

А. Г. ВИТЕНБЕРГ, М. А. КУЗНЕЦОВ, Б. В. ИОФФЕ
**К ТЕОРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГАЗАХ
МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

(Представлено академиком Б. П. Никольским 2 VIII 1974)

Весьма актуальная в наше время проблема борьбы с загрязненностью внешней среды требует определения столь малых количеств примесей органических веществ в атмосфере, что становится необходимым предварительное их концентрирование. В нескольких опубликованных за последние годы работах (¹⁻⁵) обращалось внимание на целесообразность использования для этой цели равновесного концентрирования атмосферных микропримесей в жидкостях, основанного на благоприятных значениях коэффициентов распределения органических веществ между жидкой и газообразной фазами. Последующий анализ поглощенных жидкостью примесей предлагалось осуществлять или методом термической десорбции (¹⁻⁴), или же непосредственным вводом в хроматограф жидкости, приведенной в равновесие с загрязненным газом (⁵). Последний вариант более простой и удобный, он не требует точного определения количества поглощающей жидкости, допускает многократное повторение аналитических определений в одной пробе концентрата и делает возможным использование низкомолекулярных и сравнительно летучих растворителей. Существенные преимущества такого способа определения микропримесей в газах делают желательным более широкое его применение. Для этого, однако, необходимо рассмотреть процесс насыщения жидкости парами примесей с учетом ее частичного улетучивания и определить границы приложимости для расчетов анализов простейшей формулы

$$C_L' = KC_G' \quad (1)$$

(K — коэффициент распределения анализируемой примеси, а C_G' и C_L' — равновесная концентрация ее в газе и поглощающей жидкости).

Пусть микропузырек анализируемого газа, прошедший через жидкость, и насыщенный ее парами, имеет объем dV_G . На входе в жидкость этот пузырек имел объем $j dV_G$ и концентрацию определяемой примеси C_G , где j — коэффициент, зависящий от внешнего давления p и упругости паров жидкости p_L при данной температуре *: $j = (p - p_L)/p$. Равновесная концентрация примеси в пузырьке, покидающем слой жидкости, определится соотношением (1), так что количество перешедшей в жидкость примеси составит $(jC_G - C_L/K) \cdot dV_G$, где C_L — текущая концентрация примеси в жидкости. Взятый для насыщения объем жидкости V_L^0 уменьшится при продувании объема газа V_G (включая объем паров испарившейся жидкости) на величину AV_G , где A — объем жидкости, содержащийся в 1 мл насыщенного ею газа, который можно считать мерой летучести жидкости $A = p_L M / RT d_L$ (M — молекулярный вес жидкости, d_L — ее плотность).

Изменение концентрации определяемой примеси в жидкости C_L при прохождении через нее пузырька dV_G будет равно

$$dC_L = \frac{(jC_G - C_L/K) \cdot dV_G - C_L dV_L}{V_L^0 - AV_G}$$

* Вывод дается в пренебрежении отклонениями от идеальности раствора и газа, различием упругости паров растворителя над чистой жидкостью и раствором микропримесей, а также эффектами, связанными с кривизной поверхности пузырьков и гидростатическим давлением.

Разделяя переменные и интегрируя по концентрации в пределах от 0 до C_L и по объему газа — в пределах от 0 до V_G , получим после необходимых преобразований

$$C_L = KC_G \frac{1}{1-AK} \left[1 - \left(\frac{V_L^0 - AV_G}{V_L^0} \right)^{(1-AK)/AK} \right]. \quad (2)$$

Полученная формула дает зависимость концентрации примеси в жидкости после продувания через нее некоторого объема газа от содержания в нем микропримесей, их коэффициентов распределения, первоначального объема жидкости и ее летучести (A). Исследования уравнения (2) приводит к важным выводам о возможных вариантах метода равновесного концентрирования, его ограничениях, связанных со свойствами поглощающих жидкостей и определяемых примесей, и о пределах применимости простейшего соотношения (1) для количественного анализа.

1. В случае абсолютно нелетучей улавливающей жидкости $p_L=0$, отсюда $f=1$, $A=0$ и при $A \rightarrow 0$ уравнение (2) вырождается в

$$C_L = KC_G (1 - e^{-V_G/KV_L^0}). \quad (3)$$

При достаточно большом объеме пропущенного газа $V_G > K \cdot V_L^0 \ln \delta^{-1}$ последний сомножитель (3) будет отличаться от единицы менее, чем на δ , и при анализе с такой точностью можно пользоваться для расчетов простейшей формулой (1), как это и рекомендовалось ранее (3).

2. Если улавливающая жидкость имеет заметную упругость пара, при $V_G = V_L^0/A$ испарится последняя капля жидкости. Для $AK < 1$ концентрация примесей в ней в этот момент составит

$$C_L = KC_G f / (1 - AK). \quad (4)$$

Однако для анализа необходимо располагать некоторым конечным количеством жидкости $V_L^0 - AV_G$; и в связи с этим важно выяснить условия приближения C_L к предельной величине (4) по мере пропускаемого газа и испарения поглощающей жидкости. Форма кривых изменения концентрации примесей в поглощающей жидкости (2) оказывается существенно различной в зависимости от летучести жидкости A и коэффициента распределения примесей K .

а) При $AK < 0,5$ кривые $C_L(V_G)$ выпуклы по отношению к положительному направлению оси C_L (см. рис. 1). Производная $\partial C_L / \partial V_G$ при $V_G = V_L^0/A$ обращается в нуль, так что концентрация примесей оказывается близкой к пределу (4) еще до полного испарения жидкости и анализ может осуществляться без определения объемов газа и жидкости по формуле (4), а при некоторых, рассматриваемых ниже, более жестких ограничениях — даже по простейшей формуле (1).

б) Если $AK > 0,5$, кривые $C_L(V_G)$ вогнуты, а производная $\partial C_L / \partial V_G$ в момент полного испарения жидкости обращается в бесконечность. При этом конечное предельное значение концентрации примесей, соответствующее (4), будет достигаться в условиях крутого подъема кривой $C_L(V_G)$ на участке, непосредственно предшествующем полному испарению жидкости, и лишь для значений $AK < 1$. При $AK \geq 1$, т. е. при более летучих поглощающих жидкостях и больших коэффициентах распределения, концентрация примесей в жидкой фазе будет неограниченно возрастать и метод рав-

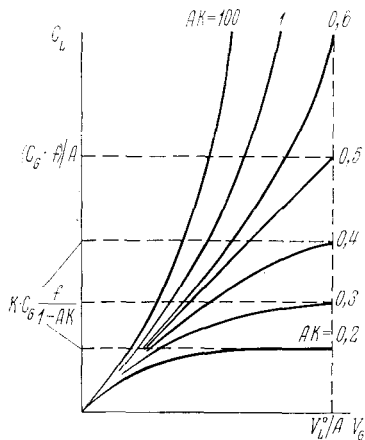


Рис. 1. Кривые накопления микропримесей при равновесном концентрировании в жидкости для разных значений AK

новесного концентрирования (равно как и уравнение (2)) становится неприменимым.

в) Если $AK=0,5$, то уравнение (2) описывает прямую, разграничивающую кривые выпуклые и вогнутые. Рассмотрение предела уравнения (2) при $AK \rightarrow 1$ дает выражение

$$C_L = C_G \cdot K \cdot f \cdot \ln \left(\frac{V_L^0}{V_L^0 - AV_G} \right),$$

описывающее вогнутую линию, отделяющую кривые, имеющие конечный предел при $V_G = V_L^0/A$ от кривых, уходящих при $V_G \rightarrow V_L^0/A$ в бесконечность.

Итак, условие целесообразного применения метода равновесного концентрирования состоит в том, что летучесть поглощающей жидкости (при температуре отбора пробы) должна быть меньше половины летучести определяемых веществ, характеризуемой значением $1/K$ *:

$$A < 1/2K. \quad (5)$$

Пренебрегать членом, зависящим от объема газа в уравнении (2), т. е. отказаться от измерения V_G при выполнении анализа с точностью до $\pm 100\delta\%$, можно при условии

$$\left(\frac{V_L^0 - AV_G}{V_L^0} \right)^{(1-AK)/AK} < \delta.$$

Если при этом желательно, чтобы для анализа осталась доля Δ от взятого объема поглощающей жидкости, то

$$\Delta^{(1-AK)/AK} < \delta$$

или

$$A < 1 / [(1 + \ln \delta / \ln \Delta) \cdot K]^{-1}. \quad (6)$$

Условие (6) определяет возможность проведения анализов без измерения объема газа и расчета по формуле (4). При $\delta = \Delta$ (6) превращается в (5) и требование $A < 0,5 K$ является, следовательно, одновременно и условием применимости формулы (2) для анализа методом равновесного концентрирования с точностью, численно равной доле оставшейся испарившейся жидкости. Впрочем, уравнение (6) можно трактовать и по-другому. При данных A и K ($AK < 1$) надо пропустить V_G не менее

$$V_G^{\min} = \frac{V_L^0}{A} (1 - \delta^{AK/(1-AK)}),$$

чтобы концентрация микропримеси в жидкости отличалась от предельной, описываемой уравнением (4) не более, чем на $100\delta\%$.

Использование простейшего соотношения (1) в случае летучих жидкостей предполагает выполнение дополнительных ограничений, которые заключаются в требовании

$$f/(1-AK) - 1 < \delta \quad \text{или} \quad K < (AB + \delta)/A(1 + \delta), \quad (7)$$

где $B = (1-f)/A = v_p/v_L$ — отношение удельных объемов жидкости и ее паров.

Таким образом, простейшая формула закона распределения (1) может использоваться при расчетах анализов методом равновесного концентрирования для веществ с не слишком большими значениями K , верхний предел которых определяется летучестью жидкости (параметрами A и B) и допустимой погрешностью δ . Параметр B определяет также предельный

* Величина $1/K$ показывает во сколько раз концентрация примесей в газе превышает равновесную концентрацию их в жидкости и, следовательно, может служить мерой летучести примесей из раствора.

Таблица 1

Характеристика летучести некоторых жидкостей (при температурах 20° (а) и 30° (б) и давлении 760 мм рт. ст.) и предельные значения коэффициентов распределения микропримесей для анализа методом равновесного концентрирования*

Поглощающие жидкости	Т. кип., °С	η_{12} , мм рт. ст.		f		$A \cdot 10^5$		B		K_{\max}			
		а	б	а	б	а	б	а	б	по (5)		по (7)	
										а	б	а	б
Вода	100	17,5	31,8	0,977	0,958	1,73	3,07	1336	1378	28900	16300	7080	4210
Уксусная кислота	118	11,8	20,0	0,985	0,973	6,73	11,96	229	238	7430	4520	1550	1040
n-Бутиловый спирт	118	4,4	9,3	0,994	0,988	2,20	4,54	263	269	22700	14000	4370	2245
Бензол	80	75,2	118,0	0,901	0,845	36,6	56,2	270	277	1370	890	490	410

* При $\delta = 0,1$ (10%).

уровень достигаемых значений C_L (4). В частном случае $B=K$ формула (1) соблюдается при малых $AK < 1$; если $B > K$, предельная концентрация примесей в летучем растворителе меньше достигаемой в нелетучем с тем же значением K , а при $B < K$ получаемая насыщением летучего растворителя концентрация C_L (4) превышает вычисляемую по (1).

В табл. 1 приведены свойства нескольких жидкостей, применявшихся в нашей лаборатории для определения микропримесей в газах предлагаемым способом (5). Там же даются предельные значения коэффициентов распределения примесей, определяющие границы целесообразного применения метода равновесного концентрирования по условию (5), а также предельные значения K для применения формулы (1) с точностью $\pm 10\%$, вполне приемлемой при работе на уровне предельно допустимых концентраций микропримесей в атмосферном воздухе. Как видно, вода является особенно удобной поглощающей жидкостью, благодаря относительно малым величинам A и большому B , связанным с низким молекулярным весом. Ограничения, налагаемые свойствами уксусной кислоты, более жесткие, так что для примесей с коэффициентами распределения, превышающими 1560, расчет по (1) вносит уже большую погрешность и следует пользоваться формулой (4) или даже (2). Можно также вставлять в (1) вместо значений коэффициентов распределения эмпирические расчетные коэффициенты, находящиеся непосредственно в условиях анализа газовых смесей известного состава (5). В последнем случае будут учитываться и возможные отклонения от равновесных условий распределения микропримесей. При слишком быстром пропускании газа через жидкость равновесное распределение примесей может не достигаться, концентрация их в прошедшем через жидкость пузырьке газа превысит равновесную. а C_L будет несколько ниже равновесной. Это может быть учтено введением коэффициента насыщения ϕ : $\phi = C_{L(\text{неравн.})} / C_{L(\text{равн.})}$ и включением в уравнение (2) вместо K его эффективного значения $K' = \phi K$.

Аналогичным образом можно учесть неравновесность насыщения газа парами жидкости, но для указанных в таблице жидкостей равновесная концентрация паров достигается даже при больших скоростях продувания воздуха.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
16 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Novák, V. Vašák, J. Janák, Anal. Chem., v. 37, 665 (1965). ² M. Selucky, J. Novák, J. Janák, J. Chromatogr., v. 28, 285 (1967). ³ J. Gelbicová-Ružičková, J. Novák, J. Janák, J. Chromatogr., v. 64, 15 (1972). ⁴ A. Dravnieks, B. K. Krotošzynski, J. Gas. Chrom., v. 4, 367 (1966). ⁵ Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, В. Н. Борисов, ЖАХ, т. 27, 1811 (1972).