

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ ON-LINE С НЕПРЕРЫВНОЙ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

**А. Н. Мельниченко, А. Л. Москвин, В. Г. Поваров**

*Санкт-Петербургский государственный университет  
Химический факультет  
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26  
manfi.man@gmail.com*

Поступила в редакцию 23 августа 2012 г.,  
после исправления – 9 октября 2012 г.

Работа посвящена разработке схемы непрерывного контроля содержания галогеносодержащих легколетучих органических веществ в водопроводной воде на примере хлороформа и четырёххлористого углерода с применением газовой экстракции в поликапиллярных хроматомембранных ячейках. Показана хорошая сходимости результатов классического парового анализа и анализа с применением непрерывной газовой экстракции в поликапиллярных матрицах, а также стабильность работы хроматомембранного блока при непрерывном многочасовом анализе водопроводной воды. Разработана легко автоматизируемая схема непрерывного определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде на уровне концентраций в 200 раз ниже ПДК с частотой 10-12 анализов в час.

**Ключевые слова:** хроматомембранный массообменный процесс, паровый анализ, непрерывная газовая экстракция, автоматизация анализа, контроль объектов окружающей среды.

**Мельниченко Артём Николаевич** – аспирант Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** хроматомембранные методы разделения и концентрирования, непрерывные методы анализа on-line, проточные методы анализа, хроматография.

Автор 4 публикаций.

**Москвин Алексей Леонидович** – д. т. н., профессор Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** контроль объектов окружающей среды, автоматизация химического анализа.

Автор 70 публикаций.

**Поваров Владимир Глебович** – д. х. н., профессор Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** газовая хроматография, хромато масс-спектрометрия, контроль объектов окружающей среды.

Автор более 60 публикаций.

### Введение

В настоящее время одной из самых серьезных проблем является контроль качества питьевой воды, который сильно зависит от места водозабора, технологии очистки и состава сточных вод предприятий, находящихся поблизости. Для постоянного контроля состава питьевой и сточных вод необходима разработка надёжных автоматизированных систем, позволяющих непрерывно в on-line режиме определять содержание опасных для здоровья веществ. Часть из них, такие как продукты хлорирования воды, являются легколетучими

органическими веществами (ЛОВ), для анализа которых наиболее подходит паровый анализ в сочетании с предварительной газовой экстракцией [1-5]. В работах [4, 5] подробно описана схема непрерывного проточного парового анализа. Преимуществом использования мембранного разделения по сравнению с непосредственным смешением газа и жидкости является возможность быстро, легко и в широких пределах регулировать соотношение их расходов. Из недостатков отмечались большая инерционность системы и «память» мембран.

Одним из наиболее эффективных способов осуществления газовой экстракции является хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ), преимущества и недостатки которой по сравнению с барботированием были описаны ранее [6-8]. Новые перспективы для более широкого применения хроматомембранного массообменного процесса открыли недавно разработанные поликапиллярные массообменные блоки [9]. В них жидкость движется по равномерно распределённым по сечению массообменного блока каналам заданной формы и размера, что позволяет достичь необходимой эффективности массообмена, не создавая при этом значительного сопротивления движению жидкости, в отличие от бипористых массообменных блоков, где жидкость движется по хаотически расположенным каналам изменяющегося в определённых пределах размера. Таким образом, преимуществом поликапиллярных массообменных блоков перед классическими бипористыми является возможность в широких пределах варьировать соотношение расходов фаз за счёт минимального сопротивления движению жидкой фазы через хроматомембранный массообменный блок. Этот факт также является существенным при разработке систем непрерывного контроля, так как накладывает меньшие ограничения на линии отбора.

Целью данной работы является разработка схемы непрерывного контроля содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в водопроводной воде с применением газовой экстракции в поликапиллярных массообменных блоках с последующим парофазным газохроматографическим анализом.

## Экспериментальная часть

Для осуществления непрерывного анализа содержания хлороформа и четырёххлористого углерода в воде была собрана установка для газовой экстракции с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы. Схема установки представлена на рис. 1.

Жидкая проба (3) или градуировочный раствор (4) подаётся через кран-переключатель (2),

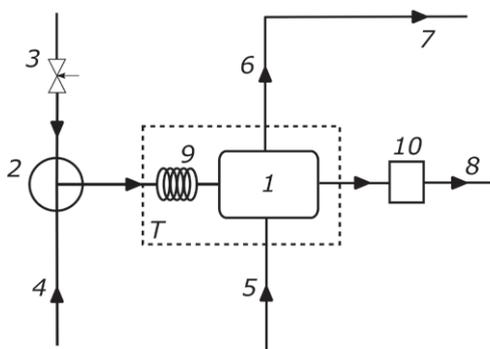


Рис. 1. Схема установки для хроматомембранной газовой экстракции хлороформа и четырёххлористого углерода из водной фазы с последующим газохроматографическим определением их содержания

обеспечивающий возможность переключения между ними, в хроматомембранную (ХМЯ) ячейку (1), где происходит газовая экстракция определяемых компонентов. Экстракция проводится чистым азотом (5). Азот с экстрагированными веществами, выходящий из ячейки (6), непрерывно продувается через дозирующую петлю крана-дозатора хроматографа (7). Жидкость после экстракции идёт на сброс (8). Также на выходе потока жидкости из ХМЯ установлен водяной затвор (10), обеспечивающий необходимый для функционирования системы перепад давлений. Перед поступлением в ХМЯ проба и градуировочный раствор термостатируются до  $20 \pm 1$  °С. Это осуществляется благодаря тому, что хроматомембранная ячейка и спиральная трубка из нержавеющей стали (9), находящаяся перед ней по пути движения жидкости, помещены в жидкостный термостат (Т). В момент отбора пробы дозирующая петля включается в газовую линию хроматографа, где в качестве газа-носителя применяется тот же азот, и проба поступает в хроматографическую колонку, а затем в детектор. В данной работе использовали насадочную колонку длиной 2 м и диаметром 3 мм с инертном, силанизированным ГМДС с нанесенной на поверхность фазой SE-30 в количестве 5 %. Рабочая температура колонки – 60 °С, детектора – 250 °С, дозирующей петли и крана-дозатора – 100 °С. Расход газа-носителя (азота высокой чистоты) – 40 мл/мин. В качестве детектора использовали детектор электронного захвата в комплекте хроматографа Цвет-500М. Градуировочные растворы приготавливали объёмно-объёмным способом и хранили в стеклянной плотно закрытой посуде в холодильнике. Для приготовления матричного градуировочного раствора с концентрацией хлороформа 60 мг/л и четырёххлористого углерода 2 мг/л в колбе на 1 л растворяли 40 мкл хлороформа и 1.3 мкл четырёххлористого углерода и перемешивали до полного растворения. Этот раствор хранили плотно закрытым в холодильнике не более недели. Из него разбавлением в 1000 раз каждый день готовили рабочие градуировочные растворы, которые использовали в течение дня и затем выливали. В хроматомембранных ячейках использовали поликапиллярные массообменные блоки с каналами прямоугольной формы (рис. 2) размером 2x1.2x1 см, где длина пути жидкой фазы – 2 см, длина пути газовой фазы – 1 см.

В качестве мембран использовали хорошо зарекомендовавшие себя ранее мембраны производства ООО «Росаналит-технология» [10]. Анализ проводили следующим образом: через хроматомембранную ячейку непрерывно подавали анализируемую жидкость (водопроводная вода из-под крана) по жидкостной линии, в это же время по газовой линии газом-экстрагентом (азотом) осуществляли газовую экстракцию компонентов пробы. Затем газ-экстрагент подавали в дозирующую петлю, с помощью которой осуществлялось

дозирование пробы в хроматограф. Периодически проводили переключение жидкостной линии на подачу градуировочного раствора с последующим его анализом для контроля правильности показаний и дрейфа сигнала детектора. Расход пробы задавали регулировочным краном и периодически проверяли с помощью мерного цилиндра и секундомера, расход градуировочного раствора – скоростью перистальтического насоса, позволяющего установить значение расхода в диапазоне от 0.4 до 40 мл/мин с шагом 0.4 мл/мин, причём градуировочный раствор вытесняли из сосуда воздухом для того, чтобы исключить контакт с полимерными узлами насоса; контроль расхода жидкой фазы осуществляли с помощью мерного цилиндра. Расход градуировочного раствора и пробы был установлен равным 10 мл/мин. Расход газа-экстрагента задавали регулятором расхода, оснащённым расходомером и манометром, позволяющим установить в нашем эксперименте расход в диапазоне от 0.5 до 50 мл/мин. Согласно теории [6] для осуществления хроматомембранного массообменного процесса в случае с двумя подвижными фазами необходимо, чтобы давление жидкости на выходе из ячейки ( $P_{ж.вых.}$ ) превышало давление газа на входе в хроматомембранную ячейку ( $P_{г.вх.}$ ). Выходное давления из ХМЯ мы задавали высотой водяного столба в водяном затворе, установленном на выходе из ХМЯ, и устанавливали таким, чтобы всегда выполнялось неравенство:

$$P_{ж.вых.} - P_{г.вх.} > 0.05 \text{ атм.}$$

Отметим, что операции по вводу пробы и переключению на линию подачи градуировочного раствора легко автоматизируются.

### Результаты и их обсуждение

Установка, собранная по схеме на рис. 1, работала несколько дней непрерывно в течение не менее 10 часов. Все анализы проведены с использованием одного и того же хроматомембранного массообменного блока. Усреднённые результаты определения содержания хлороформа

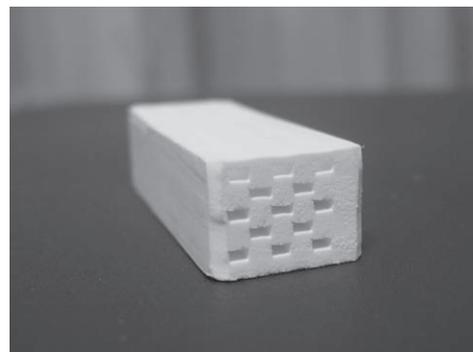


Рис. 2. Внешний вид поликапиллярного хроматомембранного массообменного блока

(а) и четырёххлористого углерода (б) в водопроводной воде представлены на рис. 3.

Концентрацию компонентов определяли по следующей формуле:

$$C_x = \frac{S_x}{S_{град.}} \cdot C_{град.},$$

где  $C_x$  - концентрация искомого компонента,  $S_x$  и  $S_{град.}$  - площади пиков пробы искомого компонента и градуировочного раствора соответственно,  $C_{град.}$  - концентрация градуировочного раствора.

С помощью данной установки возможно определять содержание хлороформа и четырёххлористого углерода в воде при концентрациях в 200 раз ниже ПДК (ПДК( $CHCl_3$ ) = 60 мкг/л, ПДК( $CCl_4$ ) = 2 мкг/л). Частота анализа зависит от времени удерживания компонентов на колонке и для используемой колонки и температуры 60 °С составила один анализ за 5 минут.

Также данная схема анализа позволяет работать в широком диапазоне соотношений расходов газообразной и жидкой фаз. В классическом парофазном анализе при определении веществ с сильно отличающимися коэффициентами распределения приходится использовать разную по объёму посуду для отбора воспроизводимой и представительной пробы. В случае хроматомембранной газовой экстракции варьирование соотношения расходов фаз, а, следовательно, и

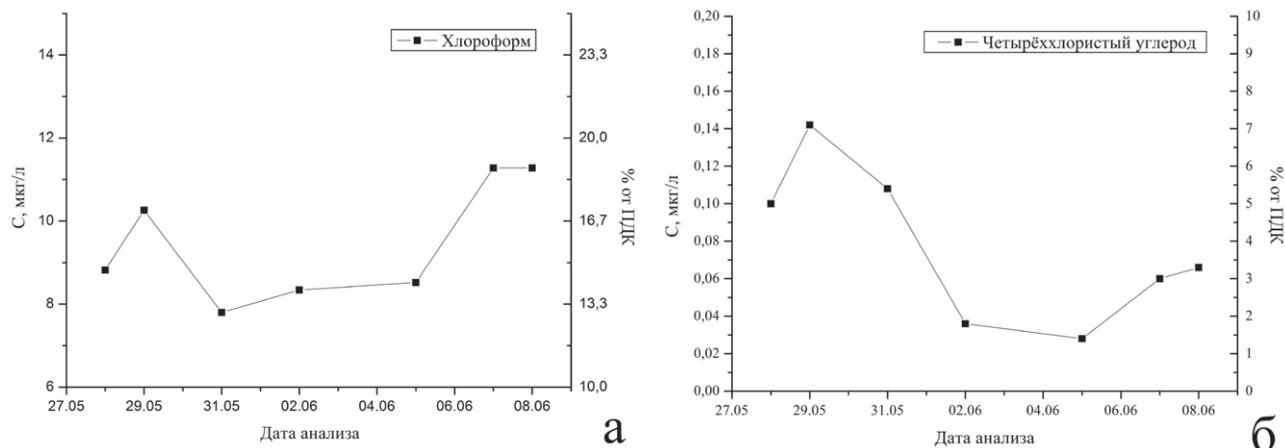


Рис. 3. Динамика изменения содержания хлороформа (а) и четырёххлористого углерода (б) в водопроводной воде в течение 12 дней

Таблица 1

Результаты определения содержания хлороформа и четырёххлористого углерода с помощью непрерывного хроматомембранного и классического парофазного анализа в начале, в середине и в конце цикла работы

| Определяемый компонент | Дата  | Непрерывная газовая экстракция в ХМЯ |          | Классический парофазный анализ |          |
|------------------------|-------|--------------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
|                        |       | С, мкг/л                             | % от ПДК | С, мкг/л                       | % от ПДК |
| CHCl <sub>3</sub>      | 28.05 | 8.82                                 | 14.7     | 9.36                           | 15.6     |
|                        | 02.06 | 8.34                                 | 13.9     | 8.88                           | 14.8     |
|                        | 08.06 | 11.28                                | 18.8     | 12.36                          | 20.6     |
| CCl <sub>4</sub>       | 28.05 | 0.10                                 | 5.0      | 0.11                           | 5.3      |
|                        | 02.06 | 0.04                                 | 1.8      | 0.05                           | 2.7      |
|                        | 08.06 | 0.07                                 | 3.3      | 0.08                           | 4.1      |

количества переходящего в газовую фазу аналита, позволяет получить адекватный сигнал детектора даже для сильно отличающихся по летучести и растворимости в воде веществ с минимумом усилий. Это, в свою очередь, позволяет использовать одну и ту же установку для широкого спектра аналитических задач.

Немаловажное требование, которому должны отвечать системы непрерывного контроля за содержанием вредных веществ в водопроводной и сточных водах, – это надёжность и правильность показаний на всём этапе работы. Для проверки правильности результатов парофазного анализа хлороформа и четырёххлористого углерода с непрерывной газовой экстракцией в поликапиллярной хроматомембранной ячейке в начале, середине и конце всего цикла работы с этой ячейкой было проведено определение содержания аналитов с помощью классического парофазного анализа. Для этого стеклянную герметично закрываемую ёмкость наполовину заполняли анализируемой водой. Ёмкость интенсивно взбалтывали и оставляли на некоторое время. Затем с помощью шприца отбирали пробу равновесного пара над раствором и вводили её в хроматограф. Те же операции проводили с градуировочным раствором. Данные сравнения показаний непрерывного хроматомембранного и классического вариантов анализа представлены в табл. 1.

Представленные выше значения концентраций свидетельствуют о хорошей сходимости результатов парофазного анализа в непрерывном

Таблица 2

Результаты градуировки детектора по хлороформу

| Объём, мкл | Количество CHCl <sub>3</sub> , нг | Площадь соответствующего пика, усл. ед. |
|------------|-----------------------------------|---|
| 4          | 12                                | 1202                                    |
| 6          | 18                                | 1735                                    |
| 8          | 24                                | 2250                                    |
| 10         | 30                                | 2783                                    |

хроматомембранном и статическом вариантах. Совпадение результатов в начале и в конце испытания системы непрерывного контроля позволяет утверждать, что за весь период работы хроматомембранной ячейки эффективность массообмена в ней не изменилась. Относительное среднее квадратичное отклонение результатов анализа не превышало 1 %, а погрешность определения концентрации составила для хлороформа 5.2 %, для четырёххлористого углерода 9.6 %.

Правильность показаний детектора контролировали путём сравнения коэффициента распределения хлороформа, полученного с помощью расчётов по результатам анализа, с его справочным значением для раствора известной концентрации. Градуировку детектора проводили следующим образом: в стеклянную банку объёмом 0.5 л, герметично закрываемую резиновой пробкой, помещали 1.5 мг хлороформа и инертную фторопластовую мешалку. В течение 5 минут закрытую банку интенсивно встряхивали для полного испарения хлороформа. Образовывалась газовая смесь с концентрацией хлороформа 3 мг/л. Затем в инжектор хроматографа вводили последовательно 4, 6, 8 и 10 мкл этой газовой смеси и записывали площади пиков, соответствующие данным количествам хлороформа. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Данная зависимость линейна, что говорит о прямой пропорциональности величины аналитического сигнала от количества вещества, введённого в детектор.

Значение коэффициента распределения для хлороформа между водой и воздухом, полученное в [4] при 20 °С, составило  $K = 7.8 \pm 0.2$ . Именно это значение мы должны получить по результатам эксперимента при той же температуре и последующего расчёта, принимая во внимание то, что соотношение расходов фаз было 1:1. Во время эксперимента мы получили значение площади пика в 1220 усл. ед. для градуировочного раствора концентрации 60 мкг/л (ПДК). Это соответствует  $Q = 12 \cdot 1220 / 1202 = 12.2$  нг хлороформа. Зная, что объём дозирующей петли равен 1.5 мл, получаем

концентрацию хлороформа в газовой фазе равную 8.1 мкг/л. Таким образом, экспериментально находим коэффициент распределения  $K_{\text{экс}} = 60/8.1 = 7.4$ , что хорошо согласуется с вышеприведённым значением.

Одним из главных достоинств представленной схемы анализа является возможность полной автоматизации. Современные газовые и жидкостные насосы позволяют в широких пределах, с достаточно маленьким шагом и высокой точностью варьировать объёмы подаваемой пробы и газа-экстрагента. Управление насосами, краном-переключателем, системой отбора пробы хроматографа и самим хроматографом можно осуществлять с одного персонального компьютера, что позволяет снизить затраты времени на подготовку к анализу. Также удалённое управление всеми узлами важно в случаях необходимости проведения отбора пробы или анализа в труднодоступных или опасных для человека местах.

## Заключение

Предложенный метод парофазного анализа с применением хроматомембранной ячейки позволяет определять хлороформ и четырёххлористый углерод в воде на уровне концентраций 10 нг/л для четырёххлористого углерода и 300 нг/л для хлороформа с частотой 10-12 анализов в час. Использование хроматомембранной ячейки позволяет варьировать соотношение газовой и жидкой фазы в диапазоне от 80:1 до 1:125 без использования дополнительного оборудования, что является необходимым условием для эффективной автоматизации анализа растворов в широком диапазоне концентраций аналита.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку в проведении исследований (грант № 12-03-00655а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин Н.М. Концентрирование в органическом анализе // Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии / [Под ред. Н. М. Кузьмина]. М.: Наука. 1990. Т. 10. С. 5-28.
2. Water analysis / P. MacCarthy et [al.] // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 525R-582R.
3. Виттенберг А. Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 380 с.
4. Виттенберг А.Г., Новикайте Н.В. Газохроматографическое определение летучих веществ в воде методом проточного парофазного анализа // Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 3. С. 300-307.
5. Виттенберг А.Г., Новикайте Н.В., Бурейко А.С. Газохроматографическое парофазное определение летучих веществ в потоке воды // Ж. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 865-869.
6. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725, № 3. P. 351-359.
7. Москвин Л.Н. Родинков О.В. Григорьев Г.Л. Непрерывное хроматомембранное выделение летучих примесей из водных растворов для последующего газохроматографического анализа // Ж. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 11. С. 1130-1132.
8. Родинков О.В., Москвин Л.Н. Непрерывная двухмерная хроматомембранная газовая экстракция. Тарелочная модель и практические следствия // Ж. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 9. С. 950-955.
9. Пат. № RU 2392038 С1, МПК В01D61/28, В01D63/08. Устройство для осуществления массообмена между жидкой и газовой фазами / Москвин Л. Н., Родинков О. В., Москвин А. Л., Григорьев Г. Л., Мельниченко А. Н. Оpubл. 20.06.2010.
10. Влияние структуры массообменных матриц и фазоразделительных мембран на «эффект памяти» хроматомембранных ячеек в парофазном анализе / А.Л. Москвин и [др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2011. Серия 4: Физика. Химия. № 1. С. 94-102.

## DETERMINATION OF HALOGENATED VOLATILE ORGANIC SUBSTANCES IN TAP WATER IN ON-LINE MODE USING CONTINUOUS CHROMATOMEMBRANE GAS EXTRACTION

*A.N. Melnichenko, A.L. Moskvina, V.G. Povarov*

*Saint Petersburg State University  
Faculty of chemistry*

This work is devoted to the development scheme of on-line control of the content of halogenated volatile organic compounds like chloroform and carbon tetrachloride in tap water using gas extraction in polycapillary chromatomembrane cells. Good agreement of the results of the classical headspace analysis and headspace analysis using a dynamic gas extraction in polycapillary cells was shown, as well as the stability of the chromatomembrane cell during few days of continuous analysis of tap water. Easy automated scheme of on-line analysis of content of chloroform and carbon tetrachloride in tap water at concentrations about 200 times lower than MPC with a frequency of 10-12 tests per hour.

**Keywords:** chromatomembrane mass-transfer process, headspace analysis, dynamic gas extraction, automation of analysis, monitoring of the environment.