

С.М. ЛЕЩЕВ, А.Н. ЧЕРНОВЕЦ, А.В. КАПЛИН, В.А. ВИНАРСКИЙ, Р.А. ЮРЧЕНКО

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕПОДВИЖНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЕТУЧИМ ВЕЩЕСТВАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

The application of Tenax TA, Squalan, Apiezon L, Carbowax sorbents for solid-phase extraction of volatile organic compounds from the gas phase at gas-chromatographic analyses sample preparation stage are observed. The distribution factors in the system gas phase – sorbent for the row of different classes compounds are calculated. The restrictions on the use are discussed and the recommendation of choosing the optimal sorbent proposed.

Газохроматографическое определение летучих органических соединений (ЛОС) в газовых матрицах – общепризнанный метод аналитической химии. В силу специфики анализа газов наиболее удобным и распространенным методом пробоподготовки является твердофазная микротекстракция, позволяющая добиться высокой эффективности извлечения микропримесей из газовой фазы. Сущность метода заключается в предварительном концентрировании определяемых компонентов на небольшом количестве твердого носителя с последующей высокотемпературной десорбцией в дозаторе газового хроматографа [1–3]. Концентрирование веществ целесообразнее проводить при комнатной температуре (20°C), так как при ее повышении от 20 до 80°C значения коэффициентов распределения падают в $16\div200$ раз. Термодесорбция проводится при температуре от 250 до 300°C , поскольку в этом случае значения коэффициентов распределения большинства летучих анализаторов близки к нулю, что обеспечивает практически полную десорбцию анализатора с поверхности сорбента. Кроме того, твердофазная микротекстракция, в отличие от прямого ввода анализируемой матрицы, выглядит привлекательнее в силу $100\div200$ -кратного концентрирования анализатора, устранения влияния анализируемой матрицы на сигнал определяемого компонента и других помех [4, 5].

Очевидно, что для успешного решения проблемы концентрирования различных анализаторов из газовой фазы необходимо решить проблему выбора сорбента и оптимальных условий сорбции и десорбции анализатора при его последующем определении.

Известно, что важнейшим параметром, характеризующим эффективность процесса сорбции вещества из газовой фазы, является величина его коэффициента распределения между сорбентом и газовой фазой [4]. В настоящее время величины коэффициентов распределения определены для множества веществ и сорбентов [4–6], однако данных по сравнительной характеристике свойств различных сорбентов, на наш взгляд, недостаточно.

Установление зависимости величин коэффициентов распределения различных веществ от природы сорбента и температуры, а также разработка способов их прогнозирования позволили бы осуществить целенаправленный выбор сорбента и условий эксперимента для решения конкретных аналитических задач. При этом следует учитывать такие важные особенности процесса сорбции, как ее эффективность, селективность и возможность температурной десорбции анализатора, а также рабочую концентрационную область при сорбции анализатора из газовой фазы.

Цель статьи – на основании величин коэффициентов распределения различных классов летучих органических веществ между газовой фазой и четырьмя наиболее часто применяемыми неподвижными фазами сформулировать основные принципы выбора сорбентов для твердофазной экстракции летучих примесей из воздуха.

Экспериментальная часть

Определение коэффициентов распределения ЛОС между газовой фазой и сорбентом осуществлялось методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД) на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» (РФ) с использованием насадочных колонок.

В стеклянные трубы длиной 10 см и диаметром $2,5$ мм помещали соответствующие насадки (Tenax TA, Squalan, Apiezon L, Carbowax) с массой $1,50 \pm 0,01$ мг. Трубы с обоих концов закрывали пробками из стекловаты и при помощи кварцевых капилляров соединяли с испарителем и детектором ПИД. Таким образом получалась насадочная газохроматографическая колонка с сорбентом в качестве неподвижной фазы. Среди использованных сорбентов Squalan, Apiezon L и Carbowax представляют собой жидкие неподвижные фазы, нанесенные на носитель Inerton AW-DMCS («Chemapol», ЧСФР) с диаметром зерна $0,250\div0,315$ мм, со степенью пропитки жидкой фазой 10% ; Tenax TA представляет собой пористый полимерный сорбент. В качестве газа-носителя использовался гелий, который подавали со скоростью от 10 до 300 мл/мин. Скорость потока и давление газа-носителя

измерялись на входе и выходе из колонки с помощью газового регулятора хроматографа с точностью до 0,1 мл/мин. Температура термостата колонки газового хроматографа фиксировалась с точностью до 0,05 °С. В испаритель газового хроматографа вводили не менее трех раз насыщенную паровую фазу каждого из анализаторов и измеряли время миграции компонента через колонку. При определении времени удерживания среднее квадратичное отклонение не превышало 7 %. При нахождении коэффициентов распределения учитывали поправки на «мертвое время» и на изменение давления на входе и на выходе из хроматографической колонки.

За «мертвое» принимали время выхода метана при разных температурах. В условиях газохроматографического разделения коэффициенты распределения веществ между фазами можно рассчитать, исходя из удерживаемого объема по следующей формуле [7, 8]:

$$K = V' \cdot \rho, \quad (1)$$

где K – коэффициент распределения; V' – удельный удерживаемый объем, см³/г; ρ – плотность сорбента, г/см³.

С учетом неопределенности времени удерживания относительное стандартное отклонение в величинах коэффициентов распределения не превышало ± 0,1.

Удельный удерживаемый объем находили как объем газа носителя, отнесенный к одному грамму сорбента:

$$V' = \frac{t'_r \cdot V \cdot J}{m}, \quad (2)$$

где t'_r – время удерживания исследуемого вещества, мин; V – расход газа-носителя, см³/мин; J – поправочный коэффициент Джеймса – Мартина; m – масса сорбента, г.

Следует иметь в виду, что коэффициент распределения веществ между фазами зависит от большого числа факторов [7, 8], среди которых размер зерен сорбента, плотность набивки им колонки, а также условия эксперимента, которые учитываются в приведенных уравнениях (1), (2) параметрами ρ , V и J . Поэтому сравнивать коэффициенты распределения для различных неподвижных фаз можно только при фиксированных условиях эксперимента, что и было сделано при проведении данного исследования.

Для эксперимента были использованы следующие неподвижные фазы: Tenax TA, Squalan, Apiezon L, Carbowax. Выбор данного набора сорбентов обусловлен рядом причин: Tenax TA в настоящее время является одним из наиболее популярных сорбентов для извлечения из газообразных проб ЛОС различных классов [3–5], Squalan, Apiezon L и Carbowax традиционно используются в газовой хроматографии.

Из литературы [9–11] известно, что для описания и прогнозирования процессов межфазного распределения органических веществ простого строения можно успешно пользоваться аддитивными расчетами, в частности методом инкрементов. В условиях газохроматографического разделения величины инкрементов групп, входящих в состав молекулы вещества, отражают их сродство к неподвижной фазе. Инкремент неполярной метиленовой группы может быть использован как для сравнительной характеристики прочности структуры различных жидкостей [10] и соответственно изученных сорбентов, так и для прогнозирования коэффициентов распределения в гомологических рядах.

Инкременты метиленовой группы рассчитывались, исходя из разности логарифмов коэффициентов распределения гомологов:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg K_{n+m} - \lg K_n}{m}, \quad (3)$$

где K_{n+m} , K_n – коэффициенты распределения гомологов, содержащих $n+m$ и n метиленовых групп соответственно; погрешность I_{CH_2} составила ± 0,02–0,04.

Результаты и их обсуждение

Поскольку первые три исследованные неподвижные фазы нанесены на зерно сорбента одинакового размера в эквивалентных количествах и плотность упаковки сорбента в колонках идентична, то можно проводить сравнение эффективности этих фаз по отношению к сорбции различных соединений на основании коэффициентов распределения этих соединений. Фаза Tenax TA, как уже было указано, принципиально иная по природе, в связи с чем коэффициенты распределения веществ в этом случае требуют отдельного рассмотрения.

Полученные данные (табл. 1) позволяют сделать вывод о том, что фазы Squalan и Apiezon L являются неспецифичными сорбентами с довольно низким сродством к определяемым соединениям.

Близость свойств данных фаз также подтверждается совпадающими в пределах погрешности эксперимента значениями инкремента метиленовой группы (табл. 2).

Таблица 1

Коэффициенты распределения исследованных веществ между газовой фазой и сорбентами

Соединение	Температура, °C	Тип сорбента			
		Squalan	Apiezon L	Carbowax	Tenax TA
Этанол	80	5,1	4,7	16	60
	100	3,0	2,6	8,2	20
Пропан-1-ол	80	11	8,1	31	200
	100	6,9	5,1	15	65
Пентан-1-ол	80	57	37	120	1400
	100	31	23	50	390
<i>n</i> -Гексан	80	24	14	2,2	390
	100	14	9,3	1,3	100
<i>n</i> -Гептан	80	54	32	3,2	700
	100	30	17	2,1	230
Циклогексан	80	48	26	5,2	600
	100	27	15	3,0	200
Ацетон	80	7,0	3,9	6,9	120
	100	4,2	2,1	4,5	40
Этилацетат	80	17	10	13	420
	100	10	6,3	7,2	110
Пропилацетат	80	37	21	23	1400
	100	20	12	12	320
Бутилацетат	80	81	47	43	4200
	100	42	25	20	980
Бензол	80	37	25	19	850
	100	20	14	10	270
Толуол	80	90	58	36	2500
	100	48	31	18	800
Диэтиловый эфир	80	9,0	6,4	3,3	400
	100	6,2	3,1	2,2	120
Уксусная кислота	80	27	14	220	140
	100	12	7,2	120	45
Хлороформ	80	22	15	27	360
	100	14	10	17	130
Тетрахлорметан	80	38	25	17	400
	100	23	15	13	150
Нафталин	80	—	370	—	—
	100	—	130	—	—

Коэффициенты распределения всех без исключения веществ для фазы Apiezon L несколько ниже, чем для Squalan. Это, вероятно, связано с тем, что высокомолекулярные углеводородные радикалы фазы Apiezon L, взаимодействуя друг с другом, в известной степени препятствуют сорбции веществ.

Таблица 2

Величины инкремента метиленовой группы при распределении исследованных ЛОС в системе неподвижная фаза – газ

Неподвижная фаза	Температура, °C	Инкремент метиленовой группы
Squalan	80	0,35±0,02
	100	0,32±0,03
Apiezon L	80	0,34±0,01
	100	0,31±0,02
Carbowax	80	0,28±0,01
	100	0,25±0,01
Tenax TA	80	0,39±0,04
	100	0,38±0,03

При переходе от указанных фаз к Carbowax наблюдается существенное снижение коэффициентов распределения для алифатических углеводородов и резкое увеличение для спиртов и карбоновых кислот. Коэффициенты распределения ароматических углеводородов снижаются в значительно меньшей степени, для эфиров и кетонов они меняются сравнительно мало.

Указанные явления объясняются тем, что фаза Carbowax обладает слабо выраженной структурой за счет диполь-дипольных взаимодействий между ее молекулами. Это подтверждается заметным снижением I_{CH_2} в ряду Squalan – Apiezon L – Carbowax (см. табл. 2). В результате фаза Carbowax проявляет заметный сольвофобный эффект [10], который приводит к выталкиванию его структурой неполярных углеводородных радикалов. Вместе с тем положительные величины I_{CH_2} ведут к росту коэффициентов распределения всех без исключения соединений с увеличением массы их углеводородного радикала.

Резкое увеличение коэффициентов распределения спиртов при переходе к фазе Carbowax объясняется усилением их удерживания за счет образования водородной связи с сорбентом. Роль водородной связи хорошо иллюстрируется величинами коэффициентов распределения на данной фазе для хлороформа и тетрахлорметана.

Фаза Tenax TA характеризуется аномально высокими значениями коэффициентов распределения, что обусловлено пористостью сорбента и протеканием актов сорбции – десорбции в порах как на индивидуальных частицах сорбента. Если провести сравнительный анализ коэффициентов распределения различных классов веществ на фазе Tenax TA, можно видеть, что никаких аномалий при этом не наблюдается. В частности, величина I_{CH_2} (см. табл. 2) в пределах ошибки опыта весьма близка к таковой для фаз Squalan и Apiezon L.

Представляет интерес сравнение коэффициентов распределения гексана и пентанола, имеющих близкие молекулярные массы, на всех носителях. Видно, что для Squalan и Apiezon L эти величины различаются в среднем в 2,2 раза, при этом предпочтительнее сорбируется пентанол. Для фазы Carbowax характерно 50-кратное превышение коэффициента распределения пентанола над гексаном. Для Tenax TA этот эффект составляет примерно 3,5–4 раза, что легко объясняется меньшей концентрацией кислородных атомов в фазе Tenax TA и меньшей их донорной способностью по сравнению с Carbowax.

При переходе от гексана к бензолу для фаз Squalan и Apiezon L наблюдается незначительный рост коэффициента распределения, для Carbowax коэффициент возрастает на порядок, для сорбента Tenax TA – в три раза. Это объясняется наложением сольвофобного эффекта неподвижной фазы и эффектов сольватации бензола в ней. Так, снижение I_{CH_2} ведет к «выталкиванию» фазой Carbowax гексана, однако для бензола и Tenax TA имеют место специфические эффекты сольватации бензольного кольца, приводящие к увеличению коэффициента распределения бензола.

Из табл. 1 видно, что наиболее сильно исследованные вещества сорбируются на сорбенте Tenax TA из-за его пористого строения, поэтому данный сорбент удобно использовать для концентрирования всех исследованных веществ. Высокие значения коэффициентов распределения веществ различных классов на фазе Tenax TA делают ее наиболее пригодной для использования в качестве сорбента для твердофазной экстракции микропримесей из газовой фазы. В то же время высокие коэффициенты распределения органических веществ ограничивают применение этого сорбента концентрированием низкомолекулярных летучих веществ. Так, известно, что для производных нафталина и других малолетучих полициклических ароматических и гетероциклических соединений в большинстве случаев наблюдается практически необратимая сорбция на фазе Tenax TA [4]. При этом полная десорбция данных соединений не происходит даже при температурах, близких к температуре деструкции сорбента.

Величина K отражает распределение вещества между фазами, находящимися в состоянии равновесия, и указывает на соотношение интересующего компонента в единице объема сорбента и газовой фазы при определенной температуре:

$$K = C_S/C_G, \quad (4)$$

где $C_S = S_i/(V_l \times a)$ – количество аналита в единице объема сорбционного слоя, мкг; C_G – количество аналита в единице объема анализируемой газовой фазы, мкг; a – градуировочный коэффициент; S_i – площадь пика анализируемого компонента; V_l – объем сорбента.

Коэффициенты распределения могут быть использованы для оценки нижнего предела обнаружения. На нижний предел обнаружения влияет целый ряд факторов, таких как чувствительность используемого хроматографического детектора, уровень шума, состав пробы, условия анализа и ряд других. При постоянных условиях хроматографического анализа основным фактором, влияющим на чувствительность методики, является степень концентрирования аналита из газовой фазы в ходе пробоподготовки. При этом нижний предел обнаружения можно рассчитать, пользуясь следующим соотношением:

$$C_{\min} = \frac{S_{\min}}{a \cdot V_l \cdot K}, \quad (4)$$

где C_{\min} – нижний предел детектирования, мкг; S_{\min} – минимальная детектируемая площадь пика.

Из уравнения (4) следует, что при повышении значения коэффициента распределения предел обнаружения понижается.

При прогнозировании нижнего предела обнаружения аналита в воздухе следует учитывать, что твердофазная экстракция из газовых проб осуществляется чаще всего при комнатной температуре (20°C), в то время как коэффициенты распределения веществ, приведенные в данной работе, получены при более высоких температурах. Поэтому для их практического применения требуется пересчет в соответствии с условиями пробоотбора. Зависимость концентрации аналита в исследуемой пробе от температуры описывается уравнением

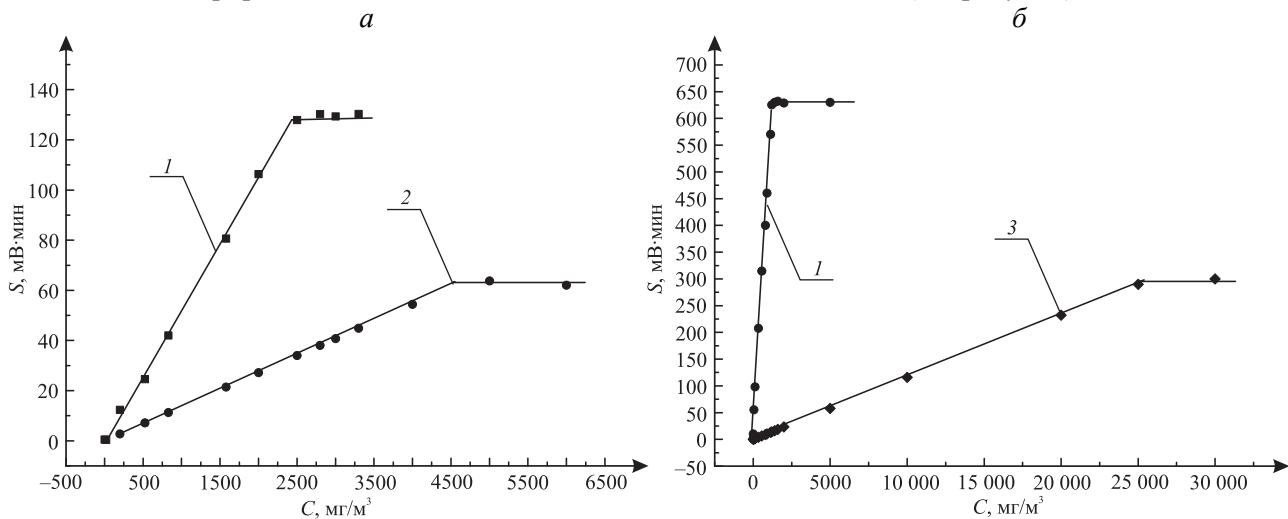
$$C_i = \frac{m_i}{V_l \cdot 10^{\left(\frac{a+b}{T}\right)}},$$

где m_i – количество сорбированного (десорбированного) вещества, мкг; C_i – концентрация аналита в пробе; T – температура в месте отбора, К; a и b – коэффициенты линейного уравнения, отражающие связь между логарифмом коэффициента распределения и обратной температурой.

Из уравнения (3) следует, что коэффициент распределения отражает кратность концентрирования аналита из анализируемой матрицы и может быть использован для определения концентрации веществ. В аналитической практике встречаются случаи, когда ожидаемая концентрация аналита в воздухе ниже 5 mg/m^3 , что делает практически невозможным проведение абсолютной градуировки с концентрированием аналита из газовой фазы на сорбент в силу большой погрешности на стадии приготовления градуировочной газовой фазы. В этом случае гораздо удобнее провести градуировку хроматографа, установив зависимость площади пика от массы анализируемого компонента, а концентрацию аналита найти через коэффициент распределения, преобразовав уравнение (3) к виду

$$C_G = C_S / K.$$

Второе ограничение Tenax TA связано с насыщением этой фазы аналитом при высоких его концентрациях в воздухе. Так, например, из рисунка видно, что при концентрировании толуола из газовой фазы оптимальная область для Tenax TA находится в диапазоне от $0,1$ до 1200 mg/m^3 . Дальнейшее повышение концентрации толуола в воздухе приводит к насыщению данной фазы, что делает невозможным ее использование для количественного определения высоких концентраций толуола в воздухе (рис. б). В этом случае удобнее пользоваться фазой Apiezon L, у которой оптимальная область концентрирования находится в диапазоне 50 – $25\,000 \text{ mg/m}^3$, несмотря на более низкую эффективность концентрирования. То же наблюдается и для этанола (рис. а), у которого оптимальная область концентрирования для Tenax TA составляет 2 – 2500 mg/m^3 . При концентрации этанола 2500 mg/m^3 и более, в соответствии с данными табл. 1, следует использовать фазу Carbowax, у которой оптимальная область концентрирования находится в диапазоне от 200 до 4500 mg/m^3 (см. рисунок).



Рабочие области концентраций при концентрировании и последующей десорбции:

а – толуола (1 – на Tenax TA, 2 – на Apiezon L), б – этанола (1 – на Tenax TA, 3 – на Carbowax)

Таким образом, пользуясь значениями коэффициентов распределения, можно прогнозировать выбор сорбента для концентрирования анализов из воздуха, исходя из предполагаемого их содержания в воздухе. Следует также отметить, что инкременты метиленовой группы можно использовать для прогнозирования коэффициентов распределения в гомологических рядах и целенаправленного выбора сорбента для концентрирования. Инкрементный метод расчета коэффициентов распределения является очень удобным и позволяет с приемлемой точностью определить коэффициенты распределения органических веществ в системе газ/сорбент для оценки эффективности концентрирования конкретного вещества.

Полученные в ходе исследования данные позволяют сделать ряд выводов.

1. Значения коэффициентов распределения и их зависимость от природы сорбента дают возможность проводить его целенаправленный выбор для решения конкретных аналитических задач.

2. Для концентрирования подавляющего большинства изученных анализов из воздуха, концентрация которых не превышает 1000 мг/м³, целесообразнее использовать наиболее эффективную по сорбционным свойствам фазу Tenax TA.

3. При концентрировании ЛОС из воздушных матриц с содержанием вещества выше 1000 мг/м³, а также высокомолекулярных малолетучих соединений удобнее использовать менее эффективные фазы (Apiezon L, Carbowax). В частности, фаза Apiezon L доступная, дешевая и является универсальной для концентрирования и последующей десорбции наименее летучих и наиболее высокомолекулярных соединений, таких как производные нафталина, высшие спирты, карбоновые кислоты и т. д.

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб., 1999. С. 427.
2. Draper W.M., Ashley K., Glowacki C.R. et al. // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. № 12. P. 33.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб., 1999. С. 246.
4. Solid Phase Microextraction. A Practical Guide / Ed. S.A.S. Wercinski, M. Dekker. 1999.
5. Pawliszyn J. // A Century of Separation Science / Ed. H.J. Isaaq. New York, 2002. P. 399.
6. Eisert R., Levsen K. // J. of Chromatography A. 1996. Vol. 733. P. 143.
7. Fundamentals of GC-MC: in three parts / B.J. Gudzinowicz (and others). 1976. Pt. I. Gas Chromatography. New York; Basel, 1976.
8. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1990.
9. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. Vol. 71. P. 525.
10. Лещев С.М., Рахманько Е.М. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 30. № 6. С. 136.
11. Лещев С.М., Онищук В.И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61. № 8. С. 1796.

Поступила в редакцию 10.01.11.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

Александр Николаевич Черновец – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.М. Лещев.

Алексей Валентинович Каплин – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.М. Лещев.

Владимир Афанасьевич Винарский – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии.

Руслан Александрович Юрченко – ассистент кафедры аналитической химии.