

количества воды или неполярного органического модификатора, например, метилхлорида) пропускает УФ-свет, подходит по полярности, объем фракции копланарных ПХБ составляет 1 см<sup>3</sup>/цикл и легко упаривается). Метод не требует больших затрат органических растворителей (на 1 цикл используется 5 см<sup>3</sup> метанола), простой в исполнении — можно детектировать элюирование соединений в режиме online и легко оптимизировать условия выделения, установить процент попадания каждого целевого соединения по хроматограммам УФ-детектора (не надо анализировать каждую фракцию методом ГХ/МС). Использование современного оборудования позволяет полностью автоматизировать этот этап подготовки проб. Данный метод имеет высокую производительность — возможность подготовить к анализу методом ГХ/МС пробу копланарных ПХБ за 20–25 мин.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено експресну методику препаративного виділення копланарних поліхлорованих біфенілів із сумішей Aroclor методом мікропрепаратив-

ної ВЕРХ в обернено-фазовому варіанті для подальшого визначення методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

**SUMMARY.** A rapid micropreparative HPLC method for isolation of coplanar polychlorinated biphenyls from Aroclor mixtures in reverse-phase mode was developed for further determination by means of gas chromatography/mass-spectrometry.

1. Скринник М.М., Милюкин М.В. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 10. -С. 105—109.
2. Бидлингмейер Б. Препаративная жидкостная хроматография. -М.: Мир, 1990.
3. Millennium Software User's Guide: Vol. 2. -USA: Waters Corporation, 1994.
4. Haglund P., Asplund L., Jarnberg U., Jansson B. // J. Chromatogr. -1990. -507. -С. 389—398.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Физматлит, 2003.
6. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. -Рига: Знание, 1988.
7. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. // Environmental Health Perspectives. -1998. -106, № 12. -Р. 775—792.

ЗАО Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству бактериальных препаратов "Биофарма", Киев  
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 22.06.2006

УДК 546.1:535.379

**О.В. Зуй**

## **КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА В СИСТЕМЕ ВОДА—ВОЗДУХ**

Изучены коэффициенты распределения галогенов (хлор, бром, иод) между фазами вода—воздух. Использован метод динамической газовой экстракции воздухом растворенных в воде галогенов. Метод детектирования газообразных веществ в потоке — хемилюминесцентный, коэффициенты распределения  $K_{LG}=C_L/C_G$  соответственно равны 377.3, 70.4, 37.0 при температуре  $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  при описанной в статье геометрии установки для газовой экстракции.

Важной характеристикой летучих и ограниченно-летучих веществ являются коэффициенты распределения их в системе вода—газовая фаза, в частности, воздух. Эти величины необходимо учитывать в газохроматографических исследованиях [1], в процессах реакционной газовой экстракции [2—7], при изучении обеззараживания и очистки воды (водоподготовка), в ряде производственных процессов. В газовой хроматографии часто опреде-

ляют коэффициенты распределения ряда органических веществ в системе вода—воздух [1]. При этом применяют различные детекторы — электрохимические, детекторы электронного захвата и др. Однако коэффициенты распределения многих веществ трудно найти в справочной литературе. В частности, коэффициенты распределения галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) между фазами вода—воздух не табулированы.

© О.В. Зуй, 2007

Для того чтобы восполнить этот пробел мы определяли коэффициенты распределения названных галогенов в системе вода—воздух. При получении кривой газовой экстракции использован хемиллюминесцентный метод.

Известно, что галогены мгновенно реагируют с водным щелочным раствором люминола с выделением света [5, 6]. По максимальной интенсивности хемиллюминесценции или по сумме выделенного света судят о количестве реагирующего вещества. Нами определены коэффициенты распределения  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  между фазами вода—воздух хемиллюминесцентным методом, при использовании реакции свечения люминола.

В работе применена простая установка, представленная на рис. 1 и использованная ранее для изучения реакционной динамической газовой экстракции [2]. В стеклянный сосуд с барботером и га-

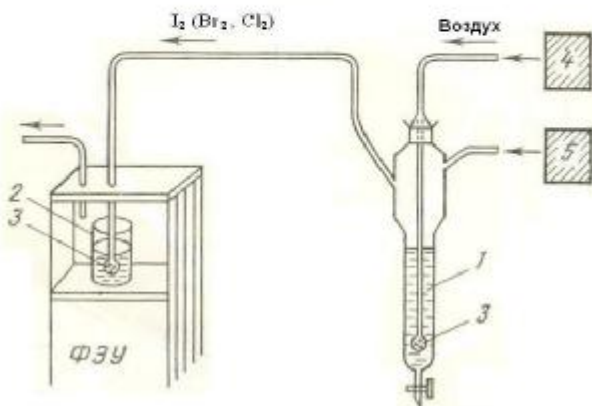


Рис. 1. Схема установки для газовой экстракции с хемиллюминесцентным детектированием: 1 — реакционный сосуд с газоотводной трубкой; 2 — кювета с раствором люминола; 3 — барботеры; 4 — микрокомпрессор для подачи газа-носителя; 5 — автоматический дозатор для подачи жидкой пробы; ФЭУ — фотоумножитель.

зоотводной трубкой (1) помещали свежеприготовленный водный раствор иода (брома, хлора) и пропускали очищенный воздух, который поступал далее в кювету ХЛ-фотометра, содержащую  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор люминола в 0.1 М КОН. Кювета находилась в кюветном отделении ХЛ-фотометра. Объем детектирующего раствора 2.5 мл. Через раствор, находящийся в реакционном сосуде (1), пропускали очищенный воздух, который, увлекаемая галоген, далее поступал в кювету ХЛ-фотометра (2), в раствор люминола, где происходила реакция детектирования. Скорость потока воздуха поддерживалась постоянной игольчатый клапаном и измерялась ротаметром. Объем пробиркообразного реакционного сосуда, содержащего

пробу и барботер, составлял 50 мл, объем пробы, подлежащей газовой экстракции, — 7 мл, диаметр пор в барботере — 0.15 мм. Концентрацию галогена в потоке воздуха устанавливали по максимальной интенсивности хемиллюминесценции.

В основу метода определения коэффициентов распределения галогенов положена методика, предложенная для коэффициентов распределения растворенных органических веществ [1, 8].

Коэффициент распределения летучего вещества между жидкой и газовой фазами — это отношение концентрации этого вещества в жидкой фазе к его концентрации в газовой фазе:

$$K_{LG} = \frac{C_i(L)}{C_i(G)}, \quad (1)$$

где  $C_i(L)$  — концентрация летучего вещества в жидкой фазе в условиях равновесия;  $C_i(G)$  — концентрация летучего вещества в газовой фазе в условиях равновесия.

В условиях динамической газовой экстракции согласно номенклатуре IUPAC коэффициент распределения — это отношение аналитической концентрации компонента в неподвижной фазе к его аналитической концентрации в подвижной фазе [9]. Под аналитической концентрацией подразумевают общую концентрацию независимо от возможности существования компонента в ассоциированной или диссоциированной форме.

Используя процесс динамической газовой экстракции и ХЛ детектирования в потоке, мы изучили кинетику процесса динамической газовой экстракции растворенных галогенов —  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  из воды, получили инструментальную запись кинетической кривой газовой экстракции и ее разделение на “полуизвлечения”. Время полуизвлечения можно применять для расчета коэффициента распределения [8].

В работе использовали водные растворы галогенов: хлорную воду, исходный раствор  $5.6 \cdot 10^{-3}$  М, бромную воду, исходный раствор  $8 \cdot 10^{-4}$  М и раствор иода в дистиллированной воде, исходный раствор  $3.4 \cdot 10^{-4}$  М. Концентрацию исходных растворов определяли иодометрически в день использования. Исходные растворы перед применением разбавляли дистиллированной водой. Аэрируемый воздух очищали активированным углем, далее — 0.13 М раствором бихромата калия в 9 М серной кислоте и затем 4 %-м раствором NaOH. Указанные реагенты находились в трех последовательно расположенных промывных склянках.

Интенсивность хемиллюминесценции измеряли на ХЛ-фотометре [11]. Опыты проводили при

температуре  $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Метод динамической газовой экстракции позволяет распространить методы жидкостной экстракции на экстракцию газом. Процесс экстракции газом, или аэрация, может происходить двумя способами — в статических условиях, в замкнутой системе или в динамических условиях, в открытой системе. Нами использован динамический процесс. Он реализуется пропуском газ-носителя через пробу воды в реакционной пробирке через стеклянный барботер (рис. 1). По сравнению со статическими условиями наблюдается улучшенная эффективность благодаря увеличению размеров и постоянному обновлению границы раздела фаз, через которую происходит массоперенос растворенного компонента из жидкой фазы в газовую.

Скорость газовой экстракции — это скорость уменьшения концентрации компонента  $i$  во времени при барботировании газа, что выражается уравнением:

$$\frac{d\omega_i}{d\tau} = -\omega_i \frac{v_{GS}}{V_G + K_{LG} \cdot V_L}, \quad (2)$$

где  $\omega_i$  — масса компонента  $i$  в миллиграммах в данный момент;  $\tau$  — время газовой экстракции в мин;  $v_{GS}$  — скорость вводимого газа в мл/мин;  $V_G$  — объем пропущенной газовой фазы в мл;  $V_L$  — объем жидкой фазы в мл;  $K_{LG}$  — коэффициент распределения, то есть отношение концентрации летучего компонента в жидкой фазе к концентрации этого компонента в газовой фазе в равновесной системе ( $C_{iL}/C_{iG}$ ).

Решение для граничных условий равно нулю:  $\frac{d\omega_i}{d\tau} = 0$ . Если учесть, что в граничных условиях  $\omega_i = \omega_0$ , то выражение (2) можно представить в виде:

$$\frac{\omega_i}{\omega_0} = \exp\left(\frac{-v_{GS}\tau}{V_G + K_{LG} \cdot V_L}\right). \quad (3)$$

Время полуизвлечения для газовой экстракции —  $ht$ . Это время, в течение которого  $1/2$  растворенного вещества экстрагируется в условиях постоянного процесса. Преобразуя уравнение (3), получаем выражение, полезное для расчета времени полуизвлечения для газовой экстракции [10]:

$$ht = \ln 2 \frac{V_G + K_{LG} \cdot V_L}{v_{GS}}. \quad (4)$$

Это уравнение является важным для практического использования, поскольку оно включает параметры, значения которых легко эксперимен-

тально определить. Исключение составляет коэффициент распределения  $K_{LG}$ , значения которого лишь изредка можно встретить в литературе. Значения времени полуизвлечения газовой экстракции в литературе не приводятся.

Кинетическая кривая газовой экстракции — это кривая, описывающая процесс газовой экстракции во времени с постоянным изменением концентрации растворенного вещества в растворе [1].

На рис. 2 представлена теоретическая кривая газовой экстракции в соответствии с определением времени полуизвлечения для газовой экстракции. Она отражает зависимость процентного содержания растворенного вещества от количества промежутков времени, которые представляют собой периоды полуизвлечения этого вещества. Эта кривая отражает уменьшение концентрации растворенного вещества в открытой системе, через которую пропускается газ.

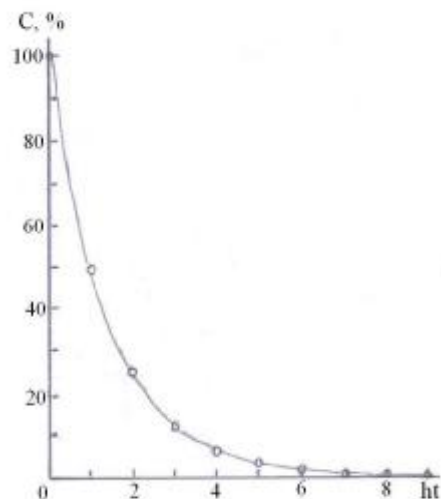


Рис. 2. Ход кривой газовой экстракции, иллюстрирующий физический смысл времени полуизвлечения  $ht$ : зависимость остаточной концентрации летучего вещества в процентах от количества полуизвлечений.

Реальная, экспериментально полученная кривая газовой экстракции постоянно записывается самописцем. Пробирка, содержащая пробу, соединена отводной трубкой с кюветой, заполненной ХЛ-индикатором (раствором люминола). Кювета находится над фотокатодом ХЛ-фотометра. Поток газа-носителя, который содержит экстрагированное летучее вещество, транспортирует его из пробы в ХЛ-детектор, который постоянно регистрирует уменьшение содержания летучего компонента. Свечение галогенов с люминолом является вспышкообразным, вспышка завершается за нес-

колько секунд [4], и ХЛ-детектор мгновенно реагирует на изменение концентрации свободного галогена в потоке газа-носителя. В связи с этим кривая, записанная самописцем, отображает газовую экстракцию галогена из раствора во времени.

Общий вид реальных кинетических кривых газовой экстракции галогенов представлен на рис. 3. Отложенная на оси ординат величина  $R$  — это сигнал детектора, который пропорционален остаточному количеству растворенного летучего вещества в процентах в каждый момент времени. Эту реальную кинетическую кривую можно разделить на отдельные промежутки полуизвлечения для газовой экстракции. Когда наклон реальной экстракционной кривой (рис. 3, *a*, кривая 1) в начальном масштабе постепенно уменьшается и точное определение значений следующих времен полуизвлечения становится проблематичным, масштаб можно расширить в конце каждого времени полуизвлечения, повысив сигнал детектора до начального значения интенсивности хемилюминесценции. Для этого необходимо лишь удвоить чувствительность детектора в тот момент, когда начальный сигнал уменьшился наполовину. Экстракционная кривая, разделенная на участки, каждый из которых представляет собой следующее полуизвлечение, приведена на рис. 3 *a–в*, кривые 2. Промежутки времени полуизвлечений, которые получают из разделенной экстракционной кривой, позволяют рассчитать коэффициент

распределения  $K_{LG}$  после соответствующего превращения уравнения (4) в уравнение (5):

$$K_{LG} = ht \frac{v_{GS}}{\ln 2 \cdot V_L} - \frac{V_G}{V_L}. \quad (5)$$

При постоянных температуре, составе раствора, скорости потока газа-носителя, постоянной геометрии микрореактора для газовой экстракции найдено, что скорость экстрагирования летучего растворенного вещества является постоянной в течение первых пяти промежутков времени полуизвлечения в приведенных выше условиях. Размеры пор барботера влияют на физико-механические явления процесса газовой экстракции, в основном, это следствие влияния размера пузырьков и эффектов, которые этим обусловлены. В случае мелких пор образуются пузырьки меньшего размера с большей площадью поверхности, что соответствует увеличению поверхности раздела фаз для массопереноса из жидкой фазы в газообразную. Меньшие пузырьки поднимаются медленнее и увеличивают время экстракции. При сравнении пористого стекла разных типов установлено, что более эффективными являются барботеры, в которых используется стекло с большей пористостью (большим количеством пор на единицу площади повер-

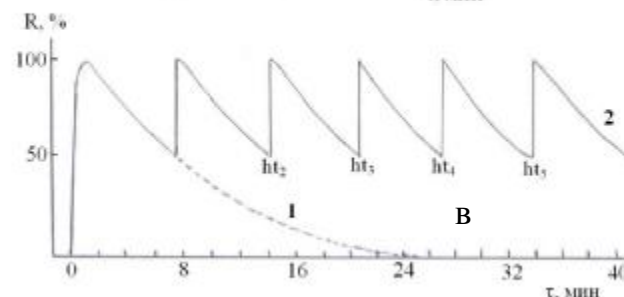
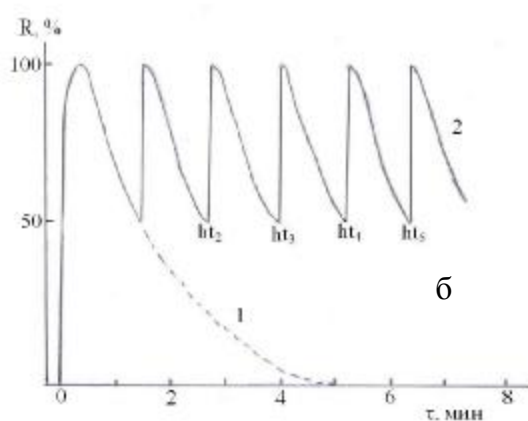
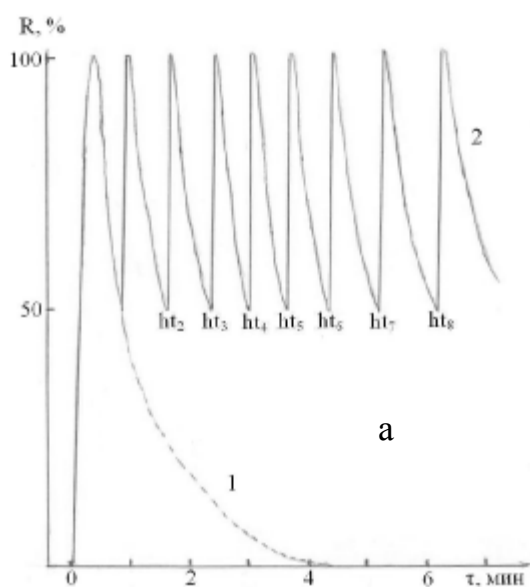


Рис. 3. Экспериментально полученные кривые газовой экстракции иода (*a*), брома (*б*), хлора (*в*): 1 — общий вид; 2 — те же кривые, разделенные на участки полуизвлечений от  $ht_1$  до  $ht_8$  (*a*), от  $ht_1$  до  $ht_5$  (*б, в*). Концентрация в реакционном сосуде до начала барботирования иода —  $6.7 \cdot 10^{-7}$ , брома —  $1.0 \cdot 10^{-7}$ , хлора —  $5.6 \cdot 10^{-7}$  М.

хности). В связи с этим рекомендуется минимальный диаметр пор.

В качестве газов-носителей опробованы газы: азот ос.ч., аргон высокой чистоты, гелий ос.ч., очищенный воздух. Результаты показали, что среди испытанных газов тип газа-носителя не имеет значения.

Использование системы газовой экстракции с хемилюминесцентным детектированием для расчета коэффициентов распределения включает: инструментальное нанесение кинетических кривых газовой экстракции и расчет времени полуизвлечения растворенных летучих веществ; постоянную запись кинетики экстракции с высокой чувствительностью; возможность количественной оценки любой части экстракционной кривой в ходе газовой экстракции; расчет относительной скорости газовой экстракции до определенной стадии экстракции, выраженной как процент извлечения (например, 97 % за 5 времен полуизвлечения) без предварительной подготовки калибровочной кривой; расчет коэффициента распределения из усредненного времени полуизвлечения.

Для максимальной эффективности процесса газовой экстракции целесообразно использовать пористое стекло с более высокой гомогенной плотностью пор, которое дает более мелкие пузырьки приблизительно одинакового размера, и проводить барботирование через пробирки с пробями с большим отношением высоты пробирки к ее ширине. Это обеспечивает более длительный путь прохождения пузырьков.

Проведена газовая экстракция галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) из их свежеприготовленных водных растворов. Из экспериментально полученных кривых газовой экстракции, разделенных на полуизвлечения, найдены времена полуизвлечения для названных галогенов. Они приведены в таблице.

**Времена полуизвлечения галогенов, найденные из кривых газовой экстракции хлора, брома и иода согласно данным рис. 3**

№ п/п	Время полуизвлечения, мин		
	Иод	Бром	Хлор
$ht_1$	0.42	1.08	6.45
$ht_2$	0.75	1.21	6.77
$ht_3$	0.71	1.25	6.13
$ht_4$	0.58	1.21	5.81
$ht_5$	0.63	1.17	6.44
$ht_{\text{cp}}$	0.62	1.18	6.32

Из усредненных значений времен полуизвлечения рассчитаны коэффициенты распределения галогенов в системе вода—воздух.

I. Для иода:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 0.62 = 576.6 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(\text{I}_2)} = 0.62 \frac{930}{\ln 2 \cdot 7} - \frac{576.6}{7} = 37.0.$$

II. Для брома:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 1.18 = 1097.4 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(\text{Br}_2)} = 1.18 \frac{930}{0.69 \cdot 7} - \frac{1097.4}{7} = 227.2 - 156.8 = 70.4.$$

III. Для хлора:

$$V_G = v_{GS} \cdot \tau = 930 \text{ мл/мин} \cdot 6.32 = 5877.6 \text{ мл.}$$

По уравнению (5) находим:

$$K_{LG(\text{Cl}_2)} = 6.32 \frac{930}{0.69 \cdot 7} - \frac{5877.6}{7} = 1216.9 - 839.6 = 377.3.$$

Сравнение значений вычисленных коэффициентов распределения галогенов между водой и воздухом свидетельствует о том, что хлор наименее подвержен аэрации, бром легче поддается аэрации, чем хлор, лучше других галогенов поддается газовой экстракции иод. Последний характеризуется наиболее низким коэффициентом распределения между фазами вода—воздух. Этот вывод коррелирует с закономерностью изменения растворимости галогенов в воде (растворимость в воде в ряду хлор—бром—иод уменьшается слева направо). Такая же закономерность изменения констант гидролиза галогенов в воде с образованием гипогалогенитов и галогенидов (константа гидролиза иода меньше, чем других изученных галогенов). Таким образом, газовая экстракция иода наиболее эффективна.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено коефіцієнти розподілу галогенів (хлор, бром, йод) між фазами вода—повітря. Використано метод динамічної газової екстракції повітрям розчинених у воді галогенів. Метод детектування газоподібних речовин у потоці — хемілюмінесцентний, коефіцієнти розподілу  $K_{LG} = C_L/C_G$  відповідно дорівнюють 377.3, 70.4, 37.0 при  $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  при зазначеній у статті геометрії пристрою для газової екстракції.

**SUMMARY.** Distribution coefficients for halogens (chlorine, bromine, iodine) between phases water—air have been examined. Process of dynamic gas extraction by air of halogens dissolved in water was used. Method of detection of gaseous substances in the stream — chemiluminescence, distribution coefficients  $K_{LG} = C_L/C_G$  are 377.3, 70.4, 37.0 respectively at  $(21 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  using geometry of installation for gas extraction described in the paper.

1. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. -Л.: Химия, 1982.
2. *Pilipenko A.T., Zui O.V., Terletskaia A.V.* // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1989. -**335**, № 1. -Р. 45—48.
3. *Zui O.V., Terletskaia A.V.* // Ibid. -1995. -**351**, № 2-3. -Р. 212—215.
4. *Zui O.V.* // Ibid. -1995. -**351**, № 2-3. -Р. 209—211.
5. *Seitz W.R., Hercules D.M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 13. -Р. 4094—4098.
6. *Marino D.F., Ingle J.D.* // Anal. Chem. -1981. -**53**, № 3. -Р. 455—458.
7. *Зуй О.В., Гончарук В.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 61—67.
8. *Zelinka L.* // Fresenius' Z. Anal. Chem. -1987. -**327**. -Р. 769—773.
9. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. -М.: Мир, 1987.
10. *McAuliffe C.* // Chem. Technol. -1971. -**1**. -Р. 46—51.
11. *Калиниченко И.Е., Игольников В.Е.* // Укр. хим. журн. -1973. -**39**, № 6. -С. 614—616.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 13.10.2006