

УДК 543.544

ГАЗОЭКСТРАКЦИОННОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УРОВНЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2024 г. О. В. Родинков^{а, *}, М. Е. Грегга^а, В. А. Спиваковский^а, Е. А. Знаменская^а,

А. А. Желудовская^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Россия

*E-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Изучены закономерности генерирования газовых смесей полярных органических соединений на уровне их ПДК (несколько мкг/м³) методом непрерывной газовой экстракции из водных растворов с известной концентрацией в сочетании с разбавлением потоком газа-разбавителя. Определены необходимые для этого коэффициенты распределения фенола, изомерных крезолов, нитробензола и алканолов C₄–C₆ между водной и газовой фазами (азотом). Предложена двухстадийная схема генерирования, основанная на насыщении сорбента (активного угля) потоком газа-экстрагента с заданной концентрацией целевых компонентов с их последующей десорбцией потоком чистого газа-экстрагента.

Ключевые слова: газовые смеси, генерирование, непрерывная газовая экстракция, коэффициенты распределения в системе водная–газовая фаза, летучие органические соединения.

DOI: 10.31857/S0044450224040042, **EDN:** vbhlsf

В настоящее время отсутствуют готовые методические решения и средства получения стандартных газовых смесей (СГС) с концентрациями летучих органических соединений (ЛОС) на уровне ррб (мкг/м³). Приходится оценивать правильность методик определения в воздухе высококислотных органических соединений, таких как фенолы и алифатические спирты C₄–C₆, на уровне их ПДК на основании результатов анализа жидких сред, в которые выделяют аналиты. Однако экстраполяция установленных закономерностей концентрирования при анализе воздуха в область меньших концентраций аналитов некорректна, поскольку степень извлечения на стадиях сорбции и десорбции, а также проявление эффекта “памяти” зависит от концентрации аналитов [1]. Среди всего многообразия методов приготовления СГС [2, 3] с точки зрения минимальных временных затрат и трудоемкости применительно к генерированию СГС с микроконцентрациями ЛОС неоспоримые преимущества имеют равновесные динамические методы, основанные на

равновесном распределении целевых компонентов между газовой и конденсированной (жидкой или твердой) фазами [4, 5].

Наиболее простым вариантом технической реализации указанных методов является непрерывная газовая экстракция (НГЭ), заключающаяся в пропускании относительно медленного, обеспечивающего установление межфазного равновесия потока газа-экстрагента через объем или над поверхностью конденсированной фазы с определенной концентрацией целевых компонентов. При выполнении определенных условий концентрации целевых компонентов в выходящем потоке газа-экстрагента остаются практически постоянными. Непрерывная газовая экстракция отличается простотой, хорошо изучена, имеются аттестованные устройства для ее реализации — так называемые парофазные источники газовых смесей (ПИГС), применение которых входит в государственную поверочную схему средств измерений содержания компонентов в газовых средах [6]. К недостаткам традиционных вариантов НГЭ

можно отнести относительно небольшие объемы генерируемых СГС с постоянной концентрацией целевых компонентов и невысокие объемные скорости потока генерируемых смесей. Кроме того, ПИГС являются невозстановливаемыми и неремонтируемыми изделиями, обеспечивающими получение газовых смесей с концентрациями аналитов, начиная с 0.5 мг/м^3 [7], что значительно выше ПДК многих высокотоксичных ЛОС.

Некоторые из недостатков традиционной схемы непрерывной газовой экстракции, реализуемой в ПИГС, преодолены в других равновесных методах генерирования СГС — хроматомембранных [8, 9] и хроматодесорбционных [10, 11]. Однако указанные методы отличаются сложностью аппаратного оформления и требуют применения коммерчески недоступных устройств.

Цель настоящей работы — разработка методических основ генерирования газовых смесей полярных ЛОС на уровне их ПДК (несколько мкг/м^3) методом непрерывной газовой экстракции ЛОС из водных растворов с известной концентрацией в сочетании с разбавлением потоком газа-разбавителя.

ТЕОРИЯ

Закономерности НГЭ детально исследованы в связи с её широким применением в парофазном газохроматографическом анализе жидкостей [12, 13]. Извлечение ЛОС определяется, прежде всего, коэффициентами распределения целевых компонентов между жидкой и газовой фазой K и относительной летучестью жидкости F , в которой они растворены.

$$K = \frac{c_L}{c_G}, \quad F = \frac{p_L^0 M}{RT \rho_L},$$

где c_L и c_G — равновесные концентрации компонента в жидкой и газовой фазе соответственно, моль/л или г/дм^3 ; p_L^0 — давление насыщенного пара жидкости (Па) при данной температуре T , К; M — молярная масса жидкости, г/моль; R — универсальная газовая постоянная $\text{Па} \cdot \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{К})$; ρ_L — плотность жидкости, г/л. Величины K и F являются безразмерными.

В случае легколетучих жидкостей ($KF > 1$) пропускание потока газа-экстрагента через жидкость приводит к увеличению концентрации целевого компонента за счет интенсивного испарения жидкости и, соответственно, уменьшения её объема. Предотвратить испарение можно, предварительно

насыщая поток газа-экстрагента парами данной жидкости пропусканием его через сосуд с этой жидкостью. Если $KF < 1$, наоборот, происходит неизбежное уменьшение концентрации целевого компонента в процессе НГЭ. И, наконец, если $KF = 1$, то концентрация целевого компонента в процессе НГЭ должна оставаться постоянной и тем самым теоретически создавать наиболее благоприятные условия для генерирования СГС. Однако подобрать подходящую жидкость, которая бы отвечала указанному условию, удается очень редко, а если удается, то концентрация паров самой жидкости в генерируемой СГС слишком высока для того, чтобы использовать её для контроля правильности методик определения ЛОС в воздухе на уровне ПДК [14]. По этой причине для получения СГС с микроконцентрациями аналитов более рациональной нам представляется двухступенчатая схема, основанная на сочетании непрерывной газовой экстракции ЛОС с разбавлением основного потока газа-экстрагента дополнительным потоком чистого газа-разбавителя.

Закономерности НГЭ из относительно нелетучего жидкого раствора компонентов, имеющих $K > 100$, описывает известное [12] уравнение:

$$c_G = c_G^0 \exp\left(-\frac{v_G}{KV_L}\right), \quad (1)$$

где c_G^0 и c_G — концентрации целевого компонента в потоке газа-экстрагента в начальный момент времени и после пропускания объема газа-экстрагента v_G ; V_L — объем жидкого раствора. Как следует из уравнения (1), чем больше K , тем меньше степень снижения концентрации компонента по мере пропускания потока газа-экстрагента, и тем больше, соответственно, объем получаемой СГС с условно постоянной концентрацией компонента.

Необходимость обеспечения равновесного распределения при осуществлении НГЭ ограничивает скорость газового потока и делает необходимой высокую степень диспергирования газа в жидкости. Возможность образования тумана, пены и брызгоунос усложняют конструкцию используемого оборудования, однако эти процессы характерны для очень высоких (более 0.5 л/мин) расходов газа-экстрагента. Непрерывную газовую экстракцию целесообразно применять для получения СГС веществ с большими коэффициентами распределения ($K > 500$).

Наиболее подходящей жидкостью для генерирования СГС полярных ЛОС является вода.

В системе водная–газовая фаза для алифатических спиртов $K \gg 10^3$, а для фенолов $K \gg 10^4$, что создает необходимые предпосылки для получения достаточно больших объемов СГС с постоянной концентрацией аналитов. С другой стороны, природа самого газа–экстрагента практически не влияет на величину K , поскольку взаимодействие молекул в идеальном газе сводится к упругому соударению. Это обстоятельство позволяет использовать для генерирования СГС очищенный лабораторный воздух или наиболее дешевый инертный газ — азот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы. Использовали реактивы с чистотой не ниже ч.д.а. Водные растворы фенолов готовили объемно-весовым, а водные растворы спиртов — объемно-объемным способом, используя пипет-дозаторы “Лайт” (Thermo scientific, США) и аналитические весы ВЛ-21 (Госметр, Россия). Время измеряли с помощью секундомера. При генерировании газовых смесей и определении коэффициентов распределения аналитов в системе жидкость–газ поток газа–экстрагента задавали с помощью формирователя газовых потоков “Хроматэк–Кристалл ФГП” (“Хроматэк”, Россия) и пропускали через водные растворы аналитов известной концентрации. В первом случае использовали прибор Зайцева, заполняя его 4 мл раствора, а при генерировании газовых смесей 1 л раствора находился в стеклянной бутылки (высота столба жидкости — 20 см), снабженной пробкой с двумя отводными трубками. Внутренний диаметр трубки, через которую подавали поток газа–экстрагента, составлял 3 мм. Сосуды с растворами помещали в циркуляционный жидкостный термостат марки LOIP LB200 (ЛОИП, Россия), поддерживающий температуру с точностью ± 0.1 °С. При необходимости поток газа–экстрагента через сосуды контролировали мыльно-пленочным расходомером.

Для газохроматографического определения тестовых веществ в потоке газа–экстрагента применяли хроматограф “Кристалл 5000.2” (“Хроматэк”, Россия), снабженный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (10 м×0.53 мм×2.65 мм) ВРХ-1 (100%-ный диметилполисилоксан). Пробы газа–экстрагента отбирали в хроматограф с помощью автоматического обогреваемого крана-дозатора с периодичностью 2 мин. ВЭЖХ-определение фенолов выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с флуориметрическим детектором Shimadzu RF-20A (Shimadzu, Япония) и хроматографической колонкой

(250×4.6) мм, заполненной сорбентом Supelco Discovery C₁₈ с размером частиц 5 мкм. Температура 35 °С, длина волны возбуждения — 215 нм, длина волны излучения — 300 нм, объем дозирующей петли — 20 мкл.

Определение коэффициентов распределения в системе жидкость–газ. Газоэкстракционное генерирование СГС предусматривает использование информации о коэффициентах распределения аналитов между жидкой и газовой фазами K . Величину K определяли по убыли концентрации тестовых веществ в находящемся в барботере (приборе Зайцева) модельном водном растворе после пропускания через него определенного объема газа–экстрагента по известной [15] формуле:

$$K = \frac{v_G}{V_L \ln \frac{c_L^0}{c_L}} - \frac{V_G}{V_L},$$

где V_G — объем газовой фазы в барботере. Отношение концентраций аналитов в растворе (c_L^0/c_L) заменяли на соответствующее ему отношение площадей пиков тестовых веществ на хроматограмме при газохроматографическом анализе водного раствора до и после пропускания заданного объема газа–экстрагента v_G . Случайную погрешность ε определения величины K рассчитывали по известной [16] формуле:

$$\varepsilon = \pm \frac{t(P, n)s}{\sqrt{n}}$$

где t — коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности P и числа параллельных определений n ; s — среднее квадратичное отклонение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно экспериментально определили коэффициенты распределения целевых компонентов в системе жидкость–газ, которые не зависят от их концентрации в водном растворе (табл. 1), что свидетельствует о выполнении закона Генри [12]. Кроме того, если концентрации компонентов не превышают (100–300) мг/л, то на их коэффициенты распределения не влияет и взаимное присутствие компонентов. Это создает необходимые предпосылки для генерирования многокомпонентных СГС с заранее заданными концентрациями целевых компонентов методом НГЭ.

Таблица 1. Коэффициенты распределения летучих органических веществ в системе водный раствор—азот при 25 °С в зависимости от их концентрации (мг/л) в растворе при отдельном (;) и совместном (+) присутствии в растворе ($P = 0.95$, $n = 4$)

Концентрации фенола и <i>o</i> -крезола в растворе	$K \times 10^{-3}$		Концентрации бутанола-1 и пентанола-1 в растворе	K	
	фенол	<i>o</i> -крезол		бутанол-1	пентанол-1
30; 30	47.9 ± 1.9	19.5 ± 0.2	1.00; 1.00	3100 ± 110	2040 ± 160
30 + 30	48.2 ± 1.8	19.4 ± 0.3	1.00 + 1.00	3020 ± 160	2020 ± 110
100; 100	48.6 ± 2.0	19.9 ± 0.2	10.0; 10.0	3050 ± 180	2010 ± 50
100 + 100	48.7 ± 2.3	19.8 ± 0.3	10.0 + 10	3020 ± 150	2050 ± 70
300; 300	47.8 ± 1.8	19.5 ± 0.2	100; 100	3040 ± 60	2030 ± 40
300 + 300	48.5 ± 2.2	19.5 ± 0.2	100 + 100	3010 ± 50	2030 ± 60

Установлено, что скорость пропускания потока газа-экстрагента практически не влияет на концентрацию аналитов в газовой фазе, если этот поток не превышает 200 мл/мин. Рассчитанные на основании коэффициентов распределения концентрации аналитов в водных растворах, необходимые для получения СГС с концентрациями, равными 1 мг/м³, 10 ppb, а также равными ПДК в атмосферном воздухе [14], приведены в табл. 2. Как следует из таблицы, для приготовления СГС на уровне ПДК требуются водные растворы аналитов с крайне низкими концентрациями компонентов, при которых начинает сказываться негативное влияние адсорбции молекул аналитов на стенках сосудов, используемых для приготовления растворов путем многократного разбавления. Кроме того, появляется возможность их улетучивания в процессе этого разбавления. В отличие от работ [7, 13, 17] с традиционной схемой реализации непрерывной газовой экстракции, более предпочтительной нам представляется схема получения СГС, основанная на динамическом разбавлении в 10–100 раз более концентрированной генерируемой СГС потоком очищенного лабораторного воздуха или азота. Подобная схема легко реализуется с помощью двухканального формирователя газовых потоков (рис. 1). Поскольку коэффициенты распределения аналитов сильно зависят от температуры, сосуд с генерирующим раствором помещали в жидкостный термостат, который на этом рисунке не показан.

При кажущейся простоте подобного разбавления для получения воспроизводимых результатов, отвечающих законам идеальных газов, необходимо, чтобы давление газа-разбавителя на входе в смесительную камеру было, по крайней мере, на 30 кПа

(0.3 атм) ниже давления в сосуде с раствором целевого компонента, из которого газовый поток подается в смесительную камеру через дроссель. В этом случае концентрация целевого компонента в потоке генерируемой СГС после разбавления c_G может быть рассчитана по формуле:

$$c_G = c_G^0 \frac{W_0}{(W_0 + W)} \frac{P_{\text{атм}}}{P_0}, \quad (2)$$

где c_G^0 — концентрация целевого компонента на выходе из сосуда с раствором; W_0 и W — объемные скорости потока воздуха (азота), проходящего через раствор аналита и разбавляющего потока соответственно; $P_{\text{атм}}$ и P_0 — атмосферное давление и давление в сосуде с раствором целевого компонента.

Для оценки правильности разработанной схемы генерирования СГС сопоставили рассчитанные по формуле (2) и экспериментально найденные значения концентраций фенолов в СГС. Методика определения состояла в сорбционном концентрировании аналитов из потока СГС, элюировании сорбированных фенолов с помощью органического растворителя и последующее определение аналитов в элюате методом жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Концентрирование осуществляли в колонке (3×0.3) см, заполненной активным углем ФАД с размером частиц 0.5–0.9 мм в течение 50 мин. Расход газа-экстрагента для фенолов устанавливали таким образом, чтобы сумма W_0 и W была равна 400 мл/мин. Десорбцию фенолов осуществляли 1.5 мл ацетонитрила. Ранее установлено [18], что при выбранных условиях происходит количественное извлечение фенолов

Таблица 2. Требуемые концентрации летучих органических веществ в водных растворах для газоэкстракционного получения стандартных газовых смесей с определенными концентрациями аналитов и их коэффициенты распределения (K) между водной и газовой (азот) фазами ($n = 4$, $P = 0.95$)

Аналит	K (25 °С)	ПДК, мкг/м ³ [14]	Концентрации (мг/л) аналитов в водном растворе для получения СГС с заданной концентрацией		
			1 мг/м ³	10 ppb	ПДК
Фенол	47900 ± 1800	10	48.6	1.87	0.486
<i>o</i> -Крезол	19500 ± 700	5	19.6	8.68	0.098
<i>m</i> -Крезол	41200 ± 1900	5	41.4	18.3	0.207
<i>n</i> -Крезол	39800 ± 1700	5	40.0	17.7	0.200
<i>n</i> -Бутанол	3020 ± 120	100	3.01	0.091	0.301
Изобутанол	1630 ± 70	100	1.63	0.049	0.54
Пентанол	2030 ± 110	10	2.03	0.074	0.020
Изопентанол	1920 ± 80	10	1.92	0.070	0.019
<i>n</i> -Гексанол	1390 ± 60	200	1.38	0.057	0.274
Нитробензол	870 ± 40	8	0.87	0.046	0.007

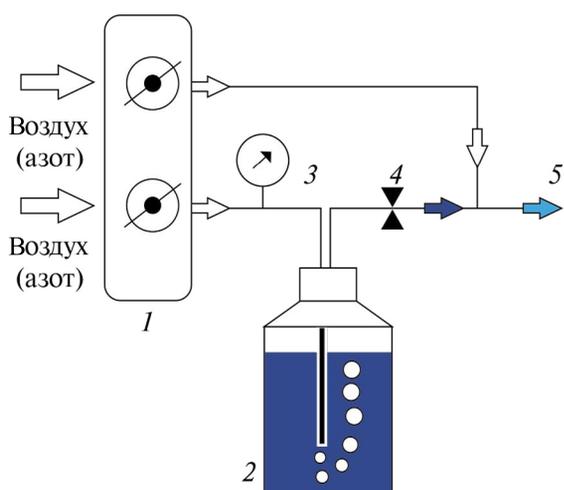


Рис. 1. Схема генерирования стандартных газовых смесей с разбавлением. 1 – двухканальный формирователь газовых потоков с двумя регуляторами расхода газа; 2 – сосуд с водным раствором аналита; 3 – деформационный манометр; 4 – регулируемый механический дроссель; 5 – выход стандартной газовой смеси с аналитом.

со степенью извлечения не менее 97%. Экспериментально значения концентраций фенолов в СГС находили по формуле:

$$c_{G_{\text{эксн}}} = S_x c_L V_L / (S_{st} W_G t),$$

где S_x — площадь пика аналита на хроматограмме после десорбции; S_{st} — площадь пика аналита при анализе его стандартного водного раствора с концентрацией c_L ; V_L — объем ацетонитрила при десорбции фенола; W_G — расход газовой смеси через

сорбционную колонку; t — время пропускания газовой смеси через колонку.

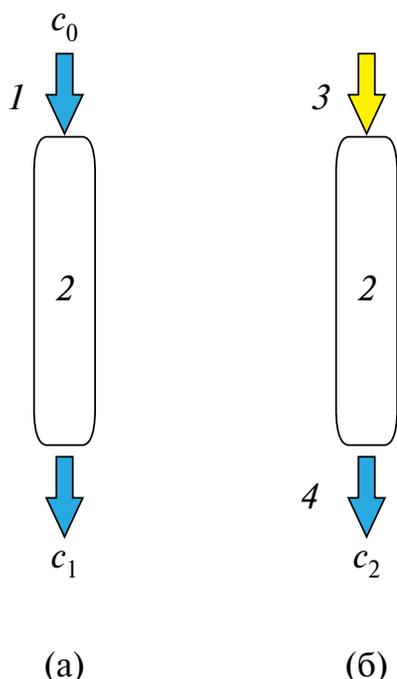
Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о правильности разработанной схемы генерирования СГС. Погрешности расчетных значений находили, исходя из погрешностей определения коэффициентов распределения аналитов.

Рассмотренная схема генерирования требует использования специального оборудования и достаточно высокой квалификации персонала. С точки зрения практической реализации более рациональной представляется двухстадийная газоэкстракционно-адсорбционно-десорбционная схема генерирования СГС. Её сущность состоит в том, что на первой газоэкстракционно-адсорбционной стадии, которая выполняется в специализированной лаборатории, СГС, генерируемую с помощью описанной выше процедуры динамической газовой экстракции с известными концентрациями аналитов, пропускают через колонку, заполненную сорбентом, до полного насыщения последнего (рис. 2). Процесс насыщения заканчивают после того, как концентрация аналита на выходе из сорбционной колонки (c_1) будет равна его концентрации на входе (c_0). Если после насыщения на вход сорбционной колонки подавать поток чистого газа (стадия десорбции), то концентрация аналита на выходе из нее (c_2) будет в течение достаточно длительного времени, зависящего от емкости сорбента, оставаться постоянной и равной c_0 .

При условии необходимой герметичности сорбционной колонки интервал времени между

Таблица 3. Расчетные ($c_{\text{Грасч}}$) и экспериментально найденные ($c_{\text{Гэксп}}$) концентрации фенолов в генерируемых стандартных газовых смесях ($n = 4, P = 0.95$)

Аналит	W_0 , мл/мин	W , мл/мин	$c_{\text{Грасч}}$, МКГ/М ³	$c_{\text{Гэксп}}$, МКГ/М ³
Фенол	40	360	206 ± 6	196 ± 10
<i>o</i> -Крезол	40	360	472 ± 14	442 ± 22
Фенол	8	392	41.2 ± 1.1	39.1 ± 1.8
<i>o</i> -Крезол	8	392	94 ± 3	88 ± 4

**Рис. 2.** Двухстадийная схема генерирования стандартных газовых смесей: (а) – первая стадия (насыщение); (б) – вторая стадия (десорбция). 1 – вход стандартной газовой смеси; 2 – сорбционная колонка; 3 – вход чистого газа; 4 – выход стандартной газовой смеси.

стадиями может составлять несколько месяцев. При этом температуры насыщения сорбента и последующего генерирования СГС должны быть как можно ближе друг к другу. Подобный принцип получения СГС лежит в основе функционирования указанных выше ПИГС. Однако очевидным недостатком последних, который преодолен в настоящей работе, является невозможность получения СГС с заранее заданными концентрациями аналитов, например на уровне ПДК.

Возможности предложенной двухстадийной схемы генерирования СГС иллюстрирует рис. 3, где представлена динамика изменения концентраций фенола и бутанола в потоке газовой фазы на выходе из сорбционной колонки, а точнее площадями их пиков на хроматограмме при анализе этой фазы,

при насыщении и последующей десорбции. Как видно из рисунка, площади пиков при насыщении и последующей десорбции практически совпадают.

Относительная неисключенная систематическая погрешность (ОНСП) концентрации в СГС θ_r , генерируемой по предложенной методике, складывается из ОНСП измерения коэффициента распределения аналита ($\theta_r K = 0.05$), его концентрации в генерирующем растворе ($\theta_r c_L = 0.02$), расходов W_0 ($\theta_r W_0 = 0.05$) и W ($\theta_r W = 0.05$) при разбавлении, а также ОНСП, связанных с изменением концентрации во времени ($\theta_r I = 0.02$) и с неравенством температур при насыщении и десорбции ($\theta_r c(T) = 0.02$). При доверительной вероятности $P = 0.95$ общую ОНСП можно оценить по формуле:

$$\theta_r = 1.1 \sqrt{\frac{(\theta_r K)^2 + (\theta_r c_L)^2 + (\theta_r I)^2 + (\theta_r W_0)^2 + (\theta_r W)^2 + (\theta_r c(T))^2}{}}$$

Подстановка численных значений величин, входящих в эту формулу, приводит к $\theta_r \approx 10\%$, что можно считать неплохим результатом, учитывая очень низкие концентрации аналитов и многостадийность процедуры приготовления СГС. При отсутствии термостатирования погрешность возрастает до (20–25)%. Подобные значения погрешностей сопоставимы с погрешностями ПИГС [19].

Важнейшей характеристикой устройства для генерирования СГС является максимальный объем получаемой СГС (V_G^{max}) с допустимым отклонением фактической концентрации от заданного начального значения. Объем газового потока, содержание летучих веществ в котором уменьшается не более чем на заданную величину (δ), находится по известной из теории динамической газовой экстракции формуле:

$$V_G^{\text{max}} = -KV_L \ln(1 - \delta),$$

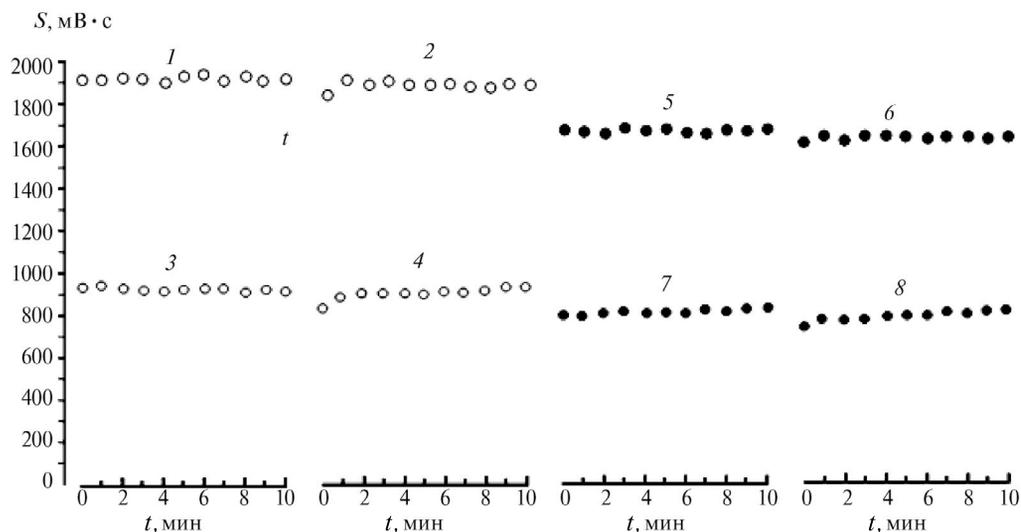


Рис. 3. Динамика изменения концентрации (площади пика на хроматограмме) фенола (1–4) и бутанола (5–8) в потоке газовой фазы на выходе из сорбционной колонки при насыщении (1, 3, 5, 7) и десорбции (2, 4, 6, 8). Концентрация аналитов в газовой фазе 20 мг/м³ (1, 2, 5, 6) и 10 мг/м³ (3, 4, 7, 8).

Таблица 4. Максимальные объемы (м³) генерируемых стандартных газовых смесей аналитов без разбавления и с разбавлением основного потока ($V_L = 1$ л)

Аналит	Максимальный объем без разбавления		Максимальный объем с разбавлением в 50 раз	
	V_G^{\max} для $\delta = 1\%$	V_G^{\max} для $\delta = 3\%$	V_G^{\max} для $\delta = 1\%$	V_G^{\max} для $\delta = 3\%$
Фенол	0.489	1.481	24.5	74.1
о-Крезол	0.197	0.598	9.9	29.9
Бутанол-1	0.030	0.092	1.5	4.6
Пентанол-1	0.020	0.062	1.0	3.1

где V_L — объем жидкой фазы; δ — уменьшение концентрации аналита (в долях от исходного значения). Полученные данные представлены в табл. 4.

Таким образом, разработанные схемы позволяют генерировать до нескольких кубометров СГС с содержаниями аналитов на уровне ПДК всего из одного литра генерирующего раствора.

Статья посвящена 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД, 2016. 480 с.
2. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures // Crit. Rev. Anal. Chem. 2016. V. 46. № 5. P. 361. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.953672>
3. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures // Trends Anal. Chem. 2014. V. 62. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.013>
4. Платонов И.А., Родинков О.В., А.Р. Горбачева А.Р., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 83. (Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 2. P. 83.) <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
5. Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий. СПб: Наука, 2013. 302 с.
6. ГОСТ 8.578-2014. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
7. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 452. (Vitenberg A.G., Konopelko L.A. Gas-chromatographic headspace analysis: Metrological

- aspects // *J. Anal. Chem.* 2001. V. 66. № 5. P. 438.) <https://doi.org/10.1134/S106193481103018X>
8. Горбачева А.Р., Родинков О.В. Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне ppm // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22. № 1. С. 75. <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.1.002>.
 9. Родинков О.В., Рачковский И.Н., Москвин Л.Н. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых смесей // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 9. С. 941. (Rodinkov O.V., Rachkovskii I.N., Moskvina L.N. Chromatomembrane gas extraction generation of standard gas mixtures using composite carbon-fluoroplastic matrices // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. № 9. P. 857.) <https://doi.org/10.1134/S1061934808090104>
 10. Березкин В.Г., Платонов И.А., Смыгина И.Н. Хроматодесорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.* 2007. Т. 50. № 8. С. 22.
 11. Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Ланге П.К. Хроматодесорбционный способ приготовления градуировочных газовых смесей летучих органических соединений // *Метрология.* 2016. № 4. С. 29. (Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K. Chromatographic-desorption method for preparing calibration gas mixtures of volatile organic compounds // *Meas. Tech.* 2017. V. 59. № 12. P. 1330.) <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1137-z>
 12. Витенберг А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парового анализа // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 1. С. 6. (Vitenberg A.G. Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. № 1. P. 2.) <https://doi.org/10.1023/A:1021873828994>
 13. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г., Громыш Е.М. Приготовление стабильных газовых смесей с микроконцентрациями паров летучих веществ в паровых источниках при повышенном давлении // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 12. С. 1313. (Vitenberg A.G., Dobryakov Yu.G., Gromysh E.M. Preparation of stable gas mixtures with microconcentrations of volatile substances in vapor-phase sources at elevated pressures // *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. № 12. P. 1284.) <https://doi.org/10.1134/S1061934810120142>
 14. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». I. Гигиенические нормативы содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.
 15. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения летучих веществ в системе жидкость — газ // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. № 3. С. 353. (Vitenberg A.G., Dobryakov Yu.G. Gas-chromatographic determination of the distribution ratios of volatile substances in liquid-gas system // *J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. № 3. P. 339.) <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9447-4>
 16. Аналитическая химия. Химический анализ: учебник / Зенкевич И.Г., Ермаков С.С., Карцова Л.А. и др. / Под ред. Москвина Л.Н. СПб: Лань, 2019. С. 53.
 17. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Определение коэффициентов распределения летучих органических веществ в системе жидкость-воздух для создания градуировочных газообразных образцов со следовыми концентрациями веществ // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 10. С. 867. (Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M. Determination partition coefficients of volatile organic substances in the system liquid-air for the creation of calibration gas-phase samples with trace concentrations of substances // *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72. № 10. P. 1013.) <https://doi.org/10.7868/S0044450217100012>
 18. Родинков О.В., Спиваковский В., Москвин Л.Н. Выбор условий сорбционного концентрирования фенолов из потока воздуха на поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентах для их последующего ВЭЖХ определения // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2020. Т. 20. № 2. С. 197. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2773>
 19. Витенберг А.Г., Пичугина А.С., Добряков Ю.Г. Использование паровых источников газовых смесей для градуировки и поверки аналитической аппаратуры при измерении содержания примесей летучих веществ // *Измерительная техника.* 2009. № 12. С. 58. (Vitenberg A.G., Pichugina A.S., Dobryakov Yu.G. Use of vapor-phase sources of gas mixtures for calibration and verification of analytical: equipment in measuring the content of volatile substance impurity content // *Meas. Tech.* 2009. V. 52. № 12. P. 1372.) <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9447-4>

GAS EXTRACTION GENERATION OF GAS MIXTURES OF POLAR ORGANIC COMPOUNDS AT TRACE CONCENTRATION LEVELS

O. V. Rodinkova^{a, *}, M. E. Grega^a, V. A. Spivakovsky^a, E. A. Znamenskaya^a,
A. A. Zheludovskaya^a

^a St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, 198504 St. Petersburg, Russia

*e-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Abstract. The patterns of generating gas mixtures of polar organic compounds at the level of their MAC (several $\mu\text{g}/\text{m}^3$) were studied using the method of continuous gas extraction from aqueous solutions with a known concentration in combination with dilution by a stream of diluent gas. The necessary distribution coefficients of phenol, isomeric cresols, nitrobenzene, and alkanols $\text{C}_4\text{--}\text{C}_6$ between the aqueous and gas phases (nitrogen) were determined. A two-stage generation scheme is proposed, based on saturating the sorbent (activated carbon) with a flow of extraction gas containing the target components at a specified concentration, followed by desorption by a flow of pure extraction gas.

Keywords: gas mixtures, generation, continuous gas extraction, distribution coefficients in the water–gas phase system, volatile organic compounds.