
**ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПРОБОПОДГОТОВКИ
ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ 2-ХЛОРВИНИЛДИХЛОРАРСИНА В ВОЗДУХЕ**

© 2019 г. Е. А. Спецов^{1, *}, Л. А. Нефедова²

¹ООО “НПО Еврохим”, Россия 195267, Санкт-Петербург, а/я 39

²ООО “СЗРЦ Концерна ВКО “Алмаз-Антей”,
Россия 192012, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 120

*e-mail: evgenii.spetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.19 г.

После доработки 27.05.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

В представленной работе оптимизирован новый способ подготовки пробы с 2-хлорвинилдихлорарсином, основное отличие которого от прототипа заключается в использовании совмещенного процесса адсорбции–экстракции вместо абсорбции барботажем. Оптимизация заключалась в подборе адсорбента и условий отбора пробы (концентрации паров анализируемого вещества, состава элюента и скорости паровоздушного потока). Установлено положительное влияние низкой удельной поверхности адсорбента на степень извлечения адсорбтива при его экстракции. Предложено оптимальное объемное соотношение этанола и соляной кислоты, позволяющее провести наиболее полную экстракцию реагента.

Ключевые слова: 2-хлорвинилдихлорарсин, сорбция, газовая хроматография, экстракция

DOI: 10.1134/S0132665119050135

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с принятой Конвенцией о запрещении химического оружия, в частности, 2-хлорвинилдихлорарсина (ХВДХА) [1], активно развиваются методы аналитической химии, направленные на высокоточное определение микроконцентраций данного вещества в воздухе рабочих зон объектов уничтожения отравляющих веществ.

На территории таких объектов, а также в полевых условиях, используют мобильные газосигнализаторы, например, марок ГСА-01Ф, ГСА-КР, ГСА/АИГ, СИП-1, к которым предъявляют высокие требования по надежности в процессе их непрерывной эксплуатации в среде с низкой концентрацией паров сильнодействующих ядов. Такие приборы подвергаются периодической проверке с помощью валидированных методик количественного анализа. Достоверность анализа для большинства веществ, как правило, снижается вблизи нижнего концентрационного предела обнаружения, погрешность измерения возрастает. Для паров ХВДХА в воздухе данный лимит составляет 2×10^{-4} мг/м³ [2]. Это же значение концентрации соответствует ПДК_{р.з.}, что является нормой только при кратковременном нахождении в зараженной атмосфере. Вместе с тем работы по нейтрализации этого яда необходимо осуществлять круглосуточно. Цель работы продиктована недостаточной чувствительностью применяемого газохро-

матографического анализа, для которого данная концентрация ХВДХА является нижним пределом обнаружения. При меньшем содержании ХВДХА в воздухе необходимо увеличить время отбора проб (абсорбции данного вещества из анализируемой парогазовой смеси (ПГС) в поглотительный раствор) или объемной скорости ПГС при барботировании, что повышает потери абсорбента вследствие капельного уноса и, следовательно, общую погрешность измерения.

Перспективным альтернативным способом пробоподготовки перед проведением газохроматографического анализа является адсорбция ХВДХА с его последующей жидкостной экстракцией (элюированием) из слоя адсорбента. Математический расчет показал, что данная методика перспективна для существенного сокращения времени отбора проб вплоть до 0.10–0.15 ч при объемном расходе ПГС 360–600 дм³/ч по сравнению с абсорбционным методом (не менее 0.5 ч при максимально возможном расходе 60 дм³/ч), обеспечив при этом практически полное улавливание ХВДХА в эргономичную поглотительную трубку. Задачами исследования были: сравнение адсорбционной и десорбционной способности основных типов промышленных адсорбентов; подбор высокоэффективного элюента для 2-хлорвинилдихлорарсина; определение газодинамических условий для обеспечения условий максимальной скорости отбора пробы и компактности применяемой адсорбционной трубки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование поглотительной способности промышленных адсорбентов проводили при температуре $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$ на газодинамической установке (ГДУ), выполненной из стекла (Рухе) и смонтированной в термостатируемом боксе. Дозирование ХВДХА осуществляли из съемной капиллярной ячейки путем ее продувания азотом с объемным расходом 18 дм³/ч. Далее загрязненный 2-хлорвинилдихлорарсином поток азота смешивали с сухим (точка росы -60°C) и влажным потоками воздуха с объемными расходами 162 и 180 дм³/ч соответственно. Относительную влажность ПГС поддерживали на уровне $(50 \pm 5)\%$ при постоянной регистрации с помощью автоматического психрометрического гигрометра ВИТ-2 (Россия).

При отработке условий процесса адсорбции 2-хлорвинилдихлорарсина на опытных образцах сорбентов их массы подбирали эмпирически таким образом, чтобы проскоковые концентрации ХВДХА за слоем адсорбента отсутствовали, что, в свою очередь, устанавливали посредством газохроматографического анализа поглотительного раствора из барботера, установленного после шихты.

Отбор проб на выходе ГДУ осуществляли одновременно: через абсорбент с помощью поглотителя Рихтера (барботированием через 10 см³ 0.1 н. водного раствора HCl); через адсорбент, засыпанный в стеклянную трубку с внутренним диаметром 8 мм и с помощью аспиратора (ТУ 64-1-862-82) с ротаметрами аппаратов ингаляционного наркоза (ТУ 64-1-0801-256-80) при объемном расходе ПГС в каждой линии 60 дм³/ч в течение 0.5 ч.

Анализ ПГС на содержание ХВДХА, как отобранного в поглотительный раствор, так и экстрагированного из адсорбентов, проводили на газовом хроматографе "Agilent" (США) марки 7890В с пламенно-ионизационным детектором. Наполнитель колонки (марка НР-5: длина – 30 м, диаметр – 0.32 мм) – сорбент марки Tenax (США); скорость нагревания термостата от 40 до 170^oC – 25^oC/мин; скорость газа-носителя (азот) – 7.1 см³/мин; температуры детектора – 160^oC, испарителя – 100^oC (в режиме Splitless при расходе 40 см³/мин в течение 2 мин); расходы газов: воздух – 300 см³/мин,

Таблица 1. Свойства применяемых промышленных адсорбентов

Марка	Размер гранул, мм	Форма гранул/материала	Величина удельной поверхности пор по БЭТ, м ² г ⁻¹	Объем пор по Н ₂ O, см ³ г ⁻¹
Тепак	0.18–0.25	Круглые, овальные	18.6 ± 0.5	0.67
АСК	0.25–0.50	Песок	260 ± 10	1.0
Стекловолокно	–	Нитевидные волокна	40 ± 2	–
АОК-63-21	0.10–0.16	Порошок	60 ± 3	0.3
БАУ-А	1.0–4.0	Неправ. формы	750 ± 50	1.6
ОУ-А	1.0–2.0	»	н.м. 1200	2.0

Н₂ – 30 см³/мин, N₂ (поддув) – 25 см³/мин. Время удерживания ацетилена (продукта химической реакции ХВДХА с гидроксидом натрия) – (2.90 ± 0.05) мин. Отбор пробы паров ацетилена (в объеме 1 см³) осуществляли шприцем на расстоянии 1 см от границы раздела фаз газ–жидкость в закрытой пробирке непосредственно после элюирования сорбента.

Для калибровки газового хроматографа применяли фотоколориметрический метод анализа. В его основе лежит регистрация изменения окраски индикаторного раствора при его контакте с продуктом распада ХВДХА – ацетиленом [3]. Для нахождения величины изменения интенсивности монохроматического света (длина волны 400 нм), проходящего через индикаторный раствор с пробой 2-хлорвинилдихлорарсина относительно эталонного раствора, не содержащего последнего, использовали фотометр фотоэлектрический КФК-2 (Россия) с погрешностью измерения оптической плотности ±1% (ГОСТ 12083-78) и кюветами с рабочей длиной 30 мм. По построенной градуировочной характеристике определяли соответствующую измеренной интенсивности концентрацию ХВДХА в пробе и воздухе.

Для измерения массы загрузки адсорбента использован гравиметрический метод с использованием лабораторных электронных весов “Shinko” (Япония) марки AF-R220CE, класс точности I (спец.) с погрешностью измерения 10⁻⁴ г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения сорбционных свойств были выбраны промышленные адсорбенты в виде активных углей БАУ-А и ОУ-А (Россия), силикагель марки АСК (Россия), оксид алюминия для хроматографии АОК-63-21 (Россия), алкоксилированное стекловолокно (США) и мелкофракционный сорбент Тепак – линейный поли-*n*-2.6-дифенилфениленоксид (США) [4, 5]. Их основные физические и текстурные характеристики приведены в табл. 1.

На первом этапе через указанные в табл. 1 адсорбенты и барботеры с абсорбентом (0.1 н. водным раствором HCl) была пропущена ПГС, а полученные в результате этого пробы поглотительных растворов и экстрактов проанализированы на содержание ХВДХА. В качестве элюентов применяли технический ректифицированный этанол (ГОСТ 18300-87) и 0.1 н. водный раствор соляной кислоты в объеме 5.5 см³ каждый, экстракцию которыми проводили последовательно. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 можно отметить, что наиболее высокую степень извлечения сорбтива удалось достичь при элюировании ХВДХА из таких сорбентов как

Таблица 2. Сравнение десорбционной способности промышленных адсорбентов при экстракции из них 2-хлорвинилдихлорарсина последовательно этанолом и раствором HCl

Марка	Исходная конц. ХВДХА 10^4 , мг м ⁻³	Конц. ХВДХА после экстракции 10^4 , мг м ⁻³	Степень извлечения ХВДХА из сорбента, %
Тенах	2.86	2.76	96.8
Стекловолокно	2.30	1.65	71.8
АСК	3.01	1.87	62.1
БАУ-А	2.71	2.11	78.1
ОУ-А	3.01	1.43	47.6
АОК-63-21	3.34	1.55	46.4

Таблица 3. Сравнение десорбционной способности этанола и раствора соляной кислоты при одноступенчатой экстракции из промышленных адсорбентов 2-хлорвинилдихлорарсина

Марка	Элюент	Исходная конц. ХВДХА 10^4 , мг м ⁻³	Конц. ХВДХА в экстракте 10^4 , мг м ⁻³	Степень извлечения ХВДХА из сорбента, %
TENAX	Этанол	2.99	2.83	94.6
	0.1 н. HCl (водн.)	4.31	1.60	37.2
Стекловолокно	Этанол	5.41	1.76	32.5
	0.1 н. HCl (водн.)	2.88	2.03	70.5

Тенах, стекловолокно и БАУ-А. Во время экспериментов выяснилось, что отмеченный активный уголь по причине низкой прочности на истирание и оксид алюминия (из-за сильной степени измельчения при элюировании), частично переносится в экстракт в виде взвеси. Реальная концентрация 2-хлорвинилдихлорарсина в экстракте могла быть занижена, т.к. мелкие частицы адсорбента, также находящиеся в нем, способны концентрировать на себе анализируемый компонент.

В результате экспериментов было установлено, что в качестве материалов, перспективных для последующих исследований, можно рассматривать только стекловолокно и сорбент марки Тенах. Для них была оценена извлекающая способность ранее использованных элюентов (объемом по 11 см³), что отражено в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что на сорбенте Тенах достигается более высокая степень извлечения ХВДХА. Однако дополнительно проведенные эксперименты выявили трудности, связанные с повышением гидравлического сопротивления слоя мелкофракционной шихты сорбента потоку ПГС при увеличении объемной скорости последнего. Более высокой стоимости данного сорбента усиливается предпочтение в сторону стекловолокна, использованного для дальнейшей оптимизации условий отбора проб. Максимальную степень извлечения ХВДХА из него (70.5% при экстракции разбавленной соляной кислотой) ожидаемо можно повысить при подборе оптимального элюента и его состава.

При элюировании из стекловолокна была использована последовательная экстракция диметилсульфоксидом (ДМСО), а затем – раствором 0.1 н. HCl, а также одноступенчатая – смесью водных растворов этанола (5.5 см³) и 0.1 н. HCl (5.5 см³) при различных концентрациях спирта. Результаты представлены в табл. 4.

ДМСО обладал менее выраженной извлекающей способностью относительно комбинированного спирт-кислотного элюента. Можно отметить, что за счет использова-

Таблица 4. Эффективность комбинированных элюентов при экстракции 2-хлорвинилдихлорарсина из стекловолокна

Исходная конц. ХВДХА 10^4 , мг м^{-3}	Элюент (объем 11 см^3)	Конц. ХВДХА в экстракте 10^4 , мг м^{-3}	Степень извлечения ХВДХА из сорбента, %
3.01	ДМСО, затем 0.1 н. НСІ (водн.)	2.17	72.1
5.71	3.0 н. этанол + 0.1 н. НСІ (водн.)	4.74	83.0
4.37	2.0 н. этанол + 0.1 н. НСІ (водн.)	4.37	100.0
5.41		5.08	93.9
5.64		4.64	82.3
6.56		4.84	73.7
6.61		4.11	62.1

ния последнего с концентрацией этанола 2.0 н. при исходном содержании ХВДХА в ПГС $4.37 \times 10^{-4} \text{ мг/м}^3$ удалось достичь его практически полного извлечения. По-видимому, с повышением концентрации ХВДХА в ПГС его экстракция из стекловолокна требует повышения количества элюента. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что при отборе проб воздуха с целевыми концентрациями ХВДХА ниже $2 \times 10^{-4} \text{ мг/м}^3$ на данном сорбенте удастся достичь его практически полной десорбции.

Десорбционная способность ХВДХА из стекловолокна была исследована при изменяемой линейной скорости ПГС и двух режимах экстракции: одноступенчатой – 2.0 н. раствором этанола в 0.1 н. растворе НСІ общим объемом 11 см^3 , двухступенчатой – последовательно теми же растворами этанола и НСІ по 5.5 см^3 каждый. Отбор каждой из проб проводили по схеме, указанной на рис. 1, в течение 0.5 ч. Результаты представлены в табл. 5.

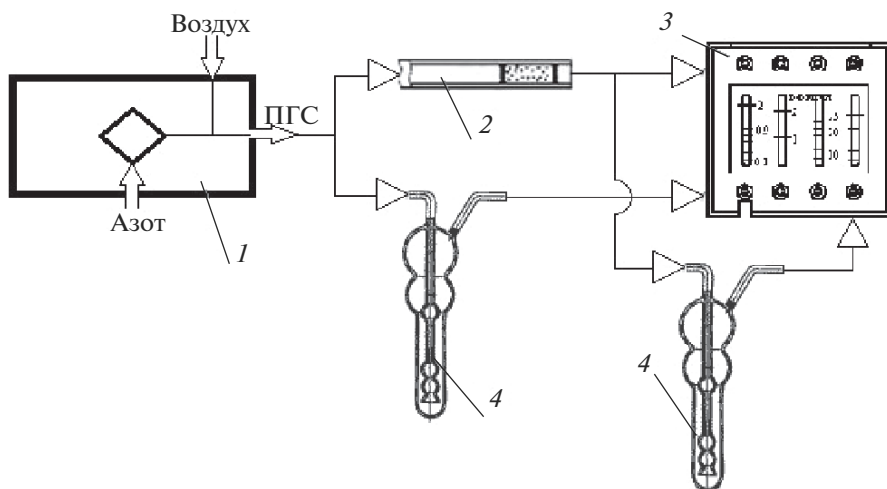
**Рис. 1.** Схема отбора проб из потока ПГС. 1 – ГДУ, 2 – пробоотборная трубка с сорбентом, 3 – аспиратор, 4 – поглотители Рихтера (барботеры).

Таблица 5. Изменение десорбционной способности стекловолокна при варьировании линейной скорости ПГС и в зависимости от режима экстракции

Параметры слоя адсорбента		Исходная конц. ХВДХА 10^4 , мг м^{-3}	Объемный расход, $\text{дм}^3 \text{ч}^{-1}$ /Линейная скорость, см с^{-1} ПГС через слой адсорбента	Концентрация ХВДХА в экстракте после одно-/двухступенчатой экстракции 10^4 , мг м^{-3}	Степень извлечения ХВДХА из сорбента, % после одно-/двухступенчатой экстракции
масса, г	диаметр, мм				
0.797	8.0	4.37	56.2/3.11	4.37/–	100.0/–
0.724		4.67	137.4/7.60	4.67/–	100.0/–
0.758		2.30	56.2/3.11	–/1.65	–/71.8
0.736		2.54	137.4/7.60	–/1.80	–/70.9
1.048	10.0	4.68	368.6/13.04	4.65/–	99.4/–
0.842		1.47	365.8/12.94	1.47/–	100.0/–
0.951		1.63	365.8/12.94	–/1.59	–/97.6
0.941		1.51	365.8/12.94	–/1.48	–/98.0

Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что использование одноступенчатой экстракции ХВДХА из стекловолокна водным кислотно-спиртовым раствором немногим более эффективно по сравнению с двухступенчатой экстракцией, т.е. с последовательным применением компонентов – растворов этанола и HCl. Можно достичь практически полного извлечения адсорбированного ХВДХА даже при линейной скорости ПГС, равной примерно 13 см/с (объемный расход 368 $\text{дм}^3/\text{ч}$). Это позволило сократить время отбора пробы с минимально необходимым для ГХ-анализа количеством ХВДХА с 30 (при абсорбционном способе отбора) до 5 мин.

По-видимому, пары ХВДХА способны полностью поглощаться не только пористыми адсорбентами (например, Терах), но и материалами с высокими значениями площади наружной поверхности (стекловолокно). Высокая сорбционная способность оксида кремния, входящего в состав стекловолокна, вызывает интерес в связи с тем, что другие материалы на его основе могут представлять больший интерес, чем стекловолокно. Повышению эффективности процесса экстракции адсорбтива, т.е. способности сорбента к регенерации, может способствовать отсутствие в нем пор, особенно мелких. Кварц – дешевый сорбционный материал, потенциально эффективный в отношении полярных молекул, образующих паровую фазу [6, 7] и позволяет широко варьировать свою форму и размеры для текущих гидродинамических условий.

Были проведены эксперименты по экстракции ХВДХА из кварцевого песка (размер частиц 0.25–0.50 мм, величина удельной поверхности $(1.0 \pm 0.5) \text{ м}^2$), с применением вышеописанного двухступенчатого метода экстракции (водными растворами 2.0 н. технического этанола, затем – 0.1 н. HCl) и одноступенчатого (их смесь в равных объемах) при неизменных гидродинамических параметрах. Результаты приведены в табл. 6.

При одноступенчатой экстракции (табл. 6) эффективность использования кварцевого песка при экстракции из него ХВДХА составляет практически 100%, что соответствует эффективности стекловолокна. При двухступенчатом методе элюирования данный

Таблица 6. Десорбционная способность кварцевого песка по 2-хлорвинилдихлорарсину. Масса сорбента – 3.0 г. Диаметр – 10.0 мм. Линейная скорость ПГС – 13.0 см/с. Время отбора проб – 0.083 ч

Исходная концентрация ХВДХА 10^4 , мг м ⁻³	Концентрация ХВДХА в экстракте 10^4 , мг м ⁻³	Степень извлечения ХВДХА из сорбента, %
	при одноступенчатой экстракции	
2.11	2.11	100.0
1.47	1.47	100.0
	при двухступенчатой экстракции	
1.63	1.47	90.2
1.51	1.36	90.1

показатель значительно снижается – примерно до 90%, вероятно, по причине меньшей извлекающей способности раствора соляной кислоты по сравнению с этанолом.

В предложенном методе подготовки пробы операции элюирования ХВДХА и ввода экстрадата в испаритель хроматографа подразумевают использование волюмометрических средств измерения – пипетки (10 мл) и шприца-дозатора (1 мл), относительная погрешность которых составляла 0.5 и 1.0% соответственно. Относительная погрешность хроматографического метода измерения не превышала 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Рассматриваемый метод подготовки пробы, включающий операции адсорбции 2-хлорвинилдихлорарсина и его экстракции в объем элюента, может быть применен в составе существующей методики газохроматографического количественного анализа воздуха рабочей зоны объектов уничтожения химического оружия, испытательных полигонов, а также для поверки средств измерения и сигнализации. Важным преимуществом нового метода является возможность проведения удаленной работы по отбору проб в поглощающую трубку с твердым сорбентом при малом времени нахождения в зараженной атмосфере. Для сорбции из воздуха паров 2-хлорвинилдихлорарсина концентрацией $(1.5–2.1) \times 10^{-4}$ с эффективностью до 100% в целях обеспечения подготовки проб для его количественного анализа методически и экономически целесообразно использование стекловолокна или кварцевого песка, обладающих неразвитой текстурой. Указанные сорбенты позволяют проводить отбор проб паров 2-хлорвинилдихлорарсина при скорости анализируемого потока воздуха в 6 раз выше в сравнении с существующим методом, что позволяет сократить время операции с 30 до 5 мин. Эффективным элюентом, позволяющим провести полную экстракцию сорбированного 2-хлорвинилдихлорарсина с поверхности рассмотренных сорбентов, является смесь водных растворов этанола и соляной кислоты в концентрациях 2.0 н. и 0.1 н., соответственно, при их объемном соотношении 1 : 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // United Nations. Treaty Series. Geneva. Switzerland: 3 September 1992. V. 1975. P. 45.
2. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26 апреля 2010 г. № 31 “Об утверждении ГН 2.2.5.2610-10”. Предельно допустимые концентрации (ПДК) отравляющих веществ кожно-нарывного действия (ОВ КНД) в воздухе ра-

- бочей зоны. Гигиенические нормативы // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. М.: Роспотребнадзор, дата введения 18.06.2010. № 23 2010.
3. *Демахин А.Г., Елисеев Д.А., Кузнецов Н.Н.* Физико-химические основы процесса рекуперации продуктов детоксикации люизита в товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. 44. № 4. С. 122–125.
 4. *Новиков С.В., Тиунов А.И., Гончаров В.М., Егоров И.В.* Количественный анализ отравляющих веществ в объектах окружающей среды // М.: ВАРХБЗ. 2006. 169 с.
 5. *Новиков С.В., Егоров И.В.* Оценка термодинамических характеристик адсорбции фосфор-органических соединений сорбентом тенакс // Medline.ru (электронный журнал). 2006. Т. 7. С. 221–227.
 6. *Жданов С.П.* Адсорбция воды на кварце, дробленном в вакууме // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 5. С. 938–941.
 7. *Айхлер Б., Доманов В.П., Звара И.* Определение теплоты адсорбции на основе термохроматографических данных. 1. Хлориды металлов. Адсорбция на кварце // Дубна: Сообщение ОИЯИ. Р. 12–9454. 1976. 18 с.