в процессе установления фазового равновесия необходимо поддерживать стабильную температуру термостатирования на уровне десятых долей градуса. Что касается влияния температуры на чувствительность метода, то эффект снижения коэффициента распределения с ростом температуры, используемый для повышения чувствительности (см. уравнение 7), более значителен для водных растворов. Для этих систем повышение температуры на 60°C может привести к увеличению чувствительности в 10—20 раз.

Содержание определяемого вещества в исследуемом объекте лимитирует линейность концентрации зависимости коэффициента распределения. Уравнение (2) накладывает определенные ограничения на использование постоянных значений коэффициента распределения, независимых от состава конденсированной фазы. Пределы концентраций, до которых с достаточной для парофазного анализа точностью соблюдаются линейные соотношения (3) и (4), зависят от природы данной системы и от требуемой точности анализа, так что они несколько неопреде-

ленны, но могут быть оценены по уравнению (2) для систем с небольшими отклонениями от идеальности. Произведенные по этому уравнению оценки для двухкомпонентной смеси растворителя и определяемого вещества не противоречат сложившемуся мнению [4, 20] о том, что область предельных разбавлений ($\gamma = \text{const}$) в самых разнообразных системах, ограничивается концентрациями 0,01—1 г/л.

Соотношение объемов фаз, как это следует из уравнений (7) и (8), является важным параметром, оказывающим влияние на чувствительность и точность парофазного анализа в случае малых значений коэффициента распределения, когда значение K соизмеримо или меньше соотношения объемов фаз r . Для систем с $K > 10^3$ при использовании существующих устройств для парофазного анализа величина r практически не оказывает влияния на чувствительность и предел обнаружения.

Проблема влияния общего давления на точность парофазного анализа открытых и закрытых систем жидкость—газ [37, 38] приобрела важное значение в связи с развитием техники пневматического парофазного дозирования проб в хроматограф. Исследование распределения бензола между водой и азотом показало, что в обоих случаях относительные изменения коэффициента распределения не превышали 2% при изменении общего давления на 1 атм в интервале от 1 до 4 атм. Следует, однако, отметить, что в закрытых системах при изменении давления в изотермических условиях за счет сжатия или расширения газа, несмотря на постоянство коэффициента распределения, концентрация вещества в равновесных фазах будет меняться в значительно больших пределах, в соответствии с изменением соотношения объемов фаз.

Еще один фактор, влияющий на точность анализа, — равновесность системы жидкость—газ. Отклонение от равновесных условий проведения парофазного анализа может приводить к трудно выявляемым систематическим погрешностям. В качестве меры неравновесности при описании различных вариантов парофазного анализа предложены величины, характеризующие степень приближения гетерогенной системы к фазовому равновесию и равные отношению текущей концентрации в одной из фаз к ее равновесному значению. Введение этих величин позволяет не только оценить вклад неравновесности в общую погрешность анализа, но и сформулировать требования к условиям его проведения.

Экспериментальные исследования влияния неравновесности систем с различными коэффициентами распределения K и соотношений объемов фаз r на примере определения простейших углеводородных газов в трансформаторном масле

(его сравнительно высокая вязкость затрудняет достижение равновесного состояния) показали, что увеличение отношения r/K , так же как уменьшение объема конденсированной фазы, сокращает время установления равновесия, а при одинаковом времени уменьшает вклад в общую погрешность парофазного анализа с однократной экстракцией, вносимую неравновесностью системы [39, 40].

Адсорбция вещества поверхностью конденсированной фазы может оказывать существенное влияние на точность анализа при определении компонентов раствора, резко отличающихся по полярности от основного растворителя [35], например углеводородов в воде. В условиях, способствующих сорбции анализируемых веществ на поверхности раздела фаз, некоторые методы количественного парофазного анализа оказываются неприемлемы. Так, весьма распространенный вариант — однократная экстракция в сочетании с градуировкой $A_G(C_G)$ (см. уравнение 5) и расчетом исходного содержания вещества в растворе C_L^0 по уравнению (6) — может давать значительные погрешности анализа. Систематическая составляющая погрешности определения C_L^0 в этом случае равна доле общей массы компонента, адсорбированной на поверхности раздела фаз, и, например, для бензола в воде достигает десятков процентов. Другие способы количественного парофазного анализа, основанные на однократной экстракции, не столь чувствительны к сорбции вещества на поверхности жидкой фазы.

Количественный парофазный анализ

В количественном парофазном анализе преобладает направление, реализующее методы газовой экстракции с частичным извлечением определяемого вещества из исследуемого объекта. Такой подход позволяет значительно расширить сферу применения метода за счет включения объектов, полное извлечение летучих компонентов из которых нежелательно, затруднительно или вообще невозможно. В этих случаях цель анализа достигается, если кроме массы или концентрации извлеченного вещества известна его доля, перешедшая в газ-экстрагент δ_G или оставшаяся в конденсированной фазе δ_L :

$$\delta_G = \frac{r}{K+r}$$

$$\delta_L = \frac{K}{K+r}$$

Для определения концентрации вещества в системах с известными величинами K и r достаточно проведения одной экстракции и газохроматографического измерения концентрации в

газовой фазе [20] Расчет производится по уравнению (6)

Большинство же объектов парофазного анализа представляет собой системы с неизвестными параметрами фазового распределения Состав исследуемых материалов может колебаться в столь широких пределах, что игнорирование зависимости коэффициента распределения K определяемого вещества от содержания других компонентов становится недопустимым, а использование постоянных, одинаковых для всех исследуемых образцов значений K , невозможным Так, значительные колебания концентрации минеральных солей в природных водах, анализируемых на содержание углеводов, существенно отражаются на коэффициентах распределения этих веществ При определении летучих органических веществ в промышленных сточных водах и биологических объектах аналогичные осложнения возникают в связи с колебаниями общего количества растворенных примесей Поэтому основная тенденция в развитии количественного парофазного анализа связана с созданием методов и процедур, позволяющих измерять содержание летучих веществ в объектах с неизвестными или неопределенными параметрами фазового распределения K и r

В статических методах парофазного анализа для этой цели используется повторная или многократная газовая экстракция [41] Если равновесную газовую фазу после первой экстракции полностью заменить равным объемом чистого газа, то оставшаяся в растворе масса вещества вновь распределится между фазами и в газе установится концентрация C_G'

Такая операция замены равновесного газа на чистый газ при необходимости может производиться n раз и после $(n + 1)$ экстракции концентрация в газовой фазе примет значение C_G' По площадям пиков на хроматограмме A_G и A_G' или A_G' , соответствующих хроматографически измеренным концентрациям C_G и C_G' или C_G' , рассчитывается коэффициент распределения

$$K = \frac{(A_G')^{1/n}}{(A_G)^{1/n} - (A_G')^{1/n}} r \quad (10)$$

Подставляя это выражение K в уравнение (6), получим

$$C_L^0 = C_G \left(\frac{r}{1 - (A_G'/A_G)^{1/n}} \right) \quad (11)$$

Как видно, расчет искомой концентрации C_L^0 по уравнению (11) не требует знания величин K

Статический метод парофазного анализа применим для веществ с малыми и средними значениями коэффициента распределения, так как относительная погрешность определения C_L^0 не превышает суммарной относительной погрешности измерения C_L^0 , A_G и A_G' при $K \leq r/n$ [20]

Приведенные выше соотношения для расчета результатов анализа систем с неизвестными параметрами фазового распределения K и r относятся к методике с полной заменой газовой фазы на чистый газ-экстрагент Однако наиболее совершенные автоматические и полуавтоматические устройства парофазного анализа [7, 20], работающие по пневматическому принципу, позволяют проводить газовую экстракцию только с частичной заменой газовой фазы Разработанные методы количественного анализа с пневматическим отбором проб [42–45] основаны на точном измерении или многократном воспроизведении разности давлений между сосудом с анализируемым образцом (p') и испарителем хроматографа (p) Так как отношение $(p' - p)/p$ представляет собой долю удаленного газа из сосуда с пробой, содержащего массу m_0 определяемого вещества, то масса вещества, отбираемого при первом дозировании равновесного газа в хроматограф, составляет

$$m_1 = m_0 \frac{r}{K+r} \frac{p'-p}{p'} \quad (12)$$

Для n -го дозирования имеем

$$m_n = m_0 \left(\frac{K+r}{K+r} \frac{p'-p}{p'} \right)^{n-1} \frac{r}{K+r} \frac{p'-p}{p'} \quad (13)$$

При анализе объектов с известными параметрами K и r расчет m_0 производится по уравнению (12) В системах с неизвестными параметрами фазового распределения масса m_0 определяется по результатам хроматографического анализа двух последовательно отобранных проб В этом случае расчет исходного содержания вещества (C_L^0 или m_0) производится по уравнению, аналогичному (11) [44, 45]

Для количественного определения исходной концентрации вещества в растворе по его содержанию в равновесной газовой фазе могут использоваться традиционные методы количественного газохроматографического анализа — методы абсолютной градуировки, внутреннего стандарта, добавки определяемого вещества и другие [7, 20, 30, 31]

В парофазном анализе растворов сложного и переменного состава применяют так называемый метод полного извлечения [46] Сущность этого варианта парофазного анализа состоит в созда-

нии условий проведения экстракции, при которых основная масса определяемого компонента переходит в газовую фазу, а в конденсированной фазе остается пренебрежимо малое его количество. Такие условия обеспечиваются при $K \gg r$ повышением температуры установления фазового равновесия, а при $K \ll r$ резким уменьшением объема конденсированной фазы (вплоть до нескольких микролитров) или увеличением объема газовой фазы.

Характерно, что метод полного извлечения имеет существенно более низкую чувствительность, чем метод с частичным извлечением, особенно по отношению к веществам, для которых коэффициент распределения не превышает нескольких десятков единиц, что хорошо иллюстрирует уравнение (7). Поэтому этот вариант количественного парофазного анализа целесообразно применять преимущественно в тех случаях, когда не требуются низкие пределы определения и содержание анализируемых веществ превышает 10^{-2} – 10^{-3} %, например, для контроля технологических процессов [47].

Парофазное концентрирование примесей

Для повышения чувствительности парофазного анализа и снижения предела газохроматографического определения летучих примесей в жидкостях и твердых телах применяется парофазное концентрирование. Под парофазным концентрированием понимают варианты анализов, включающие промежуточное накопление веществ в равновесной газовой фазе криогенным, адсорбционным или абсорбционным методами до введения их в хроматографическую колонку. Из уравнения (7) следует, что кроме увеличения объема вводимой в хроматограф пробы к повышению чувствительности парофазного анализа может привести снижение коэффициента распределения, выбор оптимального соотношения объемов фаз, а также использование селективного детектора. Такие варианты парофазного анализа с повышенной чувствительностью и более низким пределом газохроматографического определения примесей также относятся к методам парофазного концентрирования.

Промежуточное парофазное накопление веществ в ловушке перед вводом их в хроматографическую колонку применяется в тех случаях, когда при прямом дозировании равновесного пара не обеспечивается достаточная чувствительность анализа и высокая эффективность разделения компонентов, как это может иметь место при использовании капиллярных колонок [48]. Условия проведения и закономерности разных вариантов парофазного концентрирования существенно различаются в зависимости от свойств определяемых веществ и сорбента, а также от

выбранной процедуры накопления вещества [31, 32, 35, 49, 50].

Степень повышения чувствительности парофазного анализа с промежуточным концентрированием может достигать 2–4 порядков величины в зависимости от параметров концентратора. В случае криогенного накопления важное значение имеют конструкция ловушки и температуры, необходимые для полного поглощения примесей, отделения их от сопутствующих веществ (например, воды) и последующего количественного удаления из концентратора. При адсорбционном и абсорбционном способах улавливания степень концентрирования примесей определяется природой и объемом сорбента, объемом пропущенного газа, содержащего пары анализируемых веществ, и температурой, при которой происходят поглощение и десорбция.

Разновидностью парофазного концентрирования является высокотемпературный парофазный анализ. Под этим термином понимается газохроматографический анализ равновесного газа, который осуществляется в условиях, когда температура фазового равновесия выше температуры кипения исследуемого раствора, для водных систем от 100 °С и выше. Для реализации этого метода может быть использована аппаратура, разработанная для парофазного анализа с пневматическим отбором проб [44, 45].

Исследования, проведенные в начале 1990-х годов [51], показали перспективность данного направления, в частности, для решения задач определения в водных средах таких токсичных полярных примесей, как фенол и его гомологи на уровне концентраций, допустимых в сточных и природных водах.

Для оценки степени повышения чувствительности и целесообразности применения этого метода для определения хорошо растворимых в воде полярных веществ в водных средах была изучена зависимость коэффициента распределения ряда фенолов, карбоновых кислот, спиртов и других кислородсодержащих соединений в интервале температур 50 – 140 °С. Результаты этих измерений [51] показали, что повышение температуры установления фазового равновесия до 140 °С приводит к снижению коэффициента распределения изученных веществ в 60 – 175 раз, а минерализация исследуемого раствора — еще в $2,5$ раза. Сочетание этих факторов обеспечивает предел обнаружения полярных кислородсодержащих примесей в воде на уровне нескольких мкг/л.

Метрологические приложения парофазного анализа

Парофазный анализ может быть использован для решения таких актуальных задач метрологического обеспечения газохроматографических

измерений, как приготовление стабильных парогазовых смесей с постоянным и закономерно изменяющимся микросодержанием летучих компонентов. Проблема приготовления и использования парогазовых смесей в метрологических целях состоит в том, что при микросодержаниях паров летучих веществ в газе-разбавителе (на уровне мг/л и меньше) такие смеси оказываются нестабильными вследствие сорбционных потерь и химических превращений.

Как известно, существуют динамические и статические способы получения газовых смесей. Динамическими методами получают потоки газовых смесей непосредственно в процессе их применения. Эти методы трудоемки и требуют довольно сложной аппаратуры, но используются чаще, поскольку более простые статические варианты оказываются малопримгодными для получения гомогенных стабильных смесей с низкими концентрациями целевого вещества. Уровень теоретической и препаративной разработки всех этих методов [52] различен, причем менее известны и реже применяются методы, основанные на фазовых равновесиях. Однако именно эти методы, использующие технику парофазного анализа, оказываются во многих случаях наиболее эффективными.

Статические способы приготовления парогазовых смесей [53–55]. Сущность простейшего статического метода приготовления смесей с заданной концентрацией вещества состоит во введении в замкнутый объем газа некоторого количества летучего вещества. Но если требуемая концентрация очень мала, то вследствие сорбции на стенках сосуда некоторой доли введенного вещества точность приготовления смеси оказывается очень низкой. Фактическая концентрация не достигает расчетной и к тому же оказывается непостоянной, так как при сильных разбавлениях становится заметной доля микрокомпонентов, расходуемых на химические и фотохимические превращения. Всех этих проблем можно избежать в случае применения гетерогенных систем. Поскольку в конденсированной фазе имеется достаточный запас расходуемых на нежелательные процессы компонентов, заданные концентрации в газовой фазе можно поддерживать за счет динамического равновесия между двумя фазами.

По аналогии с известным понятием буферной емкости растворов Иоффе ввел понятие «буферный эффект гетерогенных систем» [55], который проявляется в сопротивлении изменению концентрации одной фазы (газовой) в условиях равновесия с другой фазой (конденсированной). Дадим количественную оценку этого эффекта. Если процессы сорбции, взаимодействия с деталями аппаратуры или с адсорбированными на ее

стенках веществами (в традиционном варианте приготовления смесей) приводят к поглощению массы q микрокомпонента, то уменьшение его концентрации в изолированной от жидкости газовой фазе составит величину

$$\Delta C_G' = q/V_G \quad (14)$$

где V_G — объем газовой фазы.

В условиях равновесия между некоторыми объемами газа и жидкости при удалении того же количества q компонента из газовой фазы концентрация его в этой фазе изменится на меньшую величину и будет равна:

$$\Delta C_G = \frac{q}{V_G + KV_L} \quad (15)$$

Мерой буферного эффекта гетерогенной системы служит относительное изменение концентрации, связанное с параметрами фазового равновесия K и r соотношением:

$$\frac{\Delta C_G' - \Delta C_G}{\Delta C_G'} = \frac{K}{K+r} = B \quad (16)$$

где B — буферный коэффициент, численно равный доле вещества в конденсированной фазе (δ_L).

Значение коэффициента B по определению может изменяться от 0 до 1. При $B \rightarrow 0$ буферный эффект в системе жидкость—газ практически отсутствует вследствие близкого к нулю коэффициента распределения или очень малого объема жидкой фазы. При $B \rightarrow 1$ реализуется максимальный буферный эффект, т.е. абсолютная стабильность заданной концентрации ($\Delta C_G \approx 0$) даже при больших потерях компонентов газовой фазы. Таким образом, состав газовой смеси, находящейся в равновесии с раствором данного компонента в достаточно большом объеме жидкости с высоким значением коэффициента распределения K , может быть в принципе стабилизирован с любой степенью точности.

Статический вариант приготовления парогазовых смесей, основанный на однократной экстракции, испытан на примерах получения смесей паров простейших алифатических кислородсодержащих соединений и ароматических углеводородов с воздухом или азотом. Расхождения измеренных и заданных значений концентраций в паровоздушных смесях не превышали 3–5%. Оценку стабильности парогазовых смесей производили по воспроизводимости результатов дозирования проб из одного объема смеси, по изменению ее концентрации при хранении в течение рабочего дня и по погрешностям, обусловленным процедурой приготовления смесей. Во всех

случаях относительное стандартное отклонение не превышало для следовых концентраций (–мг/л) значения 0,2, а для микроконцентраций (–10 мг/м³) — 0,05 при расчетах по площадям пиков.

Парогазовые смеси с закономерно уменьшающейся концентрацией компонентов были получены многократной заменой равновесной газовой фазы на чистый газ в сосудах с изменяющимся объемом [56]. В этом случае использовались системы с умеренным буферным эффектом ($B = 0,5 - 0,7$). После n -ой замены газовой фазы ($n + 1$ экстракции) в ней создавалась концентрация вещества, равная

$$C_G = \frac{C_L^0}{K} B^{n+1} \quad (17)$$

Метод проверен на паровоздушных смесях с различным содержанием метиловых эфиров летучих жирных кислот $C_2 - C_4$, а также дибутилового эфира. Смеси готовились путем дискретной экстракции этих веществ воздухом из водных растворов при 25 °С. Воспроизводимость результатов характеризуется относительным стандартным отклонением 0,02 для следовых концентраций и 0,07 для микроконцентраций.

Приготовление жидких растворов с микроконцентрациями летучих и газообразных веществ [57]. Правильность газохроматографического определения малорастворимых летучих и особенно газообразных веществ в растворах во многом зависит от способа приготовления градуировочных смесей. Если для градуировки хроматографа используют газовые смеси, то при подготовке пробы к анализу требуется полное удаление определяемого компонента из раствора или нужна дополнительная информация о его доле, извлеченной из исследуемой жидкости. Значительно проще и точнее проводить градуировку хроматографа по растворам с заданным микросодержанием летучих веществ. Приготовление таких смесей прямым введением газов или низкокипящих жидкостей в растворы с последующим их разбавлением обычно приводит к существенным потерям на испарение и связанным с этим погрешностям.

Разработанный способ основан на использовании равновесия газ—жидкость и заключается во введении в замкнутую гетерогенную систему с известными объемами фаз точно отмеренного количества вещества в виде газа или пара. В состоянии равновесия концентрация задаваемой примеси в жидкости будет равна

$$C_L^0 = \frac{m}{V_L} \cdot \frac{K}{K+r} = \frac{m}{V_L} B \quad (18)$$

где m — масса введенного в систему газа или пара.

Если коэффициент распределения неизвестен, он может быть измерен путем анализа газовой фазы до и после ее замены на чистый воздух или азот. Концентрация раствора, образовавшегося после такой замены, рассчитывается по параметрам пиков на хроматограммах равновесных газовых фаз A_G и A_G'

$$C_L = \frac{m}{V_L} \left(\frac{\Delta A_G'}{A_G} \right)^2 \quad (19)$$

При небольших значениях коэффициента распределения (менее 100) более разбавленные растворы могут быть получены путем многократной замены равновесного газа чистым инертным газом, но при этом следует учитывать, что погрешность задания концентрации будет возрастать пропорционально числу замен.

Метод проверен на растворах углеводородных газов в трансформаторном масле. Эти смеси применяются в анализах с целью выявления дефектов высоковольтного электротехнического оборудования. Метод официально рекомендован для использования в контрольно-аналитических лабораториях Минэнерго.

Физико-химические приложения парофазного анализа

Одним из основных физико-химических приложений парофазного анализа являются исследования в области термодинамики равновесия жидкость—пар. Первые такие работы относятся к началу 1960-х годов [20] и посвящены измерению коэффициентов распределения в системе жидкость—газ. С появлением автоматической аппаратуры возможности парофазного анализа значительно расширились и он стал применяться для исследования равновесия жидкость—пар в бинарных и более сложных системах. Работы такого рода впервые были выполнены Кольбом [16]. Важным достоинством их перед традиционными исследованиями является не столько автоматизация анализа, сколько осуществление непосредственного дозирования в хроматографическую колонку равновесной паровой фазы без ее промежуточной конденсации. В дальнейшем сфера физико-химических приложений парофазного анализа значительно расширилась за счет исследования свойств поверхности твердых и жидких объектов, определения растворимости ограниченно растворимых летучих веществ, измерения давления насыщенных паров органических веществ, изучения кинетики химических реакций в конденсированной фазе [4, 7, 16, 20]. Но наибольшее число работ посвящено различным аспектам измерения коэффициента распределения в системе жидкость—газ как важнейшей

характеристике исследуемой системы, во многом определяющей выбор технических приемов и методов количественного и качественного анализа.

Измерение коэффициентов распределения в системе жидкость—газ. Способы измерения коэффициентов распределения вещества между жидкой и газовой фазами основаны на определении изменения концентрации вещества в одной из фаз системы после приведения ее в термодинамическое равновесие с другой фазой [58, 59]. Главное достоинство разработанных методов состоит в том, что для расчета коэффициента распределения достаточно относительных измерений выходного сигнала — высоты или площади пика на хроматограмме. Это исключает систематические погрешности, связанные с определением абсолютных значений концентрации вещества и существенно повышает точность метода. Такой принцип положен в основу двух статических способов определения коэффициента распределения, которые в совокупности обеспечивают измерение его в диапазоне значений от сотых долей до тысячи единиц.

Первый способ основан на дискретной экстракции в статических условиях и заключается в газохроматографическом измерении равновесной концентрации вещества в газе над исследуемым раствором до и после замены равновесного газа на чистый газ-экстрагент. Методически способ реализуется в сосудах с изменяющимся объемом (модифицированные стеклянные медицинские шприцы емкостью 100 мл). Способ применяется для измерения малых значений коэффициента распределения — от сотых долей до нескольких десятков единиц.

По второму способу чистый растворитель вводят в замкнутый объем газа, содержащий пары определяемых веществ. В этом случае используется процесс обратный газовой экстракции — извлечение растворителем летучих веществ из газовой фазы. Для проведения этих процедур применяют также сосуды с переменным объемом. Способ позволяет измерять значения коэффициента распределения в интервале $50—10^3$ единиц.

Погрешность измерения коэффициента распределения в зависимости от применяемого метода, природы определяемых веществ и условий проведения эксперимента обычно колеблется в интервале от 2 до 10%.

Изучение кинетики химических реакций. Приемы и техника газовой экстракции могут быть использованы для измерения содержания летучих веществ в гетерогенных системах, где протекает химическая реакция. Такой подход позволяет непрерывно или с высокой степенью дискретности следить за ходом химической реакции в конденсированной фазе путем контроля

изменения содержания реагирующих веществ в сосуществующей газовой фазе. Непременное условие, лимитирующее использование парофазного анализа для кинетических исследований, состоит в необходимости создания режима массообмена, гарантирующего переход гетерофазной реакции из диффузионной в кинетическую область.

Для реализации метода парофазного изучения кинетики жидкофазных реакций может быть использована техника статического парофазного анализа с пневматическим отбором проб [50, 51]. Кроме сравнительно несложной аппаратуры, существенным достоинством такого метода является возможность привлечения для расчетов классических кинетических закономерностей, не осложненных процессами газовой экстракции. Это обусловлено тем, что непосредственно из гетерофазной системы отбираются на анализ газовые пробы, содержащие пренебрежимо малую долю участвующих в химической реакции веществ, позволяющую, однако, газохроматографически измерять концентрации контролируемых компонентов. Если же не представляется возможным осуществить непосредственный отбор из реакционной системы газовых проб с пренебрежимо малым количеством вещества, приходится использовать процедуры дискретной газовой экстракции реакционных систем. Изучение таких процессов было начато в середине 1980-х годов [60, 61]. Эти процессы описываются значительно более сложными уравнениями, так как на кинетические соотношения, учитывающие изменения концентрации реагирующих компонентов, накладываются закономерности газовой экстракции.

На примере изучения кинетики фосфорнокислой дегидратации алифатических спиртов $C_4—C_6$ выведены и экспериментально подтверждены основные количественные соотношения, описывающие дискретную газовую экстракцию летучих продуктов жидкофазной реакции первого порядка. В основу описания положен динамический буферный коэффициент $B_{\tau,n}$ [60], который измеряется по отношению масс определяемого вещества при последовательных экстракциях (m_{n+1}/m_n). Если скорость массообмена между фазами намного превышает скорость химической реакции, значение динамического буферного коэффициента $B_{\tau,n}$ коррелирует с его статическим значением B [55] и параметрами гетерофазной реакции следующим образом:

$$B_{\tau,n} = B + \exp(-k \tau n) \frac{m^i}{m_n} \quad (20)$$

С помощью уравнения (17) можно рассчитать константу скорости реакции k по данным газохроматографического анализа газовой фазы над раствором реагирующих веществ после каждой из n экстракций. Проведение 5–6 экстракций

позволяет определить константы скорости реакции первого порядка в пределах 0,005—0,2 мин⁻¹ с погрешностью не более 15% и коэффициенты распределения с погрешностью до 20%.

Исследование химических равновесий в растворах [62—64]. Перспективной областью применения статических вариантов парофазного анализа является измерение констант химических равновесий в растворах с участием летучих реагентов. Анализ газовой фазы над раствором, в котором имеет место химическое равновесие, устраняет осложнения и ограничения, возникающие при использовании газохроматографического процесса, т.е. измерения констант равновесия по параметрам удерживания в хроматографической колонке летучих компонентов, участвующих в реакции.

В простейшем случае химического равновесия — обратимом взаимодействии эквимолекулярных количеств летучего *X* и нелетучего *Y* реагентов с образованием аддукта *XY* — для определения константы равновесия

$$K = \frac{[X][Y]}{[XY]}$$

достаточно измерить равновесные концентрации летучего вещества *C_x* и *C_x'* в парах двух растворов с различной концентрацией нелетучего компонента [*Y*] и [*Y'*]. Если общее количество летучего реагента в системе жидкость—газ поддерживать постоянным, то расчет константы химического равновесия можно провести по уравнению:

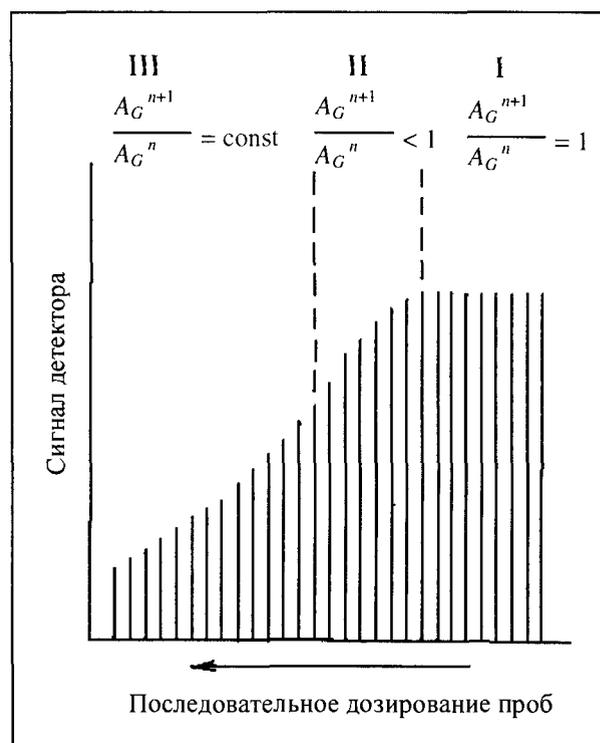
$$K_{XY} = \frac{C_x'[Y'] - C_x[Y]}{C_x' - C_x} \cdot \frac{K}{K+r} \quad (21)$$

В зависимости от значений константы равновесия *K_{XY}* и константы распределения *K*, а также способов задания (или определения) концентраций [*Y*] и [*Y'*] общее соотношение (21) может быть упрощено и модифицировано применительно к изучению конкретных химических равновесий в растворах. Метод апробирован на примерах определения констант устойчивости комплексов с летучими лигандами [62, 64] и констант ионизации летучих органических оснований в водных растворах [62, 63].

Измерение растворимости летучих веществ в растворах [65]. Определение растворимости ограничено растворимого летучего вещества обычно сводится к измерению концентрации этого компонента в растворе в присутствии второй жидкой фазы, являющейся чистым летучим веществом, либо при состоянии системы раствор—газ, соответствующем насыщению раствора летучим веществом, а газовой фазы — парами раствора. Оба состояния системы характеризуются практически одинаковой и постоянной концентрацией летучего вещества в газовой фазе.

Измерение содержания летучего вещества в растворе в области расслаивания жидкой фазы производится после тщательного отделения раствора от слоя чистого вещества. Такому способу присущ ряд недостатков, главным из которых является сложность приготовления и отбора точно насыщенного раствора (возможность образования пересыщенных растворов, наличие микроскопических пузырьков чистого компонента в объеме раствора). Привести систему в состояние насыщения обеих фаз без расслаивания жидкости довольно сложно экспериментально.

Избежать этих трудностей можно, если из системы жидкость—газ, содержащей избыток летучего вещества, т.е. вторую жидкую фазу, последовательно отбирать пневматическим способом небольшие и одинаковые порции равновесного газа, которые анализируют хроматографическим методом. Тогда область расслаивания жидкой фазы будет характеризоваться серией хроматограмм (схематично показанных на рисунке) с постоянной высотой и площадью пиков (участок I), а



Хроматограммы, показывающие изменение концентрации летучего вещества в газовой фазе при последовательном дозировании равновесного пара в хроматограф из закрытой системы жидкость—газ с расслаивающейся жидкой фазой (схема):

I — область расслаивания жидкости; II — нелинейная область изотермы распределения; III — линейная область изотермы распределения.

Каждая из вертикальных линий представляет собой высоту пика определяемого вещества на отдельной хроматограмме

следовательно, и масс отбираемого вещества. По мере отбора из газовой фазы летучего вещества его количество в конденсированной фазе уменьшается вплоть до исчезновения второй жидкой фазы. Момент исчезновения расслаивания жидкости, которому отвечает последняя хроматограмма с максимальной высотой пика, соответствует состоянию гетерогенной системы, в котором обе фазы — жидкая и газовая оказываются насыщенными летучим веществом. Дальнейший отбор пара приводит к уменьшению концентрации летучего вещества в растворе, а хроматограммы одинаковых порций равновесного газа представляют собой серию уменьшающихся пиков (участки II и III). Область постоянных отношений высот (или площадей) пиков на хроматограммах последовательных проб газовой фазы (участок III) соответствует линейному участку изотермы распределения вещества между фазами или области предельных разбавлений с практически независимым от концентрации вещества в растворе значением коэффициента распределения. Область нелинейной изотермы (участок II) характеризуется переменным и меньшим единицы отношением масс отбираемого из системы вещества.

Полученные таким образом данные позволяют рассчитать растворимость летучего вещества в растворителе. Один из возможных вариантов расчета заключается в следующем. Если известно давление насыщенного пара чистого вещества, растворимость которого измеряется, то его концентрация в насыщенном растворе C_L^x , при известной массе вещества M_0 , введенного в систему до начала отбора проб, может быть рассчитана по формуле

$$C_L^x = \frac{M_0 - m_g - m_g^n}{V_L} \quad (22)$$

где m_g — масса вещества в газовой фазе над насыщенным раствором, m_g^n — масса отобранного вещества до получения гомогенной жидкости, т.е. на первом участке изотермы распределения.

Для расчета m_g может быть использовано значение давления насыщенного пара летучего вещества при температуре опыта, а m_g^n рассчитывается по уравнению (13)

Заключение

Статический вариант парового анализа отличается предельно простой процедурой подготовки проб и дозирования их в хроматограф, а также возможностью автоматизации газохроматографического анализа. Процессы и техника парового анализа не только улучшают аналитические характеристики газохроматографиче-

ского метода, но и существенно расширяют его возможности. Применение парового газохроматографического анализа не ограничивается сугубо аналитическими, метрологическими и физико-химическими задачами. Он может быть полезным при решении проблем экологии, санитарной химии, медицины, биологии, криминалистики, энергетики и других отраслей науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Иоффе Б В Ж. *аналит химии*, 1981, т. 36, № 8, с. 1663—1665.
- 2 Витенберг А Г, Иоффе Б В, Борисов В Н. Там же, 1974, т. 29, № 9, с. 1795—1803; Vitenberg A G, Ioffe B V, Borisov V N. *Chromatographia*, 1974, v. 7, № 10, p. 610—619.
- 3 Novak J. *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*. N Y: Marcel Dekker, 1975, 160 p.; Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М: Мир, 1978, 179 с.
- 4 Huchenberg H, Schmidt A P. *Gas Chromatographic Headspace Analysis*. London: Heyden, 1977, 126 p.; Хахенберге Х, Шмидт. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. М: Мир, 1979, 160 с.
- 5 Friant S L, Suffet I N. *Analyt Chem*, 1979, v. 51, № 13, p. 2167—2172.
- 6 Ettre L S, Purcell J E, Widomski J J. *Chromatogr Sci*, 1980, v. 18, p. 116—125.
- 7 Kolb B, Ettre L S. *Static Headspace Gas Chromatography*. N Y: Wiley-VCH, 1997, 298 p.
- 8 Березкин В Г, Ложилова В Д, Панков А Г, Ягодковская В Д. Хроматораспределительный метод. М: Наука, 1976, 112 с.
- 9 Витенберг А Г, Иоффе Б В. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1071—1074.
- 10 *Analysis of Food & Beverages Headspace Techniques*. Ed. G. Charalambous. N Y: Academic Press, 1978, 394 p.
- 11 Jentzsch D, Kruger H, Lebrecht G. *Applied Chromatography Efficiency & Applicability of the Automatic Gas Chromatograph Multifract F 40*. Perkin-Elmer Publication, 1967, v. 10E, 21 p.
- 12 Kolb B, Wiedeking E, Kempken B. *Applied Chromatography Application Examples of Head-Space Analysis with the Multifract F 40*. Perkin-Elmer Publication, 1968, v. 11E, 9 p.
- 13 Binder H Z. *anal Chem*, 1969, Bd 244, S. 353—359.
- 14 Kolb B. *Applied Chromatography Head-Space Analysis by Means of the Automated Gas Chromatograph Multifract F 40*. Perkin-Elmer Publication, 1972, v. 15E, 23 p.
- 15 Kolb B Z. *Chem Tech*, 1972, Bd 1, № 2, S. 87—91.
- 16 *Applied Headspace Gas Chromatography*. Ed. B. Kolb. London: Heyden, 1980, 185 p.
- 17 Kolb B J. *Chromatogr*, 1976, v. 122, p. 553—568.
- 18 Kolb B. *Chromatogr Newsletter*, 1979, v. 7, № 1, p. 1—5.
- 19 Drozd J, Novak J J. *Chromatogr*, 1979, v. 165, № 1, p. 141—165.
- 20 Витенберг А Г, Иоффе Б В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л: Химия, 1982, 279 с.

- Ioffe B V, Vitenberg A G* Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography NY Wiley Inters, 1984, 276 p
- 21 *Ioffe B V* J Chromatogr, 1984, v 290, p 363—375
- 22 *Иоффе Б В* Ж аналит химии, 1987, т 42 с 197—203
- 23 *Ioffe B V* Z anal Chem, 1989, Bd 335, № 1 S 77—80
- 24 *Иоффе Б В* Ж эколог химии, 1993, № 4, с 266—272
- 25 *Иоффе Б В* Ж аналит химии, 1996, т 51, № 8
- 26 *Kolb B* In Analysis of Food Contaminants Ed J Gilbert Amsterdam Elsevier, 1984, p 117—156
- 27 *McNally M E, Grob R L* Am Lab, 1985, v 17, № 1, p 20—93, № 2, p 106—120
- 28 *Natieszuk J, Gorecki T, Bizjak M, Torres L* Anal Chim Acta, 1990, v 237, p 1—60
- 29 *Seto Y J* Chromatogr, 1994, v 674, p 25—62
- 30 *Wardencki W* Ibid, 1998, v 793, p 1—36
- 31 *Kolb B* Ibid, 1999, v 842, p 163—205
- 32 *Витенберг А Г* Ж аналит химии, 2003, т 58, № 1, с 1—16
- 33 *Киргинцев А Н, Исаенко В А* Изв СО АН СССР Сер хим наук, 1982, № 2, с 22—24
- 34 *Иоффе Б В, Ларионов В В, Мариничев А Н* Вестник ЛГУ, 1983, № 16, с 63—68
- 35 *Витенберг А Г* Парофазный газохроматографический анализ В сб «Памяти Б В Иоффе» СПб, НИИ Химии СПбГУ, 1998, с 7—69
- 36 *Drozd J, Novak J J* Chromatogr, 1979, v 165, № 1, p 141—165
- 37 *Витенберг А Г, Мариничев А Н* Докл АН СССР, 1985, т 282, с 353—357
- 38 *Витенберг А Г, Мариничев А Н* Ж аналит химии, 1985, т 40, с 2041—2047
- 39 *Витенберг А Г, Калачева Н И* Докл АН СССР, 1986, т 288, с 135—139
- 40 *Vitenberg A G, Kalacheva N I* J Chromatogr, 1986, v 368, p 24—29
- 41 *Ioffe B V, Vitenberg A G* Chromatographia, 1978, v 11, № 5, p 282—286
- 42 *Витенберг А Г* Докл АН СССР, 1982, т 267, № 1, с 113—117
- 43 *Vitenberg A G* J Chromatogr Sci, 1984, v 22, № 3, p 122—124
- 44 *Витенберг А Г, Резник Т Л* Ж аналит химии, 1984, т 39, № 4, с 683—691
- 45 *Vitenberg A G, Reznik T L* J Chromatogr, 1984, v 287 p 15—17
- 46 *Markelov M, Guzowski J P* Anal chim acta, 1993, v 276, p 235—239
- 47 *Chai X S, Liu P H, Zhu J Y* J Pulp and Paper Sci 2000, v 26, № 5, p 167—172
- 48 *Витенберг А Г, Косткина М И* Ж аналит химии, 1988, т 43, № 2, с 318—323
- 49 *Витенберг А Г* Там же, 1991, т 46, № 11, с 2139—2163
- 50 *Vitenberg A G* J Chromatogr, 1991, v 556, p 1—24
- 51 *Косткина М И, Абдулина И Н, Витенберг А Г* Ж аналит химии, 1991, т 46, № 10, с 1954—1960
- 52 *McKinley J, Majors R E* LC — GC Europe, 2000, December, p 892—901
- 53 *Ioffe B V, Kostkina M I, Vitenberg A G* Analyt Chem, 1984, v 56, p 2500—2503
- 54 *Витенберг А Г, Косткина М И* Ж аналит химии, 1980 т 35, № 3, с 539—546
- 55 *Иоффе Б В, Резник Т Л* Там же, 1981, т 36, № 11, с 2191—2198
- 56 *Vitenberg A G, Butaeva I L, Dimitrova Z* St Chromatographia, 1975, v 8, № 12, p 693—695
- 57 *Косткина М И, Витенберг А Г, Иоффе Б В* Вестник ЛГУ, сер физ и хим, 1980, № 16, с 117—119
- 58 *Vitenberg A G, Ioffe B V, Dimitrova Z St, Butaeva I L* J Chromatogr, 1975, v 112, p 319—327
- 59 *Витенберг А Г, Иоффе Б В* Докл АН СССР, 1977, т 235, № 5, с 1071—1074
- 60 *Иоффе Б В, Коковина Л А, Столяров Б В* Там же, 1986, т 286, № 1, с 117—121
- 61 *Marinichev A N, Ioffe B V* J Chromatogr, 1988, v 454, p 327—334
- 62 *Vitenberg A G, Ioffe B V, Dimitrova Z St, Strukova T P* Ibid, 1976, v 126, p 205—211
- 63 *Vitenberg A G, Dimitrova Z St, Ioffe B V* Ibid, 1979, v 171, p 49—54
- 64 *Витенберг А Г, Гаврилова И В, Гельфман М И, Косткина М И* Коорд химия, 1983, т 9, № 7, с 965—969
- 65 *Витенберг А Г* Ж прикл химии, 2001, т 74, № 2, с 238—243