

УДК 66.066 + 66.071.6

© А. Л. Москвин, Л. Н. Москвин, О. В. Родинков

## ХРОМАТОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ — НОВЫЙ ПРИНЦИП ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРАХ

Рассмотрены основные закономерности осуществления хроматомембранного массообменного процесса в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ. Теоретически и экспериментально обоснована возможность разделения веществ в двух режимах: режиме полного извлечения и предельного равновесного насыщения. Высокая эффективность массообмена между потоками двух фаз обеспечивается хроматографическим механизмом межфазного распределения. Хроматомембранная схема осуществления процессов межфазного распределения открывает новые возможности для создания блоков пробоподготовки в аналитических приборах. К настоящему времени практически реализованы хроматомембранные методы и устройства для предварительного концентрирования веществ из жидкой и газовой фазы в проточно-инжекционном и в непрерывном проточном анализе, ионной и газовой хроматографии. Наряду с созданием систем непрерывного анализа в потоке, показаны объективные преимущества новых методических и инструментальных подходов в традиционных схемах дискретного анализа. Препаративные возможности хроматомембранных методов в химическом анализе иллюстрируются примером деоксигенации воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Аналитические приборы, в зависимости от их чувствительности и селективности, в той или иной степени нуждаются в средствах предварительного концентрирования определяемых веществ. Кроме того, на стадии пробоподготовки часто возникает необходимость перевода последних в другое фазовое состояние, соответствующее назначению аналитического прибора. Например, для определения "кислых" газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и т.д.) в воздухе возможно использование ионного хроматографа после предварительного их выделения из газовой фазы в водный раствор. Или, наоборот, для определения летучих органических веществ (ЛОВ) в воде обычно прибегают к газовой экстракции, чтобы перенести ЛОВ в газовую фазу для последующего определения методом газовой хроматографии. Задачи предконцентрирования и выделения веществ в фазовом состоянии, адекватном назначению аналитического прибора, решаются с помощью различных методов разделения. К настоящему времени в этих методах апробированы все возможные сочетания агрегатных состояний фаз. Неизменными оставались принципиальные схемы реализации процессов межфазного распределения: смешение и разделение фаз или создание потока одной фазы относительно другой, находящейся в стационарном состоянии. За редкими исключениями любая из этих схем, независимо от используемой системы фаз, позволяет осуществить процесс разделения при периодическом вводе исходной смеси веществ и периодическом выводе конечных продуктов. А в тех случаях, когда существует возможность непрерывного разделения, напри-

мер в противоточной экстракции, как правило, возникают серьёзные проблемы с расслаиванием фаз в потоке. Отсюда — объективные трудности, с которыми приходится сталкиваться при автоматизации стадии пробоподготовки в аналитических приборах, особенно, когда речь идет о приборах для автоматического непрерывного контроля за изменением состава анализируемой среды.

Первая попытка выйти за рамки традиционных схем осуществления процесса межфазного распределения была предпринята Мартином еще в 1949 году [1]. Он предложил идею непрерывной двухмерной хроматографии. Однако многочисленные попытки практической реализации этой идеи значимыми успехами не увенчались [2]. Наибольшие успехи в решении проблемы непрерывного выделения веществ из потока анализируемой среды достигнуты с помощью мембранных методов [3]. Но даже при использовании газодиффузионных мембранных методов, их возможности с точки зрения временных затрат на стадию пробоподготовки существенно ограничены замедленностью диффузионного массопереноса.

Новые возможности для решения задачи непрерывного разделения веществ в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ открыли хроматомембранные методы, основанные на использовании капиллярных эффектов в гидрофобных пористых средах [4, 5]. В этих методах хроматографический механизм межфазного обмена совмещается с принципом раздельного прохождения потоков двух фаз через зону массообмена за счёт применения пористых гидрофобных мембран. Такой подход обеспечивает высокую эффективность массообмена, присущую

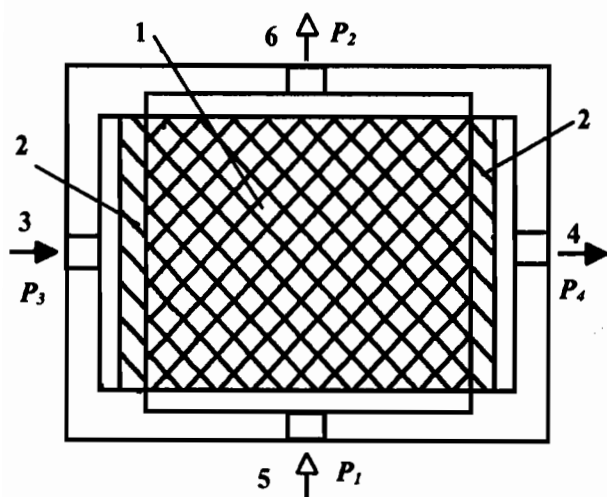


Рис. 1. Схема проведения хроматомембранного процесса. 1 — бипористая гидрофобная матрица; 2 — мембраны; 3 — вход неполярной жидкой или газовой фазы; 4 — выход неполярной жидкой или газовой фазы; 5 — вход полярной жидкой фазы; 6 — выход полярной жидкой фазы

хроматографическим методам, в условиях непрерывного разделения веществ, характерных для мембранных процессов, наиболее легко поддающихся автоматизации.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХРОМАТОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА

Сущность хроматомембранного процесса заключается в следующем. Массообмен между потоками двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа осуществляется в пористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами. Чтобы обеспечить возможность независимого движения потоков двух фаз, пористая среда должна иметь два типа пор, существенно отличающихся по размерам.

Размеры пор относительно больших размеров (в дальнейшем макропоры) должны быть такими, чтобы величина возникающего в них капиллярного давления была пренебрежимо малой и не препятствовала прохождению через них потока полярной фазы. Размеры пор второго типа, условно называемых в дальнейшем микропорами, наоборот должны быть настолько малыми, чтобы возникающее в них капиллярное давление препятствовало попаданию в эти поры полярной жидкой фазы. В то же время "микропоры" должны обеспечивать достаточную проницаемость для потока газа или неполярной жидкости, смачивающей поверхность пористой гидрофобной матрицы, в ус-

ловиях, когда макропоры заполнены полярной жидкой фазой.

Схема осуществления хроматомембранного процесса представлена на рис. 1. Эта схема соответствует прохождению пересекающихся под прямым углом потоков двух фаз: полярная жидкость протекает через бипористую среду, образующую массообменное пространство от входа в массообменную камеру 5 к выходу 6 ( $P_1$  и  $P_2$  — давление на входе и выходе массообменной камеры, соответственно), а в перпендикулярном направлении создается поток неполярной жидкости или газа от входа 3 к выходу 4 ( $P_3$  и  $P_4$  — давление на входе и выходе, соответственно). Смешение потоков двух фаз в массообменной камере исключается вследствие разности давлений, при которых фазы подаются в систему. Давление в пределах всего объема, занимаемого в массообменной камере неполярной фазой, поддерживается меньшим, чем давление полярной фазы, т.е. минимальное давление полярной фазы, реализуемое на выходе из массообменной камеры  $P_2$ , должно превышать максимальное давление неполярной жидкой фазы или газа  $P_3$  на входе в нее:

$$P_2 > P_3. \quad (1)$$

В результате газ или неполярная жидкая фаза не могут перейти из "микропор" в макропоры. В свою очередь, их вытеснению из "микропор" полярной фазой препятствует капиллярное давление при условии:

$$P_1 < P_4 + |P_k|, \quad (2)$$

где  $|P_k|$  — абсолютная величина капиллярного давления, имеющего в данном случае отрицательное значение. До тех пор, пока выполняется условие (2), "микропоры" остаются недоступными для полярной фазы.

Поток неполярной жидкой или газовой фазы вводится в массообменное пространство и выходит из него через гидрофобные пористые мембраны, размеры пор в которых близки к размеру микропор в бипористой среде, образующей массообменное пространство. Граничное условие (2) справедливо и для мембран. Материал мембран и размеры пор в них должны быть такими, чтобы мембраны оставались непроницаемыми для полярной фазы в условиях осуществления массообменного процесса.

В рамках приведенной физико-химической модели хроматомембранного процесса достаточно очевидны подходы к выбору пористой матрицы. По своим физико-химическим свойствам материал матрицы должен быть, во-первых, химически инертным по отношению к обеим фазам, во-вторых, должен обеспечивать максимальный краевой угол смачивания полярной фазой. Подход к выбору материала с точки зрения эффективности

массообмена аналогичен подходам к выбору сорбентов или носителей в хроматографии. В обоих случаях приходится искать компромисс между улучшением проницаемости и ухудшением разрешения зон разделяемых веществ при увеличении размеров частиц сорбентов или носителей, а в данном случае радиусов макропор.

Не столь однозначны критерии выбора радиусов "микропор". При уменьшении радиуса пор увеличивается капиллярное давление, что оправдано с точки зрения предотвращения проникновения в них полярной жидкой фазы. Но при этом снижается проницаемость матрицы для потока газа или жидкости, смачивающей поверхность пор, пропорционально квадрату их радиуса. Таким образом, возникает проблема подбора интервала радиусов "микропор", при котором хроматомембранный процесс может быть осуществлен наиболее эффективно. Теоретически и экспериментально доказано [6], что в идеальном случае радиус микропор должен находиться в интервале от 1 до 10 мкм. При этом микропоры должны быть максимально близки друг другу по размерам. Как уже упоминалось, для эффективного протекания хроматомембранного процесса радиус макропор матрицы должен быть достаточно большим, чтобы проявление капиллярных эффектов в них было пренебрежимо малым. Исходя из этого условия, нижнюю границу величины радиусов макропор для такого материала, как политетрафторэтилен, можно оценить значением 0,1 мм. Если матрица, образующая массообменный слой отвечает вышеупомянутым условиям, хроматомембранный процесс может быть реализован в достаточно широких пределах изменения скоростей потоков обеих

фаз.

Решение задач концентрирования с получением выделенных веществ в другом фазовом состоянии может быть достигнуто и при использовании дискретной схемы проведения хроматомембранного процесса. В этом случае потоки двух фаз пропускаются через хроматомембранную ячейку (ХМЯ) последовательно с перекрытием каналов на входе и выходе из неё той фазы, которая в данный момент является неподвижной. При дискретном режиме не требуется столь строгого регулирования давлений полярной и неполярной фаз. Граничные условия осуществления дискретного хроматомембранного процесса при выделении вещества из потока полярной фазы в неполярную фазу и при выделении из потока неполярной фазы в полярную, соответственно, отражают неравенства:

$$P_1 - P_2 < |P_k|, \quad (3)$$

$$P_3 - P_4 < |P_k|. \quad (4)$$

Необходимость выполнения условия (3) вызвана тем, что на любом участке массообменного пространства ХМЯ давление полярной фазы не должно превышать капиллярного давления, чтобы исключить вытеснение неполярной фазы из микропор бипористой среды в поток полярной фазы по направлению ее движения. Условие (4) связано с тем, что давление во всём объёме неподвижной полярной фазы устанавливается практически одинаковым и равным максимальному давлению неполярной фазы на входе её в ХМЯ. Поэтому, если давление неполярной фазы превысит величину капиллярного давления, полярная фаза сможет попасть в микропоры мембран на выходе неполярной фазы из ячейки.

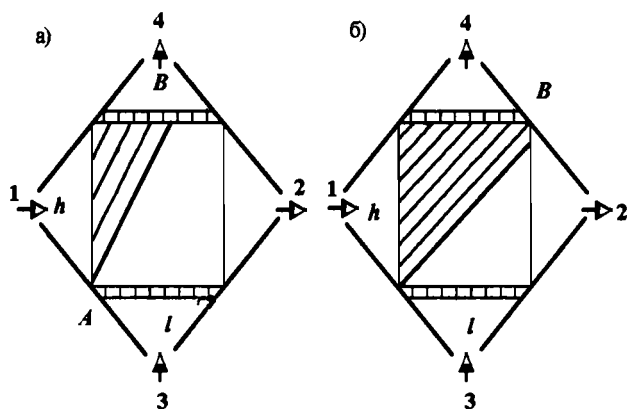


Рис. 2. Схемы движения зоны выделяемого вещества в хроматомембранной ячейке в режиме предельного равновесного насыщения (а) и полного извлечения (б). 1 — вход водной пробы; 2 — выход водной пробы; 3 — вход экстрагента; 4 — выход экстрагента

## ВЫБОР РЕЖИМА РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

При одновременном движении полярной и неполярной фаз в массообменном пространстве ХМЯ фронт зоны вещества, извлекаемого из полярной фазы, перемещается в двух направлениях: в направлении потока полярной фазы и в направлении потока неполярной фазы. Допустив, что фронт зоны вещества в хроматомембранной ячейке не размывается, можно установить взаимосвязь между концентрациями выделяемого вещества на входе в ХМЯ и на выходе из нее [7, 8]. После установления стационарного состояния фронт зоны выделяемого вещества займет неизменное во времени положение под некоторым углом к направлению движения обеих фаз (рис. 2). Положение фронта зоны в стационарном состоянии отражает прямая АВ на рис. 2., положение которой определяется суммой векторов скоростей движения выделяемого вещества в потоках обеих фаз.

$C_g$ , мг/л

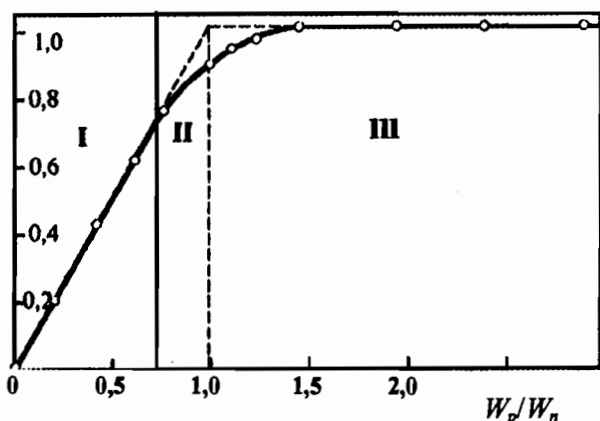


Рис. 3. Зависимости содержания ацетилена в газе-экстрагенте ( $C_g$ ) от соотношения потоков водной пробы и газа-экстрагента ( $W_1/W_g$ ). Содержание ацетилена в водной пробе — 1 мг/л. Поток водной пробы — 20 мл/мин. Размеры хромато-мембранной ячейки  $2 \times 0,8 \times 1$  см

В зависимости от соотношения скоростей движения зоны выделяемого вещества с потоками каждой из фаз могут реализовываться два различных режима концентрирования. Если время  $t_{zp}$ , необходимое для того, чтобы фронт зоны достиг выхода полярной фазы из ХМЯ, больше времени  $t_{zn}$ , необходимого для перемещения точки А вдоль фронта зоны от входа до выхода неполярной фазы из ячейки, т.е. если  $t_{zp} > t_{zn}$ , то выделяемое вещество не успевает достигнуть выходного коллектора полярной фазы и полностью выделяется в потоке неполярной фазы (рис. 2, а). В этом случае можно говорить о реализации режима полного извлечения вещества из полярной фазы в неполярную. В режиме полного извлечения, исходя из условия материального баланса, концентрация выделяемого вещества в выходящем из ячейки потоке неполярной фазы  $C_n$  будет связана с его исходной концентрацией в полярной фазе  $C_p^0$  соотношением:

$$C_n = C_p^0 W_p / W_n, \quad (5)$$

где  $W_p$  и  $W_n$  — скорости потока полярной и неполярной фаз, соответственно относительно массового слоя.

При условии  $t_{zp} < t_{zn}$  выделяемое вещество будет достигать выхода полярной фазы и частично проскакивать через хроматомембранную ячейку в ее потоке (рис. 2, б). В этом случае неполярная фаза, прошедшая через ячейку, будет насыщаться выделяемым веществом до концентрации, равновесной с его исходной концентрацией в полярной фазе:

$$C_n = C_p^0 K. \quad (6)$$

Соответственно, режим выделения, реализуемый при  $t_{zp} < t_{zn}$ , можно назвать режимом предельного равновесного насыщения. Нетрудно убедиться, что условия, при которых реализуется режим предельного равновесного насыщения ( $t_{zp} < t_{zn}$ ) и режим полного извлечения ( $t_{zp} > t_{zn}$ ), могут быть записаны, соответственно, как

$$W_p / W_n > K, \quad (7)$$

$$W_p / W_n < K. \quad (8)$$

В реальном процессе, с учётом размытия фронта, должна существовать промежуточная область, которая может рассматриваться как режим частичного извлечения или частичного насыщения.

Экспериментальная проверка адекватности теоретического описания закономерностей формирования фронта зоны выделяемого вещества в хроматомембранном процессе и взаимосвязи параметров процесса с коэффициентами распределения в системе полярная фаза — неполярная фаза выполнена на примере газоэкстракционного выделения ацетилена из водных растворов (рис. 3). Полученная экспериментальная зависимость концентрации ацетилена в экстрагенте от соотношения скоростей потоков водной фазы и газа-экстрагента характеризуется наличием трех областей: область I соответствует режиму полного извлечения, когда процесс достаточно строго описывается уравнением (5); промежуточная область II — область частичного насыщения; область III отвечает режиму предельного равновесного насыщения, где выполняется соотношение (6). Экстраполяция прямолинейных участков кривой, соответствующих областям предельного насыщения и полного извлечения, до их пересечения дает граничное значение параметра процесса  $W_p/W_n$  (абсцисса точки пересечения), с большой точностью согласующееся с теоретической границей между этими областями (см. уравнения (7) и (8)), которая соответствует значению коэффициента распределения ацетилена ( $K = 0,98$ ).

Полученные данные свидетельствуют об адекватности рассмотренной выше упрощенной теоретической модели разделения веществ в хроматомембранном процессе. Тем самым дополнительно подтверждается хроматографический механизм межфазного обмена в хроматомембранных ячейках.

Для дискретного варианта хроматомембранного метода с последовательным пропуском потоков двух фаз схема процесса разделения оказывается существенно проще. Фронты зон выделяемых веществ перемещаются в направлении движения потока полярной фазы в соответствии

с закономерностями фронтального хроматографического процесса. По аналогии с вариантом непрерывного разделения, процесс выделения веществ может осуществляться в режимах полного извлечения или равновесного насыщения. Для экспрессного выделения оправдано использование режима полного извлечения. При отсутствии временных ограничений — режима равновесного насыщения. С точки зрения достигаемой величины коэффициента концентрирования всегда предпочтителен режим равновесного насыщения.

Существенную роль играют геометрические параметры ячеек. Для реализации режима равновесного насыщения целесообразно уменьшение отношения  $l/h$  (рис. 2). При этом лимитирующим фактором оказывается размер  $h$ , определяющий протяженность пути движения потока неполярной жидкой или газовой фазы в ячейке, на котором происходит их равновесное насыщение выделяемыми веществами. Для процесса в режиме полного извлечения определяющей является величина  $l$ , аналогичная по физическому смыслу длине колонки при сорбционном концентрировании. При этом величина  $h$  может быть минимизирована до значений, обеспечивающих необходимую площадь проходного сечения ячеек для потока полярной фазы.

Приведенное рассмотрение общих подходов к выбору условий процесса разделения веществ как в непрерывном, так и в дискретном варианте относится только к одной группе случаев применения хроматомембранных методов: выделению веществ из полярной жидкой фазы в неполярную жидкую или газовую фазу. В "обращенном" варианте, то есть при выделении веществ из неполярных фаз в полярные, формирование концентрационных фронтов в неполярной фазе будет происходить по тем же законам. Соответственно, в приведенные уравнения (5–8) подставляются коэффициенты распределения, равные отношению концентрации веществ в полярной фазе к их концентрации в неполярной фазе при равновесии.

### ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Трудно перечислить все потенциально возможные области применения хроматомембранных методов для автоматизации рутинных процедур выделения и концентрирования веществ в химическом анализе.

Опираясь на уже накопленный опыт практического применения хроматомембранных методов для пробоподготовки в инструментальных методах химического анализа, можно выделить несколько наиболее апробированных направлений:

- проточно-инжекционный (ПИА) и непрерывный проточный анализ (НПА) водных и воздушных сред;

- ионохроматографическое определение в воздухе веществ, образующих ионные формы при поглощении в водные растворы;

- парофазный анализ водных сред.

Схемы НПА и ПИА с хроматомембранным предконцентрированием отличаются режимом выделения определяемых веществ — непрерывным или дискретным. При реализации непрерывного режима концентрирования через хроматомембранную ячейку с заданным расходом одновременно пропускаются потоки водного раствора и газовой или органической фазы. Любая из фаз может быть или отдающей или извлекающей. Извлекающая фаза на выходе из хроматомембранной ячейки коммутируется с проточным детектором.

Схемы проведения анализа в дискретном варианте имеют некоторые различия в зависимости от того, какая из фаз — полярная или неполярная — является объектом анализа (рис. 4). Последовательное прохождение потоков обеих фаз через ячейку обеспечивается с помощью крана-переключателя. При выделении веществ из водного раствора в органический экстрагент (рис. 4, а) их концентрация в экстрагенте может быть измерена, например, с помощью спектрофотометрического или люминесцентного детектора. При абсорбции примесей полярных веществ из воздуха в водный раствор соответствующие детекторы установлены на линии выхода из ячейки водного раствора (рис. 4, б). В этом случае при использовании оптических детекторов линия выхода поглощающего раствора из ХМЯ перед детектором обычно коммутируется с линией подачи реагента, образующего с определяемым веществом фотометрируемое соединение. Когда же используются ионометрический детектор, по линии подачи реагента подается буферный раствор для стабилизации оптимального значения рН поглощающего раствора.

Хроматомембранные ячейки хорошо вписываются в схемы проточного анализа, не вызывая их усложнения. В целом, в проточных методах анализа наиболее предпочтителен режим полного извлечения. Соответственно необходим выбор экстракционных систем, обеспечивающих максимально возможные значения коэффициентов распределения. В этом случае при непрерывном хроматомембранном предконцентрировании, исходя из уравнения (5), коэффициент концентрирования будет определяться соотношением скоростей отдающей и экстрагирующей фазы. В режиме ПИА значение коэффициента концентрирования определяется отношением объема анализируемой среды, пропущенного через хроматомембранную ячейку, к объему извлекающей фазы, удерживае-

мого в ней, и может варьировать в более широких пределах.

В качестве примеров применения хромато-мембранного жидкостно-экстракционного предконцентрирования в проточных методах анализа можно привести определение меди [9] и анионных поверхностно-активных веществ [10, 11]. Во всех случаях при минимальных временных затратах и полной автоматизации процесса предконцентрирования удается достигнуть резкого снижения пределов обнаружения. При использовании в качестве экстрагента хлороформенного раствора диэтилдитиокарбамата свинца нижняя граница определяемых концентраций  $\text{Cu(II)}$  составляет 0,1 мкг/л. При хромато-мембранном экстракционном предконцентрировании анионных поверхностно-активных веществ в форме ионных ассоциатов с метиленовым голубым при времени концентрирования 5 мин предел обнаружения составил 8 мкг/л.

С увеличением продолжительности цикла предконцентрирования нижние границы измеряемых концентраций пропорционально снижаются. В этом проявляются принципиальные преимущества хромато-мембранного экстракционного предконцентрирования по сравнению с принятыми в настоящее время сегментными схемами экстракции в ПИА [12], которые не позволяют достигнуть существенного концентрирования за счёт ограничений в возможности варьирования соотношения объёмов пробы и экстрагента.

Помимо описанных выше схем жидкостно-экстракционного предконцентрирования, хромато-мембранные ячейки позволяют разделять двухфазные потоки. На принципе разделения двухфазного потока водный раствор — экстрагент предложена схема экстракционно-хроматографического предконцентрирования с хромато-мембран-

ным отделением экстрагента от водной фазы.

Основной недостаток обычной схемы жидкостно-экстракционного хромато-мембранного предконцентрирования — засорение бипористой гидрофобной матрицы взвешенными частицами, присутствующими в анализируемых пробах, требующее частой замены хромато-мембранных ячеек. Этот недостаток особенно заметно проявляется при анализе природных и сточных вод, когда из-за возможных потерь определяемых примесей недопустима предварительная фильтрация пробы. Типичный пример — определение в воде примесей нефтепродуктов.

В схеме с разделением двухфазного потока собственно концентрирование осуществляется в экстракционно-хроматографической колонке. Неподвижная фаза с выделенными в нее веществами элюируется из колонки экстрагентом. Выделение экстракта из смешанного потока водной и органической фаз осуществляется в хромато-мембранной ячейке. Далее экстракт направляется в проточный детектор. При этом элюирование из концентрирующей колонки может осуществляться при остановке потока водной фазы и при непрерывном пропускании через нее потоков водной и органической фаз. Первый вариант соответствует схеме ПИА с инъекцией пробы в аналитическую систему, второй — НПА.

Независимо от используемой схемы, взвеси, содержащиеся в пробе воды, будут засорять экстракционно-хроматографическую колонку, периодическая замена которой более оправдана, чем замена хромато-мембранной ячейки. Важное преимущество предлагаемой схемы ПИА связано с устранением ограничений по величине давления, под которым проба воды может подаваться в предконцентратор. Это давление в случае выделения непосредственно в хромато-мембранной

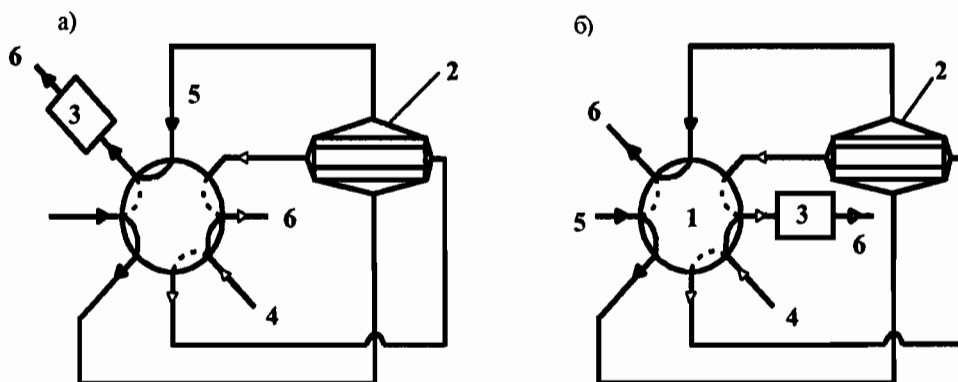


Рис. 4. Принципиальная схема проведения хромато-мембранного предконцентрирования из водной (а) и газовой (б) фазы. 1 — кран-переключатель, 2 — хромато-мембранная ячейка; 3 — детектор; 4 — анализируемый (а) или поглощающий (б) водный раствор; 5 — экстрагент (а) или анализируемая газовая смесь (б); 6 — сброс

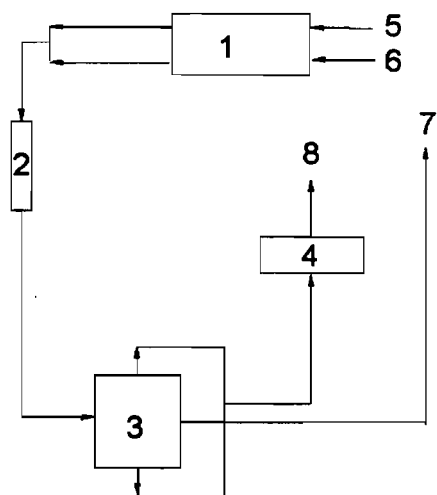


Рис. 5. Гидравлическая схема непрерывного проточного анализа с экстракционно-хромато-графическим предконцентрированием и хромато-мембранным разделением водной и органической фаз. 1 — перистальтический насос; 2 — экстракционно-хроматографическая колодка; 3 — хромато-мембранная ячейка; 4 — детектор; 5 — вход водной пробы; 6 — вход органического экстрагента; 7 — выход пробы; 8 — выход органического экстрагента

ячейке ограничено величиной капиллярного давления, возникающего в микропорах бипористой матрицы и гидрофобных мембран, обеспечивающих выведение потока органической фазы из ячейки. В случае выделения в экстракционно-хроматографической колонке подобных ограничений нет. Соответственно, появляется возможность предконцентрирования при больших скоростях потока пробы. Наконец, при осуществлении предконцентрирования на экстракционно-хроматографической колонке отсутствует необходимость в раздельной коммутации потоков водной и органической фаз, что позволяет существенно упростить гидравлические схемы анализаторов. Экспериментальная проверка предлагаемых схем экстракционного предконцентрирования выполнена на примере определения нефтепродуктов в воде флуориметрическим методом.

При люминесцентном детектировании в случае ПИА для определения нефтепродуктов на уровне 1 мкг/л в режиме ПИА достаточен объем пробы 20 мл. Суммарное время анализа — 5 мин. Предел обнаружения может быть снижен пропорционально объему пробы. Как уже отмечалось выше, в отличие от режима ПИА, возможности варьирования коэффициента концентрирования в режиме НПА ограничены соотношением скоростей потоков водной и органической фаз. При соотношении скоростей потоков водной и органиче-

ской фаз, равном 9, диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов в воде составил 5–1000 мкг/л. Гидравлическая схема НПА с экстракционно-хроматографическим предконцентрированием и хроматомембранным разделением потоков водной и органических фаз представлена на рис. 5. Характер изменения аналитического сигнала в режиме НПА при изменении концентрации нефтепродуктов в воде иллюстрирует рис. 6. При контроле "on line" схема НПА, в отличие от ПИА, исключает потерю информации о концентрации нефтепродуктов в анализируемой воде в период времени, соответствующий стадии элюирования концентрата из экстракционно-хроматографической колонки.

Принципиальные схемы проточного анализа газообразных сред с хроматомембранным абсорбционным выделением определяемых веществ в водные растворы аналогичны описанным для жидкостно-экстракционного выделения. Иллюстрацией аналитических возможностей хроматомембранного предконцентрирования из газовой фазы может служить определение диоксида серы в воздухе [13]. В проточном анализе с фотометрическим детектированием в качестве поглотителя используется водный раствор иодкрахмального ассоциата. При объеме газовой пробы 25 см<sup>3</sup> и времени концентрирования 1 мин достигается предел обнаружения SO<sub>2</sub> в воздухе 0,2 мг/м<sup>3</sup>. За счет увеличения продолжительности стадии концентрирования предел обнаружения может быть соответственно снижен.

В проточных методах анализа, когда они используются для контроля "on line", целесообразно включение хроматомембранных ячеек в качестве постоянного элемента аналитических приборов. В случае ПИА периодически отбираемых проб в различных точках пробоотбора хроматомембранные ячейки могут включаться в выносные блоки пробоотбора. Причем число ячеек должно соответствовать числу отбираемых проб. Выносной блок подключается к анализатору в лаборатории таким образом, чтобы обеспечить последовательное элюирование концентратов из всех ячеек. При этом одновременно производится их регенерация.

Последняя схема представляется наиболее адекватной для хроматомембранной пробоподготовки в дискретных методах химического анализа. В частности, она использована для ионохроматографического определения в воздухе микропримесей, образующих в водных растворах диссоциирующие соединения: HF, HCl и NO<sub>2</sub> [14, 15]. С учетом граничного условия (3), для осуществления дискретного хроматомембранного процесса

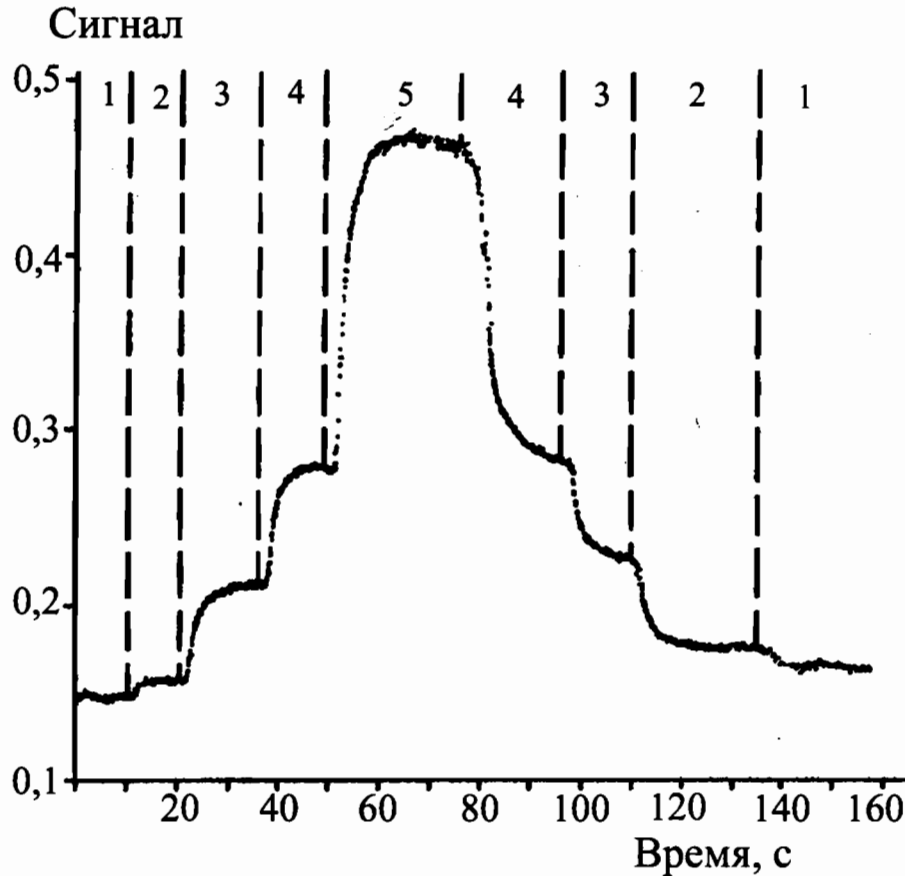


Рис. 6. Динамика изменения аналитического сигнала при осуществлении непрерывного проточного анализа после изменения содержания нефтепродуктов в потоке водной пробы. 1 — 0,1 мкг/л; 2 — 5 мкг/л; 3 — 50 мкг/л; 4 — 100 мкг/л; 5 — 250 мкг/л. Объемная скорость водной пробы — 7 мл/мин; органического экстрагента — 0,7 мл/мин

хроматомембранную ячейку можно включить в гидравлическую схему ионного хроматографа только в двух точках, в которых исключается возможность превышения давления полярной жидкой фазы предельно допустимой величины, равной  $P_k$ . В первом случае ячейка располагается перед дозирующей петлей. Во втором — на входе насоса высокого давления, обеспечивающего прокачивание пробы и элюента через хроматографическую колонку и детектор. Обе схемы исключают возможность потери определяемых веществ на стадии введения пробы в хроматограф.

Отдельным направлением аналитического применения хроматомембранных процессов является парофазный анализ (ПФА) [7, 16–19]. Основное преимущество хроматомембранной газовой экстракции проявляется при реализации режима предельного равновесного насыщения. При использовании традиционных вариантов ПФА, вы-

полнение соотношения (10) с погрешностью менее 1 % достигается, если  $W_p/W_n > 100 K$ . В случае хроматомембранной газовой экстракции для этого достаточно, чтобы  $W_p/W_n$  было всего в полтора-два раза больше  $K$ .

Экспериментальные зависимости концентрации бензола и дихлорэтана, выделяемых в газовую фазу из водных растворов, при соотношениях  $W_p/W_n$ , соответствующих режиму предельного равновесного насыщения (рис. 7) показывают, что концентрация компонентов в газе-экстрагенте отвечает предельному значению, следующему из выражения (6), практически во всем диапазоне значений  $W_p/W_n$ , удовлетворяющих неравенству (7). Сохранение постоянного значения концентрации выделяемых в газовую фазу веществ в широком интервале соотношений  $W_p/W_n$  представляет собой особый интерес при создании автоматизированных систем химического контроля, основан-



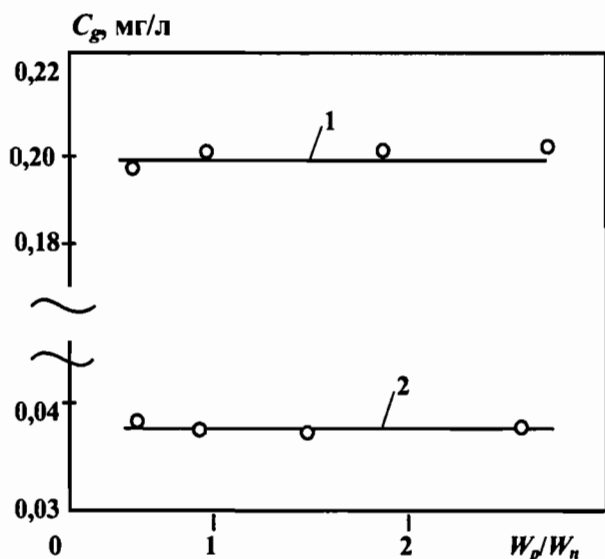


Рис. 7. Зависимость содержания бензола и дихлорэтана в газе-экстрагенте ( $C_g$ ) от соотношения скоростей потоков водной пробы и газа-экстрагента ( $W_p/W_n$ ) в диапазоне значений, соответствующих режиму предельного равновесного насыщения. Содержание компонентов в водной пробе — 1 мг/л. 1 — бензол ( $K = 0,2$ ); 2 — дихлорэтан ( $K = 0,038$ )

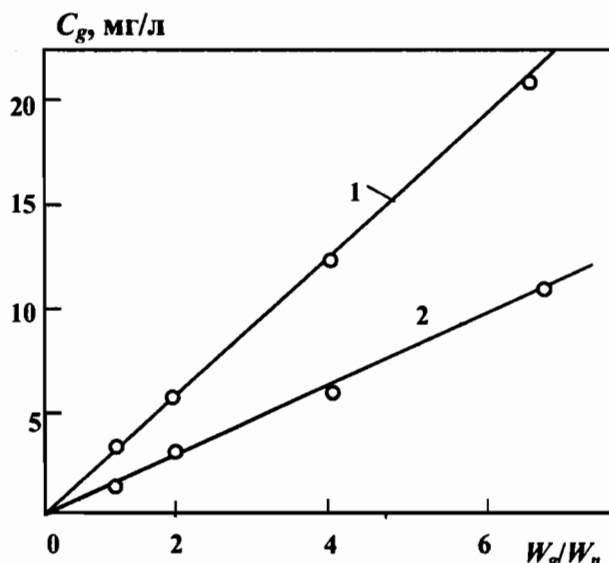


Рис. 8. Зависимость содержания определяемых компонентов в газе-экстрагенте ( $C_g$ ) от соотношения скоростей потоков водной пробы и газа-экстрагента ( $W_p/W_n$ ), соответствующих режиму полного извлечения. Содержание компонентов в пробе воды: водород — 1,6 мг/л; кислород — 3 мг/л. 1 — водород ( $K = 52$ ); 2 — кислород ( $K = 31$ )

ных на принципах парофазного анализа. Колебания расходов жидкости и газа в этом случае не повлияют на результаты анализа. Поскольку в хроматомембранной ячейке достигается равновесное насыщение газовой фазы, то на основании известных значений  $K$  для летучих органических веществ и пределов их обнаружения газохроматографическим детектором можно провести расчетную оценку пределов определения этих веществ в водных растворах. Важным следствием равновесного насыщения фаз в хроматомембранной ячейке является возможность использования хроматомембранного метода для получения стандартных газовых смесей с заданным содержанием примесей органических соединений.

Применение режима полного извлечения в парофазном анализе оправдано для определения неполярных неорганических газов и неполярных летучих органических веществ, имеющих  $K > 1$ . В этом режиме можно пренебречь небольшими колебаниями температуры и другими факторами, которые могут влиять на величину коэффициента распределения. При этом точность анализа будет в решающей степени зависеть от точности поддержания скоростей потоков фаз через хроматомембранную ячейку.

Как показывают экспериментальные результаты определения кислорода и водорода в воде в непрерывном режиме полного извлечения (рис. 8), изменение концентрации компонентов в газе-экстрагенте достаточно строго соответствует уравнению (5). Режим полного извлечения обеспечивает определение неполярных углеводородов в водной фазе на уровне нескольких десятых долей мкг/л при использовании пламенно-ионизационного детектора и неполярных неорганических газов на уровне нескольких сотых мг/л при использовании детектора по теплопроводности.

Следует отметить, что в традиционных вариантах парофазного анализа режим практически полного извлечения реализуется только при очень малых соотношениях  $W_p/W_n$ . При этом концентрация определяемого компонента в газе-экстрагенте оказывается значительно меньшей, чем в случае хроматомембранного ПФА.

В обоих режимах хроматомембранного парофазного анализа достигается высокая воспроизводимость результатов. Относительное среднеквадратическое отклонение не превышает 0,02–0,03. Выбор оптимальных скоростей потоков фаз зависит от режима хроматомембранного процесса и осуществляется, исходя из компромисса между требованиями к пределу обнаружения и к инерци-

онности системы контроля. Время, необходимое для достижения стационарного состояния хроматомембранного процесса, составляет от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от величин коэффициентов распределения, соотношений скоростей потоков фаз, выбранного режима и параметров массообменного слоя.

Дополнительные преимущества появляются при определении микропримесей. Осуществление хроматомембранного процесса в непрерывном режиме позволяет проводить продувку соединительных коммуникаций и дозирующей петли газового хроматографа газом-экстрагентом, содержащим выделяемые вещества, что минимизирует влияние адсорбции определяемых веществ на поверхности коммуникаций и, так называемый, "эффект памяти".

Хроматомембранные методы не имеют принципиальных ограничений по масштабу процесса разделения веществ. Теоретически любой массообменный процесс в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ может быть реализован по хроматомембранной схеме. Поэтому, помимо рассмотренных выше направлений применения хроматомембранных методов для инструментализации и автоматизации стадии пробоподготовки в аналитических приборах, необходимо отметить препаративные возможности этих методов для решения задач химического анализа. Одной из таких задач, решение которой особенно важно для биохимического анализа, является получение воды с минимальным содержанием растворенного кислорода. Химические методы деоксигенации, основанные на введении в водную среду каких-либо сильных восстановителей, имеют ограниченное применение и не могут быть использованы в тех случаях, когда предъявляются жесткие требования к чистоте получаемой воды. Эффективность традиционных способов удаления растворенных в воде газов (кипячение, барботаж), основанных на перераспределении газообразных компонентов в системе жидкость-газ, во многих случаях недостаточна. При оптимальной конструкции соответствующих устройств остаточное содержание кислорода в воде составляет при кипячении 900 мкг/л, при барботаже — 200 мкг/л [20].

Основным параметром, определяющим степень удаления кислорода в хроматомембранном процессе, является соотношение объёмных скоростей потоков газа  $W_n$  и водного раствора  $W_p$ . При теоретическом рассмотрении хроматомембранного процесса не учитывалось размытие концентрационного фронта в ячейке. При этом размытие должно проявляться тем больше, чем больше размер макропор в массообменном слое.

Хроматомембранные ячейки для деоксигенации имели размер макропор 2–3 мм, чтобы минимизировать гидравлическое сопротивление массо-

обменного слоя. Но и в этом случае реализовался режим полного извлечения кислорода из воды [21]. Экспериментально найденное граничное условие для этого режима соответствовало  $W_p/W_n < 0,5$ . При выполнении этого условия остаточное содержание кислорода в очищаемой воде соответствовало его содержанию в применяемом газе-экстрагенте. Использование в качестве газа-экстрагента азота с допустимым содержанием кислорода  $10^{-3}$  % позволило получить воду с содержанием кислорода менее 20 мкг/л.

Аналогичная схема обеспечивает глубокую очистку воды от летучих органических веществ, например, дистиллированной воды от хлороформа и других хлоралканов, попадающих в нее из исходной хлорированной питьевой воды. Тем самым на принципах хроматомембранного способа осуществления массообменных процессов в системе жидкость-газ могут быть созданы компактные высокоэффективные дегазаторы водных растворов, которые могут использоваться в качестве автономных препаративных приборов или в качестве дополнительных узлов в приборах для глубокой очистки воды.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (грант 99-03-32654а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin A.J.P.* // Discuss. Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 332.
2. *Москвин Л.Н., Царицина Л.Г.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. С. 117–126.
3. *Alerget S., Alonso J., Bartoli J., Martinez-Fabregas E.* // Analyst. 1989. V. 114. P. 1443–1447.
4. *Москвин Л.Н.* // Докл. АН. 1994. Т. 334, № 5. С. 599.
5. *Moskvin L.N.* // J. Chromatogr. 1994. V. A669. P. 81.
6. *Москвин Л.Н.* // Российский химический журнал. 1996. № 1, Т. 10. С. 67–76.
7. *Moskvin L.N., Rodinkov O.V.* // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 351–359.
8. *Moskvin L.N., Moskvin A.L.* // Laboratory Robotics and Automation. 1998. V. 10. P. 3–13.
9. *Moskvin L.N., Simon J.* // Talanta. 1994. V. 41, № 10. P. 1765–1769.
10. *Москвин Л.Н., Михайлова Н.В., Николаева Д.Н.* // ЖАХ. 1996. V 51, № 8. С. 845–847.
11. *Moskvin L.N., Simon J., Loffler P., Michailova N.V., Nikolaeva D.N.* // Talanta. 1996. V. 43. P. 819–824.
12. *Ganeto F., Rios Q., Lague de Castro M.D.* // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2354.

13. Москвин Л.Н., Никоноров В.В. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 891–895.
14. Erxleben H., Moskvina L.N., Nikitina T.G. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 361, № 2. P. 325–326.
15. Москвин Л.Н., Никитина Т.Г. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 318–322.
16. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов А.Н. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 215–218.
17. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов А.Н. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 835–843.
18. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Григорьев Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 11. С. 1130–1132.
19. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Ли Бухай. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 12. С. 1275–1278.
20. Butler I.B., Schoonen M.A.A., Rickard D.T. // Talanta. 1994. V. 41. P. 211.
21. Moskvina L.N., et al. // Talanta. 1995. V. 42., P. 1707–1710.

**ОНПО АОЗТ "Гранит НЭМП", Санкт-Петербург**  
(А.Л. Москвин),  
**Санкт-Петербургский государственный университет, г. Петродворец** (Л.Н. Москвин, О.В. Родинков)

Материал поступил в редакцию 01.06.99.

## CHROMATOMEMBRANE METHODS: NOVEL PRINCIPLE OF WORK OF SAMPLING DEVICES IN ANALYTICAL INSTRUMENTS

**A. L. Moskvina\*, L. N. Moskvina\*\*, O. V. Rodinkov \*\***

\* "Granit" Company, Saint-Petersburg

\*\* Saint-Petersburg State University

The principles of chromatomembrane mass-exchange process in the liquid-liquid and liquid-gas systems are considered. The preferable fields of application of chromatomembrane preconcentration in analytical instruments are ascertained.