

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

*На правах рукописи*



**Статкус Михаил Александрович**

**НОВЫЕ СПОСОБЫ ДИНАМИЧЕСКОГО СОРБЦИОННОГО  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В ГИБРИДНЫХ И  
КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДАХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Специальность – 1.4.2 - аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н., проф. Цизин Г. И.

Москва – 2022

## Оглавление

Введение .....	5
Глава 1. Концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах.....	17
1.1 Изучение механизма извлечения пирролидиндитиокарбаминатных соединений элементов на целлюлозных фильтрах .....	21
1.1.1. Извлечение малых количеств элементов .....	23
1.1.2. Извлечение больших количеств элементов .....	26
1.2. Оптимизация условий извлечения элементов в потоке на фильтрах.....	31
1.3 Извлечение элементов в присутствии неорганических макрокомпонентов вод .....	36
1.4. Выводы к главе 1 .....	37
Глава 2. Получение и применение сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами группы $\beta$ -дикетонов .....	39
2.1. Получение модифицированных сорбентов и исследование их свойств.....	46
2.1.1. Получение сорбентов извлечением реагентов из растворов .....	47
2.1.2. Получение модифицированных сорбентов импрегнированием реагента.....	50
2.1.3. Исследование сорбции ФМБП на других малополярных матрицах.....	54
2.2. Сорбция лантана на сорбентах с нековалентно закрепленными $\beta$ -дикетонами .....	56
2.3. Сравнение эффективности сорбентов, полученных модифицированием различных матриц и содержащих одинаковое количество реагента .....	60
2.4 Сравнение эффективности модифицированных сорбентов, полученных разными способами .....	62
2.5 Сорбция лантана на малополярных матрицах в виде комплексов с реагентом, полученных в потоке.....	63
2.6. Выводы к главе 2 .....	65
Глава 3. Фторопластовые полимеры для концентрирования гидрофобных органических веществ в динамических условиях.....	67
3.1. Выбор условий извлечения ПАУ и бифенила из водных растворов на порошкообразных фторопластовых сорбентах .....	73
3.1.1. Физико-химические свойства порошкообразных фторопластов. ....	74
3.1.2. Изучение сорбции ПАУ на порошкообразных фторопластах.....	75
3.2. Концентрирование ПАУ на фторопластовых капиллярах .....	84
3.2.1. Изучение сорбции ПАУ на фторопластовых капиллярах.....	85
3.2.2. Изучение десорбции при использовании ФК.....	86

3.3. Выводы к главе 3 .....	87
Глава 4. Пористый графитированный углерод: новые приемы разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ.....	89
4.1. Применение субкритической воды для десорбции аналитов (фенолов и фталатов) .....	94
4.1.1. Изучение устойчивости сорбентов в среде субкритической воды .....	94
4.1.2. Извлечение фенолов и фталатов на сорбенте Hupercarb.....	97
4.1.3. Изучение возможности десорбции фенолов и фталатов субкритической водой .....	98
4.1.4. Применение модели сольватационных параметров Абрахама для предсказания удерживания аналитов в систем «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» .....	107
4.2. Разделение и концентрирование гидрофильных фосфорорганических веществ с использованием сорбента Hupercarb .....	113
4.2.1. Формирование профиля градиента для увеличения удерживания и улучшения разделения алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот .....	114
4.2.2. Концентрирование фосфорорганических веществ на сорбенте Hupercarb .....	121
Выводы к главе 4 .....	129
Глава 5. Гибридные и комбинированные способы определения веществ в растворах, включающие динамическое сорбционное концентрирование аналитов. ....	131
5.1. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение элементов в водных растворах, включающее концентрирование ПДТК-комплексов на сорбционных фильтрах .....	132
5.1.2. Способ сорбционно-РФА определения As(III), Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в растворах .....	137
5.1.3. Определение элементов в объектах.....	138
5.2. Сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в природных водах ....	143
5.2.1. Сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морской воде (off-line вариант) .....	144
5.2.2. Проточное сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морских водах ..	148
5.3. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение ПАУ и бифенила, включающее концентрирование на фторопластовых сорбентах и капиллярах.....	152
5.3.1. Схема распределения потоков .....	153

5.3.2. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение ПАУ и бифенила в природных водах .....	157
5.4. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов и фталатов с использованием пористого графитированного углерода и субкритической воды .....	163
5.4.1. Определение фенолов .....	166
5.4.2. Определение фталатов .....	168
5.5. Жидкостно-хроматографическое и сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фосфорорганических веществ с использованием пористого графитированного углерода .....	169
5.5.1. ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС определение фосфорорганических веществ с использованием сорбента Нуресcarb .....	170
5.5.2. Сорбционно-ВЭЖХ-МС определение фосфорорганических веществ с использованием сорбента Нуресcarb .....	174
5.6. Выводы к главе 5 .....	179
Заключение.....	181
Общие выводы .....	182
Список сокращений.....	186
Список литературы.....	188

## Введение

Концентрирование и разделение веществ необходимы при химическом анализе многих объектов. Обусловлено это как недостаточной чувствительностью и селективностью инструментальных методов определения веществ, так и некоторыми другими соображениями, например, необходимостью обеспечения представительности пробы или создания оптимальных для последующего определения форм веществ, механических и химических свойств концентратов.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние десятилетия, показало перспективность сорбционного концентрирования веществ из растворов, обеспечивающего высокие коэффициенты концентрирования. Сорбционное концентрирование – недорогой метод, им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется сложных приборов, концентрирование легко автоматизировать. Наиболее технологичен динамический вариант этого метода (концентрирование в динамических условиях), устраняющий необходимость разделения фаз после концентрирования и открывающий возможность автоматизации всего цикла определения веществ в растворах, включая стадию пробоподготовки.

В динамических условиях возможна реализация приемов, проведение которых «в статике» просто невозможно. Так, априори неравновесные условия динамического концентрирования делают возможным извлечение веществ в виде неравновесных форм, использовать необычные поверхности для концентрирования (например, внутреннюю поверхность капилляров, или микропоры хроматомембранных устройств), пользоваться градиентными условиями при сорбции и десорбции, и др. Настоящая диссертация посвящена как разработке новых приемов динамического сорбционного концентрирования, так и внимательному изучению ранее предложенных приемов с целью повышения их эффективности.

Важными также представляются вопросы, связанные с интегрированием динамического сорбционного концентрирования в цикл химического анализа, включающий, кроме концентрирования (пробоподготовки) пробоотбор и инструментальное определение аналитов. В самых современных проточных системах анализа вопросы интегрирования в достаточной степени проработаны.

Например, программное обеспечение ИСП-АЭС и ИСП-МС спектрометров давно уже содержит элементы управления блоками динамического концентрирования, обеспечивающими полную автоматизацию всего цикла анализа, включая сорбцию, десорбцию аналитов и обработку «импульсного» аналитического сигнала, полученного при введении зоны концентрата с переменной концентрацией в детектор. Такие системы анализа отличаются высокой производительностью, а полученные результаты – высокой воспроизводимостью и чувствительностью.

Однако динамический вариант сорбционного концентрирования применяют не только в проточных системах анализа, хотя бы потому, что не все инструментальные методы могут обеспечить детектирование в потоке (спектроскопия диффузного отражения, рентгенофлуоресцентный анализ, электротермический вариант атомной абсорбции и др.). Кроме того, сорбционное концентрирование без десорбции (с получением твердого концентрата) позволяет избежать неизбежного разбавления при десорбции аналитов и существенно увеличить достигаемые коэффициенты концентрирования, соответственно снизить пределы обнаружения аналитов.

При реализации такого анализа практически не удастся автоматизировать весь его цикл, предполагаются его прерывание после стадии динамического концентрирования (которое само по себе можно автоматизировать, например, параллельно получать концентраты из нескольких жидких образцов) и дополнительные манипуляции с твердым концентратом. Несмотря на очевидные недостатки такого (off-line) сочетания концентрирования и определения, соответствующие способы анализа имеют свои перспективы и успешно развиваются. Кроме достижения высоких коэффициентов концентрирования, к их достоинствам относится возможность проводить концентрирование в «полевых» условиях с последующим анализом в лабораторных условиях различными методами, а также получать твердые стандартные образцы и образцы сравнения, которые подлежат длительному хранению.

Общая методология сорбции веществ из газовой и жидкой фазы в динамических условиях лежит в основе жидкостной хроматографии, многих технологических процессов и в связи с этим детально проработана. Сочетание динамического концентрирования и последующего определения аналитов

накладывает определенные ограничения не только на состав концентрата, но и на его объем, а также на условия доставки концентрата в детектор, что в значительной степени определяет метрологические характеристики комбинированных и гибридных методов, весьма важен учет специфики сочетания того или иного способа концентрирования с конкретным методом детектирования. В системах анализа с “off-line” концентрированием скорее важен макросостав концентрата, в “on-line” системах аналитический сигнал формируется при прохождении фронта концентрата с переменной концентрацией аналита и сопутствующих компонентов через детектор – в этом случае чувствительность и воспроизводимость метода анализа зависит также от ширины фронта концентрата, скорости поступления концентрата в детектор, условий регистрации аналитического сигнала и других параметров.

Область применения гибридных и комбинированных методов, включающих динамическое сорбционное концентрирование веществ из растворов, весьма обширна. К этой области, безусловно, относится анализ объектов окружающей среды, пищевого сырья и продуктов питания – в первую очередь для определения токсичных компонентов. Большое число публикаций о разработке и применении таких методов посвящено анализу биологических и медицинских объектов, а также высокочистых веществ и материалов.

Так, по-прежнему актуальна разработка экспрессных высокочувствительных методов группового определения тяжелых металлов в водах различных типов, следовых количеств редкоземельных элементов в морской воде, полициклических ароматических углеводородов, фенолов, фталатов и фосфорсодержащих органических веществ в водах и пищевых продуктах. Улучшение метрологических характеристик гибридных и комбинированных методов определения перечисленных компонентов с учетом особенностей динамических сорбционных способов концентрирования, а также с использованием их преимуществ обеспечит расширение круга решаемых актуальных задач.

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных при участии автора, а по ряду направлений – под его руководством, направленных на реализацию специфических возможностей динамического концентрирования ряда неорганических и органических микрокомпонентов из растворов, а также на разработку соответствующих высокочувствительных гибридных и

комбинированных методов анализа разнообразных объектов. Среди этих разработок – новые способы концентрирования элементов в виде неравновесных форм на тонкослойных фильтрах, получения и применения в динамических условиях нековалентно модифицированных сорбентов, концентрирования органических веществ на фторопластовых сорбентах-капиллярах, а также на углеродных сорбентах, в том числе с использованием «субкритической» воды.

Отдельные аспекты динамического сорбционного концентрирования веществ, его особенности, а также вопросы применения этого способа в гибридных и комбинированных методах анализа опубликованы автором, в том числе в монографии (в соавторстве с Г.И. Цизиным) [1], и в обзорных статьях [2–10].

1. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. 2016. Москва, ООО «ЛЕНАНД», ISBN 978–5–9710–3465–0, 448 с.

2. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Ван Д., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. №.5. С.454–480.

3. Цизин Г.И., Статкус М.А. Концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. / В кн. Проточные методы химического анализа. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Наука, 2014. С. 224–270.

4. Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А. Проточные методы анализа, включающие стадию концентрирования. / В кн. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: ЛЕНАНД, 2015. С. 107–115.

5. Цизин Г.И., Тихомирова Т.И., Статкус М.А. Высокоэффективные гибридные методы анализа, включающие концентрирование микрокомпонентов. / В кн. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета. / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: ЛЕНАНД, 2015. С. 116–127.

6. Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123–1142.



7. Архипова А.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов на малополярных сорбентах. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1235–1254.

8. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе. Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 8. С. 699–713.

9. Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А. Концентрирование органических веществ на малополярных сорбентах в проточных системах анализа. Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 804–817.

10. Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А.. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 291–315.

**Цель настоящей работы** – разработка комплекса высокочувствительных гибридных и комбинированных методов определения органических и неорганических компонентов растворов, основанных на использовании специфики динамического сорбционного концентрирования микрокомпонентов.

**Конкретные задачи исследования были следующими:**

- разработка способа концентрирования тяжелых металлов (As(III), Bi, Cd, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn) на целлюлозных фильтрах в виде неравновесных форм, полученных в потоке;
- разработка методических рекомендаций по выбору реагента и матрицы для получения нековалентно модифицированных сорбентов, эффективных для концентрирования РЗЭ в динамических условиях;
- изучение возможности использования фторопластовых порошкообразных сорбентов и фторопластовых капилляров, для концентрирования бифенила и полициклических ароматических углеводородов;
- разработка способов сорбционного концентрирования фенолов и фталатов, включающих десорбцию аналитов субкритической водой;
- изучение возможности применения пористого графитированного углерода для концентрирования и разделения гидрофильных фосфорорганических

веществ в условиях градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты;

- разработка высокочувствительных гибридных и комбинированных методов определения органических и неорганических компонентов растворов, основанных на использовании предложенных способов динамического концентрирования аналитов.

**Научная новизна.** Нестационарная природа динамического варианта сорбционного концентрирования положена в основу разработки эффективных приемов концентрирования и разделения веществ, а также высокочувствительных гибридных и комбинированных методов химического анализа.

Концентрирование элементов в виде неравновесных форм (комплексных соединений и микрочастиц) предложено использовать для получения тонкослойных концентратов. Найдены условия группового извлечения тяжелых металлов (As (III), Bi, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn) на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом (ПДТК), полученных в потоке. Исследован механизм извлечения таких комплексов. Показано, что малые количества ПДТК-соединений элементов (0,1–0,5 мкг) сорбируются на поверхности целлюлозных и парафинизированных фильтров. Извлечение относительно больших (5–50 мкг) количеств элементов обусловлено смешанным механизмом фильтрации и сорбции.

Сформулированы и апробированы методические рекомендации для получения устойчивых в динамических условиях сорбентов с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Так, для концентрирования РЗЭ из растворов предложены новые сорбенты на основе малополярных матриц (гексадецилсиликагеля, сверхсшитого полистирола ССПС, поливинилиденфторида Ф2М, активного угля, непористого графитированного углеродного сорбента ENVI-Carb) с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Установлено, что сорбенты, модифицированные извлечением реагента из водной среды, более устойчивы в динамических условиях и извлекают РЗЭ с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Наиболее эффективные для концентрирования сорбенты

получены иммобилизацией  $\beta$ -дикетона средней гидрофобности (ФМБП) на мелкопористой полимерной матрице (ССПС).

Фторопластовые капилляры предложено использовать для динамического концентрирования гидрофобных ароматических соединений: нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена. Показано, что капилляры можно применять как для количественного извлечения аналитов, так и в псевдоравновесных условиях «твердофазной микроэкстракции».

Показано, что динамические условия проведения сорбции открывают возможности для использования субкритической воды в гибридных сорбционно-хроматографических схемах анализа растворов. Установлено, что субкритическая вода обеспечивает эффективную десорбцию аналитов после сорбционного концентрирования, а после охлаждения в потоке – фокусирование аналитов в начале хроматографической колонки. Выбран сорбент, извлекающий гидрофильные аналиты и устойчивый в среде субкритической воды – пористый графитированный углеродный сорбент Nurcarb. Найдены условия количественного извлечения и десорбции субкритической водой некоторых фенолов (фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола) а также фталатов (монобутилфталата, моно-циклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата). Показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».

Оригинальный градиентный режим элюирования предложен для увеличения удерживания полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбента Nurcarb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы.

### Практическая значимость работы.

#### **Разработаны способы динамического концентрирования:**

- As (III), Bi, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом;
- РЗЭ на ССПС, нековалентно модифицированным ФМБП, а также в виде комплексов с ФМБП, полученных в потоке на ССПС и фторопластовом сорбенте;
- нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на порошкообразном фторопластовом сорбенте и соответствующем капилляре;
- фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, а также монобутилфталата, моно-циклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата на углеродном сорбенте Nupercarb с использованием субкритической воды для десорбции аналитов;
- алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина, а также способов ВЭЖХ разделения этих веществ с использованием градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты.

#### **Разработаны способы:**

- сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения As (III), Bi, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn в питьевой, природной и сточных водах, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. При концентрировании элементов из 100 мл раствора пределы обнаружения составили 0,001-0,040 мг/л;
- сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л;

- проточного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М  $\text{HNO}_3$  составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л;
- проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на фторопластовых сорбентах. Пределы обнаружения аналитов составили 0,2 (нафталин), 0,4 (бифенил), 0,3 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,2 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл раствора;
- проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на внутренних стенках фторопластового капилляра. Пределы обнаружения аналитов составили 0,4 (нафталин), 0,3 (бифенил), 0,6 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,1 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл;
- проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При использовании дозирующей петли пределы обнаружения составили 0,6–2 мкг/л (при концентрировании из 10 мл). При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0–1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл);
- проточного определения фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При концентрировании из 10 мл пределы обнаружения аналитов составили 10–35 мкг/л;
- ВЭЖХ-МС разделения/определения метилфосфоновой, этилфосфоновой, n-пропилфосфоновой, изопропилфосфоновой, этилметилфосфоновой,

изопропилметилфосфоновой, пинаколилметилфосфоновой кислот, а также пестицидов глифосата и глюфосината с использованием градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты, в том числе с предварительным концентрированием аналитов. Пределы обнаружения аналитов составили 0,04–0,3 нг/мл.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Формирование пирролидиндитиокарбаминатных комплексов As (III), Bi, Cd, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn в потоке и их извлечение на парафинизированных целлюлозных фильтрах обеспечивает возможность получения тонкослойных концентратов.
2. Нековалентная иммобилизация  $\beta$ -дикетонов на малополярных матрицах позволяет получить сорбенты, устойчивые в динамических условиях сорбции, и использовать их для концентрирования РЗЭ из морских вод.
3. Бифенил и полициклические ароматические углеводороды можно эффективно извлекать в динамических условиях на порошкообразных фторопластовых полимерах, а также на внутренней поверхности фторопластовых капилляров.
4. Использование градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты, а также субкритической воды в качестве элюента позволяет предложить эффективные приемы разделения и концентрирования гидрофильных алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, фосфорсодержащих пестицидов, фенолов и фталатов на пористом графитированном углероде.
5. Использование перечисленных способов динамического сорбционного концентрирования неорганических и органических веществ обеспечивает улучшение метрологических характеристик их высокочувствительного комбинированного и гибридного их определения в различных объектах.

**Достоверность** полученных в ходе исследования результатов обеспечивается достаточным количеством экспериментальных наблюдений, проведённых современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам, а также результатами практической апробации. Научные

положения, выводы и рекомендации подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведённых таблицах и рисунках. Обработка и статистический анализ данных, а также интерпретация полученных результатов проведены с использованием современного программного обеспечения.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований: - методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, и др.); - анализ объектов окружающей среды; - теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты работы представлены на следующих международных и российских конференциях: XIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел “РЭМ’2003” (Черноголовка, 2003); International conference SIS’03 “Separation of Ionic Solutes” (Podbanske, High Tatras, Slovakia, 2003), VIII, IX и X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды, Всероссийской конференции «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, Россия, 2004), 13<sup>th</sup> European conference on analytical chemistry «Euroanalysis-XIII» (Salamanca, Spain, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, Россия, 2004), Международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий 21 века" (Москва, Россия, 2005), Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, Россия, 2005), Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, Россия, 2005, 2011, 2014, 2021), 4<sup>th</sup> International conference on instrumental methods of analysis «IMA’05» (Iraklion, Greece, 2005), 34<sup>th</sup> International symposium on environmental analytical chemistry «ISEAC 34» (Hamburg, Germany, 2006), 30<sup>th</sup> International symposium on high performance liquid phase separation and related techniques «HPLC 2006» (San Francisco, USA, 2006), International congress on analytical sciences «ICAS 2006» (Москва, Россия, 2006), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012, 2015), Съезде аналитиков России (Москва, 2013, 2017), Всероссийская конференция по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу

(Краснодар, 2013, 2017, 2020), Euroanalysis 2013 (Польша, 2013), 16th International Symposium of Advances in Extraction Technologies (Греция, 2014), Всероссийской конференции по теории и практике хроматографии (Самара, 2015), 21 Международной конференции «Flow Injection Analysis and Related Techniques» (2017, Санкт-Петербург, Россия), 17 Международном Симпозиуме «Advances in Extraction Technologies ExTech-2015» (2015, Гуанджоу, Китай).

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 37 печатных работ, в том числе 30 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия». Также опубликована монография, получено 2 патента РФ на изобретение.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора заключался в формулировании цели исследования, постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении результатов работы, а также в подготовке к публикации результатов проведенных исследований. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Gordeeva V. P., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Y. A. // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 315–329], [Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Yu. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 538. N 1-2. P. 35–40.], [Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Yu. // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 1386–1391], в которых вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы, обработке результатов и подготовке результатов к публикации. Все экспериментальные исследования были проведены, используя ресурсы и оборудование лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (зав. лаб. Золотов Ю.А., Апяри В.В.).

**Структура и объем работы.** Работа имеет следующую структуру: введение, пять экспериментальных глав (каждая из которых содержит обзор литературы), заключение, общие выводы, список использованных сокращений, список использованной литературы и приложение. Текст работы содержит 219 страниц, включая 46 рисунков и 44 таблицы. В списке литературы 302 наименования.



## Глава 1. Концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах<sup>1</sup>

**Описание проблемы. Постановка задачи.** Элементный анализ большинства распространенных объектов, таких как воды, почвы, пищевые продукты – хорошо разработанная область химического анализа. В связи с этим, постановка новых задач в этой области должна быть строго аргументирована. По нашему мнению, по-прежнему актуальна разработка простых и надежных высокочувствительных многоэлементных методов, ориентированных на массовое использование, желательно с использованием относительно недорогого оборудования.

Из-за недостаточной чувствительности, а иногда – и селективности прямых инструментальных методов токсичные элементы во многих важнейших объектах определяют комбинированными и гибридными методами, включающими концентрирование. Для решения таких задач перспективно использовать концентрирование в сочетании с многоэлементным определением, например, рентгенофлуоресцентным (РФ). В таких комбинированных системах весьма привлекательны полимерные сорбционные фильтры, обеспечивающие низкое поглощение и рассеивание возбуждающего и флуоресцентного излучения.

Малая толщина фильтров уменьшает интенсивность рассеянного излучения, а отсутствие в составе таких фильтров «тяжелых» элементов упрощает вид спектра флуоресценции [1]. Все это приводит к улучшению метрологических характеристик методик РФ определения элементов на таких фильтрах. С другой стороны,

---

<sup>1</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Gordeeva V. P., Statkus M. A., Tsylin G. I., Zolotov Y. A. // X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 315–329. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1). 40%; Гордеева В. П., Статкус М. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. // Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 8. С. 834–841. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4). 30%; Статкус М. А., Гордеева В. П., Майорова Е. Н., Крекнин Ю. С., Цизин Г. И. Формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах. // *Заводская лаборатория*. 2004. Т. 70. № 3. С. 3–9. (Импакт фактор Scopus – 0,239. Q4). 50%.

существенной проблемой является разработка тонкослойных фильтров, способных эффективно извлекать элементы из растворов сложного состава в динамических условиях. Далее приведен небольшой обзор ранее опубликованных работ по этому направлению.

Описаны три принципиально отличающихся подхода к извлечению элементов из растворов с помощью фильтров. Первый – использование фильтрующих материалов с привитыми функциональными группами [2,3]. Второй – использование так называемых «импрегнированных» фильтров – т.е. материалов, обработанных или пропитанных органическими реагентами. Закрепление реагентов при этом происходит без образования ковалентной связи «реагент – материал фильтра» [4,5]. Третий вариант – предварительное формирование в растворе взвешенных форм элементов и последующая «механическая» фильтрация этих форм [6,7].

Ранее в работах нашей группы [2,3] были предложены химически модифицированные фильтры на основе целлюлозы с привитыми комплексообразующими группами. К целлюлозе прививали группы диэтилентриаминна, диэтилентриаминтетрауксусной кислоты (ДЭТАТА) и дитиокарбамината (ДТК). Наиболее эффективно извлекают ионы металлов ДЭТАТА-фильтры; показано, что при этом на поверхности фильтра формируются комплексы, аналогичные комплексам «металл – этилендиаминтетрауксусная кислота» в растворе [8]. К сожалению, трехстадийная процедура прививки функциональных групп отличается трудоемкостью и сложностью [9].

С 1970-х годов известны так называемые «ионообменные бумаги» – целлюлозные материалы с химически привитыми ионообменными группами: Whatman Reeve Angel SA-2 [10], Hyphan [11], Serva SB-2 [12]. Фильтры из этих материалов использовали для извлечения растворенных форм элементов из природных вод и атмосферных осадков. Недостатком таких материалов является малая селективность и емкость по отношению к переходным металлам.

Альтернативным способом закрепления реагентов, без образования ковалентной связи, является использование электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий «реагент – поверхность фильтра» [4]. Ароматические соединения, содержащие сульфогруппы, закрепляли на мембране из капрона [4,5], макроциклы – на фильтре из пористого кремнезема с привитыми октадецильными

группами, т.н. «мембране» Emproe 3M [13], производные фенантролина – на поливинилхлоридной мембране [14]. Многие органические реагенты, используемые для извлечения элементов, образуют с ними окрашенные комплексные соединения, поэтому модифицированные фильтры могут быть использованы и для спектрофотометрического определения элементов непосредственно в фазе сорбента [4,14]. Основным недостатком фильтров такого типа является их невысокая емкость, а также снижение емкости или коэффициентов распределения элементов в динамических условиях за счет вымывания реагента.

Преодоление ограничения фильтров по емкости возможно за счет извлечения предварительно сформированных в растворе взвешенных форм элементов. Классический подход предполагает получение таких форм в статических условиях – смешением образца и реагента с последующим выдерживанием смеси для «созревания» осадка. Осадки дитиокарбаминатов [15], сульфидов и гидроксидов [16] отделяли фильтрованием, а элементы определяли РФ методом непосредственно в фазе фильтра. Такая схема позволяет извлекать относительно большие количества элементов; при необходимости концентрирования малых количеств обычно прибегают к соосаждению с так называемыми «коллекторами» – то есть специально вводят в образец какой-либо элемент, образующий осадок с реагентом. В качестве коллекторов использовали дитиокарбаминаты кобальта [17], меди [7], гидроксиды железа (III) [18] и алюминия [19] и других элементов.

Еще один вариант, сходный с извлечением элементов на осадках-коллекторах – введение в раствор тонко измельченного сорбента, который после извлечения элементов механически отделяется на фильтре. Возможно извлечение как свободных ионов металлов, так и предварительно полученных в растворе комплексов – заряженных, с фенантролином и т.п. [20,21], и незаряженных – с пиридилазонафтолом [22]. В первом случае использовали ионообменные сорбенты, во втором – гидрофобный микрокристаллический нафталин. При необходимости компенсации заряда в раствор вводили ион-парные реагенты – хлорид тетрадецилдиметилбензиламмония [22], тетрафенилборат натрия [23,24].

Выделение элементов из растворов за счет образования взвешенных форм связано с риском потерь аналитов за счет адгезии частиц осадка к внутренним стенкам оборудования и посуды, контактирующих с раствором. Проведение таких

экспериментов в открытой посуде весьма трудоемко. На наш взгляд, эти недостатки можно устранить за счет проведения процедуры концентрирования в динамических условиях – а именно, формирования осадка в потоке непосредственно перед фильтрацией. Подобный подход использовали, в частности для извлечения гидрофобных соединений элементов, сформированных в потоке – на так называемом «узловом реакторе» [25], или на колонках сорбентом [26].

Образование комплексов элементов с растворимыми дитиокарбаминатами, производными первичных и вторичных аминов лежит в основе многих экстракционных, сорбционных и др. методов разделения и концентрирования. ДТК соединения многих элементов малорастворимы в воде, соответствующие комплексы устойчивы в широком диапазоне pH [27].

В том случае, когда ДТК применяют для концентрирования относительно больших (порядка мг) количеств элементов, обычным подходом является получение осадка в статических условиях с последующим фильтрованием. Затем возможно проведение определения элементов в фазе осадка на фильтре, без его отделения или растворения [15,16,28]. Очевидным недостатком такого способа, помимо трудоемкости, является риск потерь осадка за счет адгезии частиц к поверхности посуды.

Из-за высокой гидрофобности ДТК комплексов провести четкую границу между их сорбцией [29,30] и осаждением в виде собственной фазы на твердой поверхности [31]. Показано также, что ДТК комплексы некоторых элементов могут сорбироваться даже на гидрофильных поверхностях, например на целлюлозе [32], что открывает дополнительные возможности разработки соответствующих фильтров для извлечения этих элементов.

В связи с этим в настоящей работе разработан способ извлечения из раствора ряда токсичных элементов (V (V), Fe (III), Co (II), Ni, Cu, Zn, As (III), Se (IV), Cd, Pb и Bi). Способ включает получение комплексов «элемент – пирролидин-дитиокарбаминат» (ПДТК) за счет смешения потоков реагента и образца, и последующее извлечение этих комплексов на целлюлозных фильтрах, также в динамических условиях. Для разработки этого способа исследовано извлечение элементов в разных условиях, размер образующихся малорастворимых частиц,

«механизм» извлечения элементов на «обычных» целлюлозных фильтрах и гидрофобизированных целлюлозных фильтрах.

### **1.1 Изучение механизма извлечения пирролидиндитиокарбаминатных соединений элементов на целлюлозных фильтрах**

Известно, что комплексы элементов с ДТК гидрофобны и, поэтому, эффективно извлекаются на различных поверхностях, в первую очередь гидрофобных [29–31]. Поверхность целлюлозы достаточно легко гидрофобизировать (нековалентно модифицировать), нанося растворы реагентов в полярных или неполярных растворителях на фильтры с последующим высушиванием. Мы получили и исследовали фильтры с нанесенными таким способом парафином и нафталином, для сравнения исследовали поверхность и степень извлечения ПДТК комплексов на обычных целлюлозных и коммерчески доступных нитроцеллюлозных фильтрах. Показано, что нанесение большого количества гидрофобизирующего реагента (в случае парафина – раствора с концентрацией более 5%) может препятствовать фильтрации водного раствора.

Методом электронной микроскопии исследована поверхность модифицированной парафином и немодифицированной целлюлозы (в виде фильтров) (рисунок 1.1).

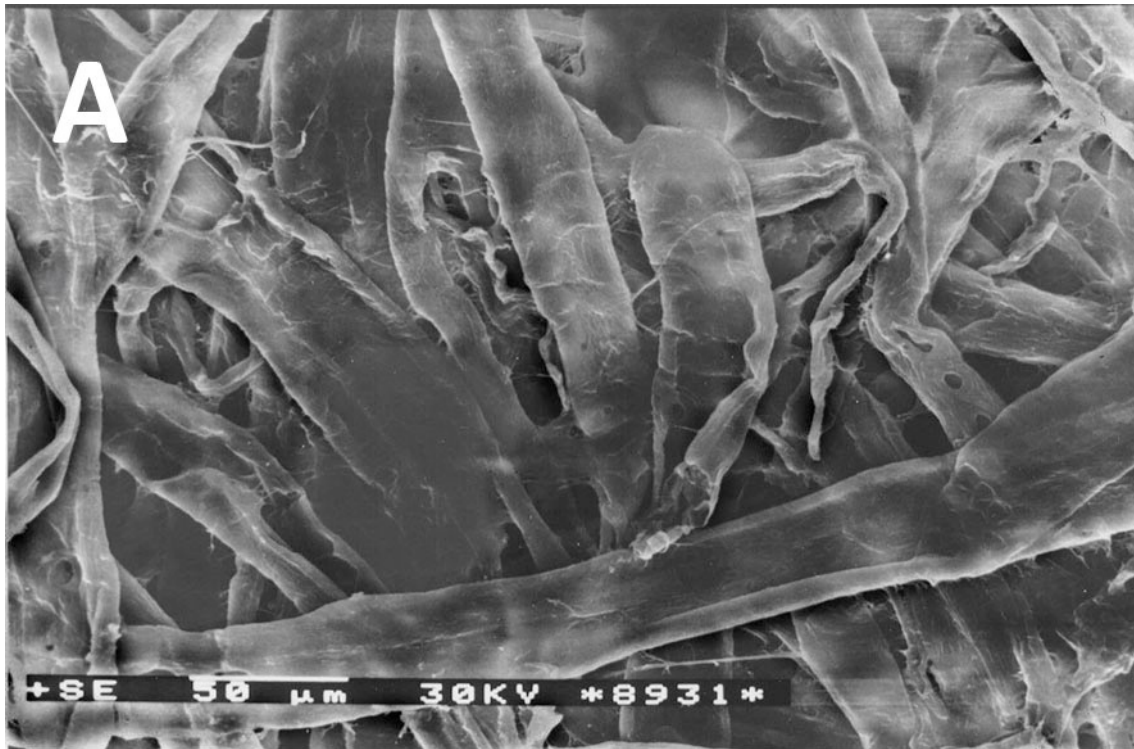


Рисунок 1.1. Электронная микрофотография поверхности целлюлозного фильтра “синяя лента” (А) и такого же фильтра, обработанного парафином (Б).

Сравнение микрофотографий показывает, что при модификации фильтров парафином структура поверхности несколько меняется, на поверхности волокон появляются некоторые заостренные образования, диаметр волокон не претерпевает

существенных изменений. Отсутствие собственной фазы парафина свидетельствует об образовании пленки парафина на поверхности волокон целлюлозы.

Возможность сорбции различных соединений на поверхности целлюлозы объясняют наличием между волокон целлюлозы большого числа микрокапилляров, макро- и микропор, а также снижением степени кристаллической структуры по сравнению с другой разновидностью – микрокристаллической целлюлозой, что обусловлено ослаблением межмолекулярных взаимодействий в волокнистой целлюлозе. Известно [33], что величина удельной поверхности волокон предварительно высушенной целлюлозы, лежит в интервале  $0,3-1,7 \text{ м}^2/\text{г}$  в зависимости от вида целлюлозы. При набухании величина удельной поверхности волокон нативной целлюлозы многократно увеличивается, достигая, например, для некоторых марок фильтровальных бумаг, набухших в воде,  $200-300 \text{ м}^2/\text{г}$  [33]. Считают, что в полость волокон проникают молекулы воды, при этом нарушаются водородные связи между молекулами целлюлозы. В результате увеличивается число активных гидроксогрупп целлюлозы [33,34].

### **1.1.1. Извлечение малых количеств элементов**

По нашему предположению, при извлечении ПДТК комплексов на фильтрах одновременно проходят два процесса – «механическая» фильтрация уже сформированных в растворе частиц и сорбция молекулярных форм комплексов на поверхности фильтра, причем вклад «механической» фильтрации тем больше, чем выше концентрация извлекаемых элементов. Для изучения этой гипотезы провели эксперименты по извлечению  $0,1-0,5 \text{ мкг}$  кадмия с помощью ПДТК на различных целлюлозных фильтрах. Степень извлечения кадмия рассчитывали по данным, полученным методом электротермической атомной абсорбции (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Степень извлечения малых количеств кадмия на целлюлозных фильтрах в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом

( $c_{\text{сд}} = 10$  мкг/л, рН 5,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

№ эксперимента	Условия эксперимента				Объем пробы, мл		
	Фильтр	Процедура	Коллектор	Концентрация ПДТК, %	3	15	50
1	Ц	С	-	0	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$
2				$1 \cdot 10^{-3}$	-	$59 \pm 2$	$59 \pm 1$
3				$1 \cdot 10^{-2}$	-	$67 \pm 5$	$53 \pm 1$
4				$1 \cdot 10^{-1}$	-	$43 \pm 1$	$24 \pm 2$
5	Ц	П	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$70 \pm 1$	$37 \pm 1$	$0 \pm 1$
6	НЦ	С	-	0	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$
7				$1 \cdot 10^{-3}$	-	$89 \pm 1$	$64 \pm 1$
8				$1 \cdot 10^{-2}$	-	$91 \pm 1$	$69 \pm 2$
9				$1 \cdot 10^{-1}$	-	$37 \pm 3$	$40 \pm 1$
10	НЦ	П	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$82 \pm 1$	$55 \pm 2$	$20 \pm 2$
11	Нафт	С	-	0	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$
12				$1 \cdot 10^{-3}$	-	$99 \pm 2$	$88 \pm 2$
13				$1 \cdot 10^{-2}$	-	$100 \pm 1$	$100 \pm 1$
14				$1 \cdot 10^{-1}$	-	$60 \pm 2$	$33 \pm 1$
15	Нафт	П	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$91 \pm 1$	$40 \pm 1$	$21 \pm 5$
16	Пар	С	-	0	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$
17				$1 \cdot 10^{-3}$	-	$59 \pm 3$	$49 \pm 1$
18				$1 \cdot 10^{-2}$	-	$59 \pm 1$	$49 \pm 2$
19				$1 \cdot 10^{-1}$	-	$53 \pm 1$	$33 \pm 1$
20	Пар	П	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$92 \pm 1$	$41 \pm 1$	$22 \pm 3$
21	Пар	С	+	0	-	-	-
22				$1 \cdot 10^{-3}$	-	$97 \pm 1$	$96 \pm 2$
23				$1 \cdot 10^{-2}$	-	$97 \pm 2$	$97 \pm 1$
24				$1 \cdot 10^{-1}$	-	$95 \pm 1$	$96 \pm 2$
25	Пар	П	+	$1 \cdot 10^{-1}$	-	-	-



Концентрацию кадмия в растворе определяли ЭТААС методом. Тип фильтров: Ц – целлюлозные, НЦ – нитроцеллюлозные, Нафт – обработанные нафталином, Пар – обработанные парафином. Процедура концентрирования: С – смешение потоков, П – предварительное пропускание раствора ПДТК, затем – пропускание раствора кадмия.

Коллектор: 500 мкг Fe (III)

Из приведенных результатов видно, что степень извлечения ПДТК комплексов кадмия снижается при повышении концентрации реагента от 0,01% до 0,1%, что, по-видимому обусловлено конкуренцией при сорбции комплексов на поверхности фильтров с диссоциированным (гидрофильным) реагентом. Степень извлечения этих комплексов также снижается при увеличении длительности пропускания раствора через фильтр, что также свидетельствует в пользу сорбционной модели извлечения комплексов кадмия. Кадмий извлекается и на целлюлозных фильтрах, через которые предварительно пропустили раствор реагента, что свидетельствует о частичном удерживании реагента (несмотря на его гидрофильность) на поверхности целлюлозы.

Подводя итоги, можно уверенно сделать заключение о том, что малые количества кадмия, несмотря на гидрофобность ПДТК комплексов и возможность их агрегации в частицы в водном растворе, извлекаются на модифицированной и даже на немодифицированной (правда, с меньшей эффективностью) целлюлозе по сорбционному механизму. Степень извлечения комплексов кадмия на фильтрах, модифицированных нафталином и парафином, приблизительно одинакова, однако нафталин вымывается большими объемами воды и, поэтому, преимущество следует отдать парафинизированным фильтрам. Для того, чтобы повысить степень извлечения на парафинизированных фильтрах с 40-60% до 95-97% можно вводить в раствор коллектор ( $0,5 \text{ мг Fe}^{3+}$ ), что «переключает» механизм извлечения с сорбционного на фильтрационный.

### 1.1.2. Извлечение больших количеств элементов

При смешении растворов ПДТК и ионов переходных металлов с общим содержанием порядка 1 мкг/мл, образуется визуально регистрируемая собственная фаза ПДТК соединений элементов, которая может быть отделена от раствора с использованием фильтров в статических условиях. Однако такая процедура трудоемка и несовершенна, часть осадка будет потеряна на стенках посуды (хотя такой прием иногда применяют). Более перспективным представляется возможность получить такой осадок в динамических условиях смешением соответствующих растворов и сразу извлечь его на соответствующем фильтре. Очевидно, что для реализации такого способа извлечения критичен размер образующихся частиц и скорость их формирования. В настоящей работе методом светорассеивания излучения исследовали образование частиц пирролидиндитиокарбамината цинка, не имеющего окраски в видимой области. Методические особенности и обоснование способа расчета размера частиц подробно описаны в нашей работе [35]. Полученные результаты приведены на рисунках 1.2 и 1.3.

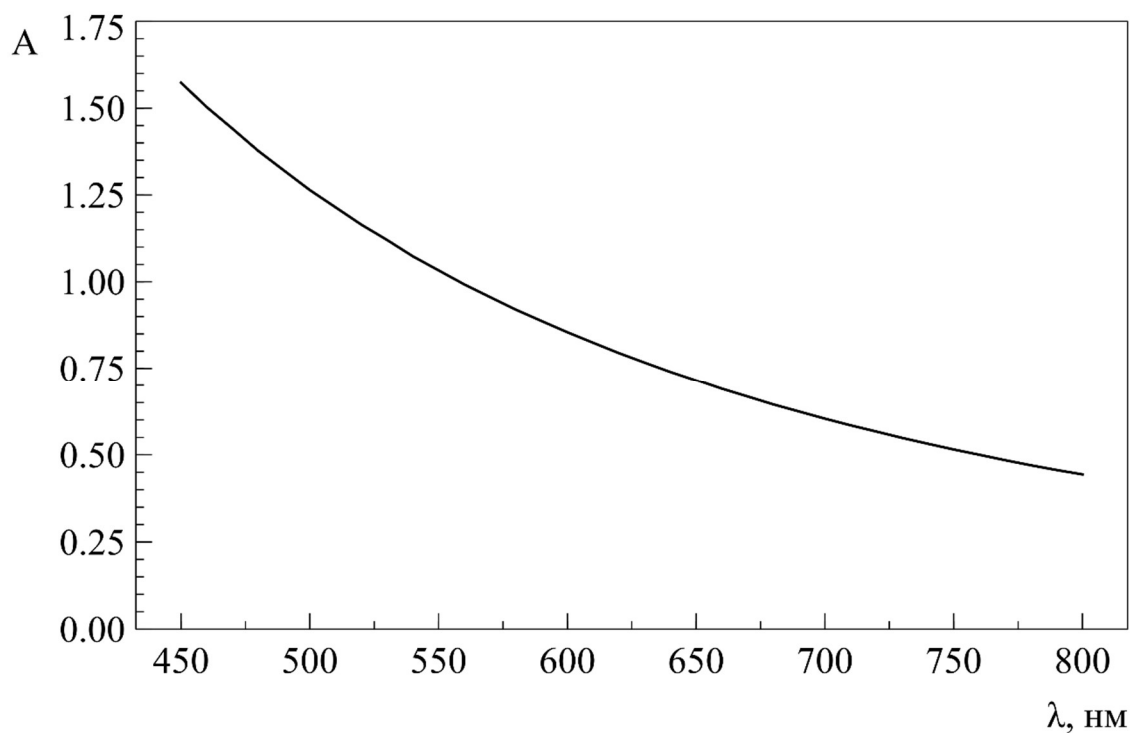


Рисунок 1.2. Спектр оптического поглощения раствора, полученного через 1 мин после смешения растворов ПДТК и Zn.

Отсутствие пиков на спектре указывает на то, что вид спектра обусловлен только рассеянием света на частицах осадка.

Графики зависимости размеров частиц осадка от длительности его «созревания» представлены на рисунке 1.3. Реагент вводили в раствор и перемешивали при 0 с, первое измерение проводили при 5 с.

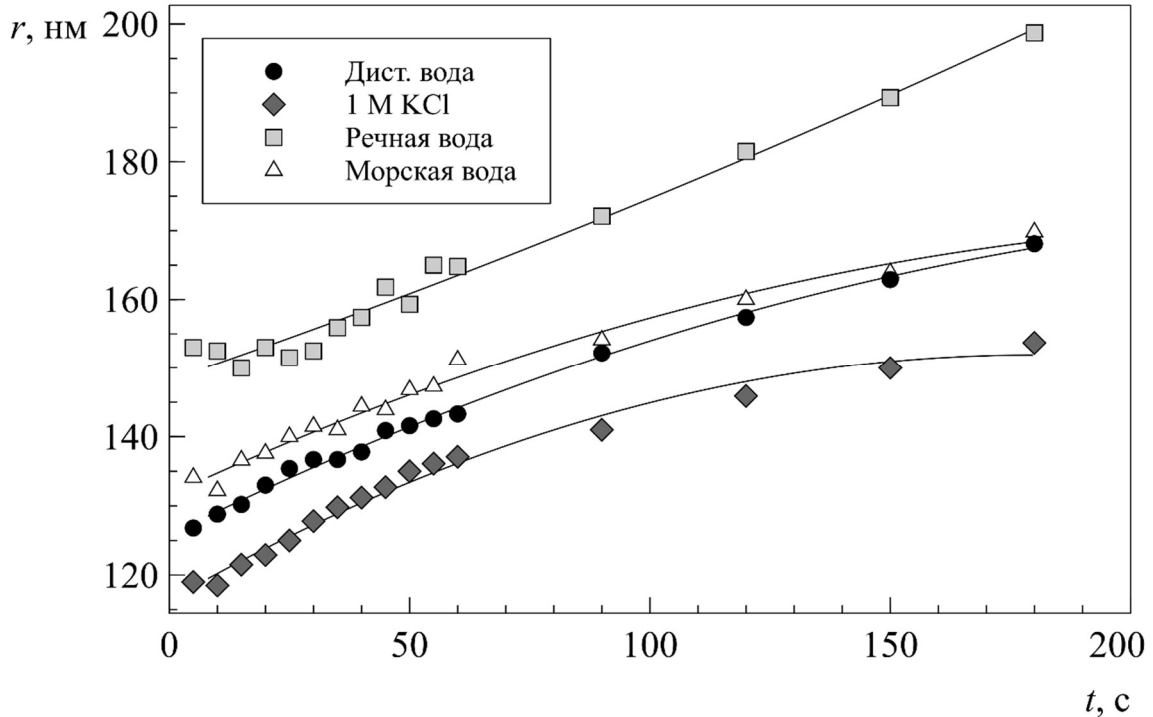


Рисунок 1.3. Зависимость размеров частиц осадка «цинк – ПДТК» от времени его «созревания».

Быстрый рост частиц наблюдали в течение 2-х минут после начала их образования, при этом их размеры увеличивались с 120–140 нм до 150–200 нм, в зависимости от состава раствора. Самые крупные частицы получены после введения реагента в речную воду. По-видимому, органические макрокомпоненты речной воды – гумусовые и фульвокислоты – сорбируются на частицах пирролидиндитиокарбаминатов, что вызывает их укрупнение. Аналогичный эффект наблюдали ранее при изучении размеров коллоидных частиц [36]. Частицы пирролидиндитиокарбаминатов, образовавшиеся в морской воде (при малых содержаниях гумусовых и фульвокислот), ориентировочно в 1,5 раза мельче. Следует отметить, что вообще при повышении ионной силы раствора образуются более мелкие частицы и скорость их роста замедляется.

Несмотря на большой размер частиц, степень извлечения цинка из речной воды составила 70% в отсутствие коллектора. По-видимому, незначительное извлечение обусловлено конкурирующим комплексобразованием цинка с фульво- и гуминовыми кислотами. И, наоборот, в условиях образования более мелких частиц (дистиллированная и морская вода, 1 М КСl) степень извлечения максимальна.

Спустя 20–30 с после момента смешения растворов (что соответствует времени прохождения растворов по магистралям проточной системы от точки смешения до фильтра) размер частиц не превышает 140 нм во всех исследованных системах. Регистрировали частицы еще меньшего размера (порядка 100 нм), которые, казалось бы, не могут быть отфильтрованы на целлюлозных фильтрах. Производители целлюлозных фильтров для количественного анализа заявляют, что наиболее плотные «мелкопористые» фильтры способны извлекать частицы размером 2 мкм и более [37]. Однако нами показано, что извлечение элементов в этих же условиях количественное (за исключением извлечения из речной воды по указанной выше причине). Для объяснения этого явления получены электронные микрофотографии поверхности фильтров после извлечения частиц (рисунок 1.4). На микрофотографиях можно наблюдать на поверхности волокон целлюлозы не только отдельные частицы размером менее 1 мкм, но и крупные конгломераты частиц, размером 10–30 мкм. По нашему мнению, это указывает на то, что одним из процессов, протекающих при фильтрации, является «прилипание» частиц из раствора к ранее извлеченным на фильтре частицам.

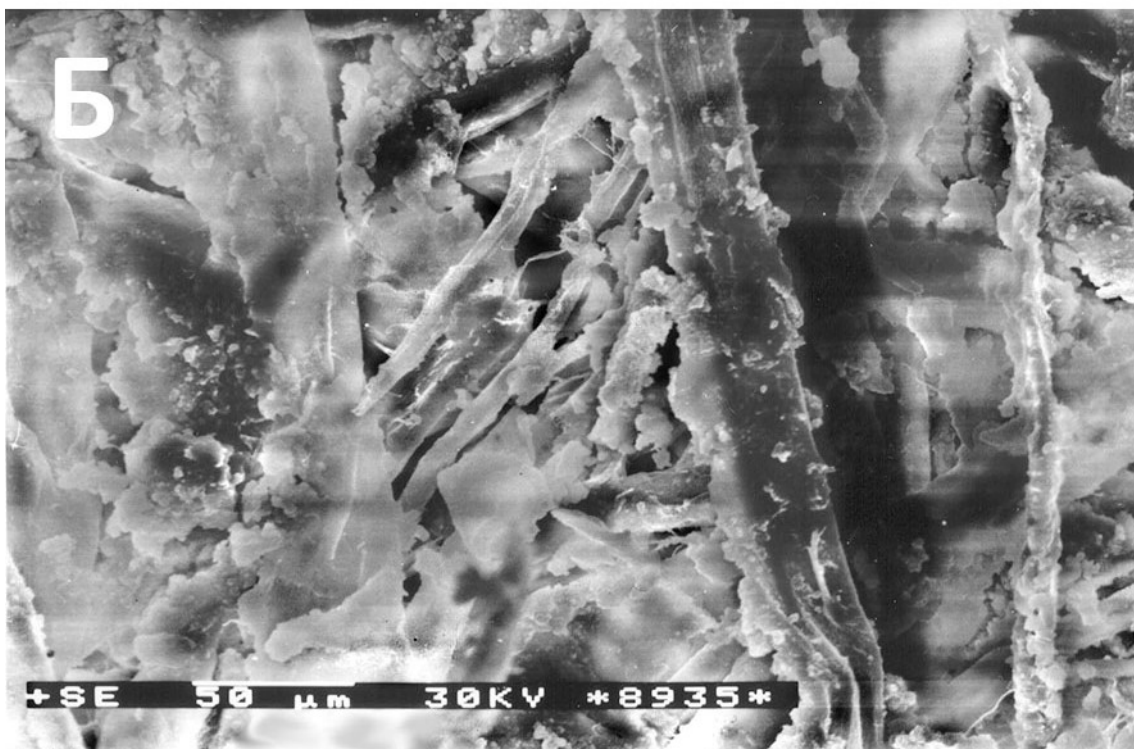


Рисунок 1.4. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Поверхность немодифицированного (А) и парафинизированного (Б) целлюлозных фильтров с осадками ПДТК комплексов железа и свинца (каждого по 100 мкг на фильтре диаметром 25 мм).

Таким образом, полученные данные указывают на то, что при извлечении ПДТК комплексов элементов на целлюлозных фильтрах одновременно реализуются оба механизма – фильтрационный и сорбционный.

## **1.2. Оптимизация условий извлечения элементов в потоке на фильтрах**

Оптимизация условий извлечения элементов на фильтрах предполагает изучение влияния нескольких параметров проведения эксперимента: концентрации реагента, pH раствора образца, его объема и скорости пропускания на степень извлечения элементов. Как далее показано, на извлечение элементов влияет также конструкция устройства-держателя фильтров, обеспечивающая разные способы фильтрации. В предыдущих разделах показано, что степень извлечения малых количеств кадмия практически одинакова на целлюлозных и парафинизированных фильтрах, поэтому оптимизацию условий проводили с использованием обычных целлюлозных фильтров «синяя лента».

Мы изучали поведение двух групп элементов, образующих по литературным данным [27], устойчивые комплексы с ПДТК в слабокислой (4-6) и сильнокислой (<1) областях pH. В первую группу (А) входят V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, Cd и Pb, во вторую (Б) – As(III), Se(IV) и Bi.

**Влияние кислотности раствора.** Изучали зависимость степени извлечения микрограммовых количеств элементов из групп А и Б от кислотности раствора. Элементы концентрировали в виде ПДТК соединений на целлюлозных фильтрах; комплексы получали в потоке. Результаты представлены на рисунках 1.5 и 1.6.

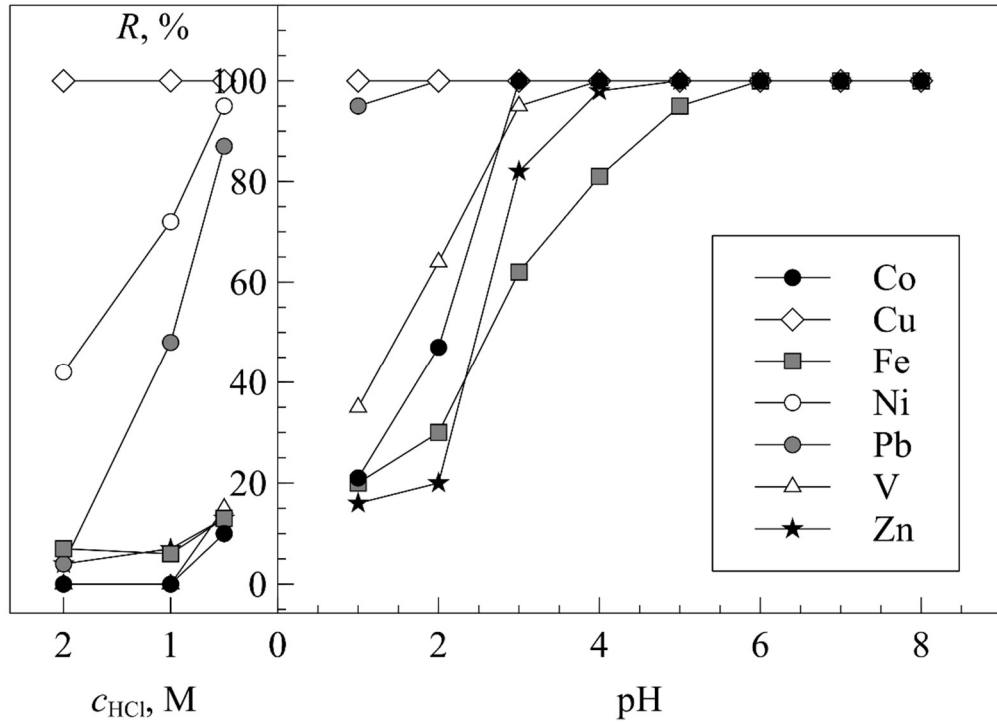


Рисунок 1.5. Зависимость степени извлечения аналитов группы А от кислотности раствора.

Объем образца 50 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Концентрация каждого аналита 0,4 мкг/мл.



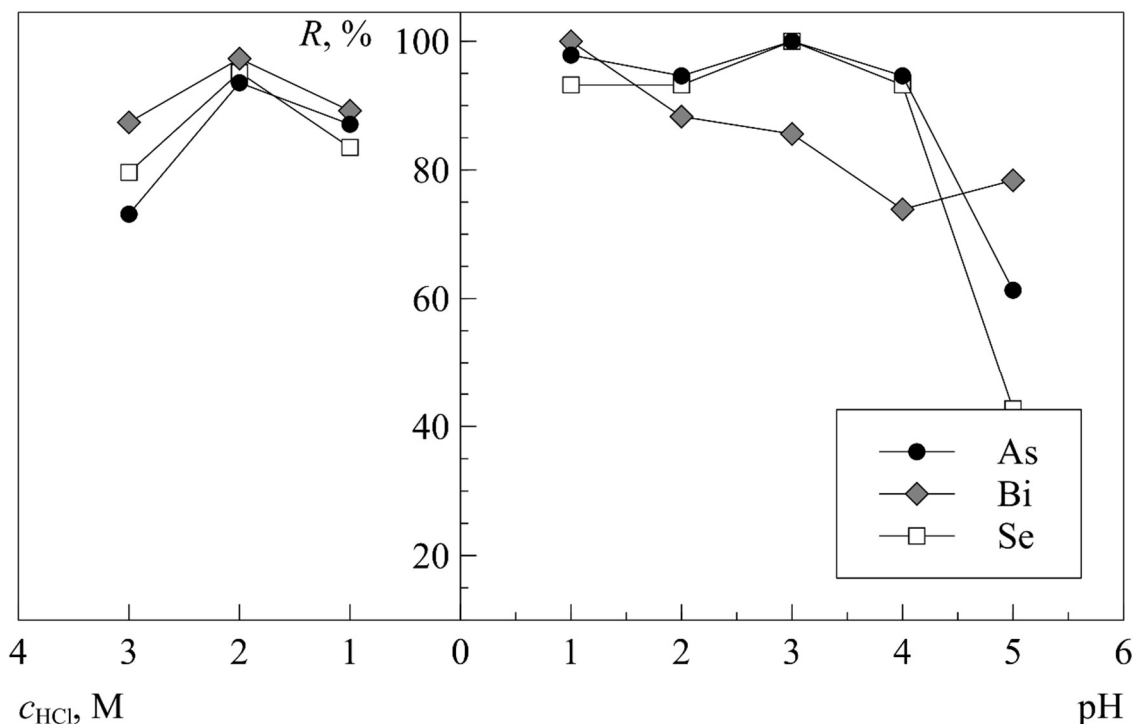


Рисунок 1.6. Зависимость степени извлечения аналитов группы Б от кислотности раствора.

Объем образца 50 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Концентрация каждого аналита 0,4 мкг/мл.

Ряд элементов (Cu, As(III), Se(IV) и Bi) количественно извлекаются из 1–2 М HCl. При  $\text{pH} \geq 1$  к ним добавляются Ni и Pb, а при  $\text{pH} \geq 4$  количественно извлекаются V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, Pb и Bi, однако степень извлечения As(III) и Se(IV) падает до 40–50%. Таким образом, для извлечения всех указанных элементов следует выбрать две области кислотности 2 М HCl для извлечения As, Bi и Se;  $\text{pH}$  4,7–5,3 для V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, Pb. Согласно литературным данным, в этих условиях должны извлекаться и другие элементы, например, кадмий [27]. Падение степени извлечения элементов при  $\text{pH} \geq 9$  снижается, по-видимому, за счет гидролиза элементов.

**Влияние объема раствора.** На степень извлечения элементов на немодифицированной целлюлозе существенно влияет увеличение объема анализируемого раствора (рисунок 1.7), из объемов выше 75 мл извлечение незначительное. Степень извлечения V(V), Fe(III), Co(II), Zn из 200 мл раствора

составляет уже 60-75%. Это может объясняться снижением скорости образования частиц и их растворимостью. Установлено, что количественное извлечение этих элементов достигается заменой фильтров на аналогичные парафинизированные или введением коллектора.

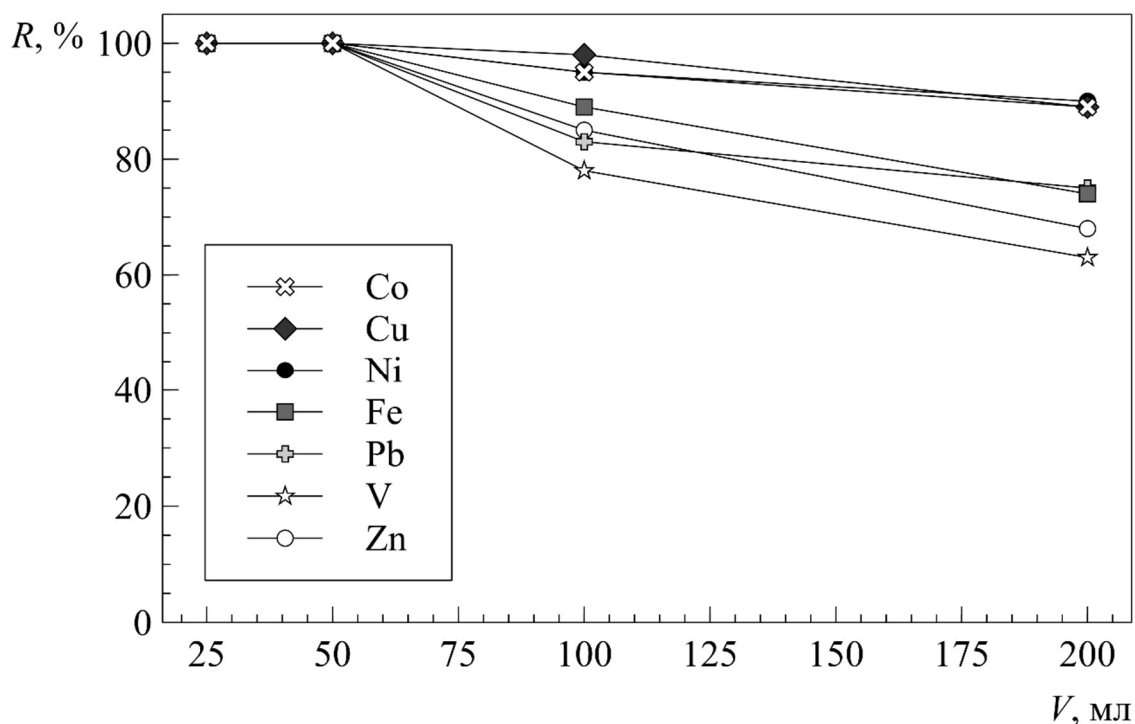


Рисунок 1.7. Зависимость степени извлечения аналитов группы А от объема раствора образца.

Скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Масса каждого аналита 20 мкг.

**Влияние концентрации реагента.** Показано, что степень извлечения V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, Pb при концентрации реагента 0,05–0,15% постоянна (рисунок 1.8). Для дальнейшей работы зафиксировали концентрацию реагента на уровне 0,1%.

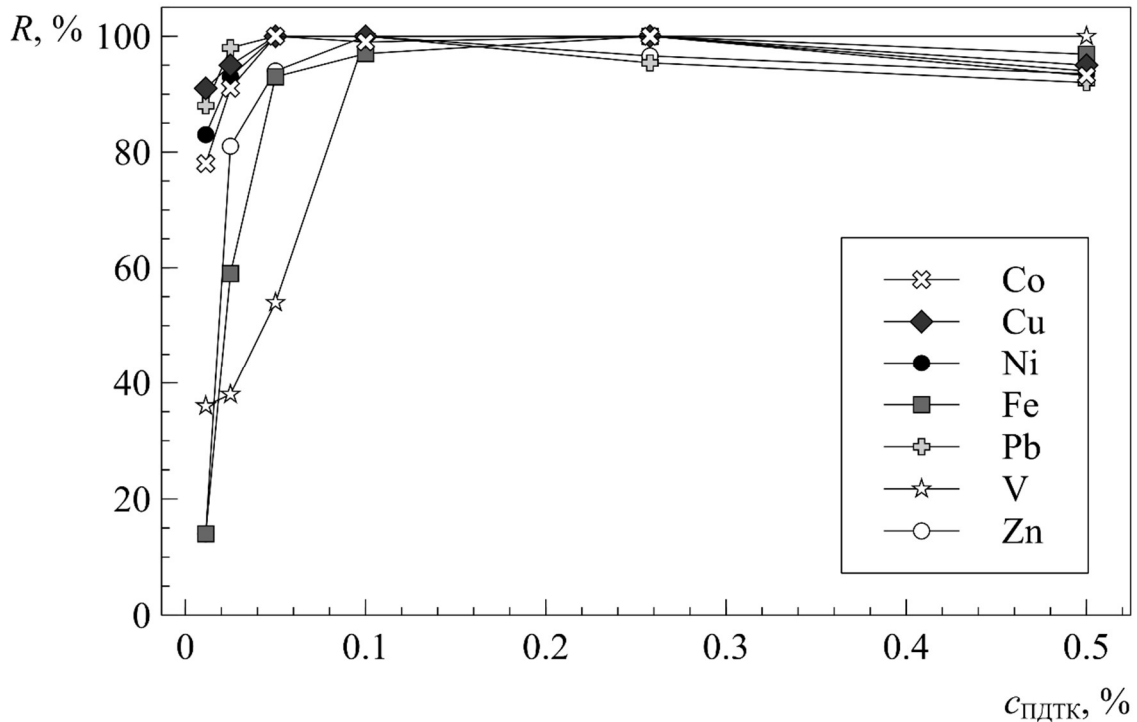


Рисунок 1.8. Зависимость степени извлечения аналитов группы А от концентрации реагента (пирролидиндителиокарбамината аммония).

Объем образца 50 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Концентрация каждого аналита 0,4 мкг/мл.

**Влияние скорости пропускания раствора.** Изучили влияние суммарной скорости потока растворов образца и реагента на степень извлечения аналитов. Для аналитов группы А степень извлечения не меняется в диапазоне от 4 до 25 мл/мин, при сохранении соотношения потоков образца и реагента как 4 к 1.

**Влияние конструкции держателей фильтров.** В данной работе использовали несколько конструкций держателей фильтров (рисунок 1.9). Показано, что тип этих держателей (их конструкция) влияет на равномерность фильтрации и, соответственно, на степень извлечения элементов.



Рисунок 1.9. Держатели фильтров, использованные в работе.

“Биоспектр” (I), “Аквита”(II), “Миллипор”(III).

Держатели «Биоспектр» характеризуются узким входным каналом и малым объемом ячейки (1,0 мл) что приводит к ускорению фильтрации пробы через центральную часть фильтра и замедлению фильтрации по краям. Все это обуславливает неравномерное распределение сконцентрированных элементов по поверхности фильтра. При использовании держателей фирмы «Аквита» с большим объемом ячейки (2,4 мл) распределение элементов по фильтру более равномерное. К сожалению, такие держатели тоже несовершенны, так как из-за приподнятой нижней поверхности наблюдается деформация фильтров в ячейке. (рисунок 1.9). Наибольшим объемом ячейки (3,0 мл) и качеством изготовления характеризуются ячейки фирмы «Миллипор». Минимальная величина относительного стандартного отклонения при определении элементов на фильтре (содержание элементов на фильтре 20 мкг, усреднение по 6 позициям фильтра в кювете для РФА) была достигнута при использовании таких ячеек и составила 2%. Все дальнейшие исследования проведены в ячейках типа III.

### **1.3 Извлечение элементов в присутствии неорганических макрокомпонентов вод**

На образование частиц пирролидиндитиокарбаминатов и на сорбцию соответствующих комплексов может влиять присутствие макрокомпонентов вод (как было показано выше, ионная сила существенно влияет на размер частиц).

Однако показано (таблица 1.2), что извлечению аналитов количественное из 100 мл образца в присутствии 0,5-3,0 М NaCl, 1 М CaCl<sub>2</sub>, 1 М MgCl<sub>2</sub>, 1 М AlCl<sub>3</sub>. Это открывает возможность использования предложенного приема для извлечения аналитов не только из малозасоленных вод (поверхностных вод суши), но и из высокоминерализованных морских и других природных вод, а также из почвенных вытяжек.

Таблица 1.2. Степень извлечения аналитов (%) в присутствии неорганических макрокомпонентов раствора.

Объем образца 100 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора реагента 0,9 мл/мин.

Состав раствора	Co(II)	Cu	Fe(III)	Ni	Pb	Zn
0,5 М NaCl	99	97	100	98	96	100
1 М NaCl	100	100	99	100	100	100
2 М NaCl	97	100	93	99	92	94
3 М NaCl	100	100	93	100	98	98
1 М CaCl <sub>2</sub>	100	100	100	100	100	89
1 М MgCl <sub>2</sub>	95	100	84	100	91	88
1 М AlCl <sub>3</sub>	90	90	100	90	98	98

Влияние органических компонентов растворов будет рассмотрено на примере анализа вод различных типов и почвенных вытяжек в разделе 5.1.

#### 1.4. Выводы к главе 1

Предложен способ концентрирования As(III), Bi, Cd, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), Zn и V(V) в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом аммония, полученных в потоке, на целлюлозных парафинизированных фильтрах. Количественное извлечение Cd, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Zn и V(V) достигается в интервале pH 4,8–8,0, а As(III), Se(IV) и Bi из 1–2 М HCl при скоростях пропускания

образца 3,0–3,2 мл/мин и реагента 0,7–1,0 мл/мин и концентрации пирролидиндитиокарбамината 0,1 %.

Высказаны и обоснованы предположения о механизмах извлечения элементов на фильтрах. Так, малые количества элементов (0,1–0,5 мкг), вероятно, извлекаются за счет сорбции ПДТК комплексов на волокнах целлюлозы, тогда как большие количества (5–50 мкг) извлекаются как за счет «механической» фильтрации, так и за счет сорбции.

## Глава 2. Получение и применение сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами группы $\beta$ -дикетонов<sup>2</sup>

**Описание проблемы. Постановка задачи.** Для извлечения элементов из растворов в химическом анализе применяют различные сорбенты, в первую очередь – с ионообменными [38] и комплексообразующими группами [39]. Ионообменники менее селективны, поэтому, несмотря на их доступность и дешевизну, для концентрирования элементов из растворов сложного состава, например, вод и почвенных вытяжек, предпочтение обычно отдают комплексообразующим сорбентам. В этом случае достаточно просто достигается отделение аналитов-микрокомпонентов от присутствующих в больших количествах ионов щелочных/щелочноземельных металлов. Чаще применяют сорбенты с ковалентно иммобилизованными комплексообразующими группами, так как они более устойчивы особенно в динамических условиях (имеется возможность извлечения аналитов из больших объемов и неоднократное применение одних и тех же сорбентов). Общеизвестны некоторые недостатки и ограничения использования таких сорбентов: ограниченный круг функциональных групп и матриц сорбентов, необходимость проводить десорбцию аналитов в «жестких условиях», часто – дороговизна синтеза таких сорбентов. Накладываемые ограничения на состав

---

<sup>2</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Arkhipova A. A., Tsysin G. I., Statkus M. A., Bol'shov M. A., Seregina I. F. Sorbents with non-covalently immobilized beta-diketones for preconcentration of rare earth elements. *Talanta*. 2016. V. 161, P. 497–502. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%; Терещенкова А. А., Статкус М. А., Тихомирова Т. И., Цизин Г. И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. // *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. 2013. Т. 54. № 4. С. 203–209. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Архипова А. А., Статкус М. А., Тихомирова Т. И., Цизин Г. И. Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в обращено-фазных системах. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 65–74. (Импакт фактор РИНЦ – 0,373.) 30%; Arkhipova A. A., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Different approaches to sorption extraction of lanthanum with low-polar sorbents: comparison of dynamic coating, impregnation and on-line mixing. // *Separation Science and Technology*. 2015. V. 50. № 5. P. 729–734. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%; Архипова А. А., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов на малополярных сорбентах. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 12. С. 1235–1254. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Концентрирование органических веществ на малополярных сорбентах в проточных системах анализа. // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 11. С. 804–817. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%.

растворов при десорбции могут создавать проблемы при разработке гибридных и комбинированных методов анализа.

В этом плане более перспективными представляются сорбенты с нековалентно закрепленными группами, их синтез (получение) относительно прост, спектр закрепляемых реагентов и матриц существенно более широк, чем при получении привитых сорбентов [40]. При использовании таких сорбентов десорбция элементов часто может быть осуществлена полярными органическими растворителями [41–57], а не только растворами минеральных кислот и комплексообразующих реагентов. К ограничениям таких сорбентов относится возможность вымывания реагента, как на стадии извлечения элементов, так и при десорбции аналитов.

Нековалентную иммобилизацию реагентов на различных поверхностях неорганической и органополимерной природы проводят разными способами, например сорбцией реагента из водного или водно-органического раствора в статических или динамических условиях [58,59], высушиванием раствора реагента на этой поверхности (этот прием часто называют импрегнированием) [60,61] и другими способами. Возможно также получение в растворе комплексов «аналит-реагент» (обычно гидрофобных), и извлечение таких комплексов на малополярных поверхностях сорбентов, внутренних стенок соединительных магистралей и др. [62,63]. Несомненно, и процедура получения сорбента, и методика извлечения аналита на полученном сорбенте влияют на емкость сорбента и степень извлечения аналита, особенно из больших объемов раствора. К сожалению, этот аспект, а также фактор устойчивости сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами в литературе практически не обсуждается, хотя число работ, посвященных этим перспективным сорбентом достаточно велико (например, обзоры [64–66]).

Методологические вопросы нековалентной иммобилизации реагентов на гидрофобных сорбентах рассмотрены в работах Е.И. Моросановой и соавторов [67–70]. Так, было показано, что при сорбционной иммобилизации гидроксихинолинов, оксимов, бета-дикетонных и других органических лигандов на гидрофобизированных силикагелях наибольшая емкость по реагенту достигается при использовании наиболее гидрофобного лиганда в молекулярной форме. Показана возможность проведения сорбционной модификации силикагелей как в статическом, так и в



динамическом режиме, изучена гидролитическая стабильность модифицированных сорбентов в широком диапазоне pH. Получены данные о многоцикловом использовании модифицированных сорбентов, что дает возможность применять их в проточных системах анализа. Однако ряд вопросов, связанных с выбором оптимального способа иммобилизации реагента и с устойчивостью иммобилизованного реагента к вымыванию, в этих работах был обсужден недостаточно подробно. В частности, не было проведено сравнение сорбентов, полученных импрегнированием и сорбционной иммобилизацией реагента – по таким характеристикам, как емкость по реагенту, коэффициент распределения аналита, устойчивость реагента к вымыванию в ходе проточного анализа.

Состав раствора, применяемого для десорбции после проведения концентрирования, в большой степени определяет метрологические характеристики определения аналитов и может повлиять также на выбор самого инструментального метода определения. Как уже упоминалось, при использовании сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами десорбция элементов возможна как растворами кислот (с разрушением комплекса «реагент-элемент») [71,72], так и органическими растворителями (растворяющими комплексы «реагент-элемент» без их разрушения) [73,74]. Таким образом, расширяется круг применимых элюентов, что очень важно для оптимального сочетания концентрирования и собственно определения. Многие современные инструментальные методы, такие как ИСП-АЭС, ИСП-МС, ЭТААС и др., весьма чувствительны к макросоставу анализируемого раствора [75], что осложняет подбор элюента.

*Примеры получения сорбентов.* Раствор реагента в легколетучем растворителе (этанол, толуол или хлороформе) пипеткой наносили на слой сорбента [76,77], или смачивали порошок сорбента в пробирке [40,60,78,79]. После удаления растворителя полученный сорбент тщательно перемешивали и переносили в колонку для концентрирования (разными способами: в сухом состоянии или в виде водной суспензии). Отмечено, что полученные сорбенты с импрегнированными реагентами были не очень устойчивыми и выдерживали от одного до трех циклов концентрирования [58].

Как уже обсуждалось, многие сорбенты получали сорбционным извлечением модифицирующих веществ из растворов (водных и водно-органических). Реагенты

наносили на различные матрицы, взбалтывая взвесь этой матрицы с соответствующим раствором для достижения равномерного распределения реагента или же в динамическом режиме, пропуская этот раствор через колонку с сорбентом [59,41–44,80–82]. Полученные таким образом модифицированные сорбенты также не всегда были устойчивыми в процессе эксплуатации.

Элементы также извлекали на малополярных матрицах в виде предварительно полученных [83–88], или сформированных в потоке непосредственно в потоке перед колонкой [63,71–74,89–99] гидрофобных комплексов. Такая процедура сорбции весьма перспективна, особенно в проточных системах анализа [100–102], так как позволяет избежать сорбции (потерь) аналитов на соединительных магистралях, поверхности посуды и т.д., и может быть легко автоматизирована.

В этом случае состав комплексов на поверхности сорбента идентичен составу аналогичных комплексов, полученных при сорбции элементов на матрицах, предварительно модифицированных реагентами. Поэтому этот материал мы также относим к разделу сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами.

*Примеры применения сорбентов с нековалентно закрепленными реагентами.* Комплексы редкоземельных элементов (Eu, La и Yb) и 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП) получали в статическом режиме и извлекали на октадецилсиликагеле в статическом или динамическом режиме. Аналиты десорбировали растворами азотной кислоты или метанолом и определяли методами ПААС, ИСП–АЭС или ИСП–МС [103,104]. Выбирали оптимальные условия концентрирования и определения элементов, изменяя концентрацию реагента, pH раствора, время достижения равновесия и др. параметры [105]. Соединения Cd, Co, Cu и Zn с дитионом получали в потоке смешением соответствующих растворов непосредственно перед колонкой [105].

Разработан способ определения Co, Ni и PЗЭ, включающий сорбцию аналитов на малополярном сорбенте, сформированном (синтезированном) в потоке [106,107]. Так, в раствор, содержащий аналиты и реагент (пиридилазонафтол), вводили также додецилтриметиламмония бромид. Перед улавливающим устройством полученный раствор смешивали с раствором гексафторфосфата натрия, образующего осадок с додецилтриметиламмонием. В результате образующийся малополярный осадок сорбировал комплексы аналит-реагент и удерживался на микрофильтрующем

устройстве (по сути, набивал собой микроколонку). Аналиты десорбировали раствором азотной кислоты без растворения осадка или полярным растворителем, растворяющим как комплексы аналита, так и сам осадок. В концентрате аналиты определяли в on-line режиме методами ПААС или ИСП-АЭС.

Палладий, платину и ртуть извлекали на колонке с Si-C<sub>18</sub>, нековалентно иммобилизованным N,N-диэтил-N'-бензоилмочевинной и O,O-диэтилдитиофосфатом аммония, сорбированными на матрице в динамическом режиме [108,109]. Для удаления сопутствующих элементов колонку после сорбции промывали подкисленным раствором реагентов-модификаторов, а потом высушивали в токе аргона. Как и в некоторых других работах, раствор реагента предварительно очищали на колонке с тем же сорбентом [110]. Концентраты на основе этанола, метанола и раствора азотной кислоты анализировали методами ЭТААС и ИСП-МС.

Co, Cu, Ni, Mn, Pb, и Zn извлекали на Si-C<sub>18</sub>, нековалентно модифицированном диэтилдитиофосфатом (ДДФ) [111–114]. Установлено, десорбция метанолом более эффективна, чем этанолом и изобутилкетонем. После десорбции элементы определяли методом ПААС.

Как уже упоминалось, элементы можно десорбировать растворами других реагентов, образующих более устойчивые комплексы, чем комплексы на поверхности модифицированного сорбента. Например, свинец десорбировали с Si-C<sub>18</sub> с закрепленным 8-гидроксихинолином (8-ГХ) 0,03 М раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и определяли аналит методом ПААС [78].

Гидрофобные комплексы Cd, Cu и Pb извлекали на обращено-фазных сорбентах с иммобилизованным 8-ГХ и десорбировали диоксидом углерода, находящимся в жидком состоянии при давлении 58 бар [115]. Установлено, что этот элюент более эффективен в указанной системе, чем этанол и ацетонитрил. После снижения давления до 1 бар и перевода диоксида углерода в газообразное состояние элементы определяли в газовой фазе методом ИСП-АЭС.

При атомизации элементов в пламени возможно введение органических растворителей непосредственно в распылитель соответствующих спектрометров [40,46,60,63,93]. Это, несомненно, улучшает возможности гибридных методов

анализа, включающих концентрирование аналитов на сорбентах с нековалентно модифицированных сорбентах. Следует отметить, что введение некоторых растворителей в пламя, например диизобутилкетона [116,117] или метанола/этанола [25,89,118,119], обеспечивает увеличение аналитического сигнала за счет увеличения эффективности распыления и температуры пламени.

При электротермической атомизации в ААС чувствительности определения элементов как правило достаточно для решения многих задач и концентрирование в первую очередь направлено на сброс матричных элементов и обеспечение правильности определения аналитов [43,47–49,73,74,112,120–123]. Для удаления сопутствующих компонентов колонку с сорбентом после извлечения аналитов перед десорбцией промывали водой [90] или раствором реагента-модификатора [42].

Очевидно, что максимальное увеличение чувствительности определения при использовании концентрирования обеспечивается введением всего объема концентрата, а не его части, в детектор. Например, при ЭТААС определении элементов объем концентрата должен быть существенно меньше объема графитовой кюветы [74]. Требование к снижению объема концентрата справедливо и в проточных системах анализа; однако здесь правильнее говорить об уменьшении объема зоны концентрата в потоке. Обычно этого достигали миниатюризацией сорбционной колонки [94]. Размывание зоны концентрата снижали при уменьшении скорости элюирования [124], сегментировали поток пузырьками воздуха [50]. Объем концентрата также уменьшали, высушивая сорбент перед десорбцией продувкой воздухом [51], или просто упаривали раствор после десорбции, например, непосредственно в электротермическом атомизаторе [125].

При использовании метода ЭТААС для достижения максимальной чувствительности определения элементов важно не только получить минимальный объем концентрата, но и выбрать «наилучший» растворитель, определяющий макросостав этого концентрата. Установлено, что использование для десорбции высококипящих растворителей, например метилизобутилкетона, нежелательно [74,94]. Десорбция комплексов элементов легколетучими растворителями (например, метанола) обеспечивает ускорение упаривания концентрата в атомизаторе и увеличивает воспроизводимость анализа [94]. Также установлено, что

в концентрате нежелательно присутствие остатков воды, так как это приводит к разбрызгиванию концентрата при нагреве графитовой кюветы [94,126].

Извлечение элементов в виде гидрофобных комплексов, а также концентрирование на сорбентах с нековалентно иммобилизованными сорбентами часто используют при ИСП-МС анализе растворов [44,52–56,71,72,77,83,102,127]. В этом случае, как и при ЭТААС определении главной задачей является сброс матричных и других сопутствующих элементов, что вполне осуществимо благодаря широкому набору применяемых реагентов. Однако существенные сложности могут наблюдаться при десорбции комплексов элементов органическими растворителями, которые оказывают негативное влияние на параметры плазмы, вплоть до ее тушения. Необходимо минимизировать количество вводимого в плазму органического растворителя, например использованием ультразвукового распылителя [124]. Аналогичные проблемы решали и при использовании метода ИСП-АЭС [128–130].

Рентгенофлуоресцентный метод применяли для определения элементов после концентрирования на нековалентно иммобилизованных сорбентах непосредственно в фазе твердого концентрата (без десорбции). Например, некоторые РЗЭ концентрировали на Si-C<sub>18</sub> в виде комплексов с ПАН, а затем определяли непосредственно на сорбенте [131].

Получение и применение сорбентов, модифицированных органическими реагентами подробно рассмотрены в нашей обзорной статье [132] и в нашей монографии [133].

Таким образом, сорбенты с нековалентно закрепленными реагентами весьма привлекательны, особенно в плане простоты их получения. Однако, несмотря на большое число работ в этом направлении, практически не обсуждаются вопросы устойчивости модифицированного сорбента, выбора матрицы и реагента, влияние способа получения сорбента на эффективность извлечения аналитов, а также способа использования модифицированного сорбента.

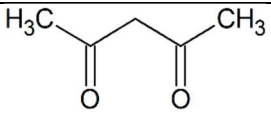
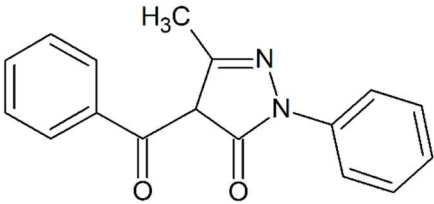
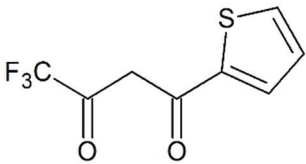
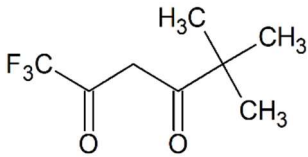
В настоящей работе мы постарались изучить некоторые из перечисленных зависимостей, необходимых для формулировки стратегии получения и использования нековалентно модифицированных сорбентов, эффективно извлекающих аналиты в проточных системах анализа. Эти исследования проведены

на примере сорбентов, модифицированных  $\beta$ -дикетонами (ацетилацетоном, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном, теноилтрифторацетоном, пивалоилтрифторацетоном) для концентрирования редкоземельных элементов из растворов.

### **2.1. Получение модифицированных сорбентов и исследование их свойств**

При сорбции органических веществ в молекулярной форме на малополярных матрицах степень извлечения чаще всего связывают с гидрофобностью модифицирующего агента. Поэтому на первом этапе мы исследовали эффективность извлечения  $\beta$ -дикетонов, сильно различающихся по гидрофобности (таблица 2.1), на широко используемых малополярных матрицах – сверхсшитом полистироле и гексадецилсиликагеле. Водорастворимые модифицирующие агенты извлекали из водной среды, а реагенты с высокой гидрофобностью (малорастворимые) – из водно-этанольной (объемное соотношение 5:1 выбрано экспериментально). Сорбенты, модифицированные  $\beta$ -дикетонами с высокой гидрофобностью получали также способом импрегнирования– нанесением раствора в органическом растворителе на навеску порошка матрицы с последующим высушиванием.

Таблица 2.1. Реагенты, использованные в работе

Реагент	Формула	Номенклатурное название	log P
Ацетилацетон (АА)		Пентан-2,4-дион	0,33
1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП)		1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	1,53
Теноилтрифторацетон (ТТФА)		4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион	2,80
Пивалоилтрифторацетон (ПТФА)		1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион	3,26

### 2.1.1. Получение сорбентов извлечением реагентов из растворов

Для создания молекулярных форм  $\beta$ -дикетонов использовали водные растворы с рН 2,0-4,0. Сорбцию реагентов исследовали методом построения динамических выходных кривых (ДВК) (рисунок 2.1). Мини колонку набивали сорбентами с использованием суспензии в водном растворе, затем кондиционировали и обрабатывали растворами реагентов при рН 4. Концентрации реагентов составляли (М):  $1 \cdot 10^{-2}$  (АА);  $5 \cdot 10^{-3}$  (ФМБП);  $1 \cdot 10^{-4}$  (ТТФА) и  $3,3 \cdot 10^{-4}$  (ПТФА). Использовали водные (АА и ФМБП) и водно-этанольные 5:1 (ТТФА и ПТФА) растворы реагентов.

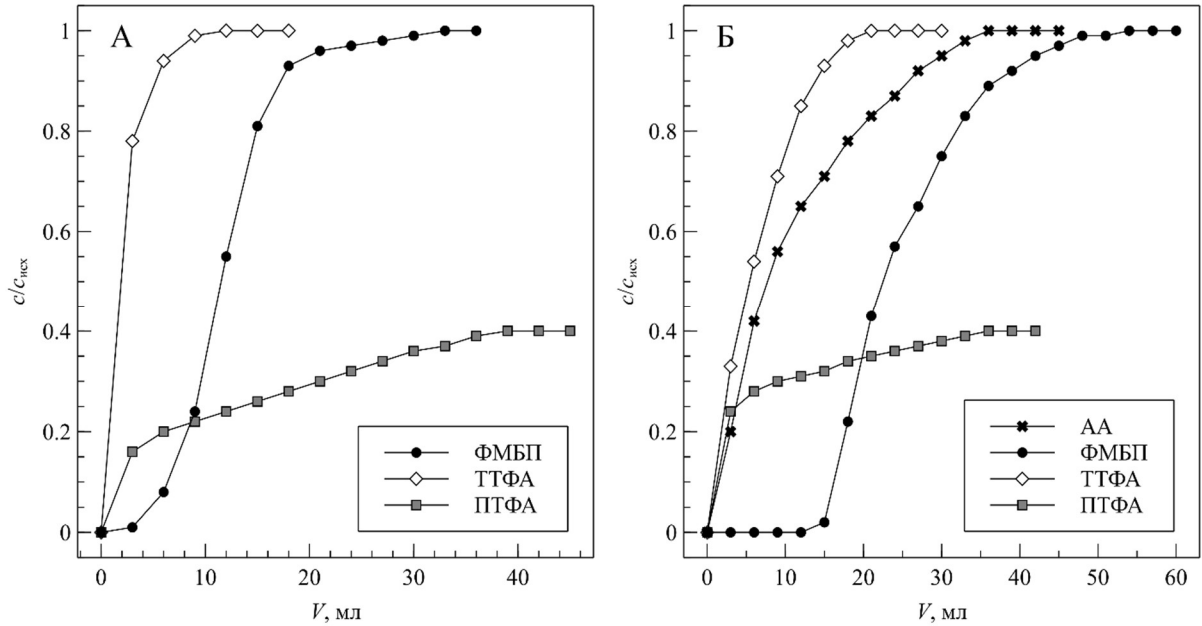


Рисунок 2.1. Динамические выходные кривые при пропускании растворов  $\beta$ -дикетонов через колонку с гексадецилсиликагелем (А) и сверхсшитым полистиролом (Б).

Концентрации реагентов указаны в тексте.  $v = 0,5$  мл/мин. Размеры мини колонки  $2 \times 10$  мм.

Как видно из рисунка, обычно ДВК имели классический S-образный вид, однако при сорбции наиболее гидрофобного ПТФА вид кривой иной, по-видимому обусловленный вкладом сорбции на стенках соединительных капилляров и магистралях перистальтического насоса. В этом случае полученные результаты мы оценивали как ориентировочные.

Основной целью получения ДВК в настоящем разделе работы был расчет коэффициентов распределения реагентов в ходе их иммобилизации в динамических условиях. Мы не ставили задачи получить количественные оценки кинетической эффективности сорбции реагентов на сорбентах, однако из общего вида динамических выходных кривых можно сравнить изученные системы по кинетической эффективности на качественном уровне: чем ближе вид динамической выходной кривой к S-образной и чем короче область подъема кривой от малых значений  $c/c_{исх}$  к высоким, тем выше скорость массопереноса и меньше продольное размывание в системе. Так, самым быстрым массопереносом характеризуется



система «SiO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> – ФМБП», кривая проскока имеет S-образный вид, сорбция, по-видимому, лимитируется внешней диффузией. Кривая проскока ФМБП при использовании ССПС также близка к S-образной, однако при высоких концентрациях реагента массоперенос замедляется, скорость сорбции определяется диффузией сорбата в поры сорбента.

Из полученных данных рассчитаны эффективные (усредненные) коэффициенты распределения реагентов и их максимальное содержание в твердой фазе (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Коэффициенты распределения β-дикетонов при их сорбции на гексадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле и максимальные содержания в твердой фазе.

Условия экспериментов те же, что и на рисунке 2.1.

Матрица	β-дикетон			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
Эффективные коэффициенты распределения реагентов, мл/г				
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	-*	780	170	210
ССПС	210	2100	480	290
Максимальное содержание в твердой фазе, мМ/г				
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	-*	3,4	0,013	1,10
ССПС	0,2	8,1	0,056	0,8

\* – реагент в этих условиях не извлекается.

При обсуждении полученных результатов следует учесть, что водорастворимые реагенты (АА и ФМБП) сорбировали из водной среды, а малорастворимые (высокогидрофобные ТТФА и ПТФА) – из водно-этанольной (см. выше). Этим объясняется снижение коэффициентов распределения и значений емкости модифицированных сорбентов при переходе в водно-органическую среду (таблица 2.2).

Как и предполагалось, гексадецилсиликагель менее эффективен при сорбции ФМБП, чем ССПС. Вероятно, это связано с возможностью специфических взаимодействий при сорбции на ССПС (в частности, с образованием комплексов с переносом заряда), наблюдаемой ранее на многих других системах [134, р. 35,135]. Возможность проявления более сильных специфических взаимодействий, чем по «гидрофобному механизму» существенно сказывается на нековалентном закреплении реагентов на поверхности неполярных матриц.

Следующее заключение, сделанное нами из полученных результатов: для достижения наибольших коэффициентов распределения при сорбции следует выбирать реагенты средней гидрофобности. Так, при увеличении гидрофильности реагента коэффициент распределения снижается (при отсутствии других факторов, таких как специфические взаимодействия), а сильно гидрофобные реагенты из-за низкой растворимости в воде приходится сорбировать из водно-органических сред, что также сильно снижает коэффициент распределения. Из выбранной линейки  $\beta$ -дикетонов таким критериям (средняя гидрофобность и способность к образованию комплексов с переносом заряда) соответствует ФМБП. Следует отметить, что вышеприведенные рассуждения относятся к получению модифицированных сорбентов сорбцией реагентов; к получению аналогичных сорбентов импрегнированием эти заключения не относятся.

Подводя итоги этого этапа работы, можно сказать, что методом сорбции ФМБП из водных растворов на неполярных матрицах получены сорбенты с высокой емкостью по реагенту 3-8 мМ/г. Сорбенты с ковалентно закрепленными реагентами (функциональными группами) как правило характеризуются существенно более низкой емкостью, особенно сорбенты на основе силикагеля.

### **2.1.2. Получение модифицированных сорбентов импрегнированием реагента**

Известно, что существует альтернативный сорбционному извлечению реагента путь получения сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами – так называемое импрегнирование. Для этого проводят упаривание раствора реагента в подходящем растворителе в присутствии матрицы практически любой природы. При этом способе нанесения реагента фактически не важно, происходит

ли взаимодействие реагента с матрицей: реагент может образовывать собственную фазу в порах матрицы, на поверхности волокон, в различных полостях структуры матрицы и т.п. Этот способ, в частности, часто применяют при нанесении высокогидрофобных веществ, так как сорбционный путь для таких соединений фактически неприемлем. Количество нанесенного реагента («емкость» сорбента по реагенту) в этом случае практически не ограничено, его обычно рассчитывают «по процедуре приготовления».

**Изучение устойчивости гексадецилсиликагеля и ССПС, с нековалентно закрепленным ФМБП.** В отличие от сорбентов с привитыми группами, реагенты могут вымываться с поверхности матриц, нековалентно модифицированных реагентами. Эта проблема весьма серьезна, т.к. емкость сорбента по реагенту, особенно в динамических условиях, снижается в процессе концентрирования и в конце концов сорбент может стать непригоден для решения поставленной задачи. В настоящей работе мы исследовали возможность вымывания реагента (на примере ФМБП) с поверхности ССПС и гексадецилсиликагеля, модифицированных с использованием различных приемов.

Показано, что прием нанесения реагента и природа матрицы играют большую роль. Так, после пропускания 100 мл 0,1 М раствора ацетата аммония (рН 4) или дистиллированной воды емкость модифицированного ССПС, полученного сорбцией реагента, снижается лишь на 6%. При этом с аналогичного сорбента на основе гексадецилсиликагеля ФМБП полностью вымывается, что говорит о непрочном закреплении реагента на этой матрице. Импрегнированные сорбенты обладают меньшей устойчивостью, практически весь реагент вымывается с поверхности гексадецилсиликагеля уже 5-10 мл воды или буферного раствора. Этим же объемом вымывается до 70% реагента с поверхности ССПС. Однако более кислые растворы (на примере 2 М  $\text{HNO}_3$ , потенциального элюента для аналитов, по-видимому смещающие равновесие в сторону молекулярной формы реагента) практически не вымывают реагент с поверхности всех матриц, независимо от способа модификации поверхности. Достаточно очевидно, что этанол полностью вымывает реагент из всех сорбентов (для этого достаточно 10–15 мл).

**Изучение распределения реагента по поверхности сорбента с нековалентно иммобилизованным реагентом методом ИК спектроскопии.** Для

понимания причины различного поведения реагента при вымывании из модифицированных сорбентов, полученных разными способами (сорбцией или импрегнированием), исследовали поверхность этих сорбентов методом ИК спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК НПВО), на примере гексадецилсиликагельной матрицы. (рисунок 2.2). Для регистрации спектров и их обработки использовали программное обеспечение Resolutions Pro (Agilent Technologies) и OPUS 6.5 (Bruker Inc.). Полученные данные экспортировали в среду MS Office Excel 2010, там же проведены основные расчеты. Все ИК спектры обрабатывали следующим образом: однократно сглаживали спектр по 21 точке и корректировали базовую линию (автоматическая корректировка).

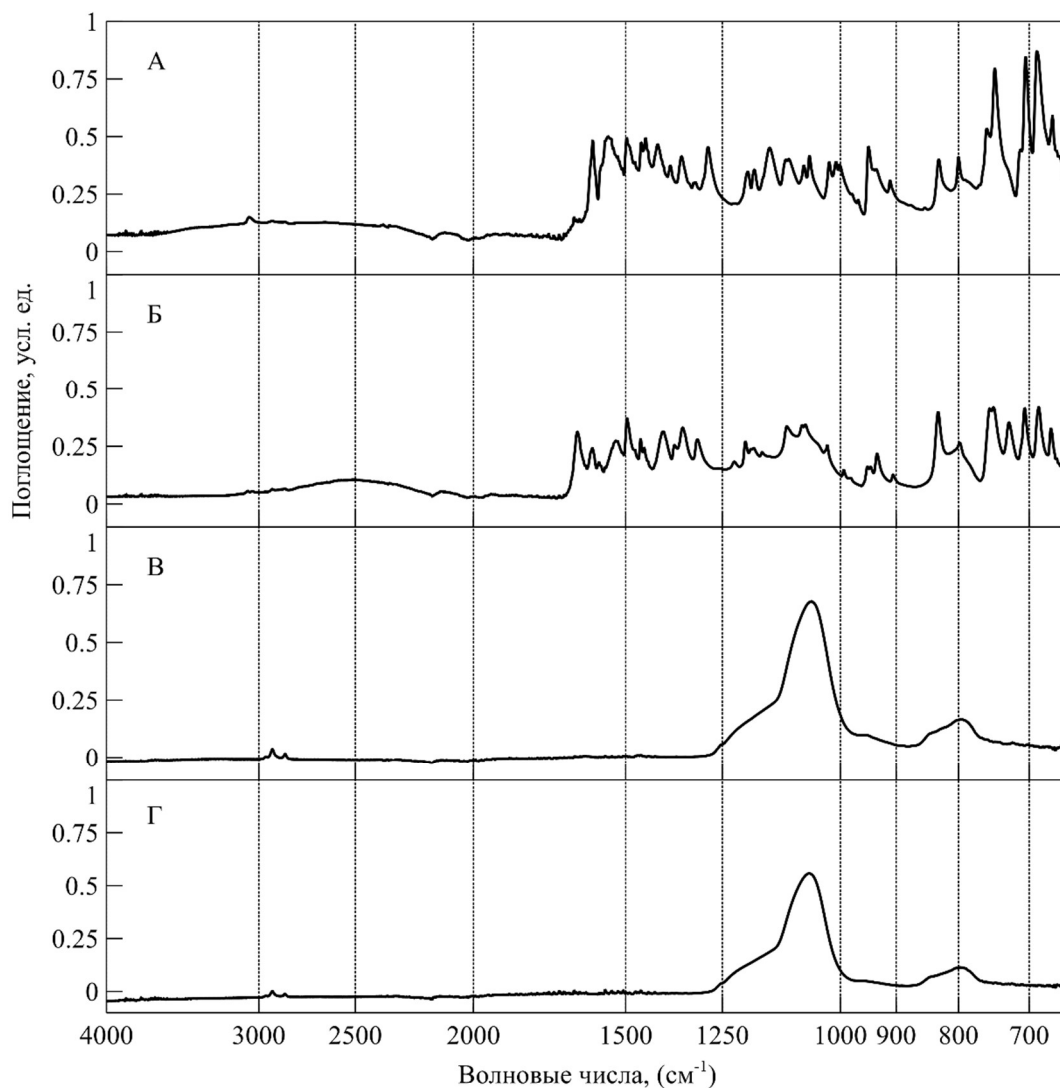


Рисунок 2.2. ИК спектры: А – ФМБП; Б – импрегнированного  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ,  $c_{\text{ФМБП}}=1$  мм/г; В –  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ , модифицированного сорбционным способом ( $c_{\text{ФМБП}}$  в растворе  $=5 \cdot 10^{-4}$  М; pH 4,00;  $c_{\text{ФМБП}}=1$  мм/г); Г – исходного  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ .

Следует отметить, что выбранный для исследования метод хорошо иллюстрирует происходящие при модификации явления. Так, спектры исходного гексадецилсиликагеля (Г) и той же матрицы с сорбированным ФМБП (1 мм/г) (В) фактически идентичны, не наблюдается полос, характерных для реагента (А). Это может объясняться только тем, что при сорбции ФМБП находится в порах сорбента, а на «внешней» поверхности реагента практически нет. И наоборот, при импрегнировании матрицы тем же количеством реагента полосы реагента весьма интенсивны (Б), что свидетельствует о распределении реагента на «внешней»

поверхности (в том числе, в виде собственной фазы), доступной для регистрации выбранным методом. В этом, по-видимому, заключается различное поведение модифицированных различным способом матриц – с импрегнированного сорбента реагент достаточно просто вымывается, а с полученного сорбционным способом сорбента – практически нет. Результаты этого исследования весьма важны при формировании стратегии получения устойчивых сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами.

### **2.1.3. Исследование сорбции ФМБП на других малополярных матрицах**

Полученные нами результаты (подробнее см. [136]) подтвердили, что наиболее приемлемым из  $\beta$ -дикетонов для получения устойчивых модифицированных сорбентов с высокой емкостью является реагент средней гидрофобности ФМБП. Для выяснения влияния матрицы исследовали также сорбцию ФМБП на фторопластовой матрице Ф2М и углеродных сорбентах (БАУ-2 и ENVI-Carb) (рисунок 2.3, таблица 2.3). Найдено, что количество закрепленного реагента в основном зависит от величины поверхности используемой матрицы. Из этого ряда выпадает БАУ-2, видимо это связано с наличием на поверхности активного угля кислородсодержащих групп, увеличивающих ее гидрофильность.

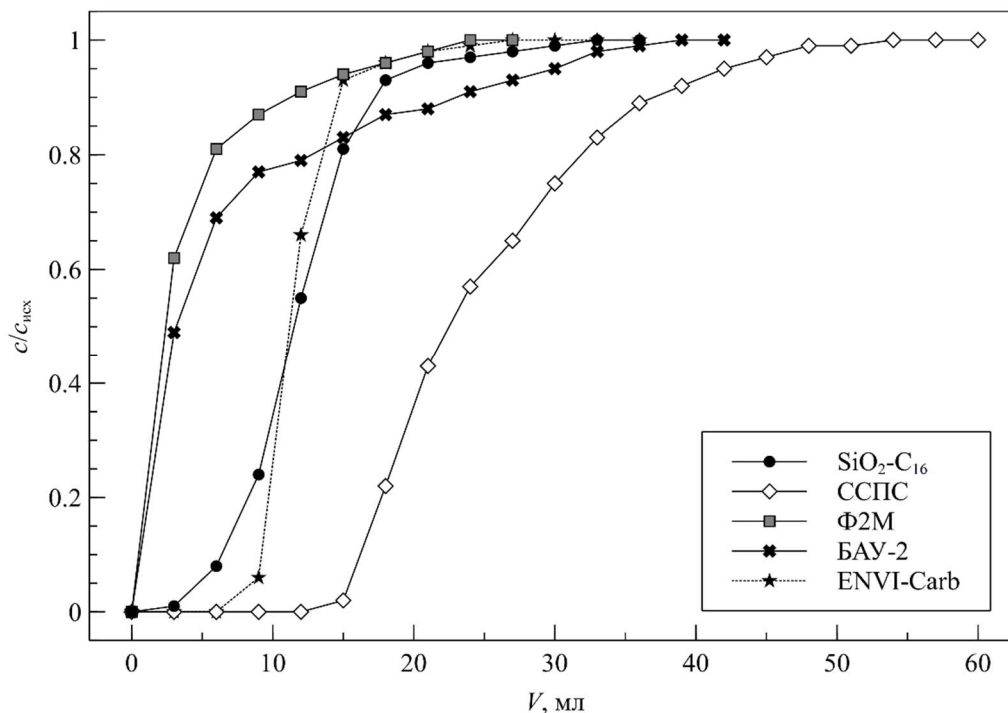


Рисунок 2.3. Динамические выходные кривые при сорбции ФМБП на малополярных матрицах.

$C_{\text{ФМБП}} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, рН 4,  $v = 0,5$  мл/мин. Размеры колонки  $2 \times 10$  мм.

Таблица 2.3. Характеристики сорбции ФМБП на малополярных матрицах.

Условия экспериментов те же, что и на рисунке 2.3.

Матрица	$Q$ , ммоль/г	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$K_d(\text{ФМБП})$ , мл/г	$V_{\text{мод}}(\text{ФМБП})$ , мл
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	3,4	250	780	30
ССПС	8,1	1000	2100	45
ПВФ Ф2М	1,1	8,4	430	10
БАУ-2	3,0	650	230	15
ENVI- Carb	2,3	100	340	10

$Q$  – емкость сорбента по реагенту,  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность немодифицированного сорбента,  $K_d$  – коэффициент распределения реагента при сорбционной иммобилизации,  $V_{\text{мод}}$  – объем раствора реагента, выбранный для проведения иммобилизации в дальнейшей работе.

Наибольшие коэффициенты распределения, отражающие термодинамику сорбции, наблюдали при использовании в качестве матриц сверхшитоого полистирола и гексадецилсиликагеля, что, как уже обсуждалось, обусловлено специфическими взаимодействиями молекул реагента с поверхностью сорбента. Однако, несмотря на различие в значениях коэффициентов распределения, при использовании всех указанных матриц сорбционным способом могут быть получены модифицированные сорбенты с высоким содержанием ФМБП – от 1 до 8 мМ/г.

## **2.2. Сорбция лантана на сорбентах с нековалентно закрепленными $\beta$ -дикетонами**

**Сорбция лантана на модифицированных ССПС и Si-C16.** Целевой задачей данного раздела работы было получение сорбентов с высоким содержанием закрепленного ФМБП, устойчивых в динамических условиях сорбции для извлечения РЗЭ из растворов. В связи с тем, что устойчивость комплексов лантана с  $\beta$ -дикетонами и, в частности, с ФМБП, ниже, чем остальных РЗЭ, именно этот элемент был выбран нами для изучения закономерностей и выбора оптимальных условий извлечения. Получали динамические выходные кривые лантана на колонках с сорбентами, полученными с использованием разных приемов (пример на рисунке 2.4), коэффициенты распределения лантана из модельных растворов приведены в таблице 2.4.



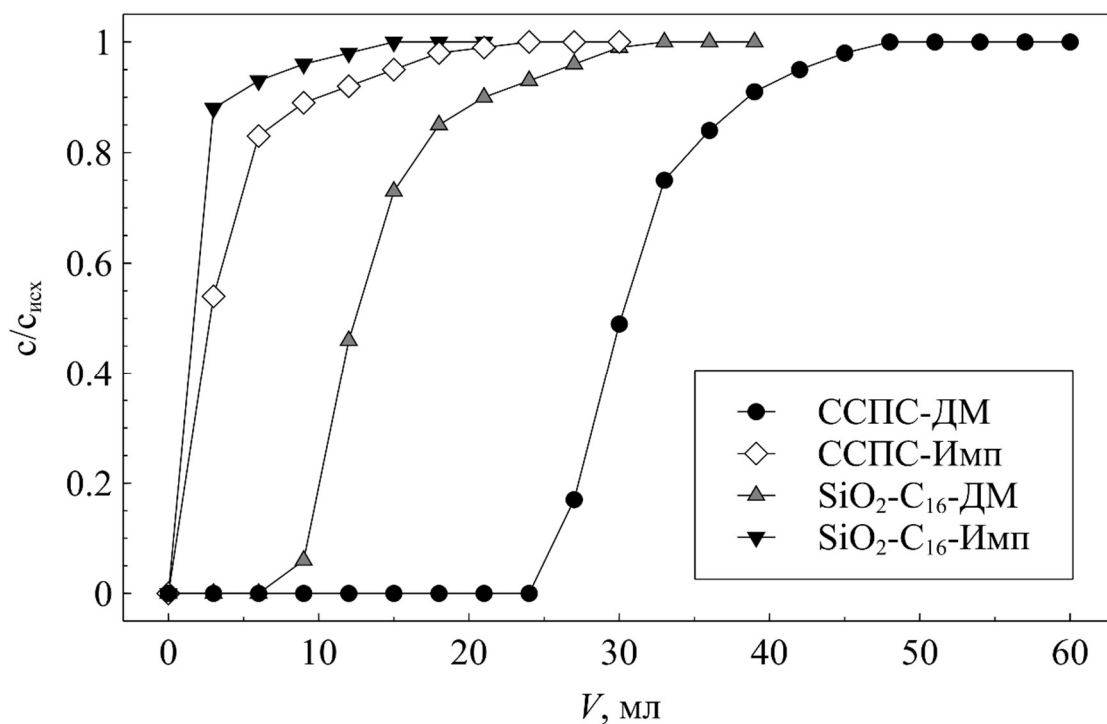


Рисунок 2.4. Динамические выходные кривые сорбции лантана на обработанных ФМБП сорбентах: импрегнированных  $SiO_2-C_{16}$  (1); ССПС (2); полученных после сорбции реагента  $SiO_2-C_{16}$  (3); ССПС (4).

Размеры колонки  $2 \times 10$  мм. Содержание реагента в твердой фазе см. таблицу 2.2.

Таблица 2.4. Коэффициенты распределения лантана (мл/г) при использовании сорбентов с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами.

(Концентрация реагентов в твердой фазе – 1 мМ/г; концентрация лантана в растворе 1 мкг/мл, pH 4,00;  $v=0,5$  мл/мин)

Матрица	$\beta$ -дикетон					
	ФМБП		ТТФА		ПТФА	
	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б
$SiO_2-C_{16}$	210	930	130	310	95	530
ССПС	420	2100	190	1100	154	1560

А – реагент закреплен импрегнированием;

Б – реагент закреплен сорбцией из раствора.

Показано, что так же, как и при извлечении реагентов, более эффективны модифицированные сорбенты, полученные сорбцией реагента, что проявляется в больших величинах коэффициентов распределения аналита на таких сорбентах. В качестве объяснения этому можно высказать следующее предположение. Так, при сорбции реагент проникает в поры матрицы (подтверждено методом ИК НПВО), что обеспечивает большую равномерность его распределения, чем при импрегнировании, когда на поверхности матрицы образуются агломераты молекул реагента. В результате в первом случае поверхность взаимодействия с лантаном будет существенно выше. Кроме того, не следует сбрасывать со счетов факт вымывания реагента с поверхности импрегнированного сорбента.

**Влияние объема раствора на извлечение лантана.** Как уже упоминалось, реагенты часто могут вымываться с поверхности матриц после нековалентного закрепления, особенно при использовании в динамических условиях. Однако наши следования (см. выше) показали, что с этим недостатком можно бороться, закрепляя реагент на матрице сорбцией из раствора. Для выяснения границ использования тех или иных сорбентов изучали сорбцию лантана на модифицированных сорбентах, изменяя объем анализируемого раствора (дистиллированной и морской воды). После завершения сорбции реагент смывали с сорбента этанолом и определяли его количество в растворе (таблица 2.5). Как и ожидалось, снижение емкости по реагенту наблюдали при использовании всех матриц и при всех способах нанесения реагента на матрицу. Однако, «невывытый» с поверхности ССПС реагент ФМБП (сорбент получен извлечением реагента из водного раствора) обеспечивает количественное извлечение лантана даже из 0,5 л раствора на колонке с сорбентом объемом 0,03 мл. Другие сорбенты, особенно полученные импрегнированием реагента, могут быть использованы лишь для концентрирования лантана из малых объемов раствора (таблица. 2.5).

Таблица 2.5. Параметры, характеризующие концентрирование сорбции лантана на модифицированных ФМБП сорбентах, полученных с использованием различных приемов

Содержание лантана 1 мкг; pH 4,00,  $v_{\text{сорб}}=5$  мл/мин,  $v_{\text{дес}}=0,5$  мл/мин). Десорбция 2 М  $\text{HNO}_3$

Анализируемый раствор	$V_{\text{образца}}$ , мл	Сорбен т	$R_{\text{La}}$ , %	$Q_{\text{исх}}$ , ммоль/г	$Q_{\text{ост}}$ , ммоль/г
Сорбент, полученный сорбцией реагента					
Дистиллированная вода	5	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	99	3,6	2,8
		ССПС	99	8,1	8,1
	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	65	3,6	2,2
		ССПС	99	8,1	7,97
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	6	3,6	0,1
		ССПС	97	8,1	6,97
1000	ССПС	52	8,1	2,5	
Морская вода*	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	99	3,6	1,9
		ССПС	99	8,1	7,7
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	16	3,6	0,09
		ССПС	96	8,1	6,8
Сорбент, полученный импрегнированием реагента					
Дистиллированная вода	5	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	21	3,6	1,5
		ССПС	49	8,1	5,7
	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	5	3,6	0,1
		ССПС	34	8,1	4,48
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	3	3,6	0,1
		ССПС	11	8,1	2,4
Морская вода*	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	26	3,6	0,2
		ССПС	39	8,1	1,1
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	3	3,6	0,1
		ССПС	9	8,1	2,5

\* Образец воды из Карского моря, соленость 36 ‰

### **2.3. Сравнение эффективности сорбентов, полученных модифицированием различных матриц и содержащих одинаковое количество реагента**

Важным вопросом, направленным на формирование стратегии получения эффективных нековалентно модифицированных сорбентов, является сравнение их эффективности при варьировании матрицы и способа нанесения реагента. Следует отметить, что обсуждение этого важнейшего вопроса в ранее опубликованных работах практически не встречается. Одним из подразделов данного направления исследований является сравнение эффективности сорбентов с сорбированным реагентом на основе различных матриц (так как выше показано, что несмотря на различие в коэффициентах распределения при сорбции реагента, могут быть получены сорбенты с высокой емкостью на основе многих матриц). По нашему мнению, наиболее корректно сравнивать эффективность сорбентов с одинаковым количеством нанесенного реагента.

Так как коэффициенты распределения ФМБП при сорбции на разных матрицах известны (таблица 2.3), не составляло проблемы получить сорбенты с заданной емкостью 1 и 2 мМ/г. Сорбенты были получены в статических условиях для обеспечения равномерности распределения реагента по сорбенту. Сорбцию лантана на матрицах, модифицированных ФМБП, также как и ранее изучали методом построения динамических выходных кривых, коэффициенты распределения лантана приведены в таблице. 2.6.

Таблица 2.6. Характеристики сорбции лантана на модифицированных сорбентах с заданной ёмкостью

$v_{La} = 0,5$  мл/мин. Размеры колонки  $2 \times 10$  мм.

Матрица	Содержание реагента, $Q$ , ммоль/г	Коэффициент распределения лантана, мл/г
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	1,0	205
	2,0	333
	3,5*	930
ССПС	1,0	286
	2,0	621
	8,0*	2100
БАУ-2	1,0	858
	2,0	500
	3,0*	857

\* – максимально достижимая динамическая емкость по ФМБП для данного сорбента

При использовании ССПС и гексадецилсиликагеля в качестве матрицы для модифицирования коэффициенты распределения лантана растут по мере увеличения количества закрепленного реагента. Однако при использовании БАУ-2 такой зависимости не наблюдается. В связи с тем, что дополнительное изучение этого эффекта не проводили, можно высказать лишь некоторые предположения о его причинах. Известно, что величина коэффициента распределения определяется термодинамикой взаимодействия «сорбат - сорбент». Как было показано нами выше, реагент при получении модифицированного сорбента проникает глубоко в поры матрицы (метод ИК НПВО не обнаруживает реагент на «внешней» поверхности матрицы). Следует отметить, что эти эксперименты были проведены при высоком содержании реагента (1 мМ/г). Естественно предположить, что реагент распределяется таким образом благодаря более выгодным взаимодействиям с поверхностью в порах матрицы, нежели на внешней поверхности, или при образовании собственной фазы на поверхности сорбента (взаимодействие «реагент

- реагент»). По-видимому, именно по этой причине реагент слабо вымывается с поверхности полученных таким образом сорбентов (в отличие от импрегнированных сорбентов). Безусловно, эти сильные взаимодействия «реагент – матрица» в порах последней влияют на комплексообразующую способность реагента по отношению к лантану. А так как структура пор в разных матрицах различна, то и наблюдаются эффекты изменения коэффициентов распределения при сорбции лантана при переходе от одной матрицы к другой. Однако приведенные выше рассуждения в отсутствие прямых доказательств следует рассматривать лишь как гипотезу.

При этом следует констатировать, что наибольшие коэффициенты распределения лантана наблюдаются при использовании модифицированных сорбентов с максимальным количеством закрепленного реагента (таблица 2.6).

#### **2.4 Сравнение эффективности модифицированных сорбентов, полученных разными способами**

Следующим важнейшим вопросом при выработке стратегии получения и использования сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами является выяснение влияния способа нанесения реагента на поверхность матрицы на «целевую» эффективность получаемого сорбента.

Следует отметить, что получать модифицированные сорбенты импрегнированием реагента проще и менее трудоемко, чем сорбировать реагент из раствора. Так, в последнем случае следует тщательно выбирать матрицу (а импрегнировать можно на любую поверхность!), состав и объем раствора, время модифицирования и др. Однако, как показано нами выше, такие сорбенты обладают большей устойчивостью при контакте с анализируемым раствором. Но будут ли такие сорбенты более эффективны при извлечении лантана? Мы исследовали сорбцию этого элемента на модифицированных матрицах, полученных сорбцией реагента из раствора, с максимально возможным количеством реагента, а также на аналогичных, полученных импрегнированием (таблица 2.7). Установлено, что коэффициенты распределения лантана, независимо от природы матрицы, всегда выше при использовании сорбентов, полученных сорбцией реагента, то есть наблюдается та же корреляция, что и при изучении устойчивости сорбентов.

Таблица 2.7. Коэффициенты распределения лантана на сорбентах, модифицированных ФМБП.

Содержание лантана 1 мкг/мл, рН 4.  $v = 0,5$  мл/мин. Размеры колонки  $2 \times 10$  мм.

Матрица	Коэффициент распределения лантана, мл/г	
	А	Б
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	930	200
ССПС	2100	412
ПВФ Ф2М	355	114
БАУ-2	355	143
ENVI-Carb	533	111

А – сорбент, полученный сорбцией реагента,

Б – сорбент, полученный импрегнированием реагента.

## 2.5 Сорбция лантана на малополярных матрицах в виде комплексов с реагентом, полученных в потоке

Задачу извлечения РЗЭ на малополярных матрицах можно решить и без предварительного получения сорбентов с нековалентно закрепленным реагентом. Так, можно получить (сформировать) комплекс «элемент - реагент» в растворе и извлекать эти комплексы на соответствующей матрице. Чаще такие комплексы получают в потоке непосредственно перед колонкой с сорбентом, смешивая потоки анализируемого образца и реагента. Смешение в потоке позволяет добиваться снижения потерь аналита, наблюдаемой за счет сорбции комплексов на стенках посуды, шлангах жидкостных магистралей и т.д. [105]. На первый взгляд кажется, что такой способ концентрирования не относится к тематике получения и использования сорбентов с нековалентно закрепленным реагентом, однако все компоненты этой системы (ионы элемента, реагент и матрица), а также виды взаимодействий («элемент - реагент», «реагент - матрица») те же, что и в рассмотренном выше материале. Поэтому в настоящей работе мы провели исследование указанной процедуры, в первую очередь для сравнения

эффективности извлечения аналита с эффективностью его извлечения на соответствующем модифицированном сорбенте. Этот вопрос также относится к выбору стратегии извлечения элементов (РЗЭ) на малополярных матрицах.

Известно, что способ извлечения элементов в виде комплексов, полученных в динамическом режиме непосредственно перед колонкой с малополярной матрицей, часто применяют в проточном анализе, однако при этом элементы извлекают из малых объемов анализируемых растворов. Этот прием достаточно эффективен, так как позволяет минимизировать вымывание реагента с поверхности матрицы, уменьшить время анализа по сравнению с концентрированием на нековалентно иммобилизованных сорбентах, а также, в ряде случаев – повысить степень извлечения аналита [105].

С целью выбора условий концентрирования лантана исследовали влияние концентрации ФМБП и суммарной скорости потока на степень извлечения аналита. Содержание ФМБП изменяли в пределах от  $5 \cdot 10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Показано, что при концентрации реагента  $5 \cdot 10^{-5}$  М и ниже лантан не сорбируется на сверхшитом полистироле и гексадецилсиликагеле, при повышении концентрации ФМБП степень сорбции растет. При изменении скорости пропускания раствора через колонку от 0,5 до 4 мл/мин степень извлечения лантана не меняется - что свидетельствует о высокой кинетической эффективности выбранной системы.

Установлено, что лантан в присутствии ФМБП количественно извлекается из водного раствора объемом 5 мл. Полученные комплексы извлекаются даже на фторопластовом сорбенте (степень сорбции 87%), хотя наиболее высокая степень извлечения лантана на соответствующем модифицированном сорбенте составила лишь 25% (таблица 2.8).



Таблица 2.8. Сравнение извлечения лантана на малополярных матрицах при использовании разных приемов получения комплексов аналита с ФМБП.

Концентрация ФМБП  $5 \cdot 10^{-3}$  М, рН 4,  $V_{\text{раствора}}=5$  мл, содержание лантана 1 мкг/мл.

Матрица	Степень извлечения лантана, %	
	Сорбент, полученный сорбцией реагента	Извлечение после смешения потоков
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	100	100
ССПС	100	100
ПВФ Ф2М	25	87
БАУ-2	55	74
ENVI-Carb	100	77

При использовании БАУ-2 картина менее яркая, процедура смешения потоков обеспечивает увеличение степени извлечения лантана по сравнению с извлечением на модифицированном сорбенте лишь на 19%. Как уже обсуждалось выше, мы связываем меньшую эффективность углеродной матрицы (по сравнению с ССПС и гексадецилсиликагелем) с большей гидрофильностью поверхности из-за высокого содержания кислородсодержащих групп.

Таким образом, извлечение аналита в виде комплексов с реагентом, полученных в потоке, более эффективно, чем сорбция на предварительно модифицированном сорбенте. Возможно, это обусловлено большей гидрофобностью комплексов лантан-реагент, чем молекул ФМБП.

## 2.6. Выводы к главе 2

Исследовано извлечение РЗЭ (на примере лантана) на малополярных матрицах в виде комплексов с  $\beta$ -дикетонами. Сформулирована и экспериментально обоснована стратегия выбора матрицы, реагента, способа получения модифицированного сорбента и способа проведения концентрирования для эффективного извлечения лантана. Показано, что для получения устойчивого в

динамических условиях сорбента перспективно использовать матрицу, структурные фрагменты которой способны к образованию с реагентом комплексов с переносом заряда, что обеспечивает прочное закрепление реагента. Для закрепления на матрице следует выбирать реагенты со средней гидрофобностью. Наиболее устойчивые при контакте с растворами в динамических условиях и эффективные сорбенты получены сорбцией реагента на малополярной матрице из водного раствора. Для извлечения лантана из малых объемов растворов (менее 10 мл) также эффективно извлекать аналиты на малополярных матрицах в виде комплексов с реагентом, полученных в потоке непосредственно перед сорбционной колонкой. Установлено, что наиболее устойчивым является сорбент на основе ССПС с сорбированным ФМБП. Этот сорбент может количественно извлекать лантан в динамических условиях из 500 мл водного образца.

Сорбцией реагента на малополярных матрицах получены новые сорбенты с высокой емкостью (от 1 до 8 мМ реагента на г матрицы).

Методом ИК НПВО исследовано распределение реагента по поверхности матрицы при использовании различных приемов нанесения реагента на матрицу. Показано, что после сорбции ФМБП на гексадецилсиликагеле реагент локализуется в порах сорбента, а при нанесении того же реагента импрегнированием – на внешней поверхности матрицы.

### Глава 3. Фторопластовые полимеры для концентрирования гидрофобных органических веществ в динамических условиях<sup>3</sup>

**Описание проблемы. Постановка задачи.** Концентрирование гидрофобных веществ из водных растворов как правило не вызывает проблем, эти вещества достаточно эффективно извлекаются на любых малополярных поверхностях – сорбентах, стенках посуды, поверхностях силиконовых шлангов (в последних двух случаях скорее проблемой являются потери гидрофобных аналитов в процессе анализа). Однако при организации цикла химического анализа, направленного на определение таких веществ, аналитики отмечают ряд задач, которые необходимо решить для разработки методик, характеризующихся высокими метрологическими характеристиками. Среди таких задач – повышение селективности извлечения гидрофобных аналитов (т.е. подавление сорбции гидрофильных веществ для улучшения «вида» получаемых хроматограмм и снижения загрязнения хроматографических колонок гидрофильными веществами, особенно макрокомпонентами), а также улучшение десорбции аналитов на стадии концентрирования. Такие задачи решают поиском и использованием новых сорбентов. В настоящей работе мы предлагаем использовать фторопластовые сорбенты, сорбция гидрофобных веществ на которых обусловлена лишь

---

<sup>3</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Yu. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorocarbon polymer sorbents. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 538. N 1-2. P. 35–40. (Импакт фактор Web of Science – 6,558. Q1) 40%; Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Yu. On-line solid-phase extraction and high performance liquid chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using polytetrafluoroethylene capillary // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 1386–1391. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%; Олиферова Л. А., Статкус М. А., Тихомирова Т. И., Баскин З. Л., Цизин Г. И. Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах. // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 9. С. 936–941. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Олиферова Л. А., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Новые сорбенты для концентрирования гидрофобных органических веществ в проточных системах анализа. // *Доклады Академии Наук*. 2005. Т. 401. № 5. С. 639–642. (Импакт фактор Web of Science – 0,636. Q4). 40%; Олиферова Л. А., Статкус М. А., Цизин Г. И., Ван Д., Золотов Ю. А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа. // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 5. С. 454–480. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4). 40%; Статкус М. А., Кадомцева Е. Н., Цизин Г. И. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах: выбор условий концентрирования. // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 2. С. 124–131. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%.

«распределительным» механизмом и можно предположить возможность простой и количественной десорбции аналитов.

Известно также, что при использовании многих полимерных сорбентов (на основе полистирола, метилметакрилата и др.) элюирование органическими растворителями сопровождается загрязнением концентрата мономерными и олигомерными компонентами, вымываемыми из фазы полимера, даже если эти сорбенты были тщательно очищены перед использованием [137,138]. Фторопласты же, как правило, стабильны.

*Порошкообразные фторопласты.* Фторопласты, фторсодержащие полимеры представляют собой достаточно большой класс полимеров, существенно отличающихся по своим механическим, химическим и адгезионным свойствам от многих других полимеров, выпускаемых в промышленном масштабе [139]. Так, например, фторопласты существенно более термически и химически устойчивы, чем другие полимеры, что позволяет изготавливать из них химическую посуду и других аксессуары для химического анализа, устойчивые в агрессивных средах.

Фторопласты различаются как по химическому составу (сополимеры фторированных этилена и пропилена), так и по процедуре изготовления. Так, фторопласт-4, политетрафторэтилен (ПТФЭ, Ф-4) – самый известный представитель класса фторопластов – получают суспензионным методом полимеризации тетрафторэтилена. Известны также химические аналоги Ф-4 – Ф-4Д и Ф-4ДМ, которые получают эмульсионным методом полимеризации. Следует отметить, что свойства фторопластов, как механические, так и химические зависят как от состава, так и от способа изготовления и переработки. Особенно это отражается на пористости материалов – важнейшим свойством сорбентов.

Пористые фторопласты получают несколькими методами, например, прессованием порошков (гранул) Ф-4 при повышенной температуре, или темплатным способом, вводя и удаляя из готового изделия посторонние твердые порошки [139]. Отмечают, что каждый из этих способов не лишен недостатков, иногда лучшие результаты приносит комбинация этих методов.

Перспективно использование пористых фторопластов (Ф-4 и политрифторхлорэтилена Ф-4) в качестве стационарной фазы в газожидкостной хроматографии, особенно для разделения/определения полярных веществ, таких как

амины, спирты, кислоты, гликоли, а также газообразных – диоксида серы, галогенов и др. [140,141]. При этом, однако, отмечают сложности при набивке колонок такими фторопластами из-за электризации и слипания частиц и плохой их смачиваемости, что часто приводит к снижению эффективности колонок. Установлено также, что эффективность колонок возрастает с уменьшением количества нанесенной на фторопласт жидкой фазы. Однозначно показано, что размывание хроматографических пиков при использовании фторопластов, при использовании фторопластовых сорбентов существенно ниже, чем при применении других стационарных фаз. Объясняют это слабым взаимодействием разделяемых компонентов с поверхностью фторопластовых сорбентов.

Пористые фторопластовые полимеры широко используют в жидкостной (экстракционной) хроматографии в качестве носителей для закрепления жидкой фазы [142–144], например, для разделения редкоземельных, а также трансплутониевых элементов. Улучшения механических свойств таких сорбентов достигают получением смешанных, комбинированных сорбентов с участием фторопластов (например, с полиакрилатом). В этом случае, однако, не выявляли вклад фторопластов в общие сорбционные характеристики [145,146].

Различные варианты газожидкостной и жидкостной хроматографии реализованы с использованием так называемых хроматомембранных ячеек, предложенных Л.Н. Москвиным с сотр. [147]. Основой этих устройств является бипористый фторопластовый полимер. В микропоры такого полимера могут проникать жидкая органическая фаза (или, в другом варианте – газовая). В макропоры – водная фаза.

Порошкообразные фторопласты, а также стружки из этих полимеров предложено использовать для извлечения ряда элементов из растворов в виде высокогидрофобных комплексов, например, с пирролидиндитиокарбаминатом (ПДТК). Для того, чтобы такие комплексы не сорбировались на стенках посуды и шлангов насосов, их получали в динамических условиях смешением потоков раствора, содержащих ионы элементов (образца) и раствора реагента (ПДТК) непосредственно перед поступлением в микроколону с фторопластовым сорбентом. Таким способом концентрировали, например, Co, Cr(IV), Cu и Pb при их определении в объектах окружающей среды и морепродуктах [148–151]. Комплексы

элементов десорбировали полярным органическим растворителем (например, метилизобутилкетон) непосредственно в распылитель пламенного атомно-абсорбционного спектрометра, или минимальным объемом того же растворителя (30-50 мкл) для электротермического атомно-абсорбционного определения.

Гидрофобные комплексы элементов получали в потоке и извлекали на Ф-3 также с использованием других реагентов, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn с 8-гидроксихинолином, Ag, Cd и Cu с 3-фенил-5-меркапто-1,3,4-тиазол-2-тиолом, ионные ассоциаты анионных комплексов Cd, Cu и Zn – 8-хинолинол-5-сульфоновая кислота с тетрабутиламмонием [152,153]. Для десорбции использовали как полярный органический растворитель (метанол), так и растворы тетрабутиламмоний хлорида в метаноле и ацетоне для последующего определения элементов атомно-абсорбционным методом. Предложенные методики применяли для анализа вод. При разработке методик концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов все авторы отмечали простоту десорбции таких комплексов с поверхности фторопластов.

Развитие техники проточного анализа привело в частности к появлению устройства, обеспечивающего возможность проведения различных операций с жидким образцом (разбавления, получения окрашенных форм, концентрирования), а также спектрофотометрического (или другого) детектирования непосредственно на инъекционном кране проточного блока (lab-on-valve). Такое техническое решение потребовало разработку специфической миниатюрной системы концентрирования. Так, предложен способ, названный «bead injection», который реализован с использованием фторопластового сорбента. В поток образца, содержащий гидрофобные комплексы элементов и проходящий через капилляр диаметром 1 мм, инжигировали минимальную дозу суспензии частиц ПТФЭ, которая доходила до пористой перегородки и набивала микроколону. Обратным потоком суспензию-концентрат доставляли в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра для анализа. Авторы считают, что использование свежей порции сорбента в каждом цикле анализа препятствует проявлению «эффекта памяти» сорбента, снижает величину холостого опыта и обеспечивает чрезвычайно низкие пределы обнаружения элементов [154–156].

Немногочисленные работы посвящены использованию фторопластов для извлечения гидрофобных органических веществ из водных растворов. Показано, что мембраны (диски), изготовленные из фторопластового волокна [157], а также из волокна, в котором фторопласт является одним из компонентов [158], извлекают алканы и полициклические ароматические соединения с поверхности воды [159].

Гидрофобные фталаты успешно концентрировали на миниколонках со стружками ПТФЭ [160].

Гранулированный ПТФЭ Fluon L 169 А успешно применили для извлечения нуклеиновых кислот и белков из водных растворов. На стадии концентрирования наблюдали отделение аналитов от сопутствующих гидрофильных низкомолекулярных веществ [161,162]. Аналиты хорошо извлекались при рН 4,0, их не удалось десорбировать ни при повышении рН, ионной силы, а также в присутствии мочевины. Эффективная десорбция возможна лишь раствором додецилсульфата натрия.

Различные ПТФЭ сорбенты Хромосорб Т и Флюоропак 80 сравнивали при сорбции ПАУ, гидрофобных азотсодержащих гетероциклических соединений и хлорфенолов. Установлено, что различия в сорбции аналитов обусловлены структурными особенностями поверхности полимеров, а не их величиной поверхности. Показано, что фторопласты извлекают аналиты и в присутствии больших количеств гуминовых кислот. Возможность десорбции авторы не изучали. Следует отметить, что фторопластовые сорбенты для концентрирования гидрофобных органических веществ к моменту проведения наших исследований в проточных системах анализа не использовали.

*Фторопластовые капилляры (ФК).* Капилляры из фторопластов, обычно из ПТФЭ, широко используют в качестве аксессуара в проточных системах анализа. Такие капилляры характеризуются высокой износостойкостью, инертностью к агрессивным средам. ФК также применяют и для целей концентрирования, гидрофобные вещества извлекаются на внутренней поверхности благодаря свойствам фторопластов, обсужденных выше. Для десорбции сконцентрированных веществ требуются минимальные количества растворителей.

Из-за малой величины удельной поверхности капилляра (здесь и далее мы будем говорить лишь о внутренней поверхности) для целей применяют

протяженный участок капилляра, обычно 1–3 м, завязанный в узелки (так называемый «узелковый реактор»). Считают, что такой прием подготовки капилляра обеспечивает некую турбулентность потока жидкости, улучшают массоперенос микрокомпонентов в растворе и контакт жидкостью со стенками.

Как и порошковые фторопластовые сорбенты, ФК применяют для извлечения микроколичеств гидрофобных соединений элементов-аналитов [163–186].

ФК в виде узелкового реактора применяют не только в качестве поверхности для сорбции гидрофобных комплексов, но и в варианте соосаждения, т.е. когда кроме микрокомпонента-аналита присутствует еще и коллектор, образующий собственную фазу. Степень извлечения микрокомпонента при этом повышается, а осадок при правильно выбранных условиях равномерно распределяется по всей длине протяженного капилляра и не создает высокого противодавления. С использованием такого приема разработан ряд методик высокочувствительного определения элементов, например с ААС детектированием (с атомизацией в пламени и с образованием гидридов элементов) [163,164]. При разработке этих методов установлены и факты извлечения весьма малых количеств гидрофобных (в первых работах – дитиокарбаминатных) комплексов кадмия и меди на стенках фторопластовых шлангов. В дальнейшем, круг реагентов, используемых для образования гидрофобных комплексов, был существенно расширен [165–178,178–185]. Для формирования гидрофобных комплексов As(III), Bi, Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb(III), Tl(III), V(V) и Zn использовали различные дитиокарбаминаты, дитиофосфаты, 8-гидроксихинолин, нитрозо-Р-соль (далее получали ионный ассоциат с тетрабутиламмонием) и другие реагенты.

Важнейшее отличие концентрирования элементов на стенках фторопластовых капилляров от концентрирования в микроколонках и на фильтрах – возможность десорбции гидрофобных комплексов элементов очень малым объемом раствора, обычно 20–50 мкл. При использовании в качестве сорбционной «колонки» 1 м фторопластового капилляра с внутренним диаметром 0,5 мм (наиболее распространенный вариант «узелкового» реактора) минимальный объем растворителя для количественной десорбции составлял 0,1–0,25 объема капилляра. Для сравнения, при использовании порошкообразных фторопластов для этого требуется в 10–50 раз больше десорбирующего раствора.



Отмечено, что противодавление при использовании фторопластовых капилляров для концентрирования элементов существенно меньше, чем при применении набивных колонок, что позволяет извлекать элементы при больших скоростях пропускания раствора [186]. К достоинствам этих систем концентрирования относят также простоту их изготовления, дешевизну и практически бесконечное «время жизни» при стабильности сорбционных свойств [186].

Обычно гидрофобные комплексы элементов получали смешением потоков анализируемого раствора и реагента непосредственно перед введением во фторопластовый капилляр. Лишь в некоторых работах [171,177] реагент предварительно иммобилизовывали на стенках капилляра. Соединения элементов десорбировали метанолом, метилизобутилкетонем, этанолом, а также растворами минеральных кислот.

ПАУ и полихлорированные бифенилы концентрировали из водных растворов с помощью фторопластового капилляра, аналиты смывали толуолом и определяли в «off-line» режиме газохроматографическим методом.

В настоящей работе порошкообразные фторопласты и капилляры предложено использовать для концентрирования гидрофобных веществ (ПАУ и бифенила) из водных растворов в динамических условиях.

### **3.1. Выбор условий извлечения ПАУ и бифенила из водных растворов на порошкообразных фторопластовых сорбентах**

К сорбенту, используемому для концентрирования аналитов в проточной системе анализа, предъявляются повышенные требования. Так, аналиты должны извлекаться при высоких скоростях пропускания анализируемого раствора через микроколону с сорбентом (для достижения высоких коэффициентов концентрирования), легко и количественно десорбироваться (для формирования узкой зоны концентрата в потоке) подходящим для дальнейшего определения раствором. Сорбент должен быть механически устойчивым, микроколону не должна изменять свои свойства при длительном многоцикловом использовании. В

связи с этим проведены соответствующие исследования по выбору сорбента из достаточно большой линейки фторопластовых полимеров.

### **3.1.1. Физико-химические свойства порошкообразных фторопластов.**

С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота рассчитаны величины удельной поверхности ряда порошкообразных фторопластов (таблица 3.1). Установлено, что фторопласты, состоящие из чистого политетрафторэтилена, характеризуются меньшей величиной поверхности, чем сополимеры ПТФЭ и аналогичные хлорзамещенные полимеры. Возможно, это связано с особенностью обработки полимеров и способами формирования пористой поверхности таких полимеров.

С использованием оптического микроскопа изучен гранулометрический состав представленных фторопластов (таблица 3.1). В основном, для фторопластовых сорбентов характерен небольшой разброс в размерах гранул, обычно размер частиц находится в диапазоне 10–30 мкм. Частицы таких размеров обычно и используют для концентрирования веществ в динамических условиях в ВЭЖХ системах.

Как уже указано, механические свойства сорбента могут лимитировать их применение в проточных системах анализа. Показано, что микроколонки, наполненные перечисленными в таблице 3.1 полимерами создают противодействие в ВЭЖХ системе, величина которого находится в пределах 20–60 атм., что, в принципе не критично для современных жидкостных хроматографов. Однако, в ходе многоциклового работы установлено, что только один сорбент из рассматриваемой серии – полимер Ф-2М обеспечивает стабильную долгосрочную работу системы концентрирования, а остальные сорбенты уплотняются в микроколонке, что приводит к увеличению противодействия и изменению сорбционных свойств в динамическом режиме.

Таблица 3.1. Основные характеристики использованных в работе фторопластовых сорбентов.

Состав	Название	Примечание изготовителя	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм
ПВДФ	Ф2М		8,4	15-30
	Ф2М-МЦ	после мультициклона	6,6	10-15
ПТФХЭ	Ф3		5,5	15
ПТФЭ	Ф4Ан	нерассеянный	2,5	400-500
	Ф4Д	полученный по эмульсионной технологии	4,1	80-120
	Ф4ДМ	полученный по эмульсионной технологии, покрытый парафином	1,1	40-60
	Ф4М		4	50-100
	Ф4-М		4	50-100
	Ф4ПН		1,4	50-200
	Ф4ПН20		3,2	10-20
	Ф4ПН90		2	50-90
	Ф4ТГ	термообработанный и гранулированный	0,5	40-150
95% ТФЭ и 5% перфторпропил-винилового эфира	Ф50 № 1	резкое охлаждение	11,6	10-15
	Ф50 № 3	постепенное охлаждение	5,9	20-40
Сополимер ТФЭ и гексафторпропилена	Ф4МБ		5,7	10-20
Сополимер ТФЭ и дифторэтилена	Ф42Л	волокнистый	1,2	40-200
Сополимер ТФЭ и этилена	Ф40Ш		7,4	15
	Ф40П		9,1	15-30

ПТФЭ – политетрафторэтилен, ПВДФ – поливинилиденфторид, ТФЭ – тетрафторэтилен.

### 3.1.2. Изучение сорбции ПАУ на порошкообразных фторопластах

**Сорбция в статических условиях.** Установлено, что изотермы сорбции наиболее гидрофильного из ПАУ нафталина линейны в интервале его концентраций  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $6 \cdot 10^{-5}$  М. При более высокой концентрации нафталина (свыше  $1 \cdot 10^{-4}$  М)

изотерма выходит на насыщение, что свидетельствует о заполнении сорбционных позиций на поверхности фторопластового сорбента. Некоторую информацию о механизме сорбции нафталина могут дать расчеты геометрической поверхности сорбента, исходя из известной «площади» (проекции на плоскость) молекулы нафталина и сорбированного количества. Для таких расчетов обычно используют следующее выражение:

$$S_{уд} = a_m \omega_m N_A$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\omega_m$ , – площадь, занимаемая одной молекулой сорбируемого вещества на условно плоской поверхности. Так, при количестве нафталина в области насыщения изотермы сорбции, равном  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мМ/г, и площади, занимаемой молекулой нафталина на плоскости, приблизительно равной  $1 \text{ нм}^2$  [187], рассчитанные значения удельной поверхности Ф-40П и Ф-2М составили 9,0 и 8,3 м<sup>2</sup>/г. Как уже показано выше, удельная величина поверхности этих сорбентов, установленная методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 3.1), составила 9,07 и 8,37 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Как видно из сравнения полученных величин (которые практически совпадают), и с учетом вида изотерм сорбции, с высокой долей вероятности при сорбции нафталина на фторопластовых сорбентах наблюдается монослойное мономолекулярное заполнение поверхности. В этом случае резонно предположить, что эффективность сорбции нафталина на различных фторопластовых полимерах будет определяться величиной их удельной поверхности. Подтверждением этому служит сравнение коэффициентов распределения (в области линейности изотермы сорбции) нафталина на разных фторопластовых полимерах. Так, при сорбции на фторопластах с относительно высокой величиной поверхности (Ф-40П и Ф-2М) коэффициенты распределения нафталина составили 200 и 100 см<sup>3</sup>/г, а на сорбенте с малой величиной поверхности (Ф-4ПН20, 3.2 м<sup>2</sup>/г) – менее 5 см<sup>3</sup>/г.

Аналогично исследована сорбция бифенила и аценафтена на порошкообразных полимерах Ф-2М и Ф-40П (таблица 3.2). Установлено, что коэффициенты распределения растут в ряду нафталин, бифенил и аценафтен, что находится в соответствии с величиной их гидрофобности:  $\log K_{ow}$  3,36, 3,98 и 4,42 соответственно.

Проведенные предварительные исследования в статических условиях позволили установить области линейности изотерм сорбции и, соответственно, концентрации ПАУ для проведения динамических экспериментов и расчетов потенциальных возможностей сорбентов с использованием линейной модели динамики сорбции. Так, исходная концентрация нафталина в растворе при прохождении через колонку с сорбентом должна быть не выше  $3 \cdot 10^{-5}$  М, бифенила  $2 \cdot 10^{-5}$  М, а аценафтена  $3 \cdot 10^{-6}$  М.

Таблица 3.2. Характеристики сорбции гидрофобных соединений на фторопластовых полимерах в статических условиях.

Сорбент	Аналит	$K_d$ , мл/г	$R$ , %	Диапазон линейности изотерм сорбции, М, $\cdot 10^{-5}$
Ф-2М	Нафталин	$100 \pm 70$	$20 \pm 8$	1,0 – 6,0
	Бифенил	538	-*	0,5 – 2,5
	Аценафтен	565	-	0,2 – 0,6
Ф-40П	Нафталин	$200 \pm 200$	$50 \pm 10$	1,0 – 4,0
	Бифенил	534	-	0,5 – 2,5
Ф-50 №1	Нафталин	$80 \pm 40$	$30 \pm 9$	4,0 – 5,5
Ф-50 №3		$80 \pm 20$	$30 \pm 7$	3,0 – 6,0
Ф-4ПН20		$5 \pm 20$	-	-

\* - не определяли.

**Сорбция в динамических условиях.** Наиболее простым и удобным способом изучения сорбции веществ в динамических условиях является получение динамических выходных кривых или, иными словами, кривых проскока аналита. Часто для получения таких кривых достаточно подсоединить микроколонку с сорбентом к проточному детектору и регистрировать соответствующую кривую по мере пропускания раствора. Так, получены кривые проскока нафталина через колонки, наполненные полимерами Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-40П. Также получены кривые проскока бифенила и аценафтена через колонку с Ф-2М.

Детальное рассмотрение сорбционных процессов на микроуровне требует существенных вычислительных ресурсов и вряд ли оправданно в настоящее время. Наиболее подробные модели динамики сорбционных процессов, используемые в настоящей работе – детерминированные модели, включают в себя целый ряд упрощающих допущений [188,189]:

1. Пренебрегали неравномерностью радиального распределения скорости потока подвижной фазы, что позволило описывать сорбционную систему при помощи одной пространственной координаты.

2. Пренебрегали внутренней структурой сорбента (размерами и формой индивидуальных гранул сорбента, толщиной привитого слоя функциональных группировок и т.д.), что позволило описывать фазу сорбента как сплошную однородную среду.

3. Пренебрегали возможной зависимостью таких параметров системы, как коэффициенты распределения, массопереноса, дисперсии от концентрации микрокомпонента; постулировали постоянство этих параметров во времени и по длине слоя сорбента.

Подобные допущения позволяют ограничиться единственной пространственной координатой – расстоянием  $x$  вдоль слоя сорбента, обычно выражаемым как доля общей длины слоя. Перечисленные условия хорошо выполняются в большинстве сорбционных систем, используемых для концентрирования [190–192].

Для описания сорбции ПАУ на фторопластах дополнительно предполагали, что изотерма сорбции линейна, а массоперенос лимитируется внешней диффузией.

Математические модели динамики сорбции, построенные в рамках этих допущений, включают три уравнения: дифференциальные уравнения материального баланса (1) и кинетики (2), а также уравнение равновесия (изотермы) (3) с начальными и граничными условиями:

$$f \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta \left( c - \frac{1}{K_d} a \right) \quad (2)$$

$$K_d = \frac{a_{\text{равн}}}{c_{\text{равн}}} = \text{const} \quad (3)$$

где  $f$  – линейная скорость пропускания раствора,  $c$  – концентрация аналита в фазе раствора (на единицу объема раствора),  $a$  – концентрация аналита в фазе сорбента (на единицу массы сорбента),  $x$  – линейная координата вдоль слоя сорбента,  $t$  – время с момента начала сорбционного эксперимента,  $\beta$  – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса,  $c^{-1}$ ,  $K_d$  – размерный коэффициент распределения аналита (мл/г или аналогичные единицы).

Решение системы уравнений проводили в пакете Comsol в режиме «1D convection and diffusion» – одномерная конвекция и диффузия. Для решения обратных задач (расчета параметров модели по экспериментальным кривым) использовали метод итерационной оптимизации [193].

Рассчитаны коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса извлекаемых веществ  $\beta$  и коэффициенты их распределения  $K_d$  в изученных сорбционных системах (таблица 3.3, для краткости не приведена большая часть данных по сорбентам с низкой поверхностью). Установлено, что и в динамических условиях полимеры с развитой поверхностью Ф-2М и Ф-40П существенно лучше сорбируют нафталин, чем полимеры с малой поверхностью.

В ранних работах нашей группы показано [194], что корректное сравнение эффективности сорбентов при сорбции единичного аналита в динамических условиях достигается расчетом в каждой сорбционной системе и сравнением величины  $SE_{\max}$  (максимальной скорости пропускания раствора через единицу объема сорбента) при заданной степени извлечения и  $K_{\text{конц}}$ . Значения  $SE_{\max}$  рассчитывали для степени извлечения 95% и значений  $K_{\text{конц}}$  50 или 100 (таблица 3.3). Рассчитанные величины можно обсуждать с различных сторон, однако наши исследования были направлены исключительно на выбор наиболее эффективного сорбента, быстро и количественно извлекающего ПАУ из водных растворов. С этой точки зрения лучшим сорбентом следует признать полимер Ф-40П (таблица 3.3). К сожалению, этот сорбент оказался механически неустойчивым при многоцикловом использовании, поэтому для дальнейших исследований был выбран следующий по эффективности полимер Ф-2М, лишенный указанного недостатка.

Таблица 3.3. Кинетические и термодинамические характеристики сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах.

Сорбент	Аналит	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$\Gamma$ , мл/мл	$\beta$ , с <sup>-1</sup>	$K_d$ , мл/г	$K_{конц}$	$CE_{max}$ , мин <sup>-1</sup>	$t$ , мин
Ф-4ПН	Нафталин	1,4	18	0,24	22	10	0,028	7
Ф-40П	Нафталин	9,1	88	0,53	229	50	0,075	11
Ф-2М	Нафталин	8,4	78	0,25	228	50	0,062	27
	Бифенил	8,4	257	0,31	764	100	0,067	34
	Аценафтен	8,4	408	0,34	1183	100	0,069	37

$S_{уд}$  – удельная поверхность сорбента (м<sup>2</sup>/г),  $\Gamma$  – безразмерный коэффициент распределения аналита (мл/мл),  $\beta$  – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса (с<sup>-1</sup>),  $K_d$  – размерный коэффициент распределения аналита (мл/г),  $K_{конц}$  – коэффициент концентрирования аналита,  $CE_{max}$  – максимальная скорость пропускания раствора через единицу объема сорбента (мин<sup>-1</sup>),  $t$  – длительность проведения концентрирования (мин).

Кроме выбора наиболее эффективного в динамических условиях сорбента использование линейной модели динамики сорбции позволяет рассчитать оптимальные условия его использования (установить размеры колонки, выбрать скорость и время пропускания раствора для достижения максимального  $K_{конц}$ ), в частности, для концентрирования в проточной системе анализа. Такие расчеты (таблица 3.4) проведены для сорбции самого слабоудерживаемого (гидрофильного) из рассматриваемых веществ – нафталина, по этой причине выбранные условия будут приемлемы и для концентрирования остальных выбранных веществ.



Таблица 3.4. Расчетные значения оптимальных параметров систем для концентрирования нафталина на сорбенте Ф-2М.

( $K_{\text{конц}}=50$ , степень извлечения 95%).

Скорость пропускания, мл/мин	Объем колонки, мл	Объем пробы, мл	Длительность концентрирования, мин
1,5	0,066	27,0	18
1,0	0,059	23,0	23
0,5	0,051	20,0	40

Например, проведенные расчеты показали, что для 95%-ного извлечения нафталина на колонке объемом 0,066 мл с выбранным фторопластовым полимером возможно пропускать раствор со скоростью 1,5 мл/мин не более 18 мин (таблица 3.4). Экспериментально показано, что повышение скорости пропускания раствора свыше 1,5 мл/мин нежелательно из-за уплотнения сорбента в колонке и увеличения противодавления.

**Исследование десорбции соединений с фторопластовых сорбентов.** В связи с реализацией поставленной задачи – разработки способа проточного определения, стадия концентрирования не заканчивается извлечением аналитов на сорбенте, необходимо изучить и оптимизировать их десорбцию, а также попытаться минимизировать объем зоны концентрата в потоке.

Исследовали десорбцию нафталина с различных фторопластовых полимеров и, для сравнения, с силикагельного (Диасорб-130 С<sub>18</sub>) и полистирольного (Styrosorb MN 200) сорбентов (таблица 3.5), рассчитывали полуширину ( $W_{1/2}$ ) полученных пиков. Установлено, что наиболее узкие пики наблюдаются при использовании фторопласта Ф-42Л, самые широкие после десорбции с Ф-4МБ. При использовании классических сорбентов – октадецилсиликагеля и сверхсшитого полистирола полученные пики десорбции существенно шире, чем после десорбции с фторопластов. Несомненно, это является следствием реализации специфических взаимодействий нафталина с поверхностью указанных сорбентов.

В отличие от стадии сорбции, при десорбции следует наблюдать за поведением наиболее гидрофобного сильноудерживаемого компонента. В качестве такого анализа выбран аценафтен. Аценафтен десорбировали водными растворами с различным содержанием ацетонитрила – от 30 до 75% (рисунок 3.1). Установлено, что анализ количественно десорбируется с микроколонки с выбранным для дальнейшего использования полимером Ф-2М 50-процентным ацетонитрилом одним объемом колонки (30 с движения потока через колонку), а в случае использования октадецилсиликагеля в четыре раза большим объемом. В этих условиях с сорбента Styrosorb MN 200 аценафтен вообще не десорбируется.

Таблица 3.5. Полуширины пиков при десорбции нафталина с разных сорбентов. (Концентрация нафталина  $1 \cdot 10^{-5}$  М, скорость потока 1 мл/мин, объем колонки 0,1 мл).

Сорбент	Концентрация ацетонитрила в десорбирующем растворе, об, %		
	30	50	75
Ф-4ПН	0,143	0,091	0,078
Ф-4ТГ	0,176	0,104	0,082
Ф-4М	0,178	0,112	0,092
Ф-42Л	0,135	0,086	0,074
Ф-2М	0,167	0,114	0,092
Ф-40П	-*	-	0,139
Ф-4МБ	-	-	0,167
Ф-4АН	-	-	0,097
Ф-40Ш	-	-	0,103
Si-C18	-	-	0,342
Styrosorb MN 200	-	-	1,537

Исследовано влияние различных варьируемых факторов на ширину пиков при десорбции. Установлены достаточно очевидные закономерности (таблица 3.6): при увеличении слоя сорбента (размеров колонки), гидрофобности сорбированного

аналита и его извлеченного количества пики уширяются. Добиться их сужения можно повышением содержания ацетонитрила в составе десорбирующего раствора.

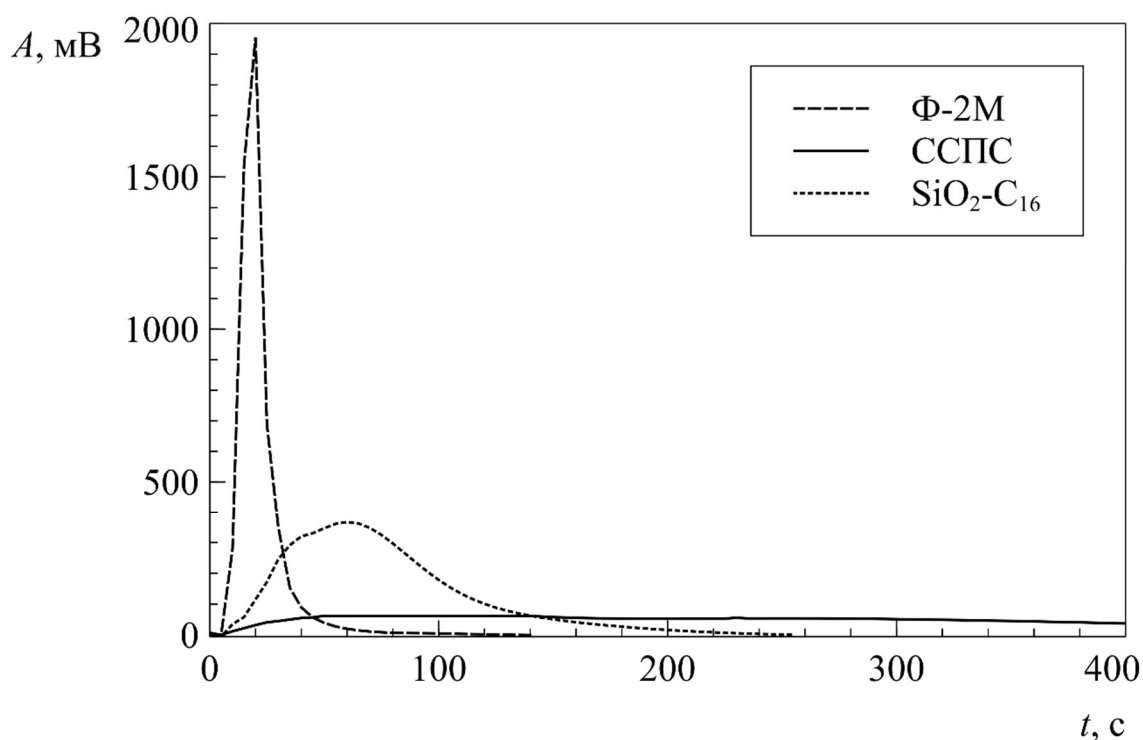


Рисунок 3.1. Кривые десорбции аценафтена. Аценафтен десорбировали 50% водным раствором ацетонитрила с фторопласта Ф-2М, силикагеля ХМК-С16 и сверхсшитого полистирола Styrosorb MN 200. На стадии концентрирования концентрация аценафтена  $1 \cdot 10^{-7}$  М, содержание ацетонитрила 5%, скорость пропускания раствора 1 мл/мин, объем колонки с сорбентом 0,5 мл.

Скорость потока десорбирующего раствора практически не влияет на ширины пиков аналитов. Так, при изменении такой скорости в пределах  $0,5\text{--}1,75$  мл·мин<sup>-1</sup> (50%-ный ацетонитрил) и объеме колонки 0,06 мл объем концентрата в потоке составляет 0,10-0,11 мл, что является удовлетворительным для инъектирования в ВЭЖХ систему. Следует отметить, что в дальнейшем десорбцию проводили при скорости 1 мл·мин<sup>-1</sup> во избежание уплотнения сорбента в колонке. При необходимости снижения объема концентрата можно воспользоваться известным приемом десорбции в противотоке.

Таблица 3.6. Ширины пиков при десорбции аналитов с сорбента Ф-2М.

Соединение	Концентрация нафталина, М	Концентрация ацетонитрила, %	Объем колонок, мл	Скорость потока, мл/мин	$W_{1/2}$ , мл
Нафталин	$1 \cdot 10^{-5}$	20	0,06	1	0,655
	$1 \cdot 10^{-5}$	30	0,06	1	0,262
	$1 \cdot 10^{-5}$	50	0,06	1	0,102
	$1 \cdot 10^{-5}$	50	0,1	1	0,269
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	0,5	0,068
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	0,75	0,079
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	1	0,076
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	1,25	0,086
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	1,5	0,072
	$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	1,75	0,070
$1 \cdot 10^{-5}$	75	0,1	1	0,092	
Бифенил	$1 \cdot 10^{-5}$	75	0,1	1	0,313
Аценафтен	$1 \cdot 10^{-5}$	75	0,1	1	0,515
Антрацен	$1 \cdot 10^{-5}$	75	0,1	1	0,553
Пирен	$1 \cdot 10^{-5}$	75	0,1	1	0,735

### 3.2. Концентрирование ПАУ на фторопластовых капиллярах

Как уже обсуждалось, ФК являются удобными и распространенными изделиями из фторопласта (обычно из ПТФЭ), которые можно и нужно применять для концентрирования гидрофобных веществ из водных растворов, так как при этом можно получать минимальные объемы жидкого концентрата после десорбции. В отличие от порошковых сорбентов, извлечение микроколичеств веществ на внутренних стенках капилляров обычно не сопровождается ростом противодавления в жидкостной системе. Поверхность капилляра стабильна, ее свойства не меняются при многоцикловом использовании.

Использовать ФК, как и другие сорбенты малой емкости, для количественного извлечения аналитов из растворов практически невозможно. Так, предварительные исследования показали, что степень извлечения нафталина на капилляре длиной 3 м и внутренним диаметром 0,5 мм не превышала 50%. Однако это не является препятствием для применения таких сорбентов в гибридных и комбинированных методах анализа, ярким примером такого использования является так называемая твердофазная микроэкстракция. Степень извлечения аналитов в таких системах невелика, но извлечение аналита проводят до наступления равновесия, при этом количество извлеченного вещества пропорционально его коэффициенту распределения. В области линейности изотермы сорбции, соответственно получают линейные градуировочные зависимости. Такой вариант проведения концентрирования и выбран нами для концентрирования ПАУ на ФК.

**Оценка сорбционной емкости фторопластового капилляра.** Через капилляр длиной 3 м и внутренним диаметром 0,5 мм пропускали водный раствор антрацена «до насыщения». Антрацен десорбировали ацетонитрилом, аналит определяли в растворе спектрофотометрическим методом. Установлено, что динамическая емкость капилляра составила  $3 \cdot 10^{-5}$  г·м<sup>-2</sup>, что эквивалентно заполнению антраценом приблизительно 1/8 геометрической поверхности ФК.

### **3.2.1. Изучение сорбции ПАУ на фторопластовых капиллярах.**

Доступное для сорбции аналита количество сорбента при использовании капилляров определяется площадью внутренней поверхности капилляра, которая линейно зависит от его длины при фиксированном диаметре. Поэтому «концентрацию» аналита в фазе сорбента выражали в мг на метр капилляра. Изотерму сорбции нафталина рассчитывали из данных, полученных в ходе динамических экспериментов (ДВК) при пропускании через капилляр водных растворов нафталина (с добавкой 5% ацетонитрила) концентрацией от 0,1 до 1,0 мкг·мл<sup>-1</sup>. Строили зависимости количества сорбированного нафталина (мг·м<sup>-1</sup>), рассчитанного из площади над ДВК, от его концентрации в растворе. Изотерма сорбции нафталина линейна в области 0,1 – 1,0 мкг·мл<sup>-1</sup>,  $K_d$  составил 0,3 л·м<sup>-1</sup>.

Нафталин концентрировали на ФК (концентрации аналитов составляли  $1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ , содержание ацетонитрила 5%), регистрировали динамические выходные кривые при различных скоростях пропускания раствора – от 1 до  $3 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Найдено, что для достижения равновесия (когда концентрации аналита на входе и на выходе из капилляра становятся равными), независимо от скорости пропускания раствора, требуется приблизительно 6 мин. В дальнейших экспериментах раствор через капилляр пропускали со скоростью  $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Аналогично исследовали сорбцию бифенила и других ПАУ (аценафтена, антрацена и пирена). Установлено, что равновесие сорбционного процесса при сорбции этих аналитов на ФК, устанавливается приблизительно через 8 мин после начала пропускания раствора через ФК.

### 3.2.2. Изучение десорбции при использовании ФК

Как уже отмечалось, важнейшим параметром при использовании концентрирующего устройства в проточной системе анализа, является ширина зоны концентрата в потоке, движущимся в сторону детектора. По сути, именно этот параметр и определяет большинство метрологических характеристик гибридного определения. При использовании современных детекторов с быстрым откликом можно однозначно сказать, что чем меньше объем зоны концентрата, тем больше коэффициент концентрирования, и тем выше чувствительность определения аналита. То же самое можно сказать и об объеме зоны концентрата, вводимом в ВЭЖХ систему (как в нашей работе), особенно при введении всего концентрата через петлю хроматографа. Чем уже зона концентрата, вводимого в ВЭЖХ систему, тем меньше нарушается равновесие в хроматографической колонке, тем лучше разделение веществ и вид хроматограмм.

Получали кривые десорбции после проведения концентрирования ПАУ в ФК. Обычно получали двойной пик (рисунок 3.2) при пропускании потока через СФ детектор. Исследование природы таких пиков показало, что первый из них обусловлен не поглощением концентрата, а так называемым шпирен-эффектом, образованием линзы в потоке на границе раздела растворов с разным показателем преломления [195] – десорбирующего раствора и концентрата. Оценивая ширину

второго пика, собственно зоны концентрата в потоке, можно сказать, что для десорбции ПАУ 75%-ным ацетонитрилом достаточно 1 мин (за это время через ФК проходит один объем ФК).

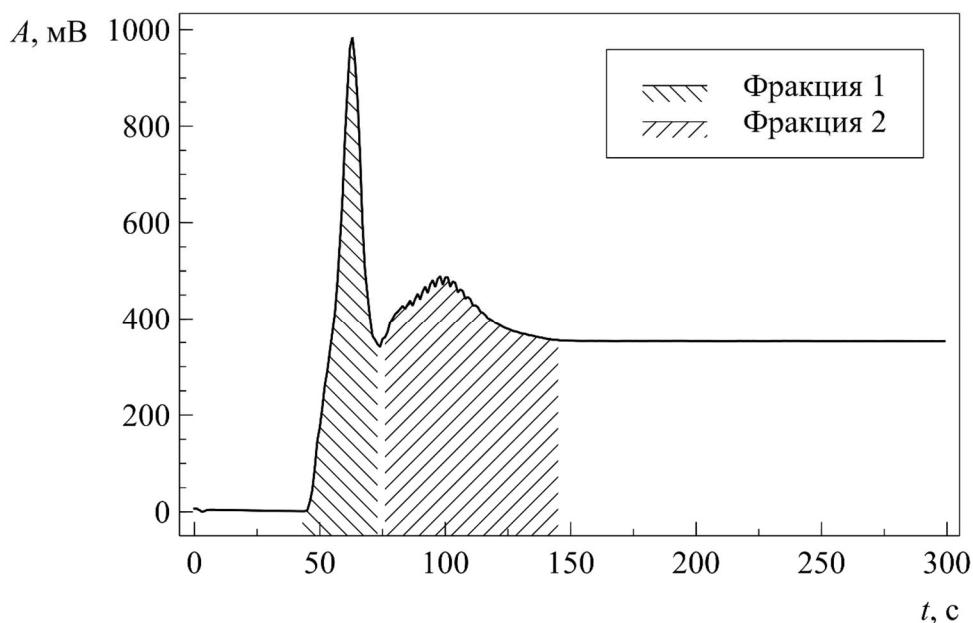


Рисунок 3.2. Кривая десорбции нафталина ацетонитрилом со стенок фторопластового капилляра. Нафталин концентрировали из 20 мл раствора концентрацией 1 мг/л при скорости пропускания 1 мл/мин на стенках фторопластового капилляра. Соединения десорбировали 75% водным раствором ацетонитрила.

### 3.3. Выводы к главе 3

Фторопластовые полимеры, а также соответствующие капилляры предложены в качестве сорбентов для концентрирования бифенила и некоторых ПАУ из водных растворов в динамических условиях. Для выбора наиболее эффективного из порошкообразных фторопластов, а также условий концентрирования применяли линейную модель динамики сорбции. Показано, что для концентрирования выбранных гидрофобных аналитов в динамическом режиме предпочтительно использовать порошкообразный фторопласт Ф-2М, эффективно извлекающий аналиты и характеризующийся хорошими механическими свойствами, достаточными для использования в

многоцикловом режиме сорбция-десорбция. Показана возможность концентрирования аналитов на фторопластовых капиллярах в режиме полного (равновесного насыщения). Установлено, что аналиты десорбируются малыми объемами водных растворов ацетонитрила.



## Глава 4. Пористый графитированный углерод: новые приемы разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ<sup>4</sup>

**Описание проблемы. Постановка задачи.** Одними из наиболее распространенных и широко используемых сорбентов, применяемых, в первую очередь, в технологических целях, являются углеродные. Масштабное использование некоторых углеродных сорбентов, например, активных углей обусловлено их особыми свойствами, отличающимися от свойств других сорбентов, а также относительно простыми путями их получения. Высокая эффективность

---

<sup>4</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Statkus M. A., Goncharova E. N., Gorbacheva S. Yu, Tsysin G. I. Solvation characteristics of porous graphitic carbon Hypercarb in subcritical water chromatography. // *Talanta*. 2018. V. 188. P. 365–369. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 50%; E. N. Goncharova, M. A. Statkus, P. N. Nesterenko, G. I. Tsysin, and Yu A. Zolotov. Solid-phase extraction of alkylphosphonic and o-alkylalkylphosphonic acids followed by hplc separation using porous graphitic carbon sorbents. // *J. Chrom. A*. 2021. V. 1653. P. 462420. (Импакт фактор Web of Science – 4,601. Q1) 50%; Сохраняева А. С., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181–1189. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Statkus M. A., Sokhranyeva A. S., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Subcritical water for the desorption of 2-chlorophenol in on-line solid-phase extraction–HPLC analysis. // *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. № 5. P. 270–271. (Импакт фактор Web of Science – 1,786. Q3) 40%; Борисова Д. Р., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 3. С. 224–231. (Импакт фактор Scopus – 0,9.) 40%; Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123–1142. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Борисова Д. Р., Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение моноэфиров фталевой кислоты, включающее десорбцию субкритической водой. // *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. 2015. Т. 56. № 5. С. 42–47. Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Borisova D. R., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. On-line coupling of solid-phase extraction of phenols on porous graphitic carbon and LC separation on C18 silica gel column via subcritical water desorption. // *Separation Science and Technology*. V. 51, № 12, P. 1979–1985. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%; Борисова Д. Р., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе. // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 8. С. 699–713. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Гончарова Е. Н., Семенова И. П., Статкус М. А., Цизин Г. И. Градиентное ВЭЖХ разделение алкилфосфоновых кислот на пористом графитированном сорбенте HYPERCARB с использованием водного раствора муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. 2017. Т. 58. № 6. С. 275–280. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И., Селимов Р. Н. ВЭЖХ-определение глифосата, аминометилфосфоновой кислоты и глюфосината с использованием пористого графитированного сорбента HYPERCARB. // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. 2018. Т. 59. № 6. С. 395–403. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Концентрирование органических веществ на малополярных сорбентах в проточных системах анализа. // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 11. С. 804–817. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ. // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 4. С. 291–315. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И. Концентрирование гидрофильных фосфорорганических веществ на сорбенте Hypercarb. // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 5. С. 399–407. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%.

активных углей при извлечении веществ из газовых и жидких сред определяется высокоразвитой поверхностью (1000 и более м<sup>2</sup>/г) из-за наличия нанопор, а также большим содержанием функциональных групп, особенно кислородсодержащих, на поверхности сорбентов.

В последние десятилетия найдены и усовершенствованы способы получения других, в частности, наноуглеродных материалов, которые также обладают особыми свойствами и могут быть использованы в качестве сорбентов. К таким материалам относятся нанотрубки, фуллерены, наноалмазы, различные графитизированные материалы.

К сожалению, те же особенности строения и состава большинства углеродных сорбентов, которые определяют их широкое применение в промышленности, а именно наличие высокоразвитой поверхности и кислородных групп на поверхности, обычно препятствуют их применению для целей обратимого концентрирования и ВЭЖХ разделения. Так, указанные свойства обеспечивают высочайшее сродство аналитов к поверхности углеродных материалов (что затрудняет десорбцию извлеченных веществ), а диффузия микрокомпонентов в нанопорах обеспечивает кинетические затруднения, особенно при десорбции. По сути, сильные специфические взаимодействия извлекаемых компонентов с поверхностными функциональными группами углеродных сорбентов не дают проявляться уникальным, но более слабым взаимодействиям с графеновой поверхностью. Эти факторы, наверное, и определили интенсивный поиск путей синтеза углеродных материалов, не содержащих функциональных групп и нанопор.

Одним из таких материалов, привлечший внимание аналитиков, и применяющийся в настоящее время для разделения и концентрирования гидрофильных компонентов водных растворов, является пористый графитированный углерод (ПГУ).

Способы синтеза ПГУ не очень просты, обычно они включают получение органополимерной пленки на поверхности силикагеля, сжигание этой пленки (пиролиз при 1000 °С) в инертной атмосфере, выщелачивание силикагельной матрицы, обжиг полученного материала в атмосфере водорода для удаления

функциональных групп и окончательный нагрев материала при 2000–3500 °С в атмосфере аргона для уничтожения дефектов структуры и нанопор с образованием двумерной кристаллической поверхности. Полученный продукт (ПГУ) состоит из неупорядоченных друг относительно друга кристаллических графитовых лент [196].

Уникальной особенностью ПГУ является способность извлекать из водных растворов полярные молекулы, и даже ионы. Несмотря на то, что ПГУ используют в целях разделения и концентрирования в течение трех десятилетий, представления о механизме взаимодействия указанных аналитов с его поверхностью продолжают совершенствоваться. Так, при изучении сорбции на ПГУ некоторых фенольных соединений [197–200], производных анилина [201], барбитуратов [202,203], стероидов [204], ингибиторов моноаминоксидазы [205] и хлорфеноксисукусной кислоты [206] установлено, что сила взаимодействия (удерживание) зависит от электронной плотности аналитов, электронодонорному или электроноакцепторному характеру функциональных групп аналитов, их числу, положению и стерическим ограничениям в молекуле. Сложность и необычность найденных закономерностей потребовали даже введения специального термина “polar retention effect on graphite” (эффект полярного удерживания на графите) [196]. Размер, структура и поляризуемость молекул растворителя тоже влияет на взаимодействие полярных веществ с поверхностью ПГУ [207].

Показано, что способность молекул аналита принимать плоскую конформацию также может увеличивать взаимодействие с плоской поверхностью графитовых лент ПГУ [208,209]. Это ценное свойство неоднократно использовали при ВЭЖХ разделении близких по структуре веществ на ПГУ, таких как позиционные изомеры монозамещенного сульфобутилового эфира  $\beta$ -циклодекстрина [210], алкалоидов пиперидинового типа шуманифина и N-метилсульмантина [211], эфиров тропана (гидроксипропановых эфиров) [212], гормонов эквилин-3-сульфата и D-8,9-дегидроэстон-3-сульфата, а также их сложных смесей – эквилин-3-сульфата, D-8,9-дегидроэстон-3-сульфата, эстрон-3-сульфата, 17 $\alpha$ -дигидроэквилин-3-сульфата [213], аминокислот – лейцина, изолейцина, алло-изолейцина и гидроксипролина [214], а также ряда других изомеров.

Несомненным достоинством ПГУ, как и других углеродных сорбентов, является его устойчивость в агрессивных средах – даже в 10 М растворов кислот и щелочей [215], что дает возможность сорбировать многие вещества в нейтральной форме, а также при высоких температурах (до 250 °С) [216–218]. Установлено, что при высоких температурах ПГУ не меняет своих сорбционных свойств, хотя иногда наблюдали уплотнение сорбента за счет изменения геометрии металлического корпуса колонки [219,220].

Уникальные свойства ПГУ обеспечили его широкое использование для решения сложных хроматографических задач. Кроме рассмотренных выше изомеров различных веществ, ПГУ успешно применяли при разделении/определении полярных ароматических соединений (карбоновых кислот [221,222], метаболитов крезола [223], смеси п-нонилфенолов [224], фенольных соединений [225]), углеводов (смесей олигосахаридов [226], циклодекстринов [227], алкилгликозидов [228], разветвленных олигосахаридов [229], фосфатов сахара [230], N-гликанов и O-гликанов [231], гликопротеинов и гликопептидов [232], каррагинанов [233,229]), нуклеотидов и нуклеозидов (гипоксантина, ксантина, гуанина и аденина в образцах тканей моллюсков [215] моно-, ди- и трифосфатов нуклеозидов [234]), аминокислот и пептидов [235–238] и многих других полярных соединений.

Устойчивость ПГУ при высоких температурах обеспечило возможность его использования в высокотемпературной жидкостной хроматографии (ВТ-ВЭЖХ). При этом реализуются преимущества, характерные для этого метода – ускоряется массоперенос (снижается время анализа, улучшается симметрия пиков), снижается вязкость подвижной фазы (снижается противодавление) без снижения эффективности разделения аналитов [239,240]. С использованием ПГУ в ВТ-ВЭЖХ определяли циклоспорин в липосомах (95°С) [241], разделяли смеси стеринов (150°С) [242], этоксилаты октилфенола (100°С) [243], дифенгидрамина, хинина, кодеина, пропранолола, хлорпрокаина [244].

Известны отдельные работы по использованию субкритической воды в качестве элюента в ВТ-ВЭЖХ с ПГУ. Интерес к этому направлению в настоящее

время растет из-за привлекательности воды в качестве альтернативы органическим растворителям и возможности применения универсальных детекторов, например пламенно-ионизационного [245]. С использованием субкритической воды на ПГУ разделяли, например, триазиновые гербициды [220], компоненты фармацевтических препаратов [246], изомеры некоторых ароматических веществ [247]. Однако отмечен и существенный недостаток высокотемпературного разделения – возможная нестабильность аналитов в этих условиях [248].

ПГУ часто используют и для концентрирования веществ из водных растворов, особенно для извлечения полярных аналитов. Для этих целей обычно используют более дешевые модификации ПГУ (полидисперсные, с более крупным размером частиц), так как хроматографическое разделение аналитов при концентрировании обычно не требуется, стараются добиться абсолютного концентрирования и отделить аналиты от сопутствующих компонентов растворов. Эти сорбенты также характеризуются повышенным сродством к полярным аналитам [249–251].

Так, на колонках с ПГУ концентрировали микроколичества атразина и его шести основных продуктов разложения [250,251], пестицидов оксанила, метомила, метамитрона, фенурона, метоксулона, симазина, метрибузина, атразина, 3,5-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, пентахлорфенола, антрацена и др. [252], параквата, диквата и дифензоквата [253], а также некоторых фенолов (фенола, ди- и тригидроксibenзола, аминифенола и др.) [254] для высокочувствительного ВЭЖХ–МС определения. Неорганические и органические соединения селена (селенит, селенат, селенометионин, селеноцистин и селеноэтионин) концентрировали и затем разделяли при десорбции на колонке с ПГУ для высокочувствительного ИСП-МС [255] и ИСП-АЭС [256] определения форм селена в растворах.

Возможность использования ПГУ и для концентрирования, и для разделения аналитов реализована в проточных сорбционно-ВЭЖХ системах анализа. Такие системы предложены для определения некоторых гербицидов (диквата, параквата и дифензоквата) в водах (для концентрирования – колонка с графитированной сажой или с ПГУ, для разделения – с ПГУ) [257,258], продуктов трансформации антрацена

в грунтовых водах (обе колонки с ПГУ) [254], полярных пестицидов — диизопропилатразана, диэтилатразина и их метаболитов (обе колонки с ПГУ) в грунтовых водах [250].

Таким образом, ПГУ является весьма перспективным сорбентом для концентрирования веществ, особенно полярных, из водных растворов, а также для ВЭЖХ разделения таких веществ. Также привлекают внимание такие свойства ПГУ, как термическая устойчивость, электропроводящие и другие. Возможности ПГУ далеко не исчерпаны, опубликовано много новых работ, в которых ПГУ, благодаря уникальным свойствам, находит все новые применения.

В настоящей работе предложены оригинальные способы использования субкритической воды и ПГУ для концентрирования полярных органических соединений, а также приемы, повышающие эффективность разделения полярных соединений на ПГУ в условиях градиентного элюирования.

#### **4.1. Применение субкритической воды для десорбции аналитов (фенолов и фталатов)**

Одним из перспективных и малоразработанных приемов, направленных на улучшение метрологических характеристик ВЭЖХ определения веществ, а также на снижение использования органических растворителей представляется применение воды в субкритическом состоянии в качестве элюента, особенно при концентрировании веществ. Как уже отмечалось выше, такая возможность была продемонстрирована ранее [246–248]. Однако к началу проведения наших исследований это направление было разработано слабо, например, не были исследованы закономерности удерживания веществ в среде субкритической воды, а также не предложены способы применения этого элюента в проточных сорбционно-ВЭЖХ системах анализа.

##### **4.1.1. Изучение устойчивости сорбентов в среде субкритической воды**

Изменение свойств сорбентов при их эксплуатации в среде субкритической воды исследовали многократно [246,259–267], однозначно установлено, что в

наибольшей степени разрушаются силикагельные сорбенты, в большей степени свои свойства сохраняют сорбенты на основе органических полимеров, наилучшую устойчивость демонстрируют углеродные сорбенты. Эти выводы чаще всего сделаны на основании изучения хроматографических свойств сорбентов и их изменений после воздействия субкритической воды. К сожалению, такой инструмент наблюдения за устойчивостью сорбента не подходит для решения поставленной нами задачи – использования субкритической воды в проточных сорбционно-ВЭЖХ системах анализа. Так, применение субкритической воды в ВТ-ВЭЖХ при частичном разрушении сорбента приводит лишь к дрейфу базовой линии на хроматограмме, что не критично для разделения/определения веществ. Использование этого агрессивного элюента в сорбционно-ВЭЖХ системе предполагает получение концентрата в потоке (после сорбции и десорбции субкритической водой), загрязненного продуктами деструкции сорбента, который поступает в хроматографическую (разделительную колонку). В этом случае возможно наложение пиков на хроматограмме, так и необратимое загрязнение дорогой хроматографической колонки. В связи с этим, методология изучения устойчивости сорбента должна быть другой, необходимо регистрировать наличие продуктов деструкции на хроматограмме.

Для этой цели мы собрали ВЭЖХ систему на базе стандартного хроматографа, позволяющую получать субкритическую воду и использовать ее на стадии десорбции аналитов (рисунок 4.1). Капилляры из нержавеющей стали (длина 1,5 м и внутренний диаметр 0,25 мм) использовали в качестве трубопроводов, предназначенных для нагрева и охлаждения. Для нагрева трубопровода применяли корпус печи от газового хроматографа ЛХМ-80, в который помещен ТЭН мощностью 1800 Вт.

Для установления степени чистоты концентрата, полученного после десорбции субкритической водой (150 и 200 °С) при длине волны 275 нм регистрировали хроматограммы «холостого опыта» (рисунки 4.2 и 4.3). Показано, что наименьшее число пиков на хроматограмме, обусловленных продуктами деструкции сорбентов, получено в случае ПГУ Hypercarb, органополимерные сорбенты Strata-X и сверхсшитый полистирол MN-200 в большей степени

подвержены разложению в субкритической воде, причем, чем выше температура, тем больше продуктов разложения обнаруживается в концентрате.

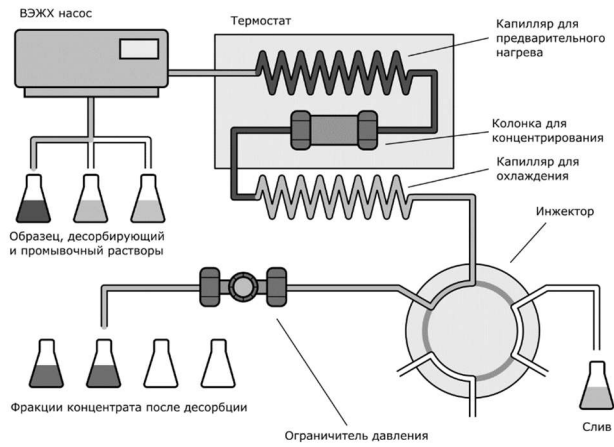


Рисунок 4.1. Устройство для получения субкритической воды и ее использования для десорбции веществ.

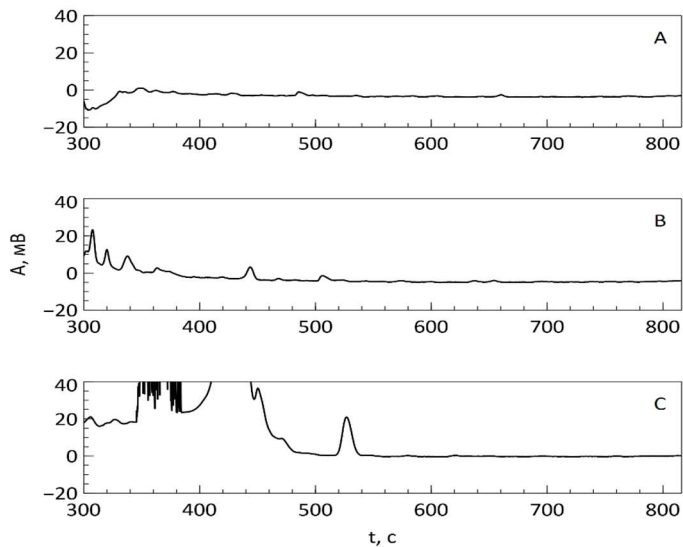


Рисунок 4.2. Хроматограммы, полученные в ходе «контрольного» опыта при 150 °С для разных сорбентов: Hypercarb (A), MN-200 (B), Strata-X (C). УФ-детектирование, длина волны 275 нм.



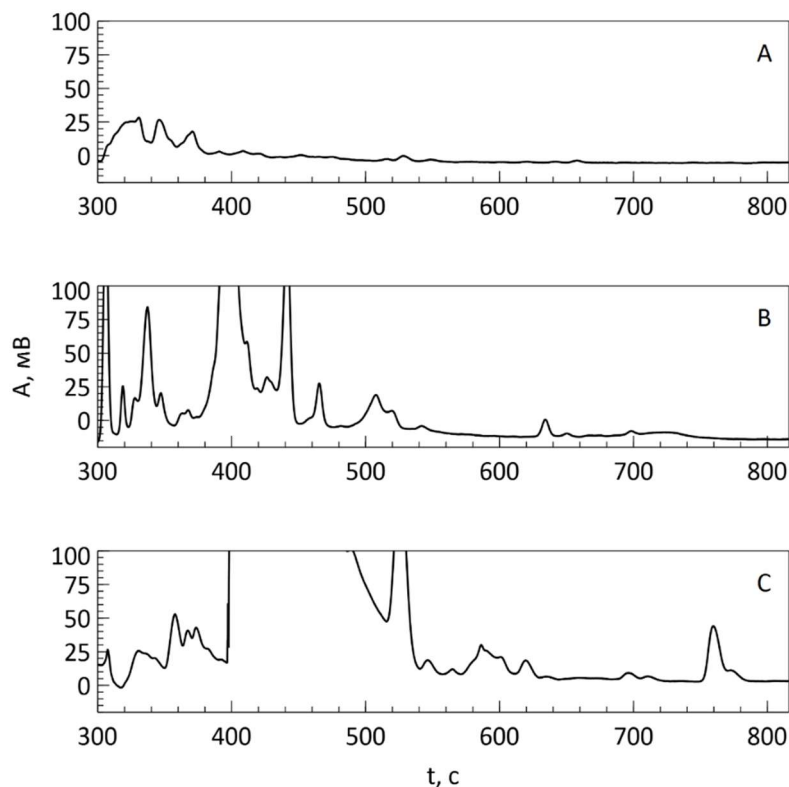


Рисунок 4.3. Хроматограммы, полученные в ходе «контрольного» опыта при 200 °С для разных сорбентов: Hypercarb (A), MN-200 (B), Strata-X (C). УФ-детектирование, длина волны 275 нм.

#### 4.1.2. Извлечение фенолов и фталатов на сорбенте Hypercarb

Актуальность определения фенолов и фталатов в водах различных типов и других объектах многократно обсуждалась и не требует дополнительных доказательств. Предложено большое число способов высокочувствительного определения этих веществ, некоторые из них применяют в рутинном анализе. В настоящей работе эти вещества выступают в качестве «модельных», их гидрофильность и полярность варьируется в широких пределах, кроме того не до конца прояснена их устойчивость в агрессивной среде субкритической воды, особенно это касается фталатов.

Возможность эффективного извлечения фенольных соединений на ПГУ показана ранее [197–200,225,254,268]. При этом отмечали, что свойства ПГУ различных коммерческих марок могут различаться, это обусловлено различием в деталях непростого синтеза ПГУ. В связи с этим мы провели небольшой объем

исследований по изучению сорбции некоторых фенолов (фенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола) и фталатов (фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата, монобензилфталата, монобутилфталата, диметилфталата, моноциклогексилфталата, диэтилфталата, моно-*s*-октилфталата, дифенилфталата, дибутилфталата, дигептилфталата, бис(2-этилгексил)фталата, диоктилфталата) на выбранном нами сорбенте Nupercarb.

Показано, что все выбранные фенолы с высокой степенью извлечения (80 – 100%) сорбируются на миниколонке с Nupercarb (30×2,1 мм) из объемов раствора до 50 мл, за исключением фенола (50% из 15 мл) и динитропроизводных (из 30 мл раствора 2,4-динитрофенол извлекается на 71%, а 2-метил-4,6-динитрофенола – на 54%). В последующих экспериментах фенолы извлекали из 10 мл. При разработке методик повышенной чувствительности (гл. 5) этот объем увеличивали до 50 мл, учитывая возможность потерь фенола и динитропроизводных на стадии извлечения. Все растворы содержали 0,1 об. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для перевода аналитов в молекулярную форму.

Установлено, что в этих условиях фталаты извлекаются количественно.

#### **4.1.3. Изучение возможности десорбции фенолов и фталатов субкритической водой**

Ключевым условием, определяющим возможность замены органических элюентов на субкритическую воду в проточных системах анализа, включающих концентрирование, является реализация быстрой и количественной десорбции аналитов после их извлечения на сорбенте. Желательно также, чтобы объем концентрата в потоке, предназначенный для введения в хроматографическую колонку, был минимальным. Для изучения такой возможности, а также для выбора условий десорбции проведен комплекс экспериментов. Исследовали влияние температуры и скорости пропускания субкритической воды на степень десорбции аналитов и объем получаемого концентрата. В связи с тем, что нагрев стальных капилляров в собранном нами устройстве не происходит мгновенно, важен еще один

параметр – время предварительного прогрева печи. Показано, что оптимальная скорость пропускания десорбирующего раствора – 0,5 мл/мин, время предварительного прогрева печи 10 мин.

**Десорбция фенолов.** Фенолы извлекали на миниколонке с сорбентом Nupercarb из 10 мл раствора, содержащего 0,1 об. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и десорбировали при 150 – 200 °С. Поток, содержащий концентрат, охлаждали после выхода из колонки и собирали порциями по 0,5 мл. В каждой порции определяли содержание аналитов с использованием ВЭЖХ. После проведения каждого эксперимента колонку промывали последовательно смесью изопропанол-ацетонитрил (75:25% об. /об.) и ацетонитрилом. Сравнивали десорбцию аналитов субкритической водой с их десорбцией ацетонитрилом (при комнатной температуре) (рисунок 4.4). Примеры зависимостей содержания фенолов от объема пропущенного элюента приведены на рис. 4.5.

Степень десорбции рассчитывали как отношение суммарного количества каждого фенола во всех аликвотах после десорбции к исходному сорбированному количеству (таблица 4.1).

Установлено, что десорбция субкритической водой в принципе похожа на десорбцию ацетонитрилом, что согласуется с близкими значениями диэлектрической проницаемости этих растворителей [269]. Так, для десорбции фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола и 2,4-диметилфенола объем субкритической воды (175°С), необходимый для десорбции, даже меньше, чем соответствующий объем ацетонитрила. Повышение температуры субкритической воды, которое должно способствовать десорбции, приводит, наоборот, к снижению количества обнаруживаемого в концентрате незамещенного фенола, что свидетельствует о частичном разложении аналита. Десорбции более устойчивых 4-хлор-3-метилфенола и 2,4-дихлорфенола более эффективна при 200°С. Минимальный объем элюента, необходимого для десорбции, в этих условиях составил 2,5 мл.

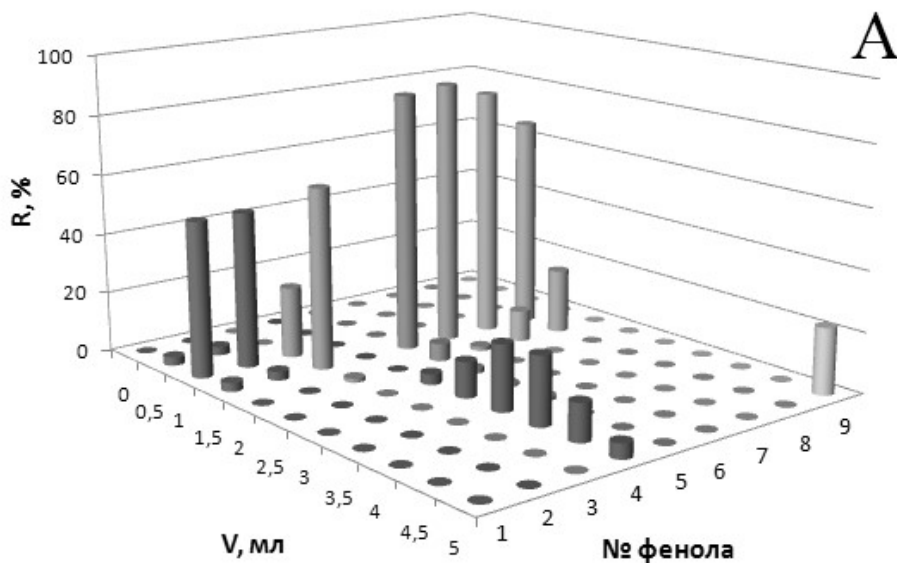


Рис. 4.4. Десорбция фенолов ацетонитрилом при 25 °С.

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4-динитрофенол, 5 – 2-нитрофенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 4-хлор-3-метилфенол, 8 – 2,4-дихлорметилфенол, 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол. Фенолы концентрировали из 10 мл раствора,  $c_{\text{фенолов}} = 0,4$  мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нуресcarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

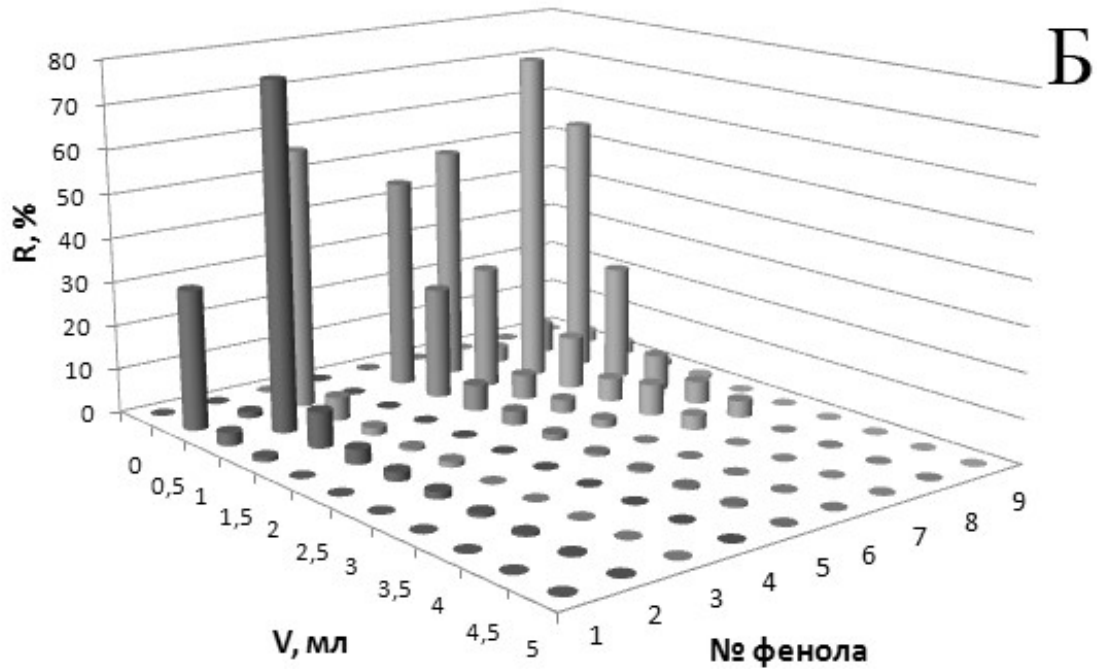


Рис. 4.5. Десорбция фенолов субкритической водой при 200 °С.

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4-динитрофенол, 5 – 2-нитрофенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 4-хлор-3-метилфенол, 8 – 2,4-дихлорметилфенол, 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол. Фенолы концентрировали из 10 мл раствора,  $c_{\text{фенолов}} = 0,4$  мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нурсорб. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

Таблица 4.1. Степень десорбции фенолов, % (n = 3, P = 0,95)

Определяемое вещество	Десорбирующий раствор			
	ацетонитрил	СВ, 150°C	СВ, 175°C	СВ, 200°C
Фенол	58±2	68±4	80±6	36±2
4-Нитрофенол	94±2	94±1	99±6	96±2
2-Хлорфенол	86±1	100±6	97±9	80±6
2,4-Динитрофенол	77±5	0	0	0
2-Нитрофенол	96±4	77±10	83±2	74±3
2,4-Диметилфенол	83±2	77±1	74±3	76±3
4-Хлор-3-метилфенол	91±4	74±4	72±7	71±1
2,4-Дихлорфенол	92±2	67±1	70±3	73±4
2-Метил-4,6-динитрофенол	22±1	0	32±2	7±2

**Десорбция фталатов.** Десорбцию этих веществ изучали в аналогичных условиях. Установлено, что эти вещества в большей степени подвержены гидролизу в субкритической воде, чем фенолы. Некоторые результаты изучения десорбции фталатов приведены на рисунках 4.6-4.7, а также в таблице 4.2. Более подробно данные представлены в приложении, рис. 1-12.

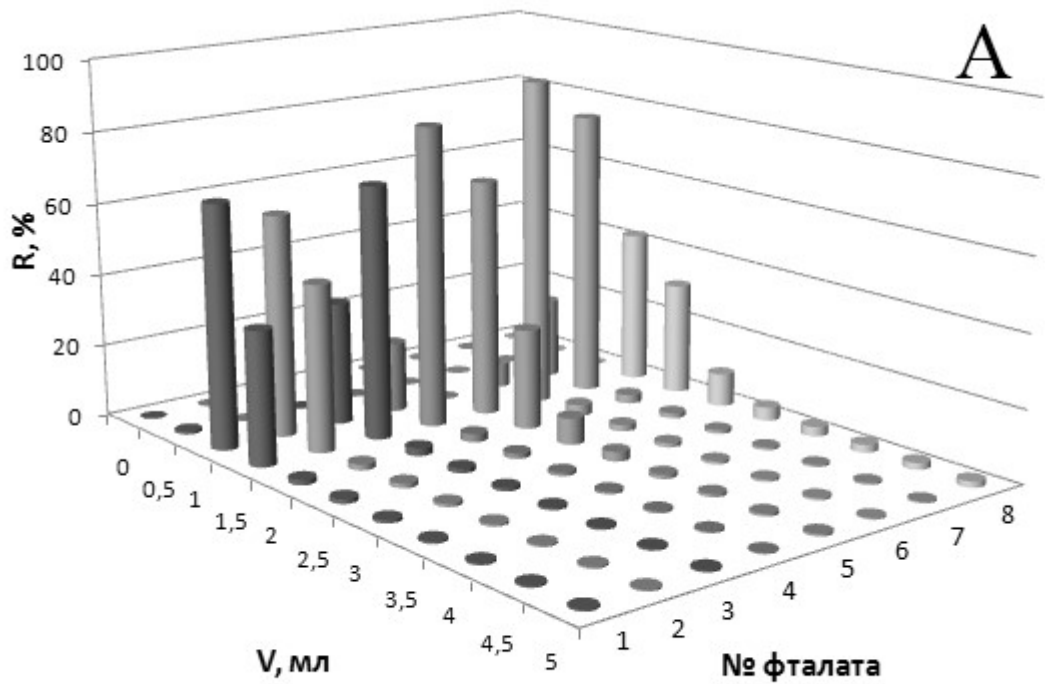


Рис. 4.6. Десорбция фталатов ацетонитрилом при 25 °С.

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моноциклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5$  мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нуресcarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

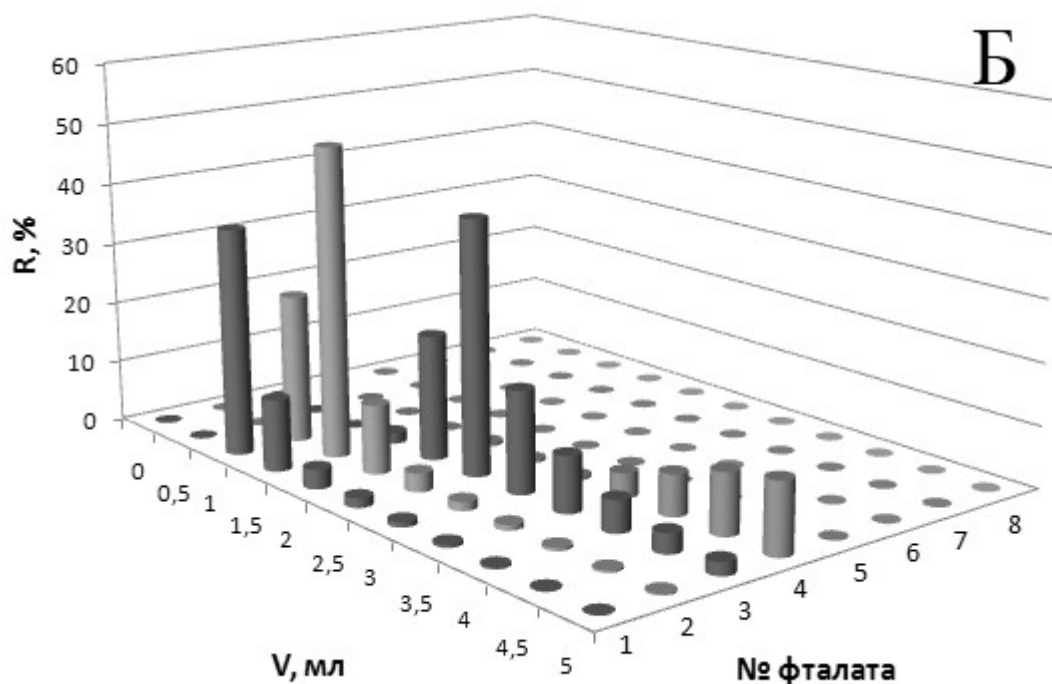


Рис. 4.7. Десорбция фталатов субкритической водой при 150 °С.

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моно-циклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5$  мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нурегcarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.



Таблица 4.2. Степень десорбции фталатов (n = 3, P = 0,95)

Определяемое вещество	Десорбирующий раствор			
	ACN	CB, 150°C	CB, 175°C	CB, 200°C
Монометилфталат	92±5	40±5	20±5	15±5
Моноэтилфталат	95±2	75±2	50±5	15±5
Монобутилфталат	90±1	60±20	45±5	20±5
Моно-s-октилфталат	95±2	-*	-*	-*
Монобензилфталат	89±5	-*	-*	-*
Моно-циклогексилфталат	93±1	-*	40±20	45±5
Диметилфталат	91±1	93±10	95±5	94±10
Диэтилфталат	96±1	-*	80±15	100±15

\* – не десорбируются.

При десорбции монометилфталата, моноэтилфталата и диметилфталата субкритической водой при 150 °С наблюдается пик, по ширине близкий с пиком, получаемым при десорбции ацетонитрилом. Однако время выхода этого пика больше, чем при десорбции ацетонитрилом. То есть в данных условиях ацетонитрил является более сильным элюентом, чем субкритическая вода. При более высоких температурах скорость десорбции увеличивается, однако при этом ускоряется и гидролиз фталатов.

Таким образом, устойчивость большинства выбранных нами фталатов в среде субкритической воды, особенно при высоких температурах (свыше 175°C) неудовлетворительная, наряду с десорбцией наблюдается существенный гидролиз веществ. Этот факт инициирует поиск компромиссных условий десорбции. Одним из возможных путей в этом направлении может быть снижение температуры субкритической воды с одновременным введением в элюент небольшой доли ацетонитрила.

Так, для каждого из выбранных фталатов проведена серия экспериментов: десорбция субкритической водой при 150°C, 175°C и 200°C, десорбция

субкритической водой с добавкой 5 и 10% ацетонитрила при тех же температурах и десорбция ацетонитрилом при комнатной температуре (для сравнения). Пример такого рода исследований для моно-циклогексилфталата приведен на рисунке 4.8., для остальных фталатов диаграммы представлены в приложении, рис. 5-12.

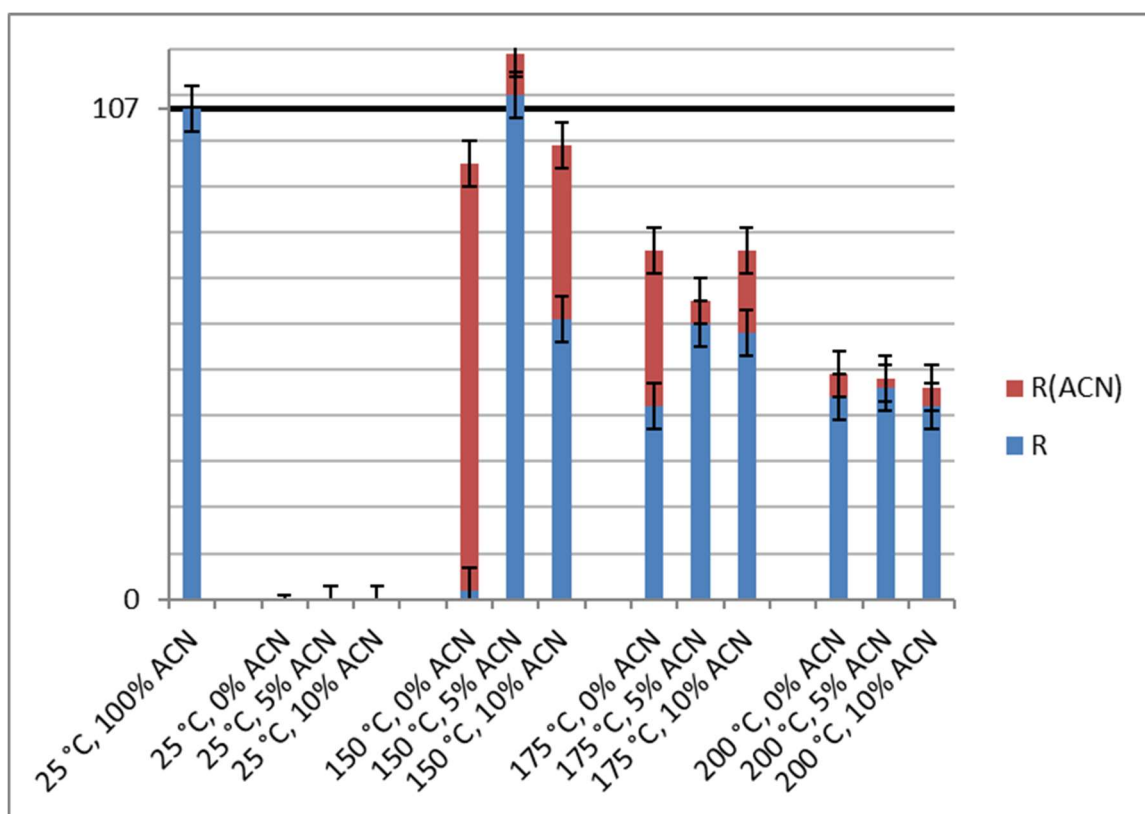


Рисунок 4.8. Степени извлечения (%) моно-циклогексилфталата с сорбента Nupercarb. Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Моно-циклогексилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).

По результатам проведенных исследований выбранные нами фталаты можно условно поделить на три группы по их поведению при десорбции субкритической водой. Составляющие первую группу монобутилфталат, моно-циклогексилфталат, монометилфталат и моноэтилфталат целесообразно десорбировать при 150°C, хотя

при этом десорбция проходит неколичественно. Увеличение температуры приводит к гидролизу этих аналитов. Добавка ацетонитрила повышает степень десорбции моноэтилфталата и монометилфталата.

Диметилфталат и диэтилфталат, относящиеся ко второй группе, количественно десорбируются уже при 150°C. Увеличение температуры не приводит к увеличению гидролиза.

Монобензилфталат, представитель третьей группы, плохо десорбируется при 150°C, и уже при этой температуре наблюдается существенный вклад его гидролиза. Повышение температуры приводит к полному разрушению аналита и использовать субкритическую воду для десорбции этого вещества нецелесообразно.

Таким образом, экспериментально показана возможность десорбции некоторых фенолов и фталатов после их концентрирования на ПГУ Nupercarb. В следующей главе эта возможность будет реализована при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении указанных веществ в водных объектах.

#### **4.1.4. Применение модели сольватационных параметров Абрахама для предсказания удерживания аналитов в систем «пористый графитированный углерод – субкритическая вода»**

Экспериментальные подходы несомненно необходимы на начальном этапе исследований, однако они не обеспечивают возможность прогноза, в данном случае – поведения широкого круга потенциальных аналитов при десорбции с ПГУ субкритической водой. Для прогнозирования в таких случаях привлекают разнообразные модели.

С нашей точки зрения, для описания поведения веществ в системе «субкритическая вода – Nupercarb» целесообразно использовать так называемую модель сольватационных параметров Абрахама [270]. Эту модель успешно применяли как для описания сорбционного концентрирования [271], так и для описания удерживания аналитов в ходе ВЭЖХ разделения при повышенной температуре в среде субкритической воды [272], и на углеродном сорбенте

Hypercarb [273] при комнатной температуре. Однако для системы «субкритическая вода – Hypercarb» сольватационные параметры ранее не рассчитывали.

Модель сольватационных параметров Абрахама относится к так называемым моделям линейных соотношений энергий сольватации (linear solvation energy relationship, LSER). В рамках этого подхода предполагается, что логарифм коэффициента удерживания может быть представлен как линейная комбинация слагаемых, относящихся к различным типам межмолекулярных взаимодействий в системе «аналит – подвижная фаза – неподвижная фаза». В виде уравнения это записывается следующим образом [270]:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV .$$

В этом уравнении  $\log k$  – логарифм коэффициента емкости (или любой другой величины, связанной с удерживанием),  $c$  – константа (свободный член) линейной зависимости. Параметры  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  и  $V$  – так называемые дескрипторы аналитов. Они описывают участие аналита в различных типах межмолекулярных взаимодействий. Дескриптор  $E$  характеризует поляризуемость аналита, дескриптор  $S$  – его дипольность,  $A$  – донорные («кислотные») свойства при образовании водородных связей,  $B$  – акцепторные («основные») свойства при образовании водородных связей.  $V$  – мера молекулярного объема.

Коэффициенты  $e$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  и  $v$  называются сольватационными параметрами, и характеризуют сорбционную систему (неподвижную и подвижную фазы). Сольватационные параметры рассчитываются методом множественной линейной регрессии по результатам экспериментального определения величин  $\log k$  для широкого круга различных аналитов. Модель сольватационных параметров позволяет проводить сравнение различных подвижных и неподвижных фаз по их участию в тех или иных видах межмолекулярных взаимодействий, а также выделять вклад видов межмолекулярных взаимодействий в удерживание аналитов.

**Экспериментальное определение сольватационных параметров системы «субкритическая вода – Hypercarb».** Для получения сольватационных параметров системы «субкритическая вода – Hypercarb» поставлена серия экспериментов по определению времен удерживания различных аналитов. Выбор аналитов был

осуществлен в соответствии с рекомендациями, представленными в литературе [270], а их дескрипторы взяты из on-line базы данных [274] и приведены в приложении, табл. 1.

Времена удерживания определяли с использованием субкритической воды в качестве подвижной фазы при температурах 150 °С, 175 °С и 200 °С. Инжектировали растворы индивидуальных аналитов, регистрировали хроматограммы с помощью спектрофотометрического детектора при определенной длине волны (см. приложение, табл. 1). Выбор длины волны для детектирования осуществляли на основании спектров поглощения, полученных ранее в нашей научной группе.

В основное уравнение модели входит логарифм коэффициента емкости ( $\log k$ ). Рассчитывали величину коэффициента емкости по следующей формуле:

$$k = \frac{t_R - t_m}{t_m - t_{excol}}$$

В этом выражении  $t_R$  – время удерживания,  $t_m$  – полное мертвое время хроматографической системы,  $t_{excol}$  – внеколоночное мертвое время системы. Величины мертвого времени определяли, инжектируя раствор неударживаемого аналита ( $\text{NaNO}_3$ , концентрация 26 мг/мл), получили следующие значения  $t_m = 0,921 \pm 0,004$  мин,  $t_{excol} = 0,591 \pm 0,001$  мин.

Таблица 4.3. Экспериментальные величины  $\log k$ 

Обозначение аналита	Аналит	$\log k$		
		150 °C	175 °C	200 °C
1	2-нитроанилин	1,55	1,2	0,96
2	2-нитрофенол	1,59	1,13	0,99
3	2-хлорофенол	1,08	0,8	0,61
4	3-бромфенол	1,21	0,97	0,76
5	4-метилфенол	0,99	0,71	0,54
6	4-нитроанилин	1,55	1,19	0,92
7	4-хлороанилин	1,09	0,81	0,69
8	4-хлорофенол	1,09	0,86	0,66
9	анизол	0,92	0,68	0,46
10	анилин	0,52	0,37	0,30
11	ацетанилид	1,23	0,92	0,70
12	ацетофенон	1,26	0,95	0,72
13	бензамид	0,86	0,60	0,46
14	бензимидазол	1,09	0,86	0,68
15	бензотиазол	1,75	1,49	1,21
16	о-толуидин	0,86	0,68	0,52
17	фенол	0,55	0,39	0,30

Рассчитанные по экспериментальным данным величины  $\log k$  для различных температур приведены в таблице 4.3, а исходные величины  $t_R$  – в приложении.

Методом множественной линейной регрессии рассчитали сольватационные параметры систем «пористый графитированный углерод Supercarb – субкритическая вода» при температурах 150 °C, 175 °C и 200 °C. Рассчитанные параметры приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Рассчитанные сольватационные параметры системы «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при температурах 150 °С, 175 °С, 200 °С

Параметр	Температура		
	150 °С	175 °С	200 °С
$e$	1,2±0,3	1,2±0,2	1,1±0,2
$s$	-0,1±0,1	-0,1±0,1	-0,1±0,1
$a$	-0,3±0,2	-0,3±0,1	-0,2±0,1
$b$	-0,9±0,3	-0,7±0,2	-0,6±0,2
$v$	2,9±0,6	2,3±0,5	1,7±0,4
$c$	-2,2±0,6	-2,0±0,4	-1,6±0,4
$N$ (число анализов)	17	17	17
$R^2$	0,824	0,869	0,867
$SE$ (Standard error of the estimate),	0,175	0,126	0,108

Как видно из таблицы 4.4, параметры  $e$ ,  $s$ ,  $a$  и  $b$  существенно не изменяются при увеличении температуры, а параметр  $v$  существенно уменьшается. Параметр  $v$  и дескриптор  $V$  характеризуют вклад молекулярного объема аналита в его удерживание. Этот вклад прежде всего связан с затратами энергии на образование «полости» в жидкой фазе в ходе сольватации молекулы аналита. Следовательно, уменьшение слагаемого  $vV$  при увеличении температуры можно интерпретировать как уменьшение затрат энергии на образование полости за счет снижения энергии когезии растворителя.

**Оценка «качества» полученных сольватационных параметров.** Для оценки качества рассчитанных сольватационных параметров, сопоставляли величины теоретических и экспериментальных  $\log k$ , см. таблицы 5-7 приложения и пример на рисунке 4.9 для температуры 175 °С.

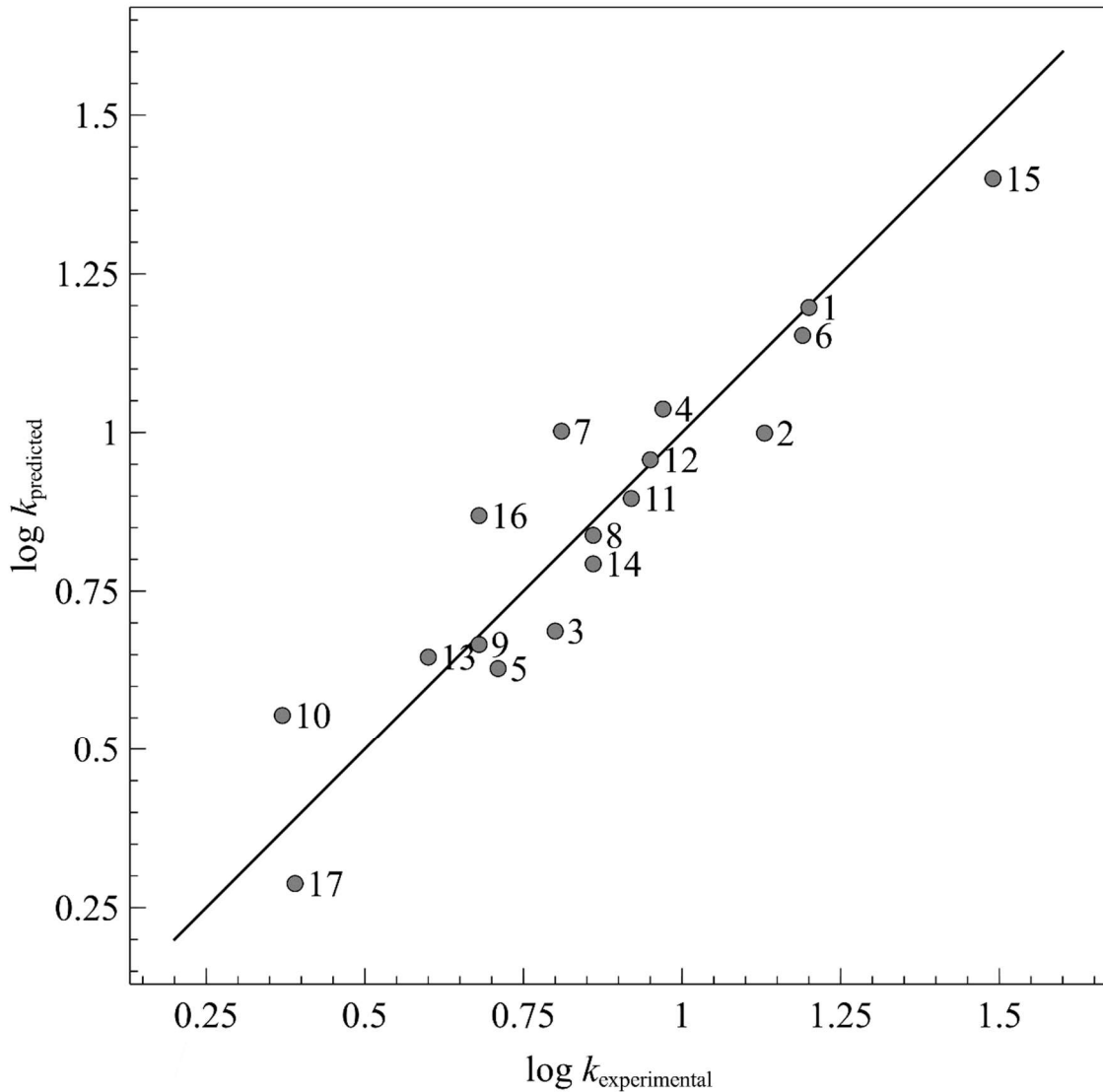


Рисунок 4.9. Экспериментальные и предсказанные величины  $\log k$  для 175 °С.

**Прогноз удерживания аналитов и экспериментальное подтверждение этого прогноза.** На следующем этапе работы для проверки предсказательной силы модели, рассчитали  $\log k$  для температуры 175 °С для нескольких аналитов, не входивших в предыдущие эксперименты. Для повышения надежности последующего экспериментального подтверждения прогноза выбирали аналиты таким образом, чтобы расчетный  $\log k$  лежал в диапазоне 0,8-1,3. Рассчитанные значения приведены в таблице 4.5.

После проведения прогноза, определяли  $\log k$  для этих аналитов экспериментально, усредненные величины для трех параллельных экспериментов



представлены в той же таблице. Как видно из сопоставления расчетных и экспериментальных величин, модель позволяет надежно предсказывать удерживание аналитов в изученных сорбционных системах.

Таблица 4.5. Экспериментальные и рассчитанные величины  $\log k$  системы «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при температуре 175 °С ( $n = 3, P = 0,95$ )

Аналит	Предсказанный $\log k$	Экспериментальный $\log k$
2,3-бензофуран	0,95	1,0±0,2
индол	1,21	1,2±0,4
коричный спирт	1,28	1,3±0,2
этилбензол	0,87	1,0±0,1

#### 4.2. Разделение и концентрирование гидрофильных фосфорорганических веществ с использованием сорбента *Hypercarb*

Как уже отмечено выше, ПГУ, наряду с другими ценными свойствами, может проявлять и свойства анионообменника [275]. Механизм этого явления до конца не изучен, высказан ряд предположений [214]. Однако это не мешает применению ПГУ для целей разделения и концентрирования ионов неорганических и органических веществ [276,277]. В настоящей работе предложен способ повышения эффективности извлечения высокополярных диссоциирующих фосфорорганических веществ на ПГУ, а также их разделения в условиях ВЭЖХ. Предложенный способ основан на специфическом градиентном элюировании указанных веществ.

Фосфорорганические соединения, как правило, токсичны, либо являются продуктами разложения высокотоксичных веществ. Например, алкилфосфоновые кислоты (АРА) и О-алкилалкилфосфоновые кислоты (АлкМРА) являются маркерами применения химического оружия [278], а глифосат (N-(фосфометил)-глицин, G1) и

глюфосинат (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфинат, G2) – неселективными гербицидами [279]. Их содержание необходимо контролировать в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биомедицинских и других объектах. В настоящей работе предложены новые способы разделения и концентрирования этих веществ, необходимые при разработке высокочувствительных методов анализа объектов.

#### **4.2.1. Формирование профиля градиента для увеличения удерживания и улучшения разделения алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот**

Ранее в литературе было показано, что при использовании воды в качестве элюента АРА и AlkMPA практически не элюируются с сорбента Нуперcarb, а введение в элюент даже небольших количеств карбоновых кислот сразу приводит к весьма слабому удерживанию аналитов, особенно наиболее гидрофильных АРА [280]. Мы предложили решить проблему сильного удерживания аналитов при использовании водных элюентов переходом к градиентному элюированию: до инжектирования аналитов пропускать воду без добавки муравьиной кислоты, а после инжектирования повышать концентрацию муравьиной кислоты в элюенте.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что предварительная промывка колонки водой перед инжектированием аналитов существенно влияет на времена удерживания АРА при использовании водных растворов муравьиной кислоты в качестве элюента. Иллюстрацией этому служат приведенные хроматограммы (рисунок 4.10). В обычных условиях, без проведения уравнивания колонки водой все АРА элюируются 0,05%-ным водным раствором муравьиной кислоты в воде практически сразу после прохождения мертвого объема, что хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами [280]. Если колонка была уравновешена водой (20 мин) перед инъекцией, удерживание аналитов существенно увеличивается.

Аналогичную картину наблюдали при изучении удерживания О-алкилметилфосфоновых кислот (рисунок 4.11), а также некоторых фосфорорганических пестицидов и продуктов их деградации (рисунок 4.12).

Этот обнаруженный нами эффект использован в настоящей работе для разработки способов разделения и концентрирования гидрофильных фосфорорганических веществ.

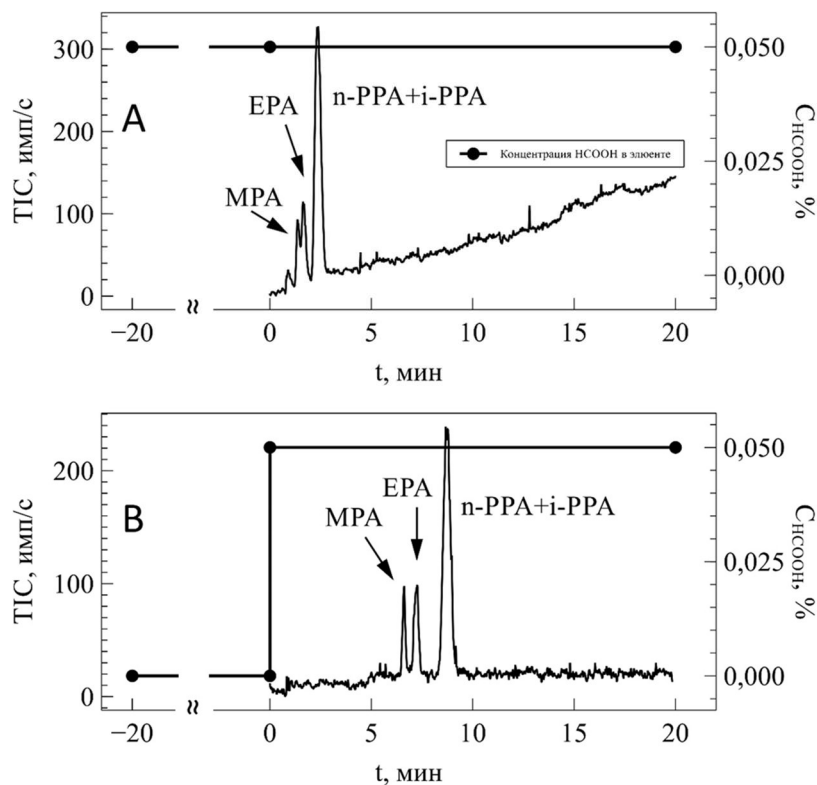


Рисунок 4.10. Хроматограммы смеси алкилфосфоновых кислот (АРА). Колонка: Нуресcarb ( $30 \times 2,1$  мм). Инжектируемый объем: 10 мкл. Скорость потока: 0,2 мл/мин. Температура колонки: 40 °С. Содержание АРА – 1 мкг/мл.

А — без промывки колонки водой (число теоретических тарелок N: 190–350), В — с предварительной промывкой колонки водой в течение 20 мин (9,5 объемов колонки). (Число теоретических тарелок N: 1550–1970). МРА — метилфосфоновая кислота, EPA — этилфосфоновая кислота, n-PPA — n-пропилфосфоновая кислота, i-PPA — изопропилфосфоновая кислота.

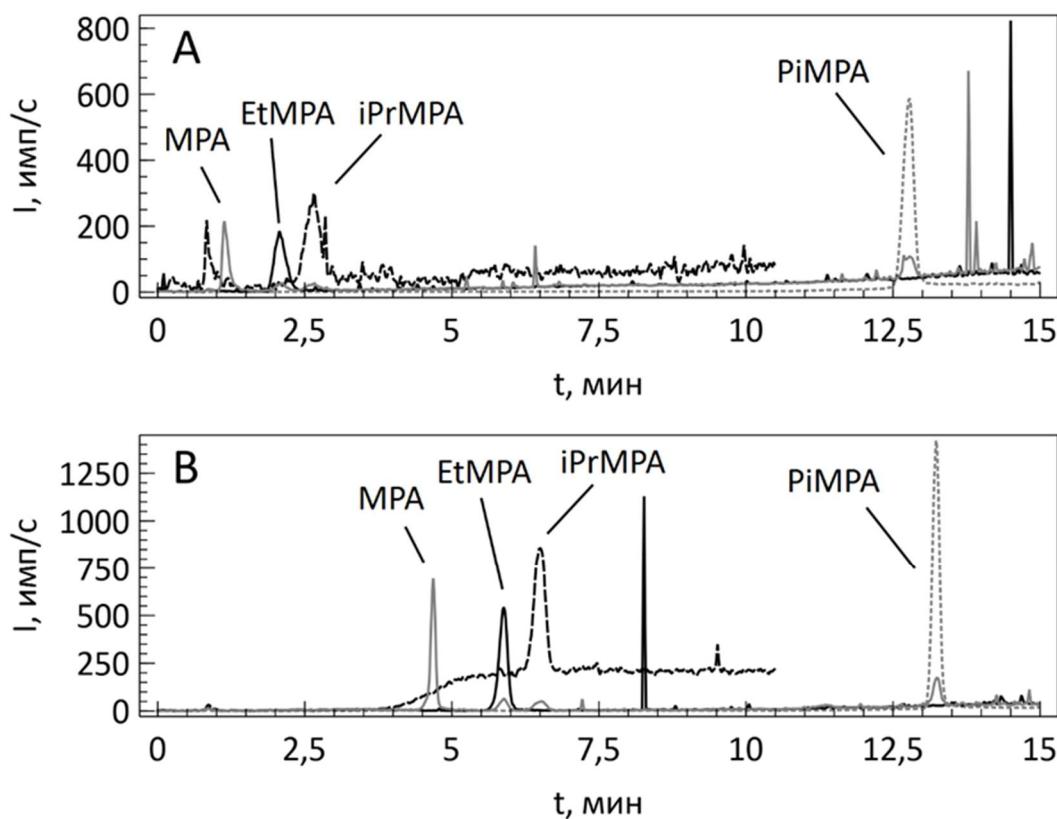


Рисунок 4.11. Хроматограммы смеси О-алкилметилфосфоновых кислот. Хроматографическая колонка: Нуресcarb (30 × 2,1 мм). Скорость потока: 0,2 мл/мин. Температура колонки: 40 °С. Инжектируемый объем: 10 мкл. Элюент: 0,5% НСООН; С аналитов: 1 мкг/мл; МРА — метилфосфоновая кислота, EtMPA — этилметилфосфоновая кислота, iPrMPA — изопропилметилфосфоновая кислота, PiMPA — пинаколил метилфосфоновая кислота.

А — изократическое элюирование (число теоретических тарелок N: 650–1350). В — градиентное элюирование, включающее уравнивание колонки с водой (число теоретических тарелок N: 5500–6100).

Сплошными и пунктирными линиями обозначены хроматограммы по выделенным массам аналитов.

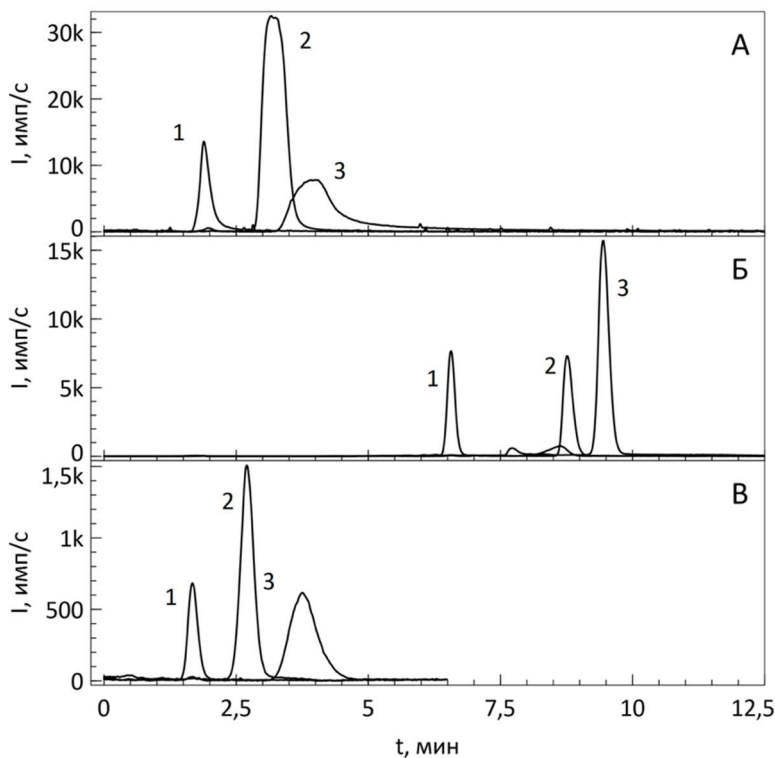


Рисунок 4.12. ВЭЖХ разделение G1, АМРА и G2. (Концентрация каждого аналита 0,5 мкг/мл (А — 2 мкг/мл), вводили 10 мкл образца). Колонка: Нурегcarb (30 × 2,1 мм); Температура колонки: 40°C, Скорость потока: 0,2 мл/мин, Инжектируемый объем: 10 мкл. А – Адаптация методики, описанной в литературе [281]; Б — элюирование водным раствором 0,05 М аммиака и 0,79 мМ формиата аммония после 15 мин уравнивания колонки водой; В — изократический режим, элюент: водный раствор 0,05 М аммиака и 0,79 мМ формиата аммония. Аналиты: 1 — АМРА, 2 — G2, 3 — G1.

Следует отметить, что состав элюента, скорость его пропускания и температура колонки были выбраны нами в ходе предварительных экспериментов.

Время уравнивания колонки водой является важной характеристикой, определяющей удерживание аналитов на колонке с Нурегcarb (например, данные на рисунке 4.13). Промывка колонки водой в интервале времени 0-15 мин существенно увеличивает удерживание гидрофильных аналитов, а свыше 15 мин – не влияет на удерживание.

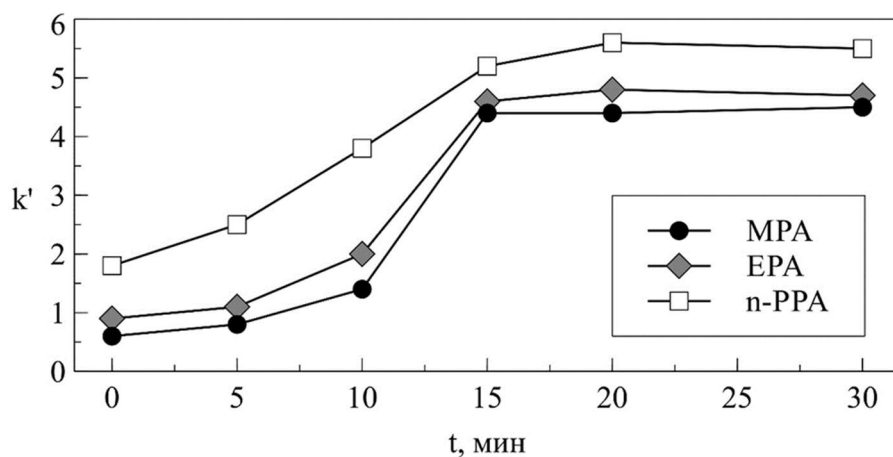


Рисунок 4.13. Зависимость коэффициентов емкости АРА от времени предварительной промывки колонки деионизованной водой. Колонка: Нурсcarb (30 × 2,1 мм); Скорость потока: 0,2 мл/мин. Температура колонки: 40°C. Инжектируемый объем: 10 мкл. Элюент: 0,5% НСООН; С аналитов: 1 мкг/мл. МРА — метилфосфоновая кислота, ЕРА — этилфосфоновая кислота, n-PPA — n-пропилфосфоновая кислота.

Механизм сорбции полярных аналитов на пористом графитированном углеводе до сих пор не имеет однозначной интерпретации. В задачи настоящей работы не входило изучение и уточнение этого механизма. Однако можно предположить, что подобная картина удерживания АРА и AlkMPA и влияния промывки колонки водой перед инжектированием может свидетельствовать о вытеснительном, «квази-ионообменном» механизме элюирования аналитов. По литературным данным, на поверхности сорбента Нурсcarb отсутствуют ионообменные группы, поэтому мы и предлагаем называть механизм элюирования «квази-ионообменным». Промывка колонки водой позволяет удалить муравьиную кислоту, оставшуюся после предыдущего разделения.

Разделение изопропил- и н-пропилфосфоновых кислот. Предложенный прием градиентного элюирования позволяет существенно менять времена удерживания гидрофильных аналитов, что может быть использовано для разделения сложных смесей веществ, например изомеров. Мы изучили такую возможность на примере пары изомеров n-PPA и i-PPA. Во всех предыдущих экспериментах для разделения смесей использовали короткую колонку с сорбентом Nupercarb ( $30 \times 2,1$  мм). Однако установлено, что как изменение состава подвижной фазы, так и создание различных градиентов концентрации муравьиной кислоты не обеспечивают удовлетворительное разделение указанных изомеров.

Поставленная задача может быть успешно решена использованием более длинной колонки ( $100 \times 2,1$  мм) и тщательным выбором условий элюирования (рисунок 4.14).

Установлено, что удовлетворительное разделение пары изомеров достигается с использованием промывки колонки водой в течение 10 мин, и элюировании аналитов 1% раствором муравьиной кислоты (рН 1,9) со скоростью 0,15 мл/мин (рисунок 4.15).

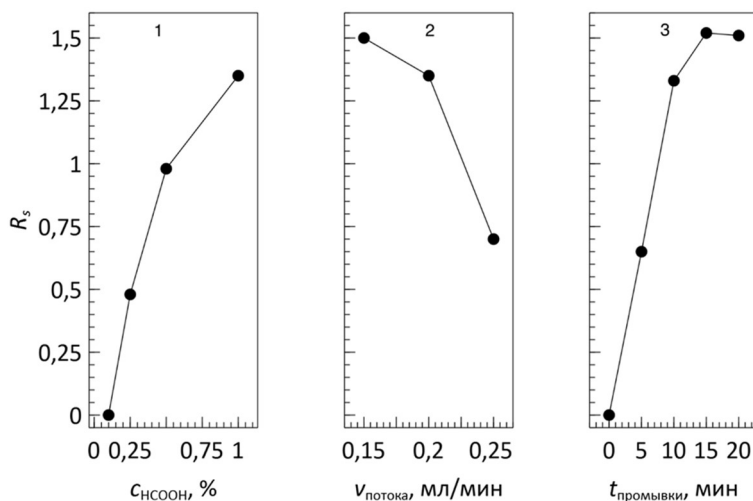


Рисунок 4.14. Разрешение пиков изомеров *n*-РРА и *i*-РРА при варьировании условий элюирования: концентрации муравьиной кислоты в элюенте (1) (скорость потока: 0,2 мл/мин,  $t$  уравнивания колонки водой: 10 мин, инжестируемый объем: 10 мкл; скорости потока подвижной фазы (2) ( $t$  уравнивания колонки водой: 10 мин); времени уравнивания колонки водой (3) (скорость потока: 0,15 мл/мин). Колонка: Нурсарб ( $100 \times 2,1$  мм); Температура колонки: 30 °С.

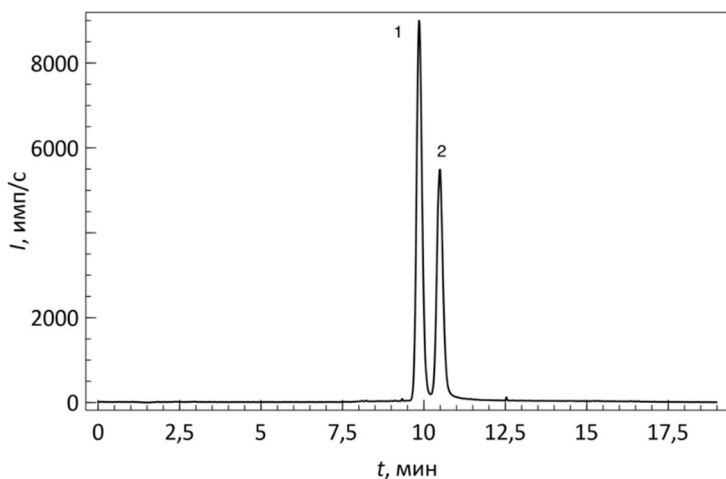


Рисунок 4.15. Хроматограмма разделения изомеров *n*-РРА и *i*-РРА. Колонка: Нурсарб ( $100 \times 2,1$  мм). Скорость потока: 0,15 мл/мин. Инжестируемый объем: 10 мкл. Время уравнивания колонки П.Ф. А до инжестирования пробы: 10 мин (4,8 объемов колонки). П.Ф. А: вода; П.Ф. Б: 1 % муравьиная кислота в воде ( $\text{pH} = 1,9$ ). Температура колонки: 30 °С. 1 — *n*-РРА (*n*-пропилфосфоновая кислота), 2 — *i*-РРА (изопропилфосфоновая кислота).



#### 4.2.2. Концентрирование фосфорорганических веществ на сорбенте Нуресcarb

Способность выбранных аналитов эффективно извлекаться на сорбенте Нуресcarb уже нашла отражение в «хроматографическом» разделе работы, установлено их сильное удерживание при использовании слабого элюента – воды. Однако цель концентрирования отличается от целей разделения компонентов, в частности, для достижения высоких степеней концентрирования требуется извлекать аналиты при высокой скорости пропускания раствора и десорбировать в минимальный объем подходящего для последующего определения раствора. Для выбора условий концентрирования фосфорорганических аналитов проведен ряд исследований.

**Сорбция аналитов.** В динамических условиях изучали сорбцию всех выбранных фосфорорганических аналитов на миниколонке с сорбентом Нуресcarb ( $30 \times 2,1$  мм). Получали динамические выходные кривые аналитов при пропускании раствора через миниколонку, подключенную непосредственно к масс-детектору (пример на рисунке 4.16). Варьировали скорость пропускания раствора, рассчитывали объемы до начала проскока (таблица. 4.6).

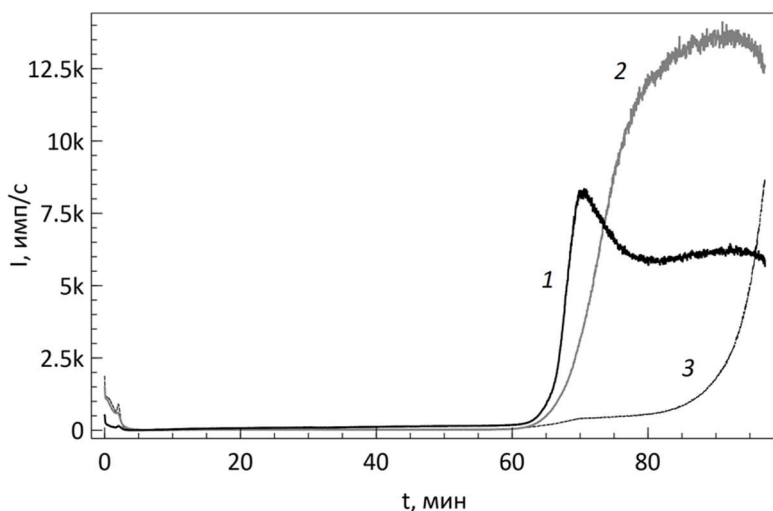


Рисунок 4.16. Кривые проскока АРА.

Колонка для концентрирования ( $30 \times 2,1$  мм) с сорбентом Нуресcarb (30 мкм). Концентрации аналитов: 0,1 мкг/мл. Скорость потока 0,5 мл/мин. Температура колонки 25 °С. m/z: 95 — МРА (1), 109 — ЕРА (2), 123 — n-РРА (3).

Таблица 4.6. Объемы пропускаемого раствора (мл) до проскока аналитов в зависимости от скорости потока.

Аналит	Скорость потока, мл/мин			
	0,25	0,50	0,75	1,00
MPA	23	27	26	-
EPA	25	27	26	-
n-PPA	33	33	34	-
EtMPA	-	85	75	60
iPrMPA	-	85	75	60
iBuMPA	-	94	83	65
AMPА	-	28	23	22
G2	-	75	60	60
G1	-	>115	>172	>110

Колонка для концентрирования (30 × 2,1 мм) с сорбентом Нуресcarb (30 мкм). Концентрации АРА 0,1 мкг/мл, АлкМРА и пестицидов 0,2 мкг/мл. Температура колонки 25 °С.

Полученные результаты показывают, что Нуресcarb (даже в виде крупных частиц) эффективно извлекает аналиты в широком диапазоне скоростей из достаточно больших объемов раствора. Следующей важной задачей, требующей решения, является выбор условий десорбции для достижения минимального объема концентрата.

**Десорбция веществ.** В гибридных и комбинированных системах определения органических веществ стадия десорбции является неотъемлемой частью аналитического цикла, так как в подавляющем большинстве случаев анализу подвергается жидкий концентрат (в настоящей работе газовые системы не рассматриваются). Таким образом, после выбора условий извлечения аналитов из растворов необходимо уделить внимание стадии десорбции, тем более, что при использовании углеродных сорбентов на этой стадии наблюдали сложности [282]. При этом следует выбирать десорбирующие растворы, макросостав которых не препятствует МС детектированию аналитов.

Исследовали десорбцию всех фосфорсодержащих аналитов, поведение которых при сорбции на пористом графитированном углероде исследовали в настоящей главе – алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот, глифосата, аминометилфосфоновой кислоты и глюфосината, так как их поведение при десорбции существенно различалось.

После проведения сорбции через миниколонку пропускали десорбирующий раствор (состав и температуру которого варьировали), полученный концентрат отбирали в последовательные фракции и определяли аналиты методом ВЭЖХ-МС в предварительно выбранных условиях (см. выше).

Изучение десорбции АРА было логично начать с использования хроматографического элюента, выбранного при ВЭЖХ разделении/определении аналитов, так как он обеспечивает перемещение аналитов по хроматографической колонке. При этом следует отметить, что задачи разделения и концентрирования различаются; в ВЭЖХ условиях стремятся достичь полного разделения компонентов, а при концентрировании – минимального объема получаемого концентрата.

Так, показано, что 0,5 % раствор муравьиной кислоты (рН 2,1) почти подходит для проведения десорбции АРА, метилфосфоновая кислота десорбируется количественно, а этил- и н-пропилфосфоновых кислоты – на 86–89%. Снижение концентрации муравьиной кислоты приводит к уменьшению степени десорбции.

Исследовали десорбцию АРА субкритической водой, так как этот элюент показал хорошие результаты при десорбции фенолов и фталатов (см. выше). Кроме того, использование субкритической воды привлекательно благодаря возможности легкой смены полярности при охлаждении концентрата, что может быть использовано в гибридных проточных системах анализа, как это продемонстрировано нами при определении фенолов и фталатов в главе 5.

Показано, что при 150°C или 200°C субкритическая вода количественно десорбирует только МРА, а при 150°C еще и n-PPA (табл. 4.7). ЕРА в этих условиях десорбируется лишь на 65–75%, что нежелательно при организации многоциклового анализа. Аномальное поведение ЕРА, по-видимому, объясняется структурными

особенностями конформаций молекулы при взаимодействии с плоскими графитовыми лентами сорбента. Таким образом, при использовании субкритической воды в качестве десорбирующего раствора возможна разработка способов определения лишь отдельных АРА, но такой цели в настоящей работе не было.

Таблица 4.7. Степень извлечения алкилфосфоновых кислот (после сорбции и десорбции) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

Колонка для концентрирования ( $30 \times 2,1$  мм) с сорбентом Нурсcarb (30 мкм). Концентрации аналитов 0,5 мкг/мл. Температура колонки 25 °С. Аналиты десорбировали субкритической водой.

Аналит	Десорбирующий раствор	
	Субкритическая вода, $T=150^{\circ}\text{C}$	Субкритическая вода, $T=200^{\circ}\text{C}$
МРА	101±2	100±1
ЕРА	65±2	75±1
n-PPA	103±4	74±1

Еще одним вариантом десорбции АРА может быть использование раствора муравьиной кислоты при другом рН, например, раствором формиата аммония (рН = 6,7). Этот вариант оказался самым эффективным, все АРА десорбируются при комнатной температуре на 99%, при этом достаточно 300 мкл десорбирующего раствора (рис. 4.17). Достигаемые коэффициенты концентрирования аналитов при этом выше, чем при десорбции растворами муравьиной кислоты.

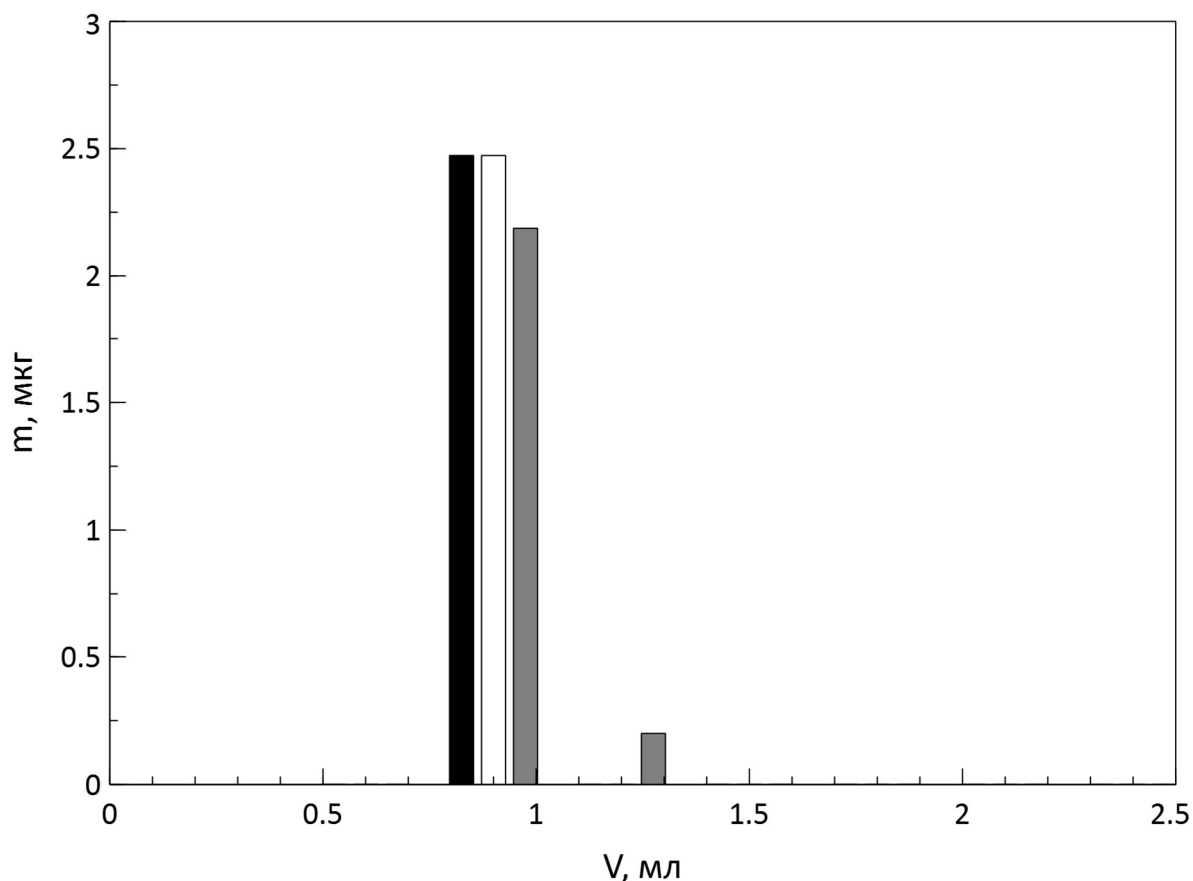


Рисунок 4.17. Десорбция АРА 0,5 % раствором формиата аммония в воде.

Диаграммы черного цвета соответствуют МРА, белого – ЕРА, серого – n-РРА. Температура колонки 25 °С. Скорость потока 0,5 мл/мин.

Для повышения эффективности десорбции в субкритическую воду можно добавить формиат аммония. Однако при небольших его концентрациях (менее 0,5 %) видимого эффекта не наблюдали, а при более высоких концентрациях раствор формиата аммония является эффективным элюентом и при комнатной температуре.

Смесями вода-метанол и вода-ацетонитрил АРА тоже эффективно не десорбируются (не более, чем на 60%), причем для более менее приемлемой десорбции требуются большие объемы элюента – 3 мл и более.

Поскольку наилучшую десорбцию АРА наблюдали при использовании 0,5% водного формиата аммония, этот же элюент апробирован при десорбции *O*-алкилметилфосфоновых кислот. Однако, если десорбция EtMPA была

удовлетворительной ( $97 \pm 3$  %), то остальные аналиты десорбировались слабо (31–90%). При увеличении содержания формиата аммония эффективность десорбции существенно не улучшалась.

Интересные результаты получены при десорбции этих аналитов субкритической водой ( $150\text{--}250^\circ\text{C}$ ). Так, все AlkMPA количественно десорбируются 1 мл элюента при  $200^\circ\text{C}$  (но не при  $150^\circ\text{C}$ ), однако для десорбции iBuMPA требуется 1,5 мл. При дальнейшем повышении температуры (на  $10^\circ\text{C}$ ) в концентратах обнаружены небольшие количества продукта гидролиза аналитов – MPA, а при  $250^\circ\text{C}$  аналиты полностью гидролизовались.

Введение формиата аммония (0,2–3,8 %) в субкритическую воду способствовало улучшению десорбции, при  $190^\circ\text{C}$  все AlkMPA десорбировались, но для этого требовалось 2,2 мл элюента (рис. 4.18).

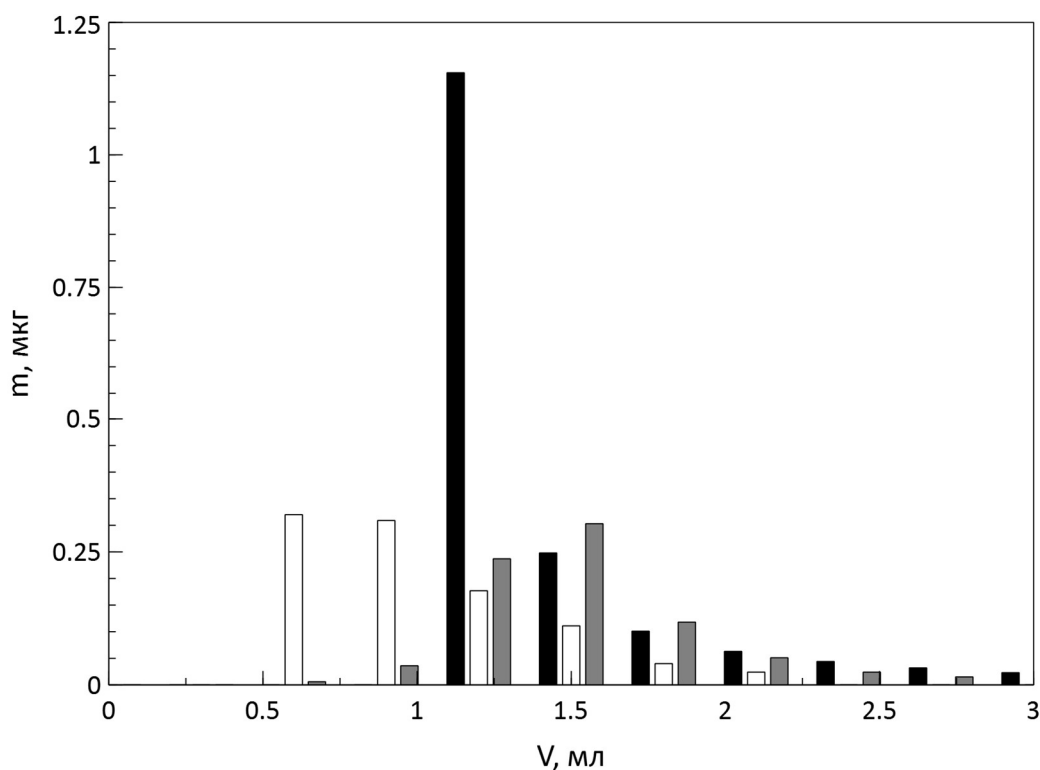


Рисунок 4.18. Данные по десорбции AlkMPA водным раствором формиата аммония при  $190^\circ\text{C}$ .

Диаграммы черного цвета соответствуют EtMPA, белого – iPrMPA, серого – i-BuMPA. Аналиты десорбировали 0,5 % водным раствором формиата аммония. Скорость потока 0,5 мл/мин.

Предпринята попытка десорбции аналитов 0,1 водным аммиаком (pH 11). Этим раствором EtMPA десорбируется на 100%, остальные AlkMPA – на 90%. При увеличении концентрации аммиака до 0,15 М в концентрате наблюдали продукты гидролиза аналитов. Добавка в десорбирующий раствор формиата аммония обеспечила полную десорбцию всех аналитов 2,5 мл элюента. К сожалению, снижения объема концентрата достичь не удастся, даже при изменении содержания аммиака и формиата аммония.

При использовании 80%-ного водного раствора метанола EtMPA и iPrMPA десорбируются полностью (в отличие от iBuMPA), минимальный объем концентрата составил 2,5 мл. Как уменьшение, так и увеличение содержания метанола не приводило к улучшению десорбции аналитов.

Показано, что *глифосат (G1)*, *аминометилфосфонова кислота (AMPA)* и *глюфосинат (G2)* количественно не десорбируются растворами муравьиной кислоты, формиата аммония и субкритической водой. Эти аналиты можно десорбировать 0,1 М водным аммиаком, но при этом минимальный объем концентрата составил 3 мл; варьирование концентрации аммиака не улучшало десорбцию, как и введение формиата аммония, а также повышение температуры десорбирующего раствора.

Повышение степени десорбции наблюдали при использовании смеси вода-метанол-аммиак, причем содержание метанола было достаточно большим и достигало 80% (рис. 4.19).

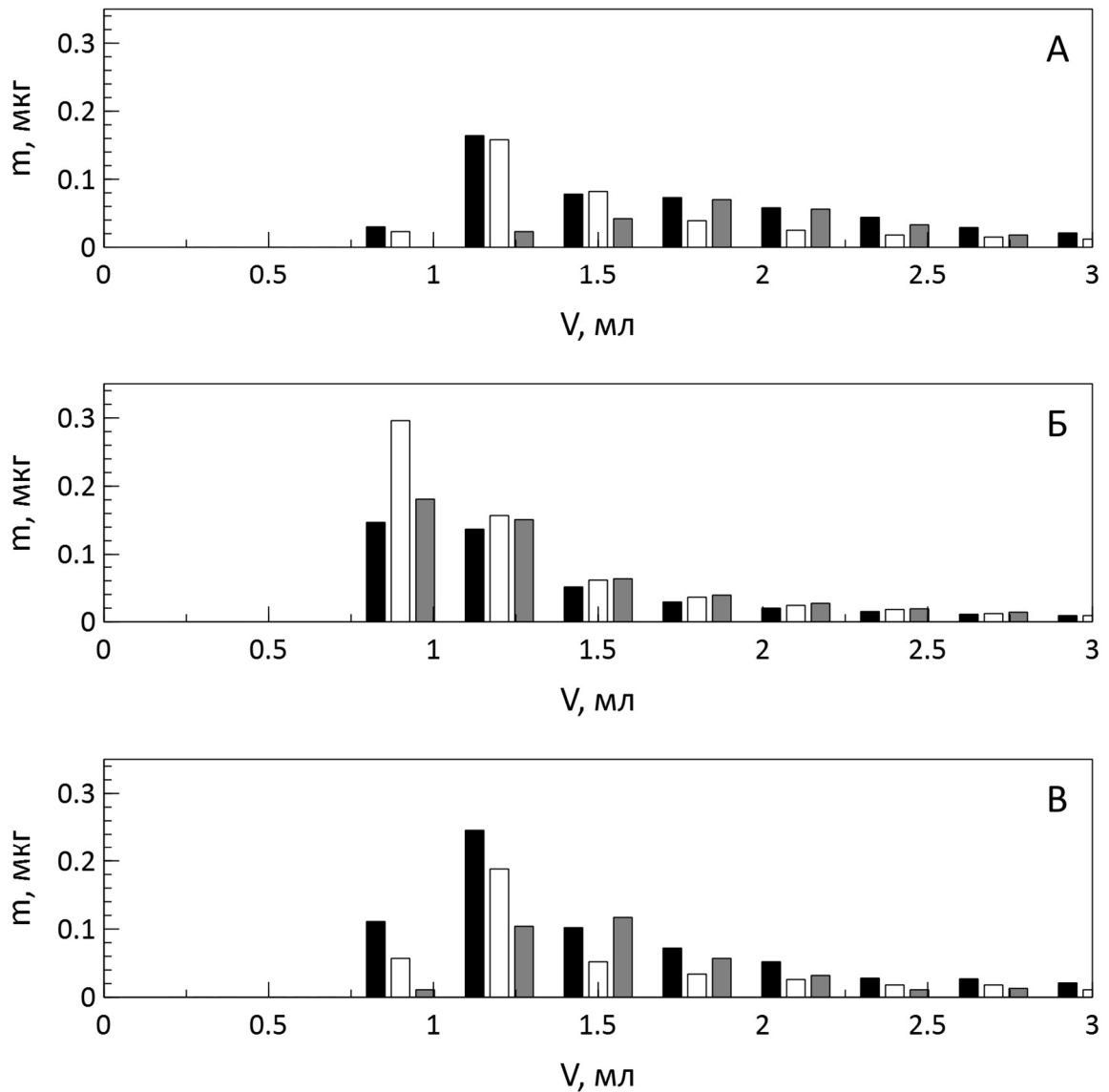


Рисунок 4.19. Данные по десорбции АМРА, G1 и G2 элюентом «вода-метанол-аммиак».

Диаграммы черного цвета соответствуют АМРА, белого – G1, серого – G2.

Установлено, что все три анализа количественно (на 99%) десорбируются 2,1 мл такого раствора с содержанием аммиака 1%. Изменение содержания аммиака, а также увеличение температуры снижали эффективность десорбции анализов, в первую очередь – глифосата. Аналогичный эффект наблюдали при снижении содержания метанола.



Таким образом, наилучшим десорбирующим раствором, обеспечивающим количественную десорбцию и минимально возможный объем получаемого концентрата в случае АРА является 0,5 % раствор формиата аммония, AlkMPA – субкритическая вода при 200°C, AMPA, G2 и G1 – 1%-ный раствор аммиака в 80% метаноле. При этом значения коэффициентов концентрирования аналитов составляют 90–150 (исходя из установленных ранее объемов проскока аналитов).

Таким образом, выбраны условия концентрирования (сорбции и десорбции) ряда гидрофильных фосфорорганических веществ из водной среды при использовании пористого графитированного углерода Nurcarb. Показана возможность достижения высоких коэффициентов концентрирования (90–150). Следует отметить, что для решения большинства задач достаточно концентрировать аналиты в существенно меньшей степени, и время, необходимое для концентрирования, может быть снижено.

#### **Выводы к главе 4**

Предложены способы концентрирования (включающие сорбцию и десорбцию) фенолов (фенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2-метил-4,6-динитрофенол 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола) и фталатов (фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата, монобензилфталата, монобутилфталата, диметилфталата, моноциклогексилфталата, диэтилфталата, моно-s-октилфталата, дифенилфталата, дибутилфталата, дигептилфталата, бис(2-этилгексил)фталата, диоктилфталата) на сорбенте Nurcarb, включающие десорбцию аналитов субкритической водой.

Модель сольватационных параметров Абрахама использована для получения корреляционных зависимостей, связывающих параметры удерживания ряда модельных соединений на поверхности пористого графитированного углеродного сорбента Nurcarb в среде субкритической воды с их молекулярными константами, характеризующими способность аналитов к различным типам межмолекулярного взаимодействия. Показана возможность предсказания удерживания широкого круга

аналитов на этом сорбенте при использовании субкритической воды в качестве подвижной фазы.

Оригинальный градиентный режим элюирования предложен для увеличения удерживания полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбенте Нуресгарb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. Предложены способы концентрирования аналитов на том же сорбенте, включающие сорбцию и десорбцию.

**Глава 5. Гибридные и комбинированные способы  
определения веществ в растворах, включающие  
динамическое сорбционное концентрирование аналитов.<sup>5</sup>**

В предыдущих главах предложены оригинальные способы концентрирования неорганических и органических микрокомпонентов из водных растворов,

---

<sup>5</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Gordeeva V. P., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. // X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 315–329. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1). 40%; Olinerova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Yu. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorocarbon polymer sorbents. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 538. N 1-2. P. 35–40. (Импакт фактор Web of Science – 6,558. Q1) 40%; Olinerova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Yu. On-line solid-phase extraction and high performance liquid chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using polytetrafluoroethylene capillary // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 1386–1391. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%; Arkhipova A. A., Tsysin G. I., Statkus M. A., Bol'shov M. A., Seregina I. F. Sorbents with non-covalently immobilized beta-diketones for preconcentration of rare earth elements. *Talanta*. 2016. V. 161, P. 497–502. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%; E. N. Goncharova, M. A. Statkus, P. N. Nesterenko, G. I. Tsysin, and Yu A. Zolotov. Solid-phase extraction of alkylphosphonic and o-alkylalkylphosphonic acids followed by hplc separation using porous graphitic carbon sorbents. // *J. Chrom. A*. 2021. V. 1653. P. 462420. (Импакт фактор Web of Science – 4,601. Q1) 50%; Гордеева В. П., Статкус М. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. // Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндителикарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 8. С. 834–841. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4). 30%; Статкус М. А., Гордеева В. П., Майорова Е. Н., Крекнин Ю. С., Цизин Г. И. Формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах. // *Заводская лаборатория*. 2004. Т. 70. № 3. С. 3–9. (Импакт фактор Scopus – 0,239. Q4). 50%; Олиферова Л. А., Статкус М. А., Тихомирова Т. И., Баскин З. Л., Цизин Г. И. Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах. // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 9. С. 936–941. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Сохраняева А. С., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181–1189. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%; Борисова Д. Р., Статкус М. А., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 3. С. 224–231. (Импакт фактор Scopus – 0,9.) 40%; Arkhipova A. A., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Different approaches to sorption extraction of lanthanum with low-polar sorbents: comparison of dynamic coating, impregnation and on-line mixing. // *Separation Science and Technology*. 2015. V. 50. № 5. P. 729–734. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%; Борисова Д. Р., Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение моноэфиров фталевой кислоты, включающее десорбцию субкритической водой. // *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. 2015. Т. 56. № 5. С. 42–47. Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Borisova D. R., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. On-line coupling of solid-phase extraction of phenols on porous graphitic carbon and LC separation on C18 silica gel column via subcritical water desorption. // *Separation Science and Technology*. V. 51, № 12, P. 1979–1985. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%; Гончарова Е. Н., Семенова И. П., Статкус М. А., Цизин Г. И. Градиентное ВЭЖХ разделение алкилфосфоновых кислот на пористом графитированном сорбенте HYPERCARB с использованием водного раствора муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. 2017. Т. 58. № 6. С. 275–280. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%; Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И., Селимов Р. Н. ВЭЖХ-определение глифосата, аминотетилфосфоновой кислоты и глюфосината с использованием пористого графитированного сорбента HYPERCARB. // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. 2018. Т. 59. № 6. С. 395–403. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%.

основанные на особенностях динамического варианта сорбционного концентрирования. Среди них – способ концентрирования токсичных элементов в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом, получаемых в потоке, на целлюлозных парафинизированных фильтрах; получения устойчивых в динамических условиях нековалентно иммобилизованных  $\beta$ -дикетонами сорбентов для концентрирования РЗЭ; концентрирования бифенила и ПАУ на стенках фторопластовых капилляров; а также концентрирования и разделения фенолов, фталатов и ряда фосфорсодержащих органических веществ на пористом графитированном углероде, в том числе с использованием субкритической воды в качестве элюента. Все разработанные способы концентрирования и разделения веществ легли в основу разработанных нами способов высокочувствительного определения перечисленных аналитов в различных объектах, в том числе проточных и автоматизированных. Разработка способов определения аналитов, а также некоторые метрологические характеристики определения приведены в настоящей главе диссертации.

### **5.1. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение элементов в водных растворах, включающее концентрирование ПДТК-комплексов на сорбционных фильтрах**

Элементы в объектах различной природы часто определяют рентгенофлуоресцентным методом (РФА). Этот метод позволяет проводить многоэлементное определение не только в жидких, но и в твердых образцах, однако его чувствительность относительно невысока (до  $10^{-3}$ - $10^{-4}\%$  по большинству элементов) [283,284]. Такая чувствительность явно недостаточна для контроля за содержанием токсичных элементов в объектах окружающей среды, решения многих геохимических и других задач. При этом стоимость современного РФА оборудования, как правило, в разы меньше, чем высокочувствительного ИСП-АЭС и ИСП-МС оборудования, предназначенного для решения аналогичных задач. Существенного повышения чувствительности РФА можно достичь с использованием концентрирования, причем, исходя из сущности метода, его преимущества реализуются при получении твердых, однородных и тонкослойных

концентратов. Для получения таких концентратов применяли экстракцию, сорбцию, выпаривание растворов на подложке и другие приемы [285]. Так как РФА характеризуется высокой селективностью и одновременно можно определять десятки элементов, целесообразно применять групповые методы концентрирования. Например, дитиокарбаминаты предложено использовать для осаждения элементов на мембранных и целлюлозных фильтрах [286]. К сожалению, предложенный прием применяли в статических условиях, что сопровождалось потерями элементов на стенках посуды. Несмотря на это, отмечено, что могут быть достигнуты весьма высокие  $K_{\text{конц}}$ , до  $10^4$  и выше, что соответствующим образом повышало чувствительность РФА определения элементов в растворах. Для получения тонкослойных концентратов дитиокарбаминаты также экстрагировали органическими растворителями, а полученный жидкий концентрат накапывали на фильтр [284]. Фильтры различных типов применяли для извлечения пыли и аэрозолей из воздуха [287]. Все перечисленные способы основаны на получении тонкослойных концентратов и РФА определении элементов.

Еще одна проблема, требующая решения при РФА анализе, включающем извлечение элементов на фильтрах, – приготовление образцов сравнения, обеспечивающих минимизацию систематической погрешности. Проблема состоит в том, что аналитический сигнал при рентгенофлуоресцентном определении чувствителен к распределению концентрата элементов по глубине фильтра. Для оценки величины этого эффекта в настоящем разделе проведены соответствующие расчеты и эксперименты.

### **5.1.1. Построение градуировочных зависимостей. Расчеты и эксперимент**

С использованием известных соотношений [288] рассчитаны зависимости аналитического сигнала от содержания или поверхностной плотности определяемого элемента в образце (градуировочные зависимости – ГЗ) при различном распределении элементов по глубине фильтра. Так, в первом случае (распределение 1) предполагали, что элементы равномерно распределены по глубине фильтра. Такое распределение реализуется при получении образцов сравнения накапыванием раствора с последующим высушиванием фильтра, а также

при использовании предложенных в нашей группе ранее так называемых ДЭТАТА фильтров.

Альтернативный вариант (распределение 2) предполагал исключительно поверхностное распределение элементов на фильтре без проникновения определяемых элементов в материал фильтра. В этом случае считали, что входящие в состав фильтра элементы не участвуют в формировании аналитического сигнала, а лишь рассеивают первичное излучение, увеличивая величину фонового сигнала. Такой вариант распределения элементов реализуется при извлечении взвешенных частиц из воздуха, из отработанных моторных масел, а также при извлечении элементов из растворов в виде гидрофобных комплексов, например пирролидиндитиокарбаминатных.

Расчеты ГЗ по трем элементам (Ti, Fe и Pb) показали, что при равномерном распределении элементов по глубине фильтра (распределение 1) тангенс угла наклона ГЗ (коэффициент чувствительности) будет всегда меньше, чем при их поверхностном распределении (пример приведен на рисунке 5.1). Для расчетов использовали значения углов падения  $\varphi$  и отбора  $\psi$ , равные  $60^\circ$  и  $30^\circ$ , что соответствует геометрии спектрометра СПЕКТРОСКАН-001 (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург), на котором проводили эксперименты. Массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения приведены в [289].

Расчеты показали, что систематическая погрешность, обусловленная выбором неадекватных образцов сравнения, зависит от длины волны флуоресцентного излучения элементов, увеличиваясь от «тяжелых» элементов к «легким» (рисунок 5.2).

Таким образом, проведенные расчеты позволили сделать важный вывод о некорректности приготовления накапливанием образцов сравнения для РФА определения взвешенных частиц в воздухе, моторных маслах и др. объектах (при извлечении аналитов на фильтрах). Эти расчеты были подтверждены экспериментально (рисунок 5.3). Следует отметить также, что чувствительность РФА определения элементов выше при поверхностном распределении элементов, чем при распределении по объему фильтра.

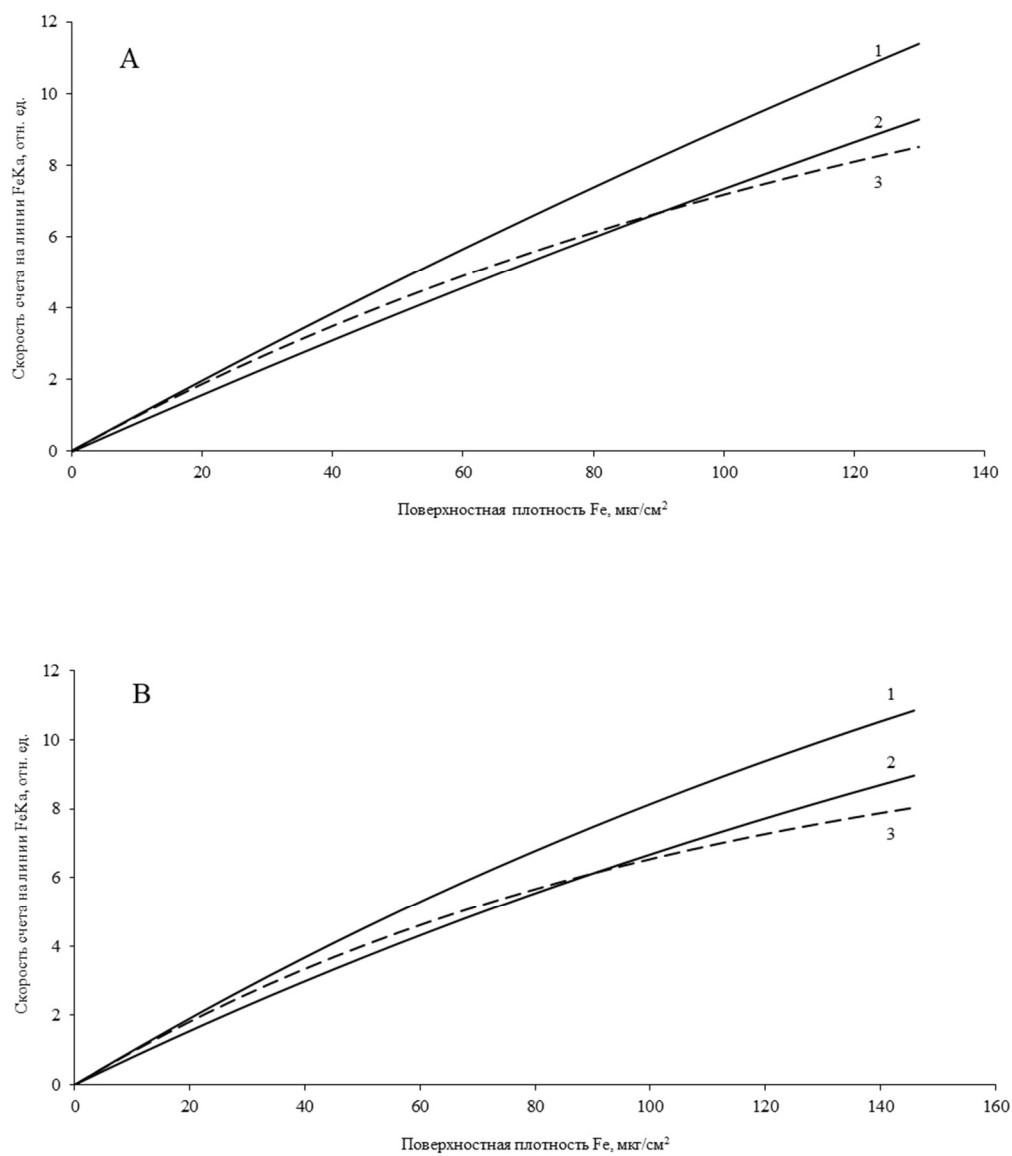


Рисунок 5.1. Расчетные градуировочные зависимости для определения железа.

1 – осадок Ti, Fe и Pb нанесён на подложку, 2 – эти же элементы равномерно распределены в объеме целлюлозного фильтра, 3 – осадок ПДТК соединений элементов нанесён на подложку.

А - поверхностная плотность всех 3-х элементов изменяется синхронно в пределах от 0 до 130 мкг/см<sup>2</sup>, В – поверхностная плотность элементов изменяется синхронно в пределах: Ti – 0 – 100 мкг/см<sup>2</sup>, Fe – 0 – 150 мкг/см<sup>2</sup>, Рb – 0 – 540 мкг/см<sup>2</sup>.

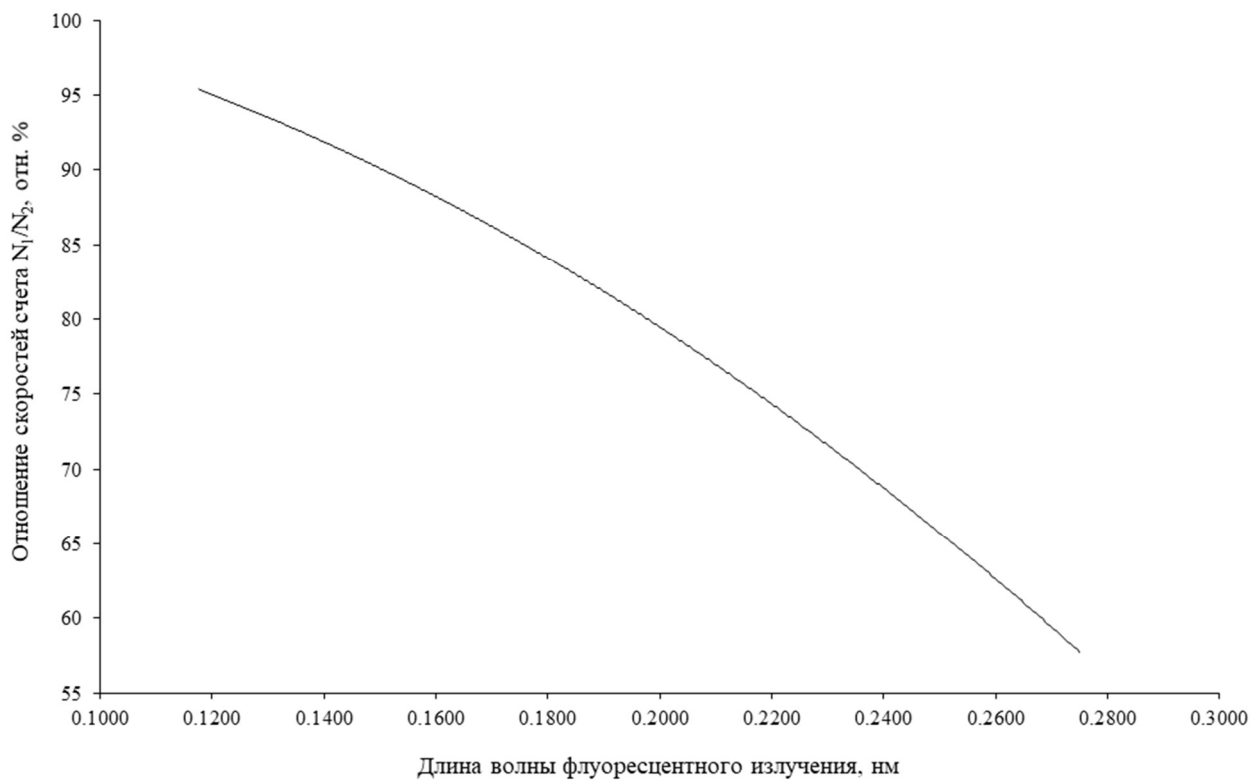


Рисунок 5.2. Зависимость отношения  $N_1 / N_2$  от длины волны аналитических линий.

$N_1$  - аналитический сигнал, рассчитанный для распределения 1 (равномерное);  $N_2$  - для распределения 2 (поверхностное).



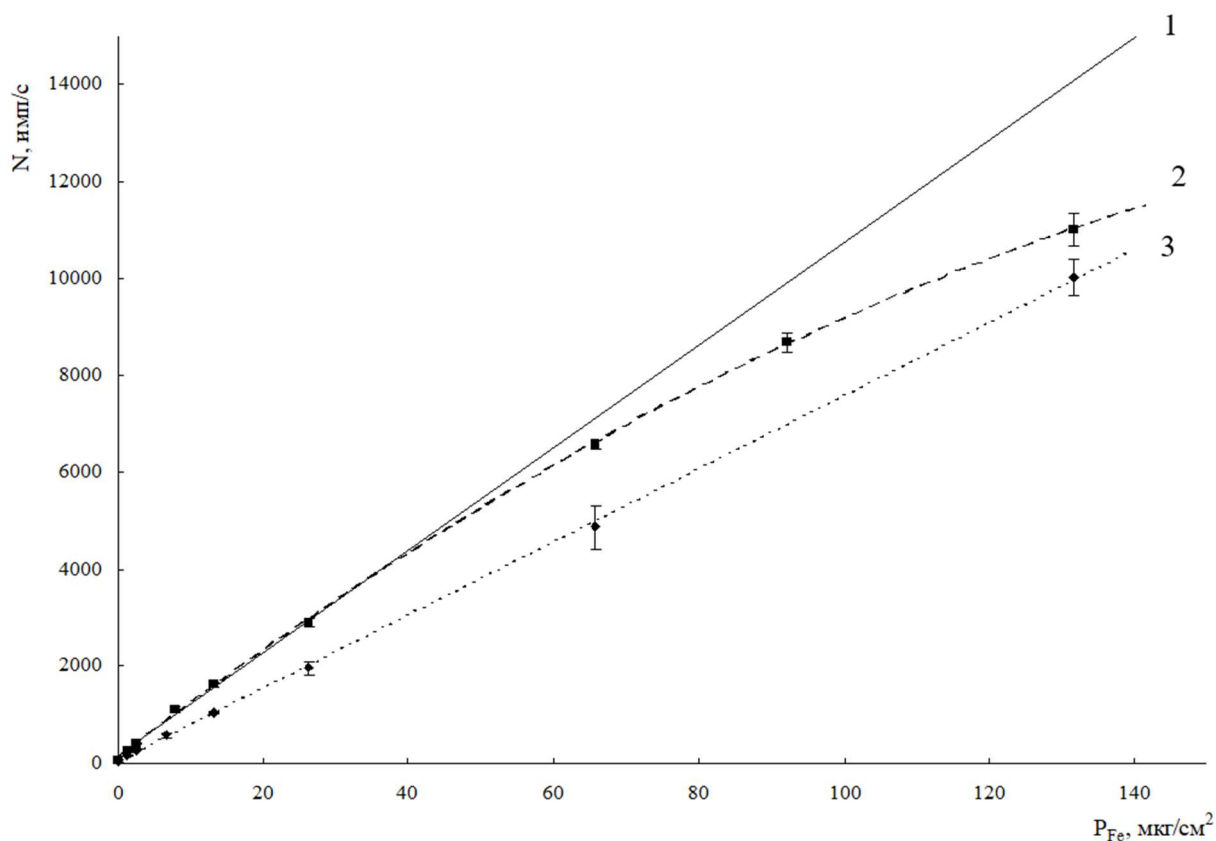


Рисунок 5.3. Градуировочные зависимости для определения железа, построенные по экспериментальным данным. Линейная экстраполяция ГЗ, построенной при осаждении ПДТК соединений элементов на мембранных фильтрах в диапазоне поверхностных плотностей 1-13 мкг/см<sup>2</sup> (1). ГЗ, построенная при осаждении ПДТК соединений элементов на мембранных фильтрах (квадратичная интерполяция) (2). ГЗ, построенная при нанесении растворов элементов на целлюлозные фильтры, (линейная интерполяция) (3).

### 5.1.2. Способ сорбционно-РФА определения As(III), Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в растворах

В главе 1 выбраны оптимальные условия извлечения элементов из растворов: скорости пропускания анализируемого раствора от 3,0 до 3,2 мл/мин, реагента (0,1 %) от 0,7 до 1,0 мл/мин, pH от 4,8 до 5,2 для извлечения Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, V(V) и Zn или 2 М HCl для концентрирования As(III), Bi и Se(IV). В этих условиях получены концентраты двух указанных групп элементов в интервале их содержаний от 0 до 50 мкг на фильтре и построены градуировочные зависимости сорбционно-

РФ определения элементов. В указанном диапазоне градуировочные зависимости линейны коэффициенты корреляции составляют 0,988–0,994 (таблица 5.1). Относительное стандартное отклонение единичного определения большинства элементов не превышает 0,1 во всем диапазоне концентраций. Пределы обнаружения элементов составили от 0,1 до 4,0 мкг на фильтре или от 1 до 40 мкг/л при концентрировании из 100 мл раствора, что ниже ПДК этих элементов в питьевых водах [290] (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Метрологические характеристики сорбционно-РФ определения элементов растворах.

Область линейности градуировочных характеристик от 5 до 50 мкг/фильтр.

(спдтк = 0,1%, V = 100 мл,  $v_{\text{пробы}}$  = 3,3 мл/мин,  $v_{\text{ПДТК}}$  = 0,9 мл/мин)

Элемент	sr (n = 4, m = 5 мкг)	Предел обнаружения элемента на фильтре, мкг	Предел обнаружения элемента в растворе, мг/л	ПДК пит.вод, мг/л
As	0,09	0,4	0,004	0,05 (сум.)
Bi	0,26	4,0	0,04	0,1
Co	0,08	0,1	0,001	-
Cu	0,07	1,2	0,01	1,0 (сум.)
Fe	0,10	0,4	0,004	0,3 (сум.)
Ni	0,07	0,3	0,003	0,1 (сум.)
Pb	0,08	0,4	0,004	0,03 (сум.)
Se	0,07	0,6	0,006	0,01 (сум.)
V	0,08	0,8	0,008	0,1
Zn	0,09	0,4	0,004	5,0

### 5.1.3. Определение элементов в объектах

В почвах, почвенных и природных водах элементы присутствуют в виде различных форм. Эти формы определяются гидролитической устойчивостью элементов, способностью гидролизованных форм к полимеризации, а также

устойчивостью комплексов элементов с органическими макрокомпонентами, в первую очередь фульвокислотами. Эти формы по-разному вступают в реакции с реагентами, следует учитывать кинетические и термодинамические аспекты [36].

Исследовали извлечение Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, Pb из природных вод и почвенных вытяжек (таблица 5.2). В том случае, когда в объекте содержится относительно небольшое количество органических веществ, степень извлечения добавок аналитов на парафинизированных фильтрах не менее 80%, такая ситуация характерна для морской воды, в которой содержание фульвокислот не превышает 0.3 мг/л. При концентрировании элементов из речной и болотной вод, (содержание фульвокислот до 20 мг/л и 100 мг/л, соответственно) степень извлечения элементов снижается. Это связано, по-видимому, с конкурирующим комплексообразованием элементов с фульвокислотами. Несмотря на то, что устойчивость пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на несколько порядков выше, чем соответствующих комплексов с фульвокислотами, из-за большой разницы в концентрациях комплексообразующего реагента равновесие может быть сдвинуто в сторону образования комплексов с фульвокислотами [36,291].

Таблица 5.2. Определение добавок аналитов в реальных объектах (водах, почвенных вытяжках).

Элементы извлекали на парафинизированных фильтрах, определяли с помощью РФА. Объем образца 100 мл, скорость пропускания образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0.1%, скорость пропускания реагента 0,9 мл/мин.

Объект	К*	Р**	Введено, мкг	Найдено, мкг					
				Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Речная вода (р. Москва)	-	-	0	1,5	<1,2	1,0	0,90 4	1,9	1,3
	+	-	0	1,5	<1,2	1,0	0,90 4	1,9	1,3
	-	+	0	1,5	1,8	5,2	1,2	2,4	1,2
	-	-	10	8,4	8,3	12,4	8,1	9,1	7,8
	+	-	10	8,5	8,3	13	8,3	9,5	10,4
	-	+	10	10,2	10,4	19,3	10,4	11,7	13,3
Морская вода (бухта Находка)	-	-	0	1,50	2,2	5,6	1,0	1,9	3,0
			10	9,9	9,8	19,2	9,9	11,3	13,3
			20	20,7	20,6	27	20,2	21	24
Болотная вода (Белгородская обл.)	-	+	0	1,6	2,2	12,7	1,20 3	2,9	0,7
			10	9,6	9,5	24,2	9,5	10,7	8,0
Почвенная вытяжка	-	-	0	1,7	2,1	4,3	1,4	6,7	69
			10	11,4	12	12	11,2	20	81

\*К – в образец вводили коллектор, 100 мкг Mo(VI)

\*\*Р – предварительно проводили процедуру «мокрого разложения» образца

Введение коллектора, в общем, повышало эффективность извлечения Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn и Pb из речной воды (таблица 5.2), однако извлечение оставалось неколичественным. При выборе коллектора ориентировались на литературные

данные. Так, ранее в качестве коллектора для соосаждения ПДТК соединений применяли Fe, Co, Cu, Ni, Mo, и Pb [16]. Для избежания проблем, связанных с определением Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn и Pb, в настоящей работе использовали молибденовый коллектор (обычно 100 мкг). Для увеличения степени извлечения кадмия использовали коллектор, содержащий железо(III) (500 мкг) [292].

Количественного извлечения элементов из речной воды достигали только с использованием “мокрого разложения”. Однако для полного извлечения элементов из болотной воды даже этого было недостаточно. Для решения таких задач требуются более «жесткие» процедуры, такие как разложение объектов в автоклаве под действием микроволнового излучения.

Для всех аналитов, кроме железа, наблюдали количественное извлечение подвижных форм на целлюлозных фильтрах из ацетатной почвенной вытяжки.

В отличие от указанных элементов, As(III), Se (IV) и Bi количественно извлекали из природных вод без предварительного разложения образцов (таблица 5.3) на парафинизированных фильтрах после введения коллектора (100 мкг Mo(VI)).

Таблица 5.3. Определение добавок аналитов в природных водах.

Элементы извлекали на парафинизированных фильтрах, определяли с помощью РФА. Объем образца 50 мл, скорость пропускания образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0.1%, скорость пропускания реагента 0,9 мл/мин.

Вода	Ф*	К**	Р***	Введено, мкг	Найдено, мкг			
					As	Bi	Se	
Речная (р. Москва)	Ц	-	+	0	1,6	<4,1	1,1	
				10	10,1	9,5	9,4	
	Пар	-	-	0	1,4	<4,1	1,2	
				10	11,9	10,9	10,4	
	Нафт	-	-	0	1,4	<4,1	1,2	
				10	10,1	10,0	10,5	
	Пар	+	-	0	0,6	<4,1	1,1	
				10	11,7	11,5	11,0	
	Морская (бухта Находка)	Ц	-	+	0	1,9	<4,1	1,1
					10	10,4	9,5	9,4
	Морская (искусств.)	Ц	-	-	0	0,10	<4,1	0,10
					10	5,2	8,8	7,8
Ц		-	+	0	1,7	<4,1	1,2	
				10	9,9	9,2	9,6	
Пар		-	-	0	1,0	<4,1	1,2	
				10	11,0	10,8	11,6	

\*Ф – тип фильтра: Ц – целлюлозный, Пар – обработанный парафином, Нафт – обработанный нафталином

\*\* К – в образец вводили коллектор, 100 мкг Мо(VI).

\*\*\* Р – предварительно проводили «мокрое разложение» образца

В связи с тем, что малые количества элементов в виде ПДТК соединений могут извлекаться по другому механизму (как показано нами ранее), методом ЭТААС изучали извлечение кадмия из природных и минеральной вод (таблица 5.4). Достигали количественного извлечения элемента из речной и морской вод на парафинизированных фильтрах при использовании коллектора. Вероятная причина падения степени извлечения кадмия из минеральной воды – образование карбоната кадмия.

Таблица 5.4. Степень извлечения малых количеств кадмия на парафинизированных целлюлозных фильтрах из реальных объектов

Концентрация кадмия 10,2 мкг/л, объем образца от 15 до 50 мл, скорость пропускания образца 3,3 мл/мин, концентрация реагента 0,01%, скорость пропускания реагента 0,9 мл/мин.

Образец	Коллектор	Объем образца, мл	Степень извлечения, %
Речная вода	нет	15	62
		50	59
	500 мкг Fe(III)	15	97
		50	95
Морская вода	нет	15	100
		50	100
Минеральная вода	нет	15	73
		50	61

Концентрацию кадмия в растворе определяли электротермической атомной абсорбцией.

## 5.2. Сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в природных водах

Определение РЗЭ в природных водах (особенно морских) необходимо для решения ряда важнейших геохимических задач [293]. Эта задача хорошо известна, с

появлением новых высокочувствительных приборов ее пытаются решить на все более низких уровнях концентраций. Однако фоновые содержания РЗЭ в водах настолько низки (в морских водах содержание некоторых РЗЭ составляет нг/л и менее), а солевой состав природных вод достаточно сложен, применение даже таких современных методов спектрометрии как ИСП-АЭС и ИСП-МС, может не обеспечивать надежное определение всех РЗЭ. Как правило, исследователям приходится прибегать к использованию концентрирования.

В главе 2 предложены приемы получения сорбентов с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами, устойчивых в динамических условиях концентрирования даже при пропускании больших объемов анализируемых растворов. Также показано, что эффективной является процедура концентрирования РЗЭ в виде комплексов с  $\beta$ -дикетонами, получаемыми в потоке. Эти разработки легли в основу новых способов высокочувствительного off-line и on-line сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в природных водах, рассмотренных в настоящем разделе.

В связи с тем, что при использовании предложенных сорбентов возможны различные варианты определения, включающие концентрирование РЗЭ из больших объемов растворов в off-line режиме, извлечение РЗЭ из малых объемов в проточной системе, десорбция РЗЭ минеральными кислотами и полярными органическими растворителями, мы сравнили метрологические характеристики нескольких перечисленных способов.

### **5.2.1. Сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морской воде (off-line вариант)**

Следует признать, что способы определения веществ, включающие off-line концентрирование аналитов, выглядят не очень современно, они, как правило, трудоемки и требуют больших затрат времени. Однако в некоторых случаях они являются незаменимыми, особенно при работе в полевых условиях, когда есть лишь возможность отобрать пробы и провести концентрирование, при этом получить устойчивые к транспортировке концентраты. В связи с этим, а также по причине устойчивости предложенного нами сорбента ССПС-ФМБП в динамических



условиях, изучены возможности и метрологические характеристики способа определения РЗЭ, включающего off-line комбинацию концентрирования аналитов и их определения.

Сорбент получали извлечением ФМБП из раствора в динамических условиях (глава 2), магистрали отмывали от остаточных количеств реагента, РЗЭ извлекали из больших объемов воды (до 500 мл), десорбировали 2 М  $\text{HNO}_3$  или этанолом и определяли методом ИСП-МС. Метрологические характеристики определения приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Метрологические характеристики проточного сорбционно-спектрофотометрического определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 500 мл образца,  $K_{\text{конц}}=100$ )

Элемент	Коэффициент корреляции	$C_{\text{min}}$ , нг/л	Среднее содержание РЗЭ в океанской воде [294], нг/л
La	0,998	5	3
Ce	0,988	0,3	1
Pr	0,996	0,3	0,6
Nd	0,998	0,8	3
Sm	0,998	0,2	0,05
Eu	0,999	0,4	0,01
Gd	0,999	0,3	0,7
Tb	0,999	0,2	0,1
Dy	0,999	0,4	0,9
Ho	0,999	0,3	0,2
Er	0,999	0,4	0,8
Tm	0,999	0,2	0,2
Yb	0,994	0,6	0,8
Lu	0,992	0,2	0,2

С целью изучения селективности определения РЗЭ (что особенно важно при извлечении микроколичеств аналитов из больших объемов морской воды) исследовали извлечение добавок РЗЭ (табл. 5.6). Так, известно, что устойчивые комплексы с  $\beta$ -дикетонами образуют и другие элементы, входящие в состав таких вод [295–299]. Эти элементы, несомненно, тоже будут извлекаться на предложенном сорбенте. Установлено, что степень извлечения добавок РЗЭ из 500 мл морской воды при десорбции 2 М  $\text{HNO}_3$  составляет 98 – 100%. Перед введением в спектрометр

концентрат в 2 раза разбавляли деионизованной водой для снижения износа спектрометра.

Таблица 5.6. Результаты определения РЗЭ (нг/л) в водах Карского моря (элементы концентрировали из 500 мл образца,  $K_{\text{конц}} = 50$ ,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ).

Элемент	Введено	Найдено	sr
Pr	0	$1,2 \pm 0,02$	0,02
	10	$11 \pm 1$	
Nd	0	$3,8 \pm 0,03$	0,02
	10	$13 \pm 1$	
Sm	0	$1,2 \pm 0,3$	0,01
	10	$10 \pm 1$	
Eu	0	$0,3 \pm 0,1$	0,03
	10	$10 \pm 1$	
Gd	0	$1,1 \pm 0,1$	0,01
	10	$11 \pm 1$	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,04
	10	$10 \pm 1$	
Dy	0	$1,2 \pm 0,2$	0,03
	10	$11 \pm 1$	
Ho	0	$0,4 \pm 0,2$	0,04
	10	$10 \pm 2$	
Er	0	$1,0 \pm 0,2$	0,01
	10	$11 \pm 1$	
Tm	0	—*	0,05
	10	$10 \pm 1$	
Yb	0	$1,0 \pm 0,1$	0,02
	10	$11 \pm 1$	
Lu	0	—*	0,02
	10	$10 \pm 1$	

\*Ниже предела обнаружения

Аналогичные результаты получены при анализе вод Белого моря.

Существенно худшие метрологические характеристики установлены в случае десорбции комплексов аналитов этанолом. Введение больших объемов органического растворителя-концентрата в ИСП-МС спектрометр невозможно из-за быстрого загрязнения прибора. Поэтому полученный спиртовой концентрат мы разбавляли деионизованной водой в 10 раз. При этом пределы обнаружения РЗЭ были в 10–20 раз выше, чем при десорбции минеральной кислотой. Однако такой вариант концентрирования элементов потенциально может быть интересен при использовании спектрофотометрического детектирования, особенно при образовании окрашенных комплексов.

Еще раз отметим, что приведенный выше способ состоит, по существу, из двух независимых частей, первая из которых может быть проведена вне лаборатории (например, на исследовательском корабле). Получаемые в результате концентраты в 2 М  $\text{HNO}_3$  стабильны и могут быть проанализированы после завершения экспедиции в лабораторных условиях.

### **5.2.2. Проточное сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морских водах**

Динамическое концентрирование аналитов и их определение в on-line режиме более привлекательно, чем аналогичный off-line вариант благодаря ряду преимуществ. К ним относятся высокая чувствительность определения даже при концентрировании аналитов из относительно небольших объемов раствора (из-за получения концентрата в виде узкой зоны в потоке), использование «замкнутых» систем, обеспечивающих снижение величины «холостого опыта» и потерь аналитов, экспрессность и возможность автоматизации всего цикла анализа. Однако разработка условий on-line определения несомненно более сложна, чем off-line варианта.

Как и при off-line концентрировании, в on-line системе возможно несколько вариантов применения сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами. Так, модифицирование сорбента можно проводить непосредственно в цикле анализа. Можно также извлекать элементы в виде комплексов с реагентами на малополярном немодифицированном сорбенте. Можно предварительно получать

модифицированный сорбент и набивать колонки для работы в проточной системе. Каждый вариант имеет свои преимущества и недостатки (например, комплексы элементов, формируемые в потоке, можно извлекать на разных матрицах, включая фторопластовые, здесь не важна устойчивость модифицированного сорбента. Однако расход реагента в этом случае несомненно увеличивается). Первый вариант отличается от других технической простотой (наиболее простая гидравлическая схема). Поэтому мы использовали вариант, включающий получение устойчивого в динамических условиях сорбента ФМБП-ССПС непосредственно в проточной системе.

РЗЭ концентрировали из 10 мл раствора и десорбировали 1-2 М  $\text{HNO}_3$ . Пример ИСП-МС сигнала РЗЭ по мере прохождения фронта концентрата через детектор приведен на рисунке 5.4 Установлено, что ширина зоны концентрата составляет 150–200 мкл и не меняется в случае организации противотока при проведении стадий сорбции и десорбции.

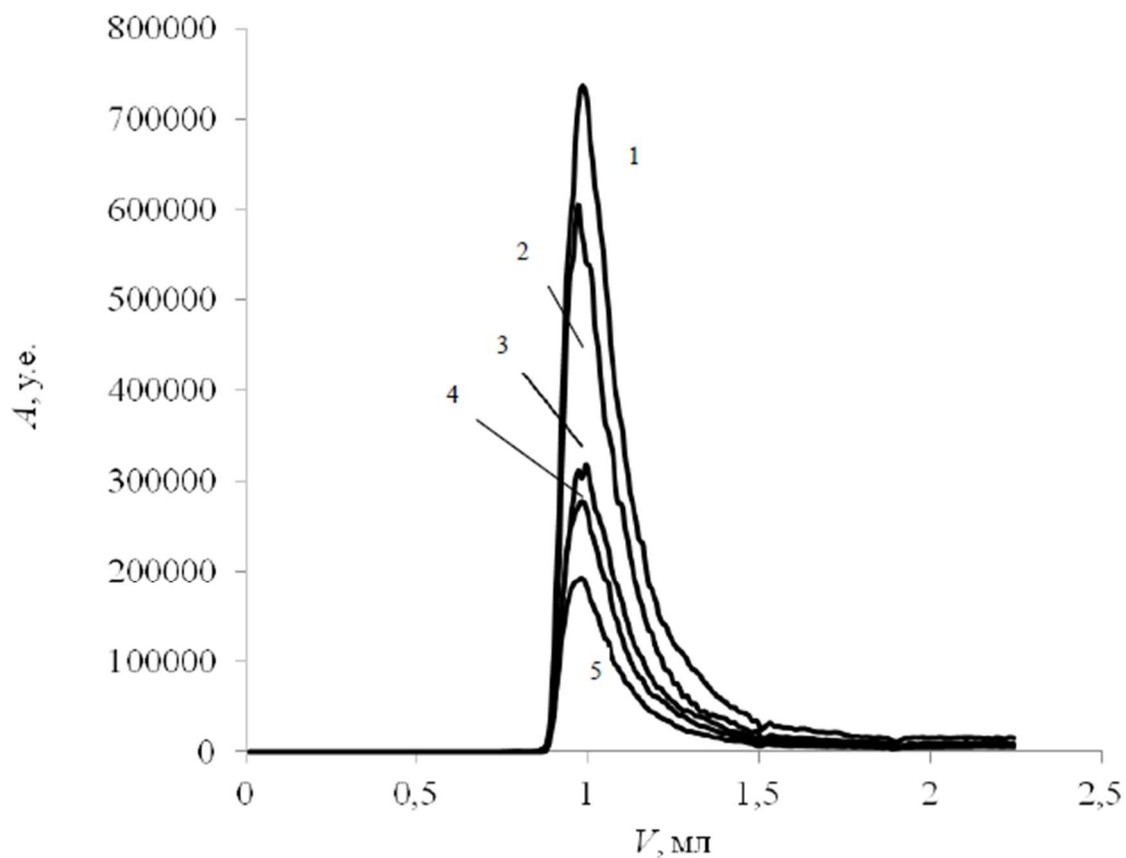


Рисунок 5.4. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2М  $\text{HNO}_3$ : 1 - тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций. Колонка  $2 \times 10$  мм. Сорбент ССПС, реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л. Время интегрирования 90 с. Скорость потока 1,5 мл/мин.

Получены градуировочные зависимости при сорбционно-ИСП-МС определении РЗЭ. Показано, что относительное стандартное отклонение единичного определения при выражении аналитического сигнала через площадь пика ниже, чем по амплитуде сигнала (что достаточно очевидно в таких системах) (таблица 5.7). Установлено, что пределы обнаружения элементов при их концентрировании в on-line режиме из 10 мл образца аналогичны рассчитанным для off-line системы при концентрировании из 500 мл воды и могут быть снижены при концентрировании элементов из больших объемов образца.

Показано, что добавки РЗЭ количественно извлекаются из вод Белого моря (таблица 5.8). Результаты сорбционно-ИСП-МС определения при off-line и on-line концентрировании хорошо соответствуют друг другу.

Таблица 5.7. Метрологические характеристики on-line проточного сорбционно-спектроscopicкого определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 10 мл образца)

Элемент	C <sub>min</sub> , нг/л		Среднее содержание РЗЭ в морской воде [294], нг/л
	A*	S*	
Pr	0,3	0,3	0,6
Eu	0,3	0,2	0,01
Tb	0,3	0,3	0,1
Tm	0,2	0,1	0,2
Lu	0,3	0,1	0,2

\* A – градуировка по амплитуде, S – градуировка по площади;

Таблица 5.8. Результаты on-line определения РЗЭ (мкг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 10 мл образца,  $K_{\text{конц}}=100$ .  $n=5$ .  $P=0,95$ ). Градуировка по площади.

Элемент	Введено	Найдено	$S_T$
Pr	0	$1,2 \pm 0,2$	0,07
	10	$11 \pm 2$	
Eu	0	$0,4 \pm 0,1$	0,06
	10	$10 \pm 2$	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,05
	10	$10 \pm 2$	
Tm	0	—*	0,06
	10	$10 \pm 2$	
Lu	0	—*	0,07
	10	$10 \pm 2$	

\*Ниже предела обнаружения

### 5.3. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение ПАУ и бифенила, включающее концентрирование на фторопластовых сорбентах и капиллярах

В главе 3 фторопластовые сорбенты (порошки и капилляры) предложены для концентрирования гидрофобных веществ (на примере ПАУ и бифенила) из водных растворов в динамических условиях. В настоящем разделе с использованием предложенного способа концентрирования разработаны несколько вариантов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения указанных аналитов в объектах сложного состава.

При разработке способов определения аналитов применяли порошкообразный сорбент Ф-2М (выбран на основании исследований в главе 3) и ПТФЭ капилляры (длиной 5 м, внутренним диаметром 0,5 мм); концентрирование



проводили как в режиме количественного, так и «равновесного» извлечения (глава 3). Следует отметить, что результаты определения, получаемые в условиях количественного извлечения, более устойчивы к изменению состава анализируемого раствора, чем в условиях «равновесного» извлечения. Это легко проиллюстрировать простым расчетом. Например, при изменении степени извлечения аналита от 99 до 98% (что возможно при изменении макросостава анализируемого раствора)  $K_{распр}$  меняется в два раза. Такое изменение степени извлечения не приведет к значимой погрешности определения. Однако в условиях «равновесного» извлечения степень извлечения пропорциональна  $K_{распр}$  и двукратном его изменении приведет к аналогичному изменению степени извлечения, что весьма существенно. С другой стороны, прием равновесного извлечения открывает большие возможности применения сорбентов малой емкости для концентрирования аналитов, что хорошо известно в твердофазной микроэкстракции [300], приеме, аналогичном нашему «равновесному» варианту.

### 5.3.1. Схема распределения потоков

Предложена схема соединения жидкостных магистралей, обеспечивающая сорбцию и десорбцию аналитов, «вырезание» зоны концентрата в петле хроматографа и хроматографическое разделение/определение веществ (рисунок 5.5).

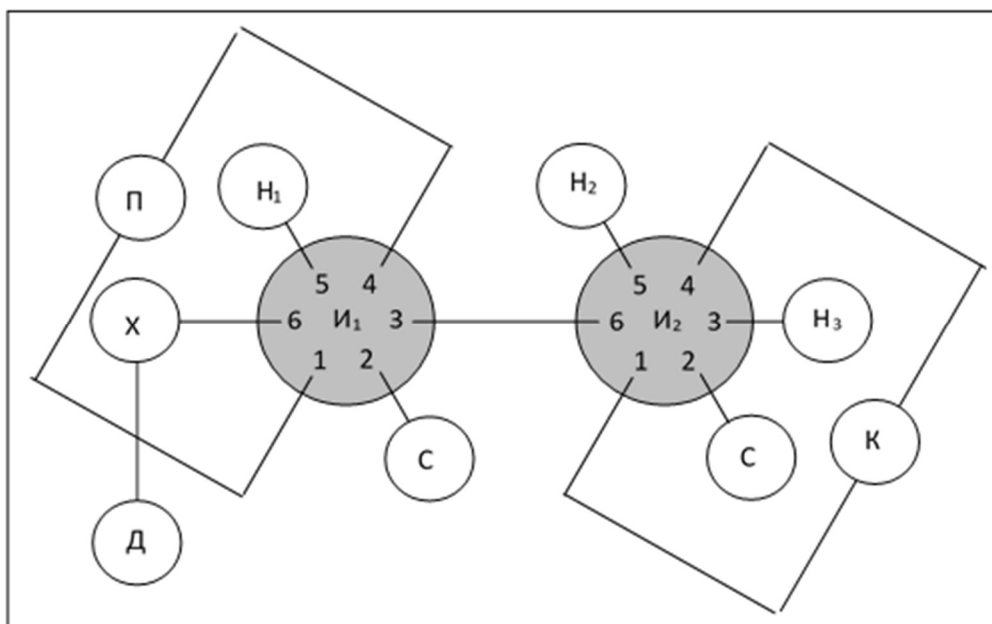


Рис. 5.5. Схема соединения жидкостных магистралей при сорбционно-хроматографическом определении ПАУ.

Д – проточный спектрофотометрический детектор,  $\lambda = 254$  нм; К – колонка с фторопластовым сорбентом или капилляр;  $H_1$ ,  $H_2$  и  $H_3$  – хроматографические насосы;  $I_1$  и  $I_2$  – инъекционные краны; П – петля; Х – хроматографическая колонка; С – слив.

При использовании такой схемы возможно последовательное проведение в автоматизированном режиме следующих операций: промывка всей системы, включая колонки для концентрирования и разделения (обычно чистым ацетонитрилом), отдельное кондиционирование указанных колонок своей подвижной фазой, сорбцию аналитов, промывку колонки для концентрирования, заполнение всех магистралей подвижной фазой, десорбцию аналитов и вырезание зоны концентрата из потока в петлю. Возможно проведение концентрирования аналитов из следующего образца параллельно с ВЭЖХ разделением и определением аналитов. В качестве подвижной фазы использовали смесь «ацетонитрил:вода» в соотношении 75:25 (по объему).

Полученный концентрат улавливали в петлю инжектора. Установлено, что максимальная величина аналитического сигнала при использовании набивной

колонки с сорбентом Ф-2М составляет 0,2 мин, а при использовании фторопластового капилляра – 1,17 мин. Выбрана последовательность и продолжительность всех процедур, составляющих цикл сорбционно-ВЭЖХ анализа (таблица 5.9). Время анализа образца составило 46 (набивная колонка) и 47 мин (капилляр), что примерно вдвое больше, чем прямой ВЭЖХ анализ. Однако выбранная нами схема соединения жидкостных магистралей (рис. 5.5) позволяет проводить ВЭЖХ разделение одновременно с концентрированием аналитов из следующего образца, время анализа образца в этом случае составит 26 мин.

Таблица 5.9. Последовательность и продолжительность операций при сорбционно-хроматографическом определении бифенила и ПАУ в растворе, с концентрированием на сорбенте Ф-2М и на фторопластовом капилляре.

Интервал времени, мин	Описание стадии	Положение инжекторов		Скорость, мл/мин, и состав прокачиваемых растворов		
		И <sub>1</sub>	И <sub>2</sub>	Насос 1 (Образец)	Насос 2	Насос 3 (75% АН*)
0-5	Промывка всех жидкостных магистралей комплекса 100% АН	2	1	1	1 (100% АН)	0
5-6	Кондиционирование К** 5% АН	2	1	1	1 (5% АН)	0
6-26	Концентрирование	1	1	1	0	0
18-28.2 (29.17)***	Кондиционирование ХК**** 75% АН	1	1	1	0	1
26-27	Промывка колонки К 5% АН	2	1	0	1 (5% АН)	1
27-28	Заполнение магистралей 75% АН	1	2	0	1 (75% АН)	1
28-28.2 (29.17)***	Десорбция 75% АН и «вырезание» зоны концентрата в петле	2	2	0	1 (75% АН)	1
28.2-46 (29.17-47)***	Ввод концентрата в колонку ХК, разделение и детектирование соединений	2	1	0	0	1

\* – ацетонитрил; \*\* – колонка для концентрирования или капилляр; \*\*\* – интервал времени для фторопластового капилляра; \*\*\*\* – хроматографическая колонка.

### 5.3.2. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение ПАУ и бифенила в природных водах

Построены градуировочные зависимости проточного определения при использовании набивной колонки и капилляра, рассчитаны пределы обнаружения (таблица 5.10.). Следует отметить, применение разных «форматов» фторопластовых сорбентов не приводит к существенным различиям рассчитанных пределов обнаружения. В любом случае, достигаемые значения пределов обнаружения существенно ниже, чем ПДК для нормируемых ПАУ и бифенила (в России эти значения для природных и питьевой воды составляют 10 и 1 мкг/л, соответственно).

Таблица 5.10. Метрологические характеристики хроматографического и проточных сорбционно-хроматографических методов определения бифенила и ПАУ.

Соединение	Прямое ВЭЖХ определение		Концентрирование на Ф-2М и ВЭЖХ определение		Концентрирование на фторопластовом капилляре и ВЭЖХ определение	
	sr*	ПО**, мкг/л	sr***	ПО, мкг/л	sr***	ПО, мкг/л
Нафталин	0,02	3	0,01	0,2	0,01	0,4
Бифенил	0,03	5	0,04	0,4	0,06	0,3
Аценафтен	0,1	5	0,06	0,3	0,06	0,6
Антрацен	0,03	1	0,09	0,2	0,06	0,2
Пирен	0,05	2	0,05	0,2	0,03	0,1

\* - 100 мкг/л, n=3; \*\* - ПО – предел обнаружения; \*\*\* - 1 мкг/л, n=3.

Правильность определения добавок бифенила и некоторых ПАУ проверяли способом «введено - найдено», идентификацию пиков на хроматограмме проводили по предварительно установленным временам удерживания веществ (таблицы 5.11 и 5.12), соответствующие хроматограммы приведены на рисунках 5.6 и 5.7

Таблица 5.11. Результаты проточного сорбционно-хроматографического определения ПАУ и бифенила в природных водах. (Соединения концентрировали из 20 мл образца на сорбенте Ф-2М. n=3. P=0,95).

Объект	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л				
		Нафталин	Бифенил	Аценафтен	Антрацен	Пирен
Морская вода, (Черное море)	0	0,5±0,3	<0,4	-*	<0,2	<0,2
	5	4,9±0,3	4,9±0,3	-	5,4±0,1	5,2±0,1
Водопроводная вода, (МГУ)	0	<0,2	<0,4	<0,3	<0,2	<0,2
	5	5,1±0,1	5,2±0,5	5,3±0,5	5,3±0,8	5,2±0,5
Родниковая вода	0	<0,2	<0,4	<0,3	<0,2	<0,2
	5	5,3±0,1	4,7±0,5	4,7±0,5	4,8±0,5	4,9±0,3
Речная вода, (Река Унжа)	0	<0,2	<0,4	-	<0,2	<0,2
	5	4,9±0,1	4,9±0,6	-	5,3±0,7	5,2±0,4

\* Нет данных

Таблица 5.12. Результаты проточного сорбционно-хроматографического определения ПАУ и бифенила в природных водах. (Соединения концентрировали из 20 мл образца на фторопластовом капилляре, n=3. P=0.95)

Объект	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л			
		Бифенил	Аценафтен	Антрацен	Пирен
Морская вода, (Черное море)	0	0,1 ± 0,2	1,0 ± 0,8	0,2 ± 0,7	1,5 ± 0,9
	3	3,0 ± 0,5	2,6 ± 0,9	3,3 ± 0,7	4,8 ± 0,5
Водопроводная вода, (МГУ)	0	0,2 ± 0,2	0,0 ± 0,3	0,0 ± 0,1	1,8 ± 0,6
	3	2,8 ± 0,3	2,9 ± 0,4	2,7 ± 0,3	4,2 ± 0,4
Речная вода, (Река Москва)	0	0,0 ± 0,1	-*	0,0 ± 0,1	1,3 ± 0,4
	3	3,0 ± 0,4	-	2,8 ± 0,9	5,0 ± 0,6

\* Нет данных

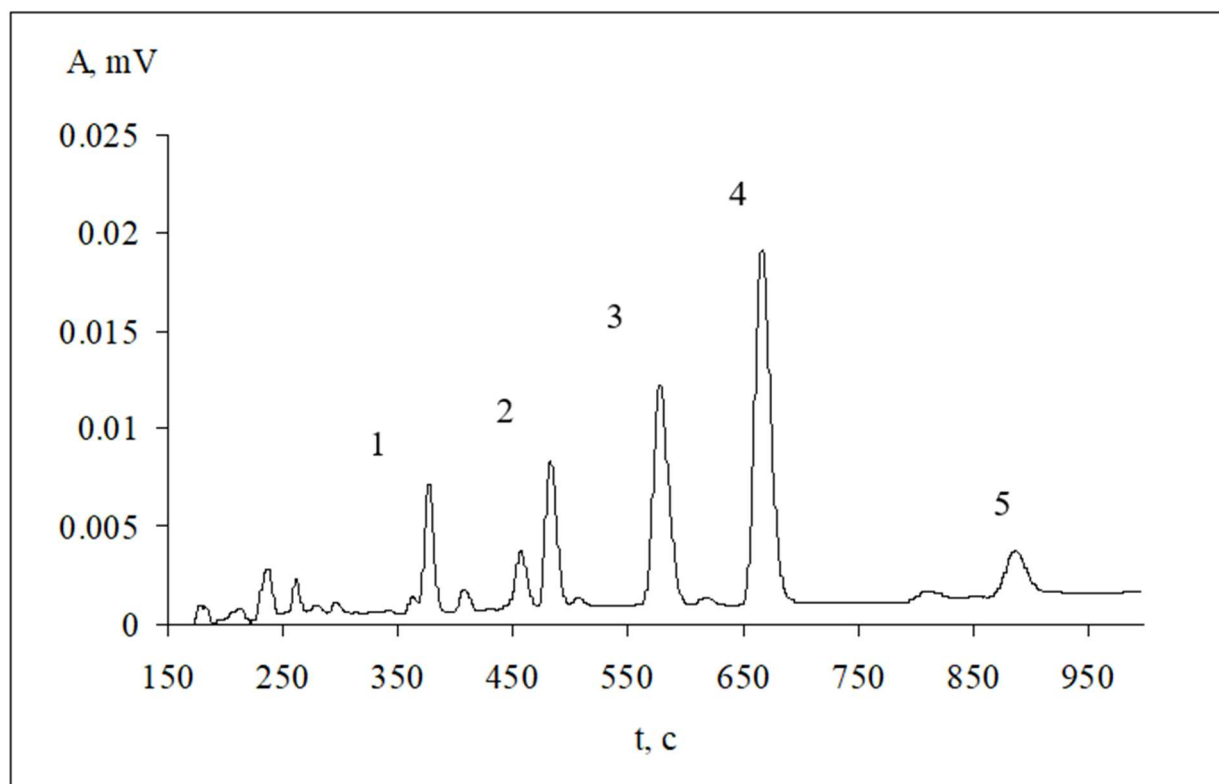


Рисунок 5.6. Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием сорбента Ф-2М для концентрирования. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Унжа). В образец введено по 0,5 мкг/л каждого ПАУ. Колонка 8×3 мм. Концентрат улавливали в петле инжектора объемом 0,2 мл. Инжектировали концентрат из петли в хроматографическую колонку через 0,2 мин после начала десорбции. Использовали хроматографическую колонку 250×4,6 мм Synergi Hydro-RP. Скорость потоков 1 мл/мин. Соединения детектировали при 254 нм. Определяли нафталин (1), бифенил (2), аценафтен (3), антрацен (4), пирен (5).



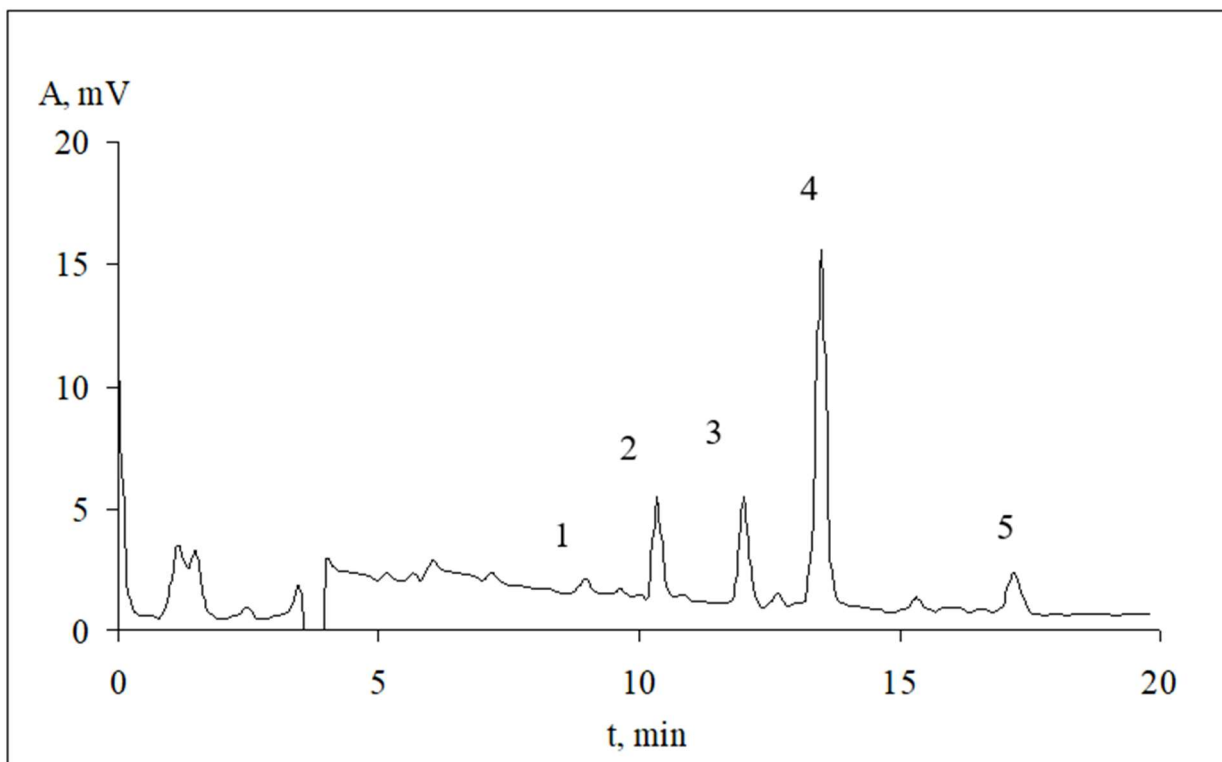


Рисунок 5.7. Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием фторопластового капилляра для концентрирования. Концентрат «вырезали» из потока в петле инжектора. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Москва). В образец введено по 10 мкг/л каждого ПАУ. Концентрат улавливали в петле инжектора объемом 0,3 мл. Инжектировали концентрат из петли в хроматографическую колонку через 1,17 мин после начала десорбции. Использовали хроматографическую колонку 250×4,6 мм Synergi Hydro-RP. Скорости потоков на всех стадиях анализа равны 1 мл/мин. Соединения детектировали при 254 нм. Определяли нафталин (1), бифенил (2), аценафтен (3), антрацен (4), пирен (5).

Проточные сорбционно-ВЭЖХ методы анализа известны (с использованием других сорбентов) и признаны перспективными [301,302]. В связи с этим у нас была возможность сравнить наши и опубликованные данные. Преимущества применения фторопластового сорбента видны уже при сравнении получаемых хроматограмм (рисунки 5.6-5.8). Из них видно, что аналиты извлекаются из природной воды на

фторопластах существенно более селективно, чем на октадецилсиликагеле [301,302], при использовании фторопласта, по-видимому, «сбрасываются» все сопутствующие гидрофильные соединения, что улучшает вид хроматограмм. Кроме того, в этом случае получены более узкие и симметричные пики.

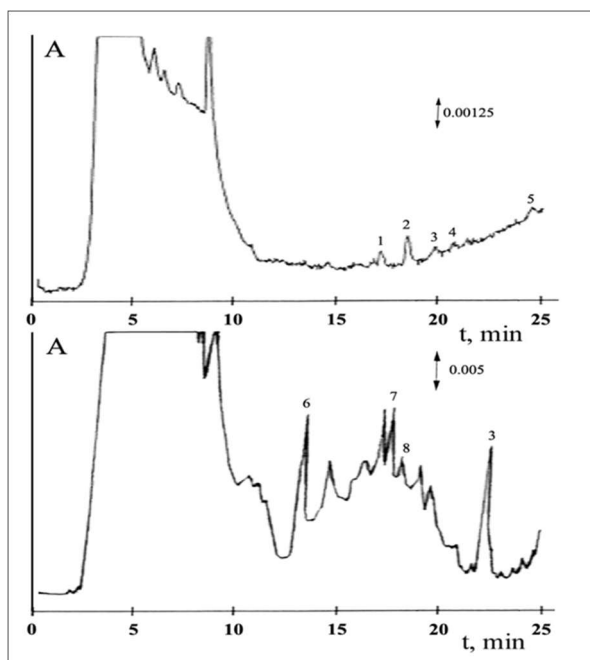


Рисунок 5.8. Хроматограммы смесей ПАУ, полученные при анализе образцов речной (р. Сена) и городской сточной воды с концентрированием на иммуносорбенте и октадецилсиликагеле [301,302].

Концентрат вводили непосредственно в хроматографическую колонку. ПАУ концентрировали из 20 мл воды. В образцы вводили добавки ПАУ 0,02 (а) и 0,5 (б) мкг/л. Использовали колонки с иммуносорбентом 30×4,6 мм (а) и октадецилсиликагелем 10×2 мм (б), для разделения - РАН16-Plus Silica 250×3 мм. Соединения детектировали при 249, 234 (а) и 215 (б) нм. Определяли фенантрен (1), антрацен (2) флюорантен (3), пирен (4), хризен (5), нафталин (6), аценафтен (7), флюорен (8).

#### **5.4. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов и фталатов с использованием пористого графитированного углерода и субкритической воды**

В разделе 4.1 предложены способы концентрирования фенолов и фталатов на углеродном сорбенте Nuracarb, включающие десорбцию аналитов субкритической водой. Эти способы могут стать основой при разработке проточных высокочувствительных способов сорбционно-ВЭЖХ определения аналитов.

Предложена схема распределения потоков для реализации таких способов (рисунок 5.9). Схема включает возможность сорбции аналитов на колонке с углеродным сорбентом, десорбции аналитов субкритической водой заданной температуры в дозирующую петлю хроматографа (с одновременным охлаждением концентрата), введение концентрата в хроматографическую колонку для разделения и определения аналитов. Следует отметить, что вычленение зоны концентрата с помощью петли-дозатора обеспечивает снижение давления в хроматографической системе, так как не требуется прохождение потока через последовательно соединенные колонки (для концентрирования и разделения). Однако в этом случае целесообразно увеличить объем этой петли, чтобы не потерять часть концентрата. В настоящей работе по результатам экспериментов выбрана петля объемом 3 мл.

Комбинированная процедура анализа включает в себя сорбцию фенолов, десорбцию субкритической водой в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение.

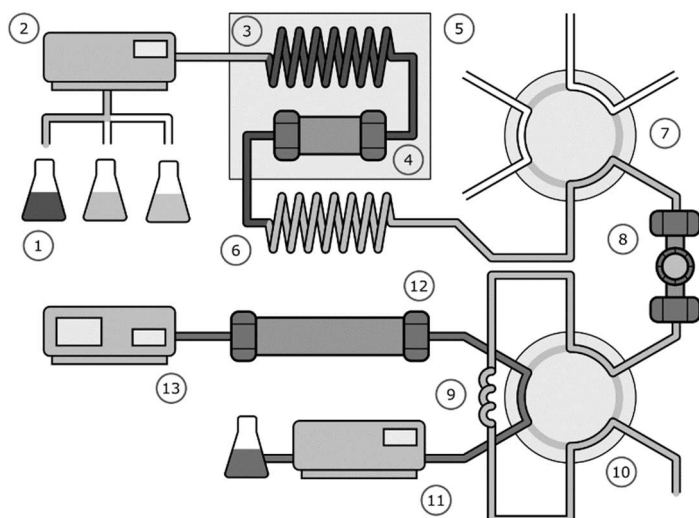


Рисунок 5.9. Схема установки для сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов с использованием дозирующей петли.

1 – образец, десорбирующий и промывочный растворы, 2 – насос 1, 3 – капилляр для предварительного нагрева, 4 – колонка для концентрирования, 5 – термостат, 6 – капилляр для охлаждения, 7 – инжектор 1, 8 – ограничитель давления, 9 – дозирующая петля, 10 – инжектор 2, 11 – насос 2, 12 – колонка для разделения, 13 – детектор.

Отличительной особенностью предложенного способа определения является то, что после десорбции субкритической водой концентрат охлаждается в капилляре 6 (рисунок 5.9) и охлажденная вода теряет свои элюирующие свойства. В таком виде концентрат поступает в хроматографическую колонку и аналиты концентрируются на ее начальном участке (этот эффект называют хроматофокусированием). Благодаря этому пики на хроматограмме после разделения с использованием другого, предварительно выбранного элюента (в нашем случае – «ацетонитрил-вода» в соотношении 40:60) получаются узкими, симметричными, достигается их хорошее разрешение (пример на рисунке 5.10, в таблице 5.13).

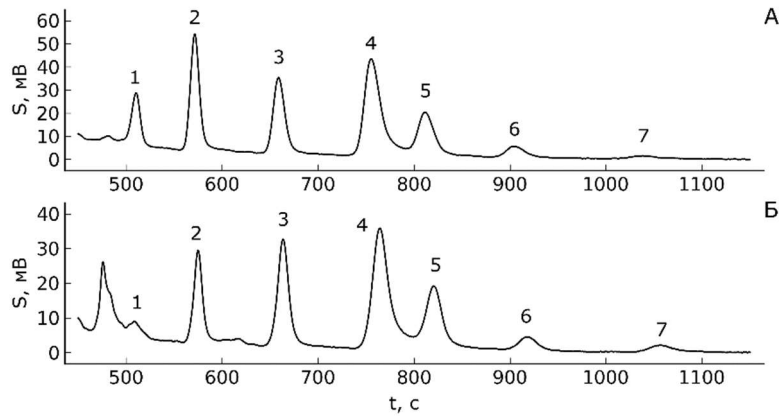


Рисунок 5.10. Хроматограммы, полученные при on-line десорбции фенолов субкритической водой при 175 °С (А) и 200 °С (Б). Сорбент – Нуперcarb.

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4-динитрофенол, 5 – 2,4-дихлорфенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 2-нитрофенол, 8 – 4-хлор-3-метилфенол, 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол.

Пропускали 3 мл десорбирующего раствора, концентрат подавали в петлю-дозатор. Подвижная фаза «ацетонитрил – вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18. УФ-детектирование при длине волны 275 нм.

Таблица 5.13. Ширины пиков при прямом вводе и проточном сорбционно-ВЭЖХ разделении. (n = 3)

Определяемое вещество	w <sub>1/2</sub> при прямом определении, с	w <sub>1/2</sub> при сорбционно-ВЭЖХ определении, с
Фенол	15	10
4-Нитрофенол	18	10
2-Хлорфенол	21	11
2,4-Дихлорфенол	23	16
2,4-Диметилфенол	26	16
2-Нитрофенол	27	16
4-Хлор-3-метилфенол	30	20

#### 5.4.1. Определение фенолов

С учетом выбранных для концентрирования фенолов условий (раздел 4.1) и схемы распределения потоков (рисунок 5.9) получены градуировочные зависимости сорбционно-ВЭЖХ определения аналитов при их концентрировании из 10 мл образца, рассчитаны метрологические характеристики (таблица 5.14). Как видно из приведенных результатов, пределы обнаружения фенолов за счет концентрирования снижены примерно в 50 раз по сравнению с прямым определением и составляют от 0,6 до 2 мкг/л. Воспроизводимость определения достаточно высокая, что характерно для автоматизированных проточных систем – обычно относительное стандартное отклонение единичного определения находится на уровне 0,03, но увеличивается по мере приближения к пределу обнаружения.

Для сравнения построены градуировочные зависимости при прямом вводе концентрата (без петли-дозатора) в хроматографическую колонку. Рассчитанные в этом случае пределы обнаружения (также при концентрировании аналитов из 10 мл) в этом случае практически не изменились и составили от 1,0 до 1,8 мкг/л, воспроизводимость результатов тоже осталась на прежнем уровне. Пики на

хроматограмме были в полтора-два раза уже (таблица 5.13), чем при прямом ВЭЖХ определении (без концентрирования), что, как уже обсуждалось, достигнуто за счет хроматофокусирования.

Правильность определения добавок фенолов в водопроводной и минеральной воде подтверждена методом «введено-найдено» (таблица 5.15). Результаты показали, что сопутствующие органические и неорганические компоненты таких вод не влияют на определение фенолов.

Таблица 5.14. Метрологические характеристики ВЭЖХ и сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов.

Определяемое вещество	$C_{\min}$ , МКГ/Л, прямой ввод	$C_{\min}$ , МКГ/Л, ДЛЯ сорбционно-ВЭЖХ определения
Фенол	60	1
4-Нитрофенол	40	0,6
2-Хлорфенол	70	0,9
2,4-Дихлорфенол	30	1
2,4-Диметилфенол	70	2
2-Нитрофенол	100	2

Таблица 5.15. Результаты определения фенолов (мкг/л) в водопроводной и минеральной воде при проведении десорбции в петлю ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

Определяемое вещество	Водопроводная вода		Минеральная вода	
	Введено 0	Введено 10	Введено 0	Введено 10
Фенол	<1	8±3	<1	9±1
4-Нитрофенол	<0,6	10±1	<0,6	11±2
2-Хлорфенол	<0,9	9±1	<0,9	9±2
2,4-Дихлорфенол	<1	9±2	<1	12±2
2,4-Диметилфенол	<2	12±3	<2	10±2
2-Нитрофенол	<2	12±4	<2	11±2

#### 5.4.2. Определение фталатов

Ширина пиков на хроматограммах при определении фталатов, включающем десорбцию аналитов субкритической водой, в 2–3 раза меньше, чем при использовании элюента ацетонитрил-вода (таблица 5.16). Это, как и определении фенолов, обусловлено хроматофокусированием при введении охлажденного водного концентрата в хроматографическую колонку. Такие системы несомненно перспективны при разделении смесей веществ, характеризующихся близкими временами удерживания.



Таблица 5.16. Ширины пиков ВЭЖХ и сорбционно-ВЭЖХ определении фталатов (n = 3).

Аналит	w <sub>1/2</sub> , с		
	Десорбция подвижной фазой	Десорбция субкритической водой, (150 °С)	При прямом определении
Фталевая кислота	24	8	5
Монометилфталат	15	6	7
Моноэтилфталат	14	7	8
Монобутилфталат	37	16	17

Рассчитаны пределы обнаружения аналитов, в случае десорбции субкритической водой они составили от 10 до 35 мкг/л, относительное стандартное отклонение единичного определения от 0,02 до 0,24 (последнее значение характерно при определении аналитов вблизи предела обнаружения).

### **5.5. Жидкостно-хроматографическое и сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фосфорорганических веществ с использованием пористого графитированного углерода**

В главе 4 предложен оригинальный прием градиентного элюирования ряда гидрофильных фосфорорганических веществ (АРА, AlkMPA, пестицидов G1, G2 и АМРА), обеспечивающий увеличение удерживания этих веществ на сорбенте Нуресcarb и улучшение их разделения. Выбраны условия (концентрация муравьиной кислоты в элюенте, скорость его пропускания, размеры и температура колонки и др.), обеспечивающие разделение этих веществ.

### **5.5.1. ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС определение фосфорорганических веществ с использованием сорбента Нуперсарб**

С использованием выбранных в главе 4 условий разработаны несколько вариантов способов ВЭЖХ-МС определения аналитов в водных растворах – экспрессного отдельного определения АРА, АлкМРА и фосфорсодержащих пестицидов G1, G2, а также продукта их гидролиза АМРА с использованием колонки Нуперсарб малого размера (30×2,1 мм), одновременного определения АРА и АлкМРА, включая разделение и определение изомеров пропилфосфоновых кислот, на «большой» колонке Нуперсарб (100×2,1 мм). Аналиты при этом детектировали моно- и трехкврупольным масс-спектрометром. Показана также возможность повышения чувствительности определения АРА при увеличении объема инжектируемой пробы (до 5 мл). Некоторые метрологические характеристики предложенных способов приведены в таблице 5.17. Установлено, что пределы обнаружения аналитов методом ВЭЖХ-МС находятся в пределах от 3 до 30 нг/мл, а в варианте ВЭЖХ-МС/МС от 0,05 до 0,3 нг/мл. При увеличении объема инжектируемой пробы с 10 мкл (обычно) до 5 мл пределы обнаружения МРА, ЕРА и п-РРА методом ВЭЖХ-МС снижены до диапазона 0,3–0,7 нг/мл

Таблица 5.17. Метрологические характеристики ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС определения АРА, AlkMPA, АМРА, G1, G2 (n = 3). Колонка: Нурсарб (5 мкм); Скорость потока 0,2 мл/мин, инжестируемый объем: 10 мкл.

Аналит	Диапазон линейности, нг/мл	смин, нг/мл	σг
MPA*	500–10000	30	0,10
ЕРА*	500–10000	30	0,08
n-PPA*	500–10000	20	0,01
i-PPA*	100–10000	20	0,03
EtMPA*	10–10000	3	0,04
iPrMPA*	10–10000	3	0,01
iBuMPA*	100–10000	8	0,10
АМРА*	100–8000	11	0,07
G1*	100–8000	18	0,02
G2*	100–8000	10	0,06
MPA**	1–500	0,07	0,07
ЕРА**	1–500	0,25	0,06
n-PPA**	1–500	0,12	0,02
i-PPA**	1–500	0,15	0,04
EtMPA**	1–500	0,11	0,04
iPrMPA**	1–500	0,05	0,01
iBuMPA**	1–500	0,20	0,08
АМРА**	1–500	0,12	0,09
G1**	1–500	0,06	0,05
G2**	1–500	0,09	0,05
MPA***	10–1000	0,70	0,10
ЕРА***	10–1000	0,27	0,02
n-PPA***	10–1000	0,33	0,01

\* - ВЭЖХ-МС определение.

\*\* - ВЭЖХ-МС/МС определение.

\*\*\* - ВЭЖХ-МС определение при введении 5 мл пробы в хроматографическую колонку.

Правильность определения фосфорсодержащих аналитов подтверждена методом «введено-найдено» при анализе речной и талой воды (АРА, АlkMPA) (таблица 5.18), а также речной воды и растительного масла (фосфорсодержащие пестициды и их метаболит) (таблица 5.19, рисунок 5.11). Пробоподготовку при анализе растительного масла осуществляли согласно МУК 4.1.2048–4.1.2061-06.

Таблица 5.18. Результаты одновременного определения добавок алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот (нг/мл) в талой и речной воде ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )\*. Колонка: Нуресcarb ( $100 \times 2,1$  мм). Подвижная фаза А – 100% деионизованная вода; подвижная фаза Б — 1 % муравьиная кислота в депонированной воде ( $pH = 1,9$ ). Градиент: 0-11 мин — 50 % фаза Б; 11-22 мин — 100 % фаза Б. Время предварительной промывки колонки фазой А перед инжектированием — 15 мин (7,1 объемов колонки). Инжектируемый объем — 10 мкл. Температура колонки — 30 °С. Скорость потока: 0-11 мин — 0,2 мл/мин; 11-25 мин — 0,3 мл/мин.

Аналит	Талая вода	Речная вода
	Введено 500, найдено	Введено 500, найдено
MPA	515±44	494±38
ЕРА	510±40	500±35
n-PPA	500±5	498±14
i-PPA	500±11	482±18
EtMPA	500±20	492±32
iPrMPA	490±40	504±31
iBuMPA	492±45	501±38

\* — В растворах без добавок аналитов не обнаружено.

Таблица 5.19. Результаты определения добавок АМРА, G1 и G2 в растительном масле «Слобода» и речной воде (n = 3, P = 0,95).

Колонка: Нурегcarb (30 × 2,1 мм). Температура колонки: 30 °С. Скорость потока: 0,2 мл/мин. Инжектируемый объем: 10 мкл. П.Ф. А: Вода. П.Ф. Б: Водный раствор 0,05 М аммиака и 0,79 мМ формиата аммония. Градиент аналогично описанию в таблице 5.18.

Аналит	Масло	Речная вода
	Введено 5 мк/г, найдено	Введено 500 нг/мл, найдено
АМРА	5,0±0,5	502±50
G1	5,0±0,2	501±6
G2	5,0±0,2	498±28

\* - В растворах без добавок аналитов не обнаружено.

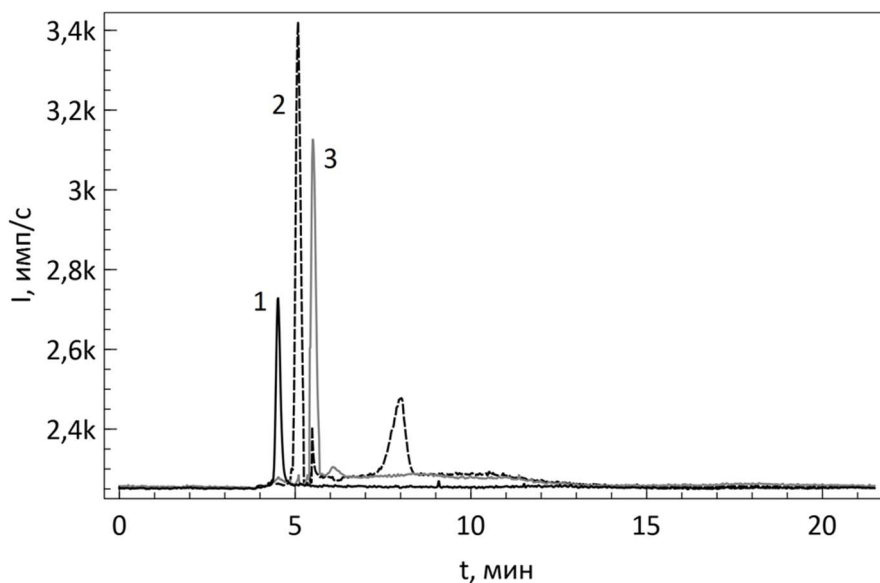


Рисунок 5.11. Хроматограмма ВЭЖХ-МС определения G1, G2 и АМРА (введено 5 мкг/г) в масле. Подвижная фаза А – 100% деионизованная вода; Б – водный раствор 0,05 М аммиака и 0,79 мМ формиата аммония. Время предварительной промывки колонки фазой А перед инжектированием пробы – 15 мин (7,1 объемов колонки). Инжектируемый объем – 10 мкл. Температура колонки — 30 °С. Скорость потока — 0,3 мл/мин. Аналиты: 1 — АМРА, 2 — G2, 3 — G1. Сплошными и пунктирными линиями обозначены хроматограммы по выделенным массам аналитов.

### 5.5.2. Сорбционно-ВЭЖХ-МС определение фосфорорганических веществ с использованием сорбента Nupercarb

Несмотря на то, что предложенные способы ВЭЖХ-МС определения фосфорсодержащих аналитов характеризуются низкими пределами обнаружения, особенно при использовании трехквadrupольного масс-детектора, а также при введении большого объема образца в хроматографическую колонку, несомненное улучшение метрологических характеристик определения может быть достигнуто за счет концентрирования. Предложенные нами способы динамического концентрирования аналитов на сорбенте Nupercarb (раздел 4.2.2.) просты и

экспрессны, позволяют получать концентрат минимального объема в подходящем для масс-детектирования элюенте. С их использованием разработан ряд комбинированных сорбционно-ВЭЖХ-МС способов определения АРА, AlkMPA, G1, G2 и AMPA в объектах. Для концентрирования (сорбции-десорбции) каждой группы веществ использовали условия, выбранные в раздел 4.2.2. Некоторые метрологические характеристики предложенных комбинированных способов определения аналитов приведены в таблице 5.20.

Как и в прямом ВЭЖХ определении аналитов, правильность их определения устанавливали анализом образцов речной и талой воды с добавками алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот, а также речной воды и растительного масла с добавками глюфосината, глифосата и его метаболита – аминометилфосфоновой кислоты (таблица 5.21, пример хроматограммы на рисунке 5.12). Полученные результаты показали, что макросостав образцов не оказывает влияния на полученные результаты.

Таблица 5.20. Метрологические характеристики сорбционно-ВЭЖХ-МС определения АРА, AlkMPA, АМРА, G1, G2 (n = 3).

Определяемый компонент	Диапазон линейности, нг/мл	смин, нг/мл	sr
MPA*	5 – 100	0,20	0,15
ЕРА*	5 – 100	0,22	0,12
n-PPA*	5 – 100	0,10	0,01
EtMPA**	5 – 250	0,11	0,12
iPrMPA**	5 – 250	0,09	0,03
iBuMPA**	5 – 250	0,04	0,01
АМРА***	1 – 50	0,06	0,01
G1***	1 – 50	0,19	0,09
G2***	1 – 50	0,29	0,10

\* Аналиты концентрировали из 28 мл образца при скорости 0,5 мл/мин и десорбировали 0,5% раствором формиата аммония при той же скорости. Объем концентрата – 300 мкл.

Градиентное элюирование: 0–15 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 15–25 мин – элюирование 100% П.Ф. Б.

\*\* Аналиты концентрировали из 75 мл образца при скорости 0,75 мл/мин и десорбировали субкритической водой (200 °С) со скоростью 0,5 мл/мин. Объем концентрата – 500 мкл.

Градиентное элюирование: 0–10 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 10–20 мин – элюирование 100% П.Ф. Б.

\*\*\* Аналиты концентрировали из 28 мл при скорости 0,5 мл/мин и десорбировали 1% амиаком в 80% метаноле при скорости 0,5 мл/мин. Объем концентрата – 300 мкл.

Градиентное элюирование: 0-10 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 10–20 мин – элюирование 100% П.Ф. Б (раствором амиака в воде с добавлением формиата аммония).



Таблица 5.21. Результаты сорбционно-ВЭЖХ-МС определения АРА, AlkMPA, АМРА, G1, G2 (нг/мл) в талой, речной водах (нг/мл) и в растительном масле (нг/г) (n = 4, P = 0,95).

Определяемый компонент	Талая вода		
	Введено 0, найдено	Введено 5, найдено	Введено 10, найдено
MPA <sup>1</sup>	-*	-	9,9±1,4
EPA <sup>1</sup>	-*	-	10,0±1,2
n-PPA <sup>1</sup>	-*	-	10,0±0,8
EtMPA <sup>2</sup>	-*	5,2±0,6	9,4±1,2
iPrMPA <sup>2</sup>	-*	5,0±0,2	10,0±0,4
iBuMPA <sup>2</sup>	-*	5,1±0,1	10,0±0,4
	Речная вода		
	Введено 0, найдено	Введено 50, найдено	
MPA <sup>1</sup>	-*	49±7	
EPA <sup>1</sup>	-*	50±5	
n-PPA <sup>1</sup>	-*	50±1	
EtMPA <sup>2</sup>	-*	20±2**	
iPrMPA <sup>2</sup>	-*	20±1**	
iBuMPA <sup>2</sup>	-*	20±1**	
АМРА <sup>3</sup>	-*	19±1**	
G1 <sup>3</sup>	-*	20±1**	
G2 <sup>3</sup>	-*	20±2**	
	Растительное масло		
	Введено 0, найдено	Введено 40, найдено	
АМРА <sup>3</sup>	-*	40±1	
G1 <sup>3</sup>	-*	40±3	
G2 <sup>3</sup>	-*	40±4	

\* - ниже предела обнаружения.

\*\* - введено 20 нг/мл

1- Аналиты концентрировали из 28 мл образца при скорости 0,5 мл/мин и десорбировали 0,5% раствором формиата аммония при скорости 0,5 мл/мин. Объем концентрата – 300 мкл.

Градиентное элюирование: 0–15 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 15–25 мин – элюирование 100% П.Ф. Б.

2- Аналиты концентрировали из 75 мл образца при скорости 0,75 мл/мин и десорбировали субкритической водой (200 °С) и скорости 0,5 мл/мин. Объем концентрата – 500 мкл.

Градиентное элюирование: 0–10 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 10–20 мин – элюирование 100% П.Ф. Б.

3- Аналиты концентрировали из 28 мл образца при скорости 0,5 мл/мин и десорбировали 1% аммиаком в 80% метаноле при скорости 0,5 мл/мин. Объем концентрата – 300 мкл.

Градиентное элюирование: 0–10 мин – уравнивание колонки деионизованной водой, инжектирование пробы, 10–20 мин – элюирование 100% П.Ф. Б (раствором аммиака в воде с добавлением формиата аммония).

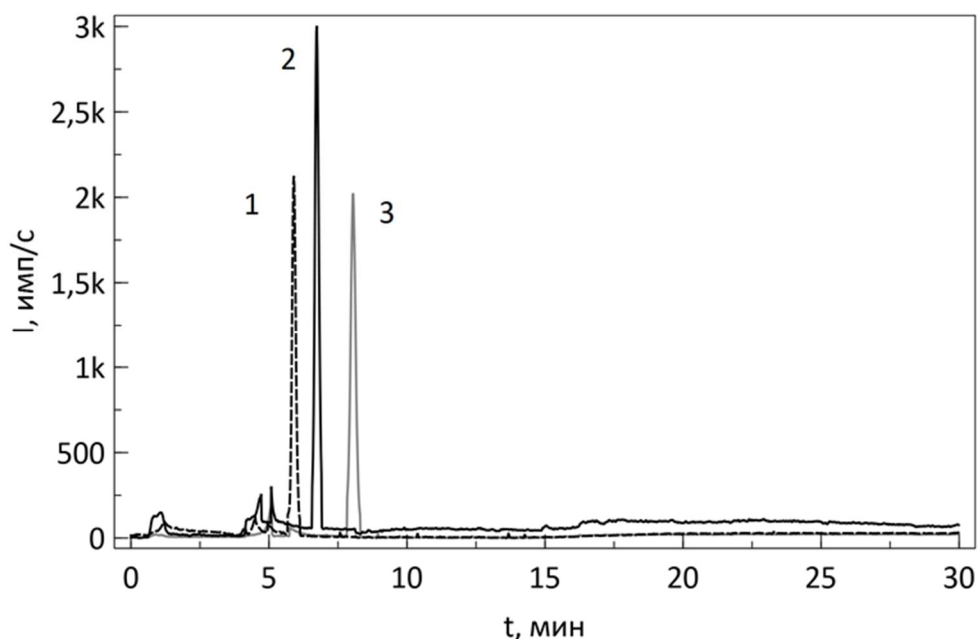


Рисунок 5.12. Хроматограмма ВЭЖХ-МС определения АРА (введено 10 нг/мл) в талой воде, включающего концентрирование.

Подвижная фаза А – 100 % деионизованная вода; подвижная фаза Б — 0,5 % муравьиная кислота в депонированной воде (рН = 2,1). Градиент: 0–6 мин — 100 % фаза Б. Время предварительной промывки колонки фазой А перед инъекцией — 20 мин. Инжектируемый объем — 10 мкл. Температура колонки — 30 °С. Аналиты: 1 — МРА, 2 — ЕРА, 3 — п-РРА. Сплошными и пунктирными линиями обозначены хроматограммы по выделенным массам аналитов.

## 5.6. Выводы к главе 5

С использованием предложенных способов динамического концентрирования микрокомпонентов растворов разработаны высокочувствительные гибридные и комбинированные способы определения этих микрокомпонентов. Разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный способ определения As(III), Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов, получаемых в потоке, на парафинизированных целлюлозных фильтрах с пределами обнаружения 1–40 мкг/л; проточный сорбционно-ИСП-МС способ определения РЗЭ с включающий

концентрирование аналитов на сорбенте с нековалентно иммобилизованным реагентом (ФМБП) с пределами обнаружения 0,1–0,3 нг/л; проточный сорбционно-ВЭЖХ способ определения ПАУ и бифенила, включающий концентрирование аналитов на фторопластовом сорбенте с пределами обнаружения 0,1–0,6 мкг/л; проточный сорбционно-ВЭЖХ способ определения фенолов и фталатов, включающий извлечение аналитов на пористом графитированном углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой, с пределами обнаружения 0,6–2 мкг/л; ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС разделения/определения алкилфосфоновых, О-алкилметилфосфоновых кислот и некоторых фосфорсодержащих пестицидов, включающее оригинальное градиентное элюирование аналитов растворами муравьиной кислоты, с пределами обнаружения 3–30 (моноквадруполь) и 0,05–0,20 нг/мл (тройной квадруполь), а также сорбционно-ВЭЖХ-МС способ определения тех же аналитов с пределами обнаружения 0,04–0,29 нг/мл (моноквадруполь). Подтверждена правильность определения аналитов в различных объектах.

## Заключение

Таким образом, в диссертационной работе представлен ряд разработок автора, которые основаны на использовании специфических особенностей динамического варианта сорбционного концентрирования органических и неорганических микрокомпонентов из растворов. Среди них – новые сорбенты для динамического концентрирования веществ из водных сред, способы получения жидких и твердых концентратов и высокочувствительного комбинированного/гибридного определения микрокомпонентов в различных объектах. По мнению автора, за каждым из этих направлений стоит перспективная область, открывающая возможность разработки многочисленных современных способов анализа разнообразных объектов.

Так, концентрирование веществ в виде неравновесных форм, реализованное автором на примере концентрирования пирролидиндителиокарбаминатных комплексов токсичных элементов на парафинизированных фильтрах, может быть использовано для концентрирования широкого круга органических и неорганических веществ, извлечение которых в виде равновесных форм осложнено по тем или иным причинам. Например, ранее в нашей группе аналогичный прием применен для эффективного концентрирования элементов платиновой группы из растворов сложного состава.

Исследования в направлении получения и применения сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами показали, что иммобилизацию реагентов однозначно следует проводить сорбцией реагента, а не импрегнированием, и использовать для этой цели реагенты «средней» гидрофобности. Этот вывод проясняет многие полученные ранее результаты и открывают широкие возможности для получения новых простых и эффективных сорбентов, устойчивых в условиях динамического концентрирования (что является общей проблемой таких сорбентов).

Результаты изучения сорбции гидрофобных аналитов на фторопластовых сорбентах показали простую возможность отделения гидрофильных веществ (даже макрокомпонентов) от гидрофобных аналитов, что весьма важно при ВЭЖХ анализе

растворов сложного состава. Эти разработки могут быть расширены для концентрирования/определения многих других гидрофобных веществ.

Возможности пористого графитированного углерода для концентрирования и, особенно разделения, гидрофильных микрокомпонентов растворов могут быть расширены за счет использования градиентного элюирования, а также субкритической воды в качестве элюента. Эти разработки открывают перспективы разделения близких по составу веществ (например, изомеров), а также реализуют требования «зеленой» химии (субкритическая вода вместо органического растворителя).

Все перечисленные разработки в той или иной степени могут быть использованы не только для совершенствования способов и приемов химического анализа, но и при разработке новых технологических процессов. Например, эффективное извлечение компонентов в виде неравновесных форм может быть использовано для сорбционной очистки вод от радионуклидов, образующих трудноизвлекаемые инертные и полимерные формы в равновесных условиях. Устойчивые в динамических условиях нековалентно иммобилизованные сорбенты в силу их дешевизны и простоты получения также могут применяться в технологических процессах, например, в гидрометаллургии. Предложенные схемы с использованием субкритической воды (в режиме нагрев/охлаждение), с нашей точки зрения, могут быть перспективны для очистки фармпрепаратов после их синтеза от следов компонентов реакционной смеси, например метанола и ацетонитрила.

### **Общие выводы**

1. Специфические особенности динамического сорбционного концентрирования органических и неорганических микрокомпонентов растворов положены в основу разработки оригинальных способов off-line и on-line извлечения аналитов из растворов, обеспечивающих улучшение метрологических характеристик анализа различных объектов. Показаны и реализованы возможности концентрирования аналитов в виде неравновесных форм, получения и

использования модифицированных сорбентов непосредственно в ходе анализа, концентрирования гидрофобных веществ на стенках фторопластовых капилляров, использования воды в субкритическом состоянии в гибридных сорбционно-ВЭЖХ методах анализа.

2. Разработан способ концентрирования V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, As(III), Se(IV), Cd, Pb и Bi в виде ПДТК соединений, полученных в потоке, на целлюлозных фильтрах из водных растворов. Показано, что количественное извлечение всех аналитов из природных вод и почвенных вытяжек достигается при использовании фильтров, модифицированных парафином; в некоторых случаях требуется введение коллекторов-соосадителей и проведение «мокрого» разложения. Высказаны и обоснованы предположения о механизмах извлечения элементов на фильтрах. Так, малые количества элементов (0,1-0,5 мкг), вероятно, извлекаются за счет сорбции ПДТК комплексов на волокнах целлюлозы, тогда как большие количества (5-50 мкг) извлекаются по смешанному механизму – за счет фильтрации образующихся частиц и сорбции.

3. Для концентрирования РЗЭ из растворов предложены сорбенты с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Сформулирована и экспериментально обоснована стратегия выбора матрицы, реагента, способа получения модифицированного сорбента и способа проведения концентрирования для эффективного извлечения лантана. Показано, что для получения устойчивого в динамических условиях сорбента перспективно использовать матрицу, структурные фрагменты которой способны к образованию с реагентом комплексов с переносом заряда, что обеспечивает прочное закрепление реагента. Установлено, что для извлечения РЗЭ из малых объемов растворов (менее 10 мл) эффективно извлекать аналит на неполярной матрице в виде комплексов с  $\beta$ -дикетонами, полученных в потоке.

4. Для концентрирования гидрофобных органических соединений, в частности нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена, из водных растворов в динамических условиях предложены фторопластовые порошкообразные сорбенты и фторопластовые капилляры. С использованием линейной модели динамики сорбции выбраны условия концентрирования аналитов. Показано, что использование капилляров для концентрирования аналитов в

динамических условиях обеспечивает получение существенно меньших объемов концентрата, чем при использовании порошкообразных сорбентов.

5. Для десорбции аналитов в проточных сорбционно-хроматографических системах анализа вместо водно-органических смесей предложено использовать субкритическую воду, обеспечивающую как количественную десорбцию аналитов (фенолов и фталатов), так и их хроматофокусирование в хроматографической колонке. Установлено, что в среде субкритической воды наиболее устойчив пористый графитированный углеродный сорбент Нуресcarb. Показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».

6. Для увеличения удерживания и улучшения параметров разделения смесей полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбенте Нуресcarb предложен оригинальный градиентный режим элюирования раствором муравьиной кислоты. Предложены способы концентрирования этих аналитов на том же сорбенте, включающие сорбцию и десорбцию.

7. Разработаны способы:

– сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в питьевой, природной и сточных водах, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. При концентрировании элементов из 100 мл раствора пределы обнаружения составили 0,001-0,040 мг/л;

– сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л;

– проточного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при



концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO<sub>3</sub> составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л;

– проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на фторопластовых сорбентах. Пределы обнаружения аналитов составили 0,2 (нафталин), 0,4 (бифенил), 0,3 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,2 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл раствора;

– проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на внутренних стенках фторопластового капилляра. Пределы обнаружения аналитов составили 0,4 (нафталин), 0,3 (бифенил), 0,6 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,1 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл;

– проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При использовании дозирующей петли пределы обнаружения составили 0,6 – 2 мкг/л (при концентрировании из 10 мл). При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0 – 1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл);

– проточного определения фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При концентрировании из 10 мл пределы обнаружения аналитов составили 10 – 35 мкг/л.

– ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС разделения/определения алкилфосфоновых, О-алкилметилфосфоновых кислот и некоторых фосфорсодержащих пестицидов, включающее градиентное элюирование аналитов растворами муравьиной кислоты, с пределами обнаружения 3–30 (моноквадруполь) и 0,05–0,20 нг/мл (тройной квадруполь), а также сорбционно-ВЭЖХ-МС способ определения тех же аналитов с пределами обнаружения 0,04–0,29 нг/мл (моноквадруполь)

### Список сокращений

<b>Сокращение</b>	<b>Расшифровка</b>
8-ГХ	8-гидроксихинолин
АСН	ацетонитрил
AlkMPA	О-алкилметилфосфоновые кислоты
АМРА	аминометилфосфоновая кислота
АРА	алкилфосфоновые кислоты
ЕРА	этилфосфоновая кислота
EtMPA	О-этилметилфосфоновая кислота
G1	глифосат
G2	глюфосинат
iBuMPA	О-изобутилметилфосфоновая кислота
i-PPA	изопропилфосфоновая кислота
iPrMPA	О-изопропилметилфосфоновая кислота
LSER	линейные соотношения свободных энергий
MPA	метилфосфоновая кислота
n-PPA	н-пропилфосфоновая кислота
PiMPA	пинаколилметилфосфоновая кислота
АА	ацетилацетон
ААС	атомно-абсорбционная спектрометрия
ВТ-ВЭЖХ	высокотемпературная высокоэффективная жидкостная хроматография
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ВЭЖХ-МС	высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией
ВЭЖХ-МС/МС	высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с тандемной масс-спектрометрией
ГЗ	градуировочная зависимость
ДВК	динамическая выходная кривая
ДДТФ	диетилдитиофосфат
ДТК	дитиокарбаминат
ДЭТАТА	диэтилентетраминацетат
ИК-НПВО	инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным внешним отражением
ИСП-АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИСП-МС	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ПААС	пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия
ПАН	пиридилазонафтол
ПАУ	полиароматические углеводороды
ПВДФ	поливинилиденфторид
ПГУ	пористый графитированный углерод
ПДТК	пирролидиндитиокарбаминат
ПО	предел обнаружения
ПТФА	пивалоилтрифторацетон

ПТФЭ	политетрафторэтилен
РЗЭ	редкоземельные элементы
РФ	рентгенофлуоресцентный
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
СВ	субкритическая вода
ССПС	сверхсшитый полистирол
ТТФА	тенолитрифторацетон
ТФЭ	твёрдофазная экстракция
ТЭН	трубчатый электронагреватель
УФ	ультрафиолетовый
ФК	фторопластовые капилляры
ФМБП	фенилметилбензоилпиразолон
ЭДТА	этилендиаминтетраацетат
ЭТААС	электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия

**Список литературы**

1. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества (обзор). // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 1996. Vol. 64, № 2. P. 16–24.
2. Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М. // Заводская лаборатория. 1993. Vol. 59, № 10. P. 166.
3. Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Шильников А.М. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в водах // Журн. аналит. химии. 1993. Vol. 48, № 1. P. 166–175.
4. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Сорбционно-фотометрическое определение благородных и тяжелых металлов с иммобилизованными азороданинами и сульфонитрофенолом М // Журн. аналит. химии. 1997. Vol. 52. P. 247–252.
5. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журн. аналит. химии. 2000. Vol. 55. P. 280–285.
6. Panayappan R. et al. Determination of soluble elements in water by x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with polyvinylpyrrolidone-thionalide // Anal. Chem. 1978. Vol. 50, № 8. P. 1125–1126.
7. Watanabe H., Berman S., Russell D.S. Determination of trace metals in water using x-ray fluorescence spectrometry // Talanta. 1972. Vol. 19, № 11. P. 1363–1375.
8. Золотов Ю.А et al. Полимерные сорбенты с конформационно подвижными группами. // Коорд. химия. 1992. Vol. 18. P. 1113–1119.
9. Tsysin G.I. et al. Cellulose fibrous sorbents with conformationally flexible aminocarboxylic groups for preconcentration of metals // Mikrochim Acta. 1991. Vol. 105, № 1–3. P. 53–60.
10. Toussaint C.J., Aina G., Bo P. X-ray fluorescence determination of traces of dissolved and suspended metals in water // Analytica Chimica Acta. 1977. Vol. 88, № 1. P. 193–196.

11. Burba P., Willmer P.G. Multielement-Spurenabtrennung aus nuklearreinem Uran an Cellulose-Kollektoren zur Probenvorbereitung für die Atomspektroskopie (Flammen-AAS, ICP-OES) // *Z. Anal. Chem.* 1986. Vol. 323, № 8. P. 811–817.
12. Lorber K., Müller K. Bestimmung von Kupfer und Silber in Reinstblei durch Röntgenfluoreszenzanalyse nach säulenextraktionschromatographischer Anreicherung mit Dithizon in o-Dichlorbenzol // *Mikrochim Acta.* 1976. Vol. 65, № 4–5. P. 375–384.
13. Shamsipur M., Mashhadizadeh M.H. Preconcentration of trace amounts of silver ion in aqueous samples on octadecyl silica membrane disks modified with hexathia-18-crown-6 and its determination by atomic absorption spectrometry // *Fresenius J Anal Chem.* 2000. Vol. 367, № 3. P. 246–249.
14. Saito T. Sensing of trace copper ion by a solid phase extraction-spectrophotometry using a poly(vinyl chloride) membrane containing bathocuproine // *Talanta.* 1994. Vol. 41, № 5. P. 811–815.
15. Hołyńska B., Bisiniek K. Determination of trace amounts of metals in saline water by energy dispersive XRF using the NaDDTC preconcentration // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 1976. Vol. 31, № 1. P. 159–166.
16. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М: Химия., 1982. 284 p.
17. Krishnamurty K.V., Reddy M.M. Tris(pyrrolidine dithiocarbamate)cobalt(III) chelate matrix for trace metal preconcentration from aqueous solution by coprecipitation // *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49, № 2. P. 222–226.
18. Hudnik V., Gomišček S., Gorenc B. The determination of trace metals in mineral waters : Part I. Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Electrothermal Atomization After Concentration by Co-precipitation // *Analytica Chimica Acta.* 1978. Vol. 98, № 1. P. 39–46.
19. Eltayeb M.A.H., Van Grieken R.E. Coprecipitation with aluminium hydroxide and x-ray fluorescence determination of trace metals in water // *Analytica Chimica Acta.* 1992. Vol. 268, № 1. P. 177–183.
20. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // *Журн. аналит. химии.* 1988. Vol. 43. P. 1547–1560.

21. Valencia M.C., Boudra S., Bosque-Sendra J.M. Determination of trace amounts of beryllium in water by solid-phase spectrophotometry // *Analyst*. 1993. Vol. 118, № 10. P. 1333–1336.
22. Ali Taher M. et al. Derivative UV-visible spectrophotometric determination of nickel in alloys and biological samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by a column method // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 367, № 1. P. 55–61.
23. Pancras J.P. et al. Preconcentration of trace cobalt with the ion pair of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and tetraphenylborate onto microcrystalline naphthalene or column method and its determination by derivative spectrophotometry // *Talanta*. 1998. Vol. 46, № 5. P. 1107–1113.
24. Ali Taher M., Krishan Puri B. Ammonium tetraphenylborate-naphthalene adsorbent for the preconcentration and trace determination of iron in alloys and biological samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol by third derivative spectrophotometry // *Talanta*. 1996. Vol. 43, № 2. P. 247–253.
25. Garrido I. et al. Flame Atomic Absorption Spectrometry with Flow-Injection on-Line Adsorption Preconcentration Using a Knotted Reactor for Cadmium Determination in Aqueous Samples // *Analytical Letters*. 2001. Vol. 34, № 10. P. 1763–1779.
26. Uzun A., Soylak M., Elçi L. Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2001. Vol. 54, № 1. P. 197–202.
27. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 p.
28. Lavi N., Alfassi Z. Determination of trace amounts of titanium and vanadium in human blood serum by neutron activation analysis: Coprecipitation with Pb/PDC/2 or Bi/PDC/3 // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1988. Vol. 126, № 5. P. 361–374.
29. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric

- determination of copper in water samples // *Talanta*. 2001. Vol. 54, № 5. P. 935–942.
30. Nielsen S., Hansen E.H. Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 366, № 1–3. P. 163–176.
  31. Fang Z. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. Wiley, 1993. 284 p.
  32. Burba P., Willmer P.G. Multielement-preconcentration for atomic spectroscopy by sorption of dithiocarbamate-metal complexes (e.g., HMDC) on cellulose collectors // *Z. Anal. Chem.* 1987. Vol. 329, № 5. P. 539–545.
  33. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. 1976. 367 p.
  34. Джайлс Ч. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир., 1986. 403 p.
  35. Gordeeva V.P. et al. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters // *Talanta*. 2003. Vol. 61, № 3. P. 315–329.
  36. Варшал Г.М. et al. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // *Ж. аналит. химии*. 1983. Vol. 38. P. 1590.
  37. A Guide to Whatman Filter Paper Grades [Electronic resource] // GE Healthcare Life Sciences. URL: <https://www.gelifesciences.com/en/us/solutions/lab-filtration/knowledge-center/a-guide-to-whatman-filter-paper-grades> (accessed: 30.01.2019).
  38. Holubová Z., Moos M., Sommer L. Simultaneous determination of metal traces by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents // *Chem. Pap.* 2012. Vol. 66, № 10. P. 899–906.
  39. Кнап М., Килиан К., Пырзиньска К. On-line enrichment system for manganese determination in water samples using FAAS // *Talanta*. 2007. Vol. 71, № 1. P. 406–410.
  40. Yu H.-M., Song H., Chen M.-L. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2011. Vol. 85, № 1. P. 625–630.

41. Tsakovski S. et al. Comparative study of 8-hydroxyquinoline derivatives as chelating reagents for flow-injection preconcentration of cobalt in a knotted reactor // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 453, № 1. P. 143–154.
42. Benkhedda K. et al. Ultratrace determination of cobalt in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-benzoylpyrazol-5-one // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. Vol. 15, № 4. P. 429–434.
43. Ivanova E., Benkhedda K., Adams F. Determination of copper, manganese and nickel in biological samples and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13, № 6. P. 527–531.
44. Liawruangrath S., Som-aum W., Townshend A. A comparison of enrichment factor of knotted and serpentine reactors using flow injection sorption and preconcentration for the off-line determination of some trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*. 2002. Vol. 58, № 6. P. 1177–1184.
45. Yin X. et al. Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration and liquid chromatographic separation // *Fresenius J Anal Chem*. 1998. Vol. 361, № 8. P. 761–766.
46. Souza A.S. et al. Automatic on-line pre-concentration system using a knotted reactor for the FAAS determination of lead in drinking water // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 141, № 3. P. 540–545.
47. Ivanova E., Yan X.-P., Adams F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 354, № 1–3. P. 7–13.
48. Ivanova E. et al. Determination of Thallium in River Sediment by Flow Injection On-line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled With Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // *Analyst*. 1997. Vol. 122, № 7. P. 667–671.
49. Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of platinum in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius J Anal Chem*. 1998. Vol. 361, № 5. P. 445–450.



50. Li Y. et al. Determination of Trace Mercury in Environmental and Foods Samples by Online Coupling of Flow Injection Displacement Sorption Preconcentration to Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, № 22. P. 4886–4891.
51. Benkhedda K., Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of trace amounts of copper and manganese in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14, № 6. P. 957–961.
52. Li Y.-H. et al. Lead adsorption on carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters.* 2002. Vol. 357, № 3–4. P. 263–266.
53. Li Y.-H. et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes // *Carbon.* 2003. Vol. 41, № 5. P. 1057–1062.
54. Liang P., Ding Q., Song F. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples // *Journal of Separation Science.* 2005. Vol. 28, № 17. P. 2339–2343.
55. Tuzen M., Saygi K.O., Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Hazardous Materials.* 2008. Vol. 152, № 2. P. 632–639.
56. Shabani M.B., Akagi T., Masuda A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1992. Vol. 64, № 7. P. 737–743.
57. Ma R., Van Mol W., Adams F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* 1994. Vol. 285, № 1–2. P. 33–43.
58. Bahramifar N., Yamini Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission

- spectrometry (ICP–OES) // *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 540, № 2. P. 325–332.
59. Benkhedda K. et al. Determination of sub-parts-per-trillion levels of rare earth elements in natural waters by inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry after flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16, № 9. P. 995–1001.
  60. Ciftci H., Er C. Solid-phase extraction and separation procedure for trace aluminum in water samples and its determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS) // *Environmental Monitoring and Assessment*; Dordrecht. 2013. Vol. 185, № 3. P. 2745–2753.
  61. Iiyama M. et al. Adsorption of divalent transition metal ions with a chelating agent on octadecyl silica gel // *Analytical Sciences*. 2004. Vol. 20, № 10. P. 1463–1464.
  62. Cerutti S. et al. Determination of scandium in river water by ICP-OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18, № 10. P. 1198–1201.
  63. Ali A. et al. Copper determination by flow injection on-line sorbent preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using 1,10 phenanthroline // *Lab. Robotics Autom.* 2000. Vol. 12, № 2. P. 97–103.
  64. Prasada Rao T., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides // *Talanta*. 2004. Vol. 63, № 4. P. 949–959.
  65. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003. Vol. 58, № 7. P. 1177–1233.
  66. Korn M.D.A. et al. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review // *Talanta*. 2006. Vol. 69, № 1. P. 16–24.
  67. Моросанова Е.И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений. МГУ, 2001.
  68. Семенова Н.В. et al. Динамическая модификация силикагеля с привитыми гидрофобными группами комплексообразующими реагентами и последующая сорбция металлов // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 1993. Vol. 34, № 4. P. 390–394.

69. Zolotov Y.A. et al. On-line coated columns for the spectrophotometric determination of metals by continuous flow analysis // *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 308, № 1. P. 378–385.
70. Золотов Ю.А. et al. Сорбционные патроны, нековалентно модифицированные 8-оксихинолином, для выделения, концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия и свинца // *Журн. аналит. химии*. 1994. Vol. 49. P. 477–480.
71. Yan X.-P., Kerrich R., Hendry M.J. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64, № 15. P. 2637–2648.
72. Yan X.-P., Kerrich R., Hendry M.J. Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled with Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration and Separation in a Knotted Reactor // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70, № 22. P. 4736–4742.
73. Yan X.-P., Mol W.V., Adams F. Flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in natural waters // *Laboratory Robotics and Automation*. 1997. Vol. 9, № 4. P. 191–199.
74. Yan X.-P., Mol W.V., Adams F. Determination of (ultra)trace amounts of antimony(III) in water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analyst*. 1996. Vol. 121, № 8. P. 1061–1067.
75. Большов М.А. et al. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2011. Vol. 66, № 6. P. 564–581.
76. Shahida S. et al. Flow injection on-line determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with dibenzoylmethane // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2011. Vol. 289, № 3. P. 929–938.

77. Yamini Y., Chalooosi M., Ebrahimzadeh H. Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples // *Talanta*. 2002. Vol. 56, № 4. P. 797–803.
78. Yan X.-P., Sperling M., Welz B. Application of a Macrocycle Immobilized Silica Gel Sorbent to Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration and Separation Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Interference-Free Determination of Trace Lead in Biological and Environmental Samples // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71, № 19. P. 4216–4222.
79. Wuilloud G.M. et al. On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by flow injection—flame atomic absorption spectrometry // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2003. Vol. 31, № 1. P. 117–124.
80. Liang P., Chen X. Preconcentration of Rare Earth Elements on Silica Gel Loaded with 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one Prior to Their Determination by ICP-AES // *Analytical Sciences*. 2005. Vol. 21, № 10. P. 1185–1188.
81. Gáspár A., Posta J. On-line sorption preconcentration of chromium(VI) and its determination by flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 354, № 1. P. 151–158.
82. Gáspár A. et al. On-Line Multielement Preconcentration and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Transition Metals Using a Flow Injection Hydraulic High-Pressure Nebulization–Desolvation Sample Introduction System // *Microchemical Journal*. 1998. Vol. 58, № 3. P. 245–250.
83. Yu C. et al. Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges // *Analyst*. 2002. Vol. 127, № 10. P. 1380–1385.
84. Bogacheva L.V. et al. On-line sorption preconcentration and FIA-FAAS determination of palladium and platinum in solution // *Mendeleev Communications*. 1998. Vol. 8, № 5. P. 171–173.
85. Wu H., Du B., Fang C. Flow Injection On-line Preconcentration Coupled with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry for Ultra-Trace Amounts of Bismuth Determination in Biological and Environmental Water Samples // *Analytical Letters*. 2007. Vol. 40, № 14. P. 2772–2782.

86. Anthemidis A.N., Adam I.S.I., Zachariadis G.A. Poly(etheretherketone)-turnings a novel sorbent material for lead determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry and factorial design optimization // *Talanta*. 2010. Vol. 81, № 3. P. 996–1002.
87. Madrakian T., Afkhami A., Esmaeili A. Spectrophotometric determination of bismuth in water samples after preconcentration of its thiourea–bromide ternary complex on activated carbon // *Talanta*. 2003. Vol. 60, № 4. P. 831–838.
88. Habila M. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, and Cu in food samples after pre-concentration using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, № 6. P. 3989–3993.
89. Fang Z., Guo T., Welz B. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction // *Talanta*. 1991. Vol. 38, № 6. P. 613–619.
90. Fang Z., Sperling M., Welz B. Flow injection on-line sorbent extraction preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. Vol. 5, № 7. P. 639–646.
91. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron(II)/iron(III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection // *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 296, № 2. P. 115–117.
92. Sella S.M., Ávila A.K., Campos R.C. The Determination of Cd, Cu and Pb in Potable Water and Plant Material by Flame-AAS after on-Line Preconcentration of DDTP-NH<sub>4</sub> Metal Complexes on a C18 Column // *Analytical Letters*. 1999. Vol. 32, № 10. P. 2091–2104.
93. Ye Y., Ali A., Yin X. Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol // *Talanta*. 2002. Vol. 57, № 5. P. 945–951.
94. Welz B., Sperling M., Sun X. Analysis of high-purity reagents using automatic on-line column preconcentration-separation and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius J Anal Chem*. 1993. Vol. 346, № 6–9. P. 550–555.
95. Sperling M., Yin X., Welz B. Determination of ultra-trace concentrations of elements by means of on-line solid sorbent extraction graphite furnace atomic

- absorption spectrometry // *Fresenius J Anal Chem.* 1992. Vol. 343, № 9–10. P. 754–755.
96. Neto J.A.G., Montes R., Cardoso A.A. Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration // *Talanta.* 1999. Vol. 50, № 5. P. 959–966.
97. Prasada Rao T. et al. Speciative determination of chromium(VI) and chromium(III) using flow-injection on-line preconcentration and flame atomic-absorption spectrometric detection // *Analytica Chimica Acta.* 1998. Vol. 369, № 1–2. P. 69–77.
98. Sperling M., Yin X., Welz B. Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analyst.* 1992. Vol. 117, № 3. P. 629–635.
99. Lancaster H.L. et al. Trace metal atomic absorption spectrometric analysis utilizing sorbent extraction on polymeric-based supports and renewable reagents // *Analyst.* 1994. Vol. 119, № 7. P. 1459–1465.
100. Ali A. et al. Copper determination after FI on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol as a complexing reagent // *Fresenius J Anal Chem.* 1999. Vol. 365, № 8. P. 642–646.
101. Bortoli A. et al. Determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy or Flame Atomic Absorption Spectrometry after On-line Preconcentration and Solvent Extraction by Flow Injection System // *Microchemical Journal.* 1996. Vol. 54, № 4. P. 402–411.
102. Yousefi S.R., Shemirani F. Novel method for in-situ surfactant-based solid-phase extraction: application to the determination of Co(II) and Ni(II) in aqueous samples // *Microchim Acta.* 2011. Vol. 173, № 3–4. P. 415–421.
103. Kato M., Shimofuruya H. Adsorption Behavior of Some Metal Ions onto Octadecylsilica Gel in the Presence of Acetylacetone // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1990. Vol. 63, № 6. P. 1592–1595.
104. Imyim A., Daorattanachai P., Unob F. Determination of Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc in Fish Tissue by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption after

- Extraction with Pyrrolidine Dithiocarbamate and Activated Carbon // *Analytical Letters*. 2013. Vol. 46, № 13. P. 2101–2110.
105. Shuyu C., Zhifeng Z., Huaming Y. Dithione as chelator in the flow injection separation and pre-concentration system of trace metals in biological samples // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 451, № 2. P. 305–311.
106. Reza Yousefi S. et al. On-line surfactant-based extraction using ion-pair microparticles combined with ICP-OES for simultaneous preconcentration and determination of rare earth elements in aqueous samples // *Analytical Methods*. 2014. Vol. 6, № 11. P. 3694–3699.
107. Limbeck A., Rendl J., Puxbaum H. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18, № 2. P. 161–165.
108. Limbeck A. et al. Flow injection on-line pre-concentration of platinum coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19, № 11. P. 1474–1478.
109. Seibert E.L. et al. Determination of Hg in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line pre-concentration // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001. Vol. 56, № 10. P. 1963–1971.
110. Ma R., Van Mol W., Adams F. Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 293, № 3. P. 251–260.
111. Ma R., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 317, № 1–3. P. 215–222.
112. Ma R., Van Mol W., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 309, № 1–3. P. 395–403.
113. Ma R., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic

- absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1996. Vol. 51, № 14. P. 1917–1923.
114. Xu S., Sperling M., Welz B. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium and copper in biological reference materials using on-line sorbent extraction preconcentration // *Fresenius J Anal Chem*. 1992. Vol. 344, № 12. P. 535–540.
115. Yañez J. et al. Liquid carbon dioxide for improvements in online preconcentration and sample introduction in AAS , // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 320–324.
116. Chen H., Xu S., Fang Z. Determination of copper in water and rice samples by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor // *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 298, № 2. P. 167–173.
117. Yan X.-P., Li Y., Jiang Y. Selective Measurement of Ultratrace Methylmercury in Fish by Flow Injection On-Line Microcolumn Displacement Sorption Preconcentration and Separation Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // *Anal. Chem*. 2003. Vol. 75, № 10. P. 2251–2255.
118. Liu X., Fang Z. Flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption // *Analytica Chimica Acta*. 1995. Vol. 316, № 3. P. 329–335.
119. Wu H. et al. Flow injection on-line preconcentration coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for ultra-trace amounts of cadmium determination in seawater // *Microchim Acta*. 2008. Vol. 160, № 1–2. P. 173–178.
120. Benkhedda K. et al. Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom*. 2003. Vol. 18, № 9. P. 1019–1025.
121. Dimitrova B. et al. Flow injection on-line preconcentration of palladium by ion-pair adsorption in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom*. 2004. Vol. 19, № 10. P. 1394–1396.
122. Herbello-Hermelo P. et al. Flow on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for selective



- As(III) determination in sea-water samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20, № 7. P. 662–664.
123. Sperling M., Yan X., Welz B. Investigation of on-line coupling electrothermal atomic absorption spectrometry with flow injection sorption preconcentration using a knotted reactor for totally automatic determination of lead in water samples // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1996. Vol. 51, № 14. P. 1891–1908.
124. Salonia J.A. et al. On-line complexation of zinc with 5-Br-PADAP and preconcentration using a knotted reactor for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination in river water samples // *Fresenius J Anal Chem.* 2000. Vol. 367, № 7. P. 653–657.
125. Porta V. et al. Determination of ultra-trace levels of metal ions in sea-water with on-line pre-concentration and electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. Vol. 6, № 2. P. 119–122.
126. Salonia J.A. et al. Determination of lead in tap water by ICP-AES with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor and ultrasonic nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14, № 8. P. 1239–1243.
127. Silva F.A.M. et al. Multi-Element Analysis of Saline Matrices by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Following On-line Preconcentration Using a Knotted Reactor // *Analytical Sciences*. 2004. Vol. 20, № 9. P. 1295–1299.
128. Salonia J.A. et al. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Determination of Gadolinium in Urine Using Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor // *Instrumentation Science & Technology*. 2006. Vol. 34, № 3. P. 305–316.
129. Salonia J.A. et al. On-Line Preconcentration and Analysis of Zinc in Water by Flow Injection-Knotted Reactor: Application to Geological and Environmental Exploration // *Instrumentation Science & Technology*. 2008. Vol. 36, № 3. P. 302–309.
130. Wuilloud R.G. et al. Determination of vanadium (V) in drinking water by flow injection and pre-concentration in a knotted reactor by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with ultrasonic nebulization // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000. Vol. 55, № 6. P. 671–680.

131. Cornejo-Ponce L., Peralta-Zamora P., Bueno M.I.M.S. Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence // *Talanta*. 1998. Vol. 46, № 6. P. 1371–1378.
132. Arkhipova A.A. et al. Preconcentration of elements as hydrophobic complexes with low-polar adsorbents // *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70, № 12. P. 1413–1431.
133. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. ООО \frqqЛЕНАНД\frqq Москва, 2016. 448 p.
134. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука., 1977. 165 p.
135. Чмиль В.Д., Бурушкина Т.Н., Погорелый В.К. Концентрирование микроколичеств пестицидов на макросетчатых карбоцепных сорбентах при их определении в объектах окружающей среды // *Журн. аналит. химии*. 1985. Vol. 40. P. 1876–1882.
136. Arkhipova A.A. et al. Sorbents with non-covalently immobilized  $\beta$ -diketones for preconcentration of rare earth elements // *Talanta*. 2016. Vol. 161. P. 497–502.
137. Picer N., Picer M. Evaluation of macroreticular resins for the determination of low concentrations of chlorinated hydrocarbons in sea water and tap water // *Journal of Chromatography A*. 1980. Vol. 193, № 3. P. 357–369.
138. James H.A., Steel C.P., Wilson I. Impurities arising from the use of XAD-2 resin for the extraction of organic pollutants in drinking water // *Journal of Chromatography A*. 1981. Vol. 208, № 1. P. 89–95.
139. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 p.
140. Castells R.C., Romero L.M., Nardillo A.M. Thermodynamic consideration of the retention mechanism in a poly(perfluoroalkyl ether) gas chromatographic stationary phase used in packed columns // *Journal of Chromatography A*. 1995. Vol. 715, № 2. P. 299–308.
141. Kirkland J.J. Fluorine-Containing Polymers as Solid Supports in Gas Chromatography. // *Anal. Chem.* 1963. Vol. 35, № 13. P. 2003–2009.

142. Cladera A. et al. Multicomponent sequential injection analysis determination of nitro-phenols in waters by on-line liquid-liquid extraction and preconcentration // *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 421, № 2. P. 155–166.
143. Катыхин Г.С. Инертные носители для экстракционной хроматографии // *Экстракционная хроматография / Под. ред. Браун Т. и Герсини Г. Пер. с англ. Петрухина О.М. и Спивакова Б.Я. М.: Мир, 1978. P. 195.*
144. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1967. 390 p.
145. Josefson C.M., Johnston J.B., Trubey Richard. Adsorption of organic compounds from water with porous poly(tetrafluoroethylene) // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56, № 4. P. 764–768.
146. Olansandan, Amagai T., Matsushita H. A passive sampler–GC/ECD method for analyzing 18 volatile organohalogen compounds in indoor and outdoor air and its application to a survey on indoor pollution in Shizuoka, Japan // *Talanta*. 1999. Vol. 50, № 4. P. 851–863.
147. Москвин Л.Н., Родинков О.В. От жидкостно-газовой хроматографии к хроматомембранному массообменному процессу // *Журнал Аналитической Химии*. 2019. Vol. 74, № 10. P. 729–751.
148. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples // *Talanta*. 2001. Vol. 54, № 5. P. 935–942.
149. Anthemidis A., Zachariadis G., Stratis J. Cobalt ultra-trace on-line preconcentration and determination using a PTFE turnings packed column and electrothermal atomic absorption spectrometry. Applications in natural waters and biological samples. 2002.
150. Zachariadis G. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2002. Vol. 57, № 5. P. 919–927.
151. Anthemidis A.N. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column // *Talanta*. 2002. Vol. 57, № 1. P. 15–22.

152. Yamaguchi T. et al. Preconcentration of Trace Metals as Their Complexes on Poly(chlorotrifluoroethylene) Resin // *Analytical Sciences*. 1992. Vol. 8, № 6. P. 851–855.
153. Terada K. Preconcentration of Trace Elements by Sorption // *Analytical Sciences*. 1991. Vol. 7, № 2. P. 187–198.
154. Wang J., Hansen E.H., Miró M. Sequential injection–bead injection–lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 499, № 1–2. P. 139–147.
155. Miró M. et al. Exploiting the bead-injection approach in the integrated sequential injection lab-on-valve format using hydrophobic packing materials for on-line matrix removal and preconcentration of trace levels of cadmium in environmental and biological samples via formation of non-charged chelates prior to ETAAS detection // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003. Vol. 18, № 2. P. 89–98.
156. Wang J., Harald Hansen E. Sequential injection on-line matrix removal and trace metal preconcentration using a PTFE beads packed column as demonstrated for the determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2002. Vol. 17, № 3. P. 248–252.
157. Sun H.-F. et al. Extraction and Separation of Cationic Surfactants from River Sediments: Application to a Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactant in an Aquatic Environment Using Membrane Filters // *Analytical Sciences*. 2001. Vol. 17, № 11. P. 1291–1294.
158. Poole C.F. et al. Determination of kinetic and retention properties of cartridge and disk devices for solid-phase extraction // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1997. Vol. 689, № 1. P. 245–259.
159. Overton E.B. et al. Organics in the water column and air-water interface samples of Mississippi river water // *Chemosphere*. 1980. Vol. 9, № 10. P. 629–633.
160. Cai Y., Jiang G., Liu J. Solid-Phase Extraction of Several Phthalate Esters from Environmental Water Samples on a Column Packed with Polytetrafluoroethylene

- Turnings // Analytical Sciences. The Japan Society for Analytical Chemistry, 2003. Vol. 19, № 11. P. 1491–1494.
161. Hjertén S., Hellman U. Chromatographic desalting, deproteinization and concentration of nucleic acids on columns of polytetrafluoroethylene // Journal of Chromatography A. 1980. Vol. 202, № 3. P. 391–395.
162. Hjertén S. Fractionation of proteins on sepharose at low pH and on polytetrafluoroethylene // Journal of Chromatography A. 1978. Vol. 159, № 1. P. 47–55.
163. Fang Z. Flow Injection Separation and Preconcentration. Wiley, 1993.
164. Nielsen S., J. Sloth J., H. Hansen E. Determination of ultra-trace amounts of selenium( IV ) by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with on-line preconcentration by co-precipitation with lanthanum hydroxide. Part II. On-line addition of co-precipitating agent // Analyst. 1996. Vol. 121, № 1. P. 31–35.
165. Yan X.-P., Kerrich R., Hendry M.J. Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled with Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration and Separation in a Knotted Reactor // Anal. Chem. 1998. Vol. 70, № 22. P. 4736–4742.
166. Yan X.-P., Kerrich R., Hendry M.J. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64, № 15. P. 2637–2648.
167. Ivanova E., Yan X.-P., Adams F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // Analytica Chimica Acta. 1997. Vol. 354, № 1–3. P. 7–13.
168. Fang Z. et al. Determination of cadmium in biological materials by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line sorption preconcentration // Talanta. 1994. Vol. 41, № 12. P. 2165–2172.
169. Ivanova E., Van Mol W., Adams F. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead in blood using flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor | This paper was published in the special issue

- of *Spectrochimica Acta*, Part B in honour of Prof. Chakrabarti // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. Vol. 53, № 6. P. 1041–1048.
170. Yan X.-P., Mol W.V., Adams F. Flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in natural waters // *Laboratory Robotics and Automation*. 1997. Vol. 9, № 4. P. 191–199.
171. Benkhedda K. et al. Ultratrace determination of cobalt in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-benzoylpyrazol-5-one // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Royal Society of Chemistry, 2000. Vol. 15, № 4. P. 429–434.
172. Benkhedda K. et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological samples and natural waters using a flow injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption in a knotted reactor // *Fresenius J Anal Chem*. 2000. Vol. 368, № 2. P. 288–292.
173. Gaspar A., Sógor C., Posta J. Possibilities for the simultaneous preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cr(III) and Cr(VI) using a C18 column and sorption loop // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999. Vol. 363, № 5–6. P. 480–483.
174. Nielsen S., Hansen E.H. Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 366, № 1–3. P. 163–176.
175. Nielsen S.C., Hansen E.H. Interfacing flow injection analysis (sequential injection analysis) and electro-thermal atomic absorption spectrometry determination of trace-levels of Cr(VI) via on-line pre-concentration by adsorption in a knotted reactor and by liquid–liquid extraction // *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 422, № 1. P. 47–62.
176. Chen H., Xu S., Fang Z. Determination of copper in water and rice samples by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor // *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 298, № 2. P. 167–173.

177. Benkhedda K., Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of trace amounts of copper and manganese in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Royal Society of Chemistry, 1999. Vol. 14, № 6. P. 957–961.
178. Ivanova E., Benkhedda K., Adams F. Determination of copper, manganese and nickel in biological samples and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13, № 6. P. 527–531.
179. Yan X.-P., Hendry M.J., Kerrich R. Speciation of Dissolved Iron(III) and Iron(II) in Water by On-Line Coupling of Flow Injection Separation and Preconcentration with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, № 8. P. 1879–1884.
180. Sperling M., Yan X., Welz B. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in high-purity reagents with flow-injection on-line microcolumn preconcentration and separation using a macrocycle immobilized silica gel sorbent // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1996. Vol. 51, № 14. P. 1875–1889.
181. A. Salonia J. et al. Determination of lead in tap water by ICP-AES with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor and ultrasonic nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14, № 8. P. 1239–1243.
182. Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of platinum in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1998. Vol. 361, № 5. P. 445–450.
183. Yan X.-P., Van Mol W., Adams F. Determination of (ultra)trace amounts of antimony(III) in water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analyst*. 1996. Vol. 121, № 8. P. 1061.
184. Ivanova E. et al. Determination of Thallium in River Sediment by Flow Injection On-line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled With Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // *Analyst*. 1997. Vol. 122, № 7. P. 667–671.

185. Wuilloud R.G. et al. Determination of vanadium (V) in drinking water by flow injection and pre-concentration in a knotted reactor by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with ultrasonic nebulization // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000. Vol. 55, № 6. P. 671–680.
186. Yan X.-P., Jiang Y. Flow injection on-line preconcentration and separation coupled with atomic (mass) spectrometry for trace element (speciation) analysis based on sorption of organo-metallic complexes in a knotted reactor // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 20, № 10. P. 552–562.
187. Когановский А.М. et al. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 255 p.
188. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 p.
189. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 p.
190. Fang Z., Xu S., Zhang S. Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for flow-injection atomic spectrometric systems // *Analytica Chimica Acta*. 1987. Vol. 200. P. 35–49.
191. Valcárcel M., de Castro M.D.L. Sensitivity in flow injection analysis // *Microchemical Journal*. 1992. Vol. 45, № 2. P. 189–209.
192. Welz B. Flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration and separation for flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchemical Journal*. 1992. Vol. 45, № 2. P. 163–177.
193. Identification of Parametric Models.
194. Tsysin G.I. et al. Application of linear model of sorption dynamics to the comparison of solid phase extraction systems of phenol // *Separation and Purification Technology*. 2003. Vol. 33, № 1. P. 11–24.
195. Dias A.C.B. et al. A critical examination of the components of the Schlieren effect in flow analysis // *Talanta*. 2006. Vol. 68, № 4. P. 1076–1082.
196. West C., Elfakir C., Lafosse M. Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217, № 19. P. 3201–3216.



197. Forgacs E., Valkó K., Cserhádi T. Influence of Physicochemical Parameters of Some Ring-Substituted Phenol Derivatives on Their Retention on a Porous Graphitized Carbon Column // *Journal of Liquid Chromatography*. 1991. Vol. 14, № 19. P. 3457–3473.
198. Forgacs E., Cserhádi T., Valkó K. Retention behaviour of some ring-substituted phenol derivatives on a porous graphitized carbon column // *Journal of Chromatography A*. 1992. Vol. 592, № 1–2. P. 75–83.
199. Forgacs E., Cserhádi T., Bordás B. Comparison of the retention behaviour of phenol derivatives on porous graphitized and octadecylsilica columns // *Chromatographia*. 1993. Vol. 36, № 1. P. 19–26.
200. Kánya Z., Cserhádi T., Forgács E. Using principal component analysis for the study of the retention behaviour of phenol derivatives under reversed-phase conditions // *Chromatographia*. 2003. Vol. 57, № 7–8. P. 451–456.
201. Forgacs E., Cserhádi T. Retention of some ring-substituted aniline derivatives by porous graphitized carbon. Dependence on physico-chemical parameters // *Chromatographia*. 1992. Vol. 33, № 7–8. P. 356–360.
202. Forgacs E., Cserhá'ti T. Dependence of the retention of some barbituric acid derivatives on a porous graphitized carbon column on their physicochemical parameters // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 1992. Vol. 10, № 10–12. P. 861–865.
203. Forgacs E., Cserhádi T. Use of cluster and principal component analysis in quantitative structure-retention relationship study // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 348, № 1–3. P. 481–487.
204. Forgacs E., Cserhádi T. Separation of steroidal drugs on porous graphitized carbon column // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 1998. Vol. 18, № 1–2. P. 15–20.
205. Forgacs E., Cserhádi T. Effect of physiochemical parameters on the retention of some monoamine oxidase inhibitory drugs on a porous graphitized carbon column // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1996. Vol. 681, № 1. P. 197–204.

206. Cserhádi T., Forgács E. Separation of some chlorophenoxyacetic acid congeners on a porous graphitized carbon column // *Journal of Chromatography A*. 1993. Vol. 643, № 1–2. P. 331–336.
207. Gaudin K., Chaminade P., Baillet A. Eluotropic strength in non-aqueous liquid chromatography with porous graphitic carbon // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 973, № 1–2. P. 61–68.
208. Zhang Y., McGuffin V.L. Thermodynamic and Kinetic Characterization of Porous Graphitic Carbon in Reversed-Phase Liquid Chromatography // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2007. Vol. 30, № 11. P. 1551–1575.
209. Hanai T. Chromatography in silico, basic concept in reversed-phase liquid chromatography // *Anal Bioanal Chem*. 2005. Vol. 382, № 3. P. 708–717.
210. Jacquet R. et al. Liquid chromatography analysis of monosubstituted sulfobutyl ether- $\beta$ -cyclodextrin isomers on porous graphitic carbon // *J. Sep. Science*. 2004. Vol. 27, № 14. P. 1221–1228.
211. Houghton P.J., Woldemariam T.Z. Use of a porous graphitic carbon column to separate isomers of piperidino-type chromone alkaloids // *Phytochem. Anal*. 1995. Vol. 6, № 2. P. 85–88.
212. Bieri S. et al. Use of porous graphitic carbon column for the separation of natural isomeric tropane alkaloids by capillary LC and mass spectrometry // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2006. Vol. 40, № 3. P. 545–551.
213. Reepmeyer J.C., Brower J.F., Ye H. Separation and detection of the isomeric equine conjugated estrogens, equilin sulfate and  $\Delta$ 8,9-dehydroestrone sulfate, by liquid chromatography–electrospray–mass spectrometry using carbon-coated zirconia and porous graphitic carbon stationary phases // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1083, № 1–2. P. 42–51.
214. Pereira L. Porous graphitic carbon as a stationary phase in HPLC: Theory and applications // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol*. 2008. Vol. 31, № 11–12. P. 1687–1731.
215. Monser L. Liquid Chromatographic Determination of Four Purine Bases Using Porous Graphitic Carbon Column // *Chromatographia*. 2004. Vol. 59, № 7–8.

216. Teutenberg T. et al. Evaluation of column bleed by using an ultraviolet and a charged aerosol detector coupled to a high-temperature liquid chromatographic system // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1119, № 1–2. P. 197–201.
217. Marin S.J. et al. Effect of high-temperature on high-performance liquid chromatography column stability and performance under temperature-programmed conditions // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1030, № 1–2. P. 255–262.
218. Yamaki S. et al. Reversed-phase liquid chromatography on a microspherical carbon column at high temperature // *Journal of Chromatography A*. 1996. Vol. 728, № 1–2. P. 189–194.
219. Teutenberg Th. et al. Temperature stability of reversed phase and normal phase stationary phases under aqueous conditions: 8 // *J. Sep. Sci.* 2007. Vol. 30, № 8. P. 1101–1114.
220. Tajuddin R., Smith R.M. On-line coupled extraction and separation using superheated water for the analysis of triazine herbicides in spiked compost samples // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1084, № 1–2. P. 194–200.
221. Wan Q.H. et al. Chromatographic behaviour of positional isomers on porous graphitic carbon // *Journal of Chromatography A*. 1995. Vol. 697, № 1–2. P. 219–227.
222. Wan Q.-H. et al. Retention Behavior of Ionizable Isomers in Reversed-Phase Liquid Chromatography: A Comparative Study of Porous Graphitic Carbon and Octadecyl Bonded Silica // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, № 3. P. 437–446.
223. Schlatter J., Astier A. Rapid determination of O- and P-cresol isomers in urine from workers exposed to toluene by high-performance liquid chromatography using a graphitized carbon column // *Biomed. Chromatogr.* 1995. Vol. 9, № 6. P. 302–304.
224. Gundersen J.L. Separation of isomers of nonylphenol and select nonylphenol polyethoxylates by high-performance liquid chromatography on a graphitic carbon column // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 914, № 1–2. P. 161–166.
225. Vial J. et al. Use of porous graphitic carbon coupled with mass detection for the analysis of polar phenolic compounds by liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 937, № 1–2. P. 21–29.
226. Poole S.K., Poole C.F. Retention of Neutral Organic Compounds From Solution on Carbon Adsorbents // *Anal. Commun.* 1997. Vol. 34, № 9. P. 247–251.

227. Clarot I. et al. Chromatographic study of terpene derivatives on porous graphitic carbon stationary phase with  $\beta$ -cyclodextrin as mobile phase modifier // *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 903, № 1–2. P. 67–76.
228. Jackson P.T. et al. Intermolecular Interactions Involved in Solute Retention on Carbon Media in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69, № 3. P. 416–425.
229. Antonopoulos A. et al. On-line liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry for  $\kappa$ -carrageenan oligosaccharides with a porous graphitic carbon column // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1147, № 1. P. 37–41.
230. Antonio C. et al. Quantification of sugars and sugar phosphates in *Arabidopsis thaliana* tissues using porous graphitic carbon liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1172, № 2. P. 170–178.
231. Kim Y.-G. et al. Simultaneous profiling of N-glycans and proteins from human serum using a parallel-column system directly coupled to mass spectrometry // *Journal of Chromatography B*. 2007. Vol. 850, № 1–2. P. 109–119.
232. Itoh S. et al. Simultaneous microanalysis of N-linked oligosaccharides in a glycoprotein using microbore graphitized carbon column liquid chromatography–mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 968, № 1–2. P. 89–100.
233. Antonopoulos A. et al. Characterisation of  $\iota$ -carrageenans oligosaccharides with high-performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1059, № 1–2. P. 83–87.
234. Xing J.S. et al. Liquid chromatographic analysis of nucleosides and their mono-, di- and triphosphates using porous graphitic carbon stationary phase coupled with electrospray mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2004. Vol. 18, № 14. P. 1599–1606.
235. Petritis K. et al. Parameter optimization for the analysis of underivatized protein amino acids by liquid chromatography and ionspray tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 896, № 1–2. P. 253–263.
236. Adoubel A.A. et al. SEPARATION OF UNDERIVATIZED SMALL PEPTIDES ON A POROUS GRAPHITIC CARBON COLUMN BY ION-PAIR

## CHROMATOGRAPHY AND EVAPORATIVE LIGHT SCATTERING

DETECTION // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2000. Vol. 23, № 16. P. 2433–2446.

237. Chaimbault P. et al. Development of an LC–MS–MS method for the quantification of taurine derivatives in marine invertebrates // *Analytical Biochemistry*. 2004. Vol. 332, № 2. P. 215–225.
238. Németh-Kiss V., Forgács E., Cserháti T. Anomalous retention behaviour of peptides on porous graphitized carbon column // *Journal of Chromatography A*. 1997. Vol. 776, № 1. P. 147–152.
239. Heinisch S., Rocca J.-L. Sense and nonsense of high-temperature liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216, № 4. P. 642–658.
240. Cabooter D. et al. Use of the kinetic plot method to analyze commercial high-temperature liquid chromatography systems // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1143, № 1–2. P. 121–133.
241. Nazir T. et al. High performance liquid chromatography of a cyclosporin A formulation on a porous graphitic carbon column // *Chromatographia*. 1997. Vol. 46, № 11–12. P. 628–636.
242. Riddle L.A., Guiochon G. Separation of free sterols by high temperature liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1137, № 2. P. 173–179.
243. Vanhoenacker G., Sandra P. High temperature liquid chromatography and liquid chromatography–mass spectroscopy analysis of octylphenol ethoxylates on different stationary phases // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1082, № 2. P. 193–202.
244. Albert M. et al. Some advantages of high temperature for the separation of pharmaceutical compounds with mass spectrometry detection // *J. Sep. Sci.* 2005. Vol. 28. P. 1803–1811.
245. Guillarme D. et al. Optimization of the coupling of high-temperature liquid chromatography and flame ionization detection: Application to the separations of alcohols: 1–2 // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1078, № 1–2. P. 22–27.

246. Wilson I.D. Investigation of a range of stationary phases for the separation of model drugs by HPLC using superheated water as the mobile phase // *Chromatographia*. 2000. Vol. 52. P. S28–S34.
247. West C., Lesellier E. Separation of substituted aromatic isomers with porous graphitic carbon in subcritical fluid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1099, № 1–2. P. 175–184.
248. Thompson J.D., Carr P.W. A Study of the Critical Criteria for Analyte Stability in High-Temperature Liquid Chromatography: 5 // *Anal. Chem.* 2002. Vol. 74, № 5. P. 1017–1023.
249. Hennion M.-C. et al. Retention behaviour of polar compounds using porous graphitic carbon with water-rich mobile phases // *Journal of Chromatography A*. 1995. Vol. 712, № 2. P. 287–301.
250. Hennion M.-C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 856, № 1–2. P. 3–54.
251. Di Corcia A. et al. Ultratrace Determination of Atrazine and Its Six Major Degradation Products in Water by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography–Electrospray/Mass Spectrometry // *Environ. Sci. Technol.* 1997. Vol. 31, № 6. P. 1658–1663.
252. Guenu S., Hennion M.-C. Prediction from liquid chromatographic data of obligatory backflush desorption from solid-phase extraction cartridges packed with porous graphitic carbon // *Journal of Chromatography A*. 1996. Vol. 725, № 1. P. 57–66.
253. Núñez O., Moyano E., Galceran M.T. Solid-phase extraction and sample stacking–capillary electrophoresis for the determination of quaternary ammonium herbicides in drinking water // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 946, № 1–2. P. 275–282.
254. Dupas S. et al. Long-Term Monitoring of Pesticides and Polar Transformation Products in Ground Water Using Automated Online Trace-Enrichment and Liquid Chromatography with Diode Array Detection // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Taylor & Francis, 1996. Vol. 65, № 1–4. P. 53–68.

255. Dauthieu M. et al. Evaluation of porous graphitic carbon stationary phase for simultaneous preconcentration and separation of organic and inorganic selenium species in “clean” water systems // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1114, № 1. P. 34–39.
256. Abbas-Ghaleb K. et al. Preconcentration of selenium compounds on a porous graphitic carbon column in view of HPLC-ICP-AES speciation analysis // *Anal Bioanal Chem*. 2003. Vol. 377, № 6. P. 1026–1031.
257. Ibáñez M., Picó Y., Mañes J. On-line determination of bipyridylum herbicides in water by HPLC // *Chromatographia*. 1997. Vol. 45, № 1. P. 402–407.
258. Packer N.H. et al. [No title found] // *Glycoconjugate Journal*. 1998. Vol. 15, № 8. P. 737–747.
259. Al-Khateeb L., Smith R.M. Superheated water chromatography on phenyl bonded hybrid stationary phases: 1 // *J. Chromatogr. A*. 2008. Vol. 1201, № 1. P. 61–64.
260. Yarita T., Nakajima R., Shibukawa M. Superheated Water Chromatography of Phenols Using Poly(styrene-divinylbenzene) Packings as a Stationary Phase // *Anal. Sci*. 2003. Vol. 19. P. 269–272.
261. Yang Y. et al. Flame ionization detection after splitting the water effluent in subcritical water chromatography: 1–2 // *J. Chromatogr. A*. 2002. Vol. 942, № 1–2. P. 231–236.
262. Loudon D. et al. HPLC Analysis of Ecdysteroids in Plant Extracts Using Superheated Deuterium Oxide with Multiple On-Line Spectroscopic Analysis (UV, IR, <sup>1</sup>H NMR, and MS): 1 // *Anal. Chem*. 2002. Vol. 74, № 1. P. 288–294.
263. Smith R.M. et al. Superheated Heavy Water as the Eluent for HPLC-NMR and HPLC-NMR-MS of Model Drugs: 20 // *Anal. Chem*. 1999. Vol. 71, № 20. P. 4493–4497.
264. Saha S. et al. Analysis of a ginger extract by high-performance liquid chromatography coupled to nuclear magnetic resonance spectroscopy using superheated deuterium oxide as the mobile phase: 1 // *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 991, № 1. P. 143–150.
265. Dugo L. P., Buonasera, K., Crupi, M.L., Cacciola, F., Dugo, G., Mondello. Superheated water as chromatographic eluent for parabens separation on octadecyl coated zirconia stationary phase: 8 // *J. Sep. Sci*. 2007. Vol. 30, № 8. P. 1125–1130.

266. He P., Yang Y. Studies on the long-term thermal stability of stationary phases in subcritical water chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 989, № 1. P. 55–63.
267. Kondo T., Yang Y. Comparison of elution strength, column efficiency, and peak symmetry in subcritical water chromatography and traditional reversed-phase liquid chromatography: 1–2 // *Anal. Chim. Acta*. 2003. Vol. 494, № 1–2. P. 157–166.
268. Bicker W., Lämmerhofer M., Lindner W. Mixed-mode stationary phases as a complementary selectivity concept in liquid chromatography–tandem mass spectrometry-based bioanalytical assays // *Anal Bioanal Chem*. 2008. Vol. 390, № 1. P. 263–266.
269. Hartonen K., Riekkola M.-L. Liquid chromatography at elevated temperatures with pure water as the mobile phase // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008. Vol. 27, № 1. P. 1–14.
270. Vitha M., Carr P.W. The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1126, № 1–2. P. 143–194.
271. Larrivee M.L., Poole C.F. Solvation parameter model for the prediction of breakthrough volumes in solid-phase extraction with particle-loaded membranes // *Anal. Chem*. 1994. Vol. 66, № 1. P. 139–146.
272. Pawlowski T.M., Poole C.F. Solvation characteristics of pressurized hot water and its use in chromatography // *Anal. Commun*. 1999. Vol. 36, № 3. P. 71–75.
273. Lepont C., Gunatillaka A.D., Poole C.F. Retention characteristics of porous graphitic carbon in reversed-phase liquid chromatography with methanol–water mobile phases // *Analyst*. 2001. Vol. 126, № 8. P. 1318–1325.
274. UFZ - LSER Database [Electronic resource]. URL: [https://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd\\_data\[mvc\]=Public/start](https://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data[mvc]=Public/start) (accessed: 24.11.2016).
275. Takeuchi T., Kojima T., Miwa T. Ion Chromatography of Inorganic Anions on Graphitic Carbon as the Stationary Phase // *Journal of High Resolution Chromatography*. 2000. Vol. 23, № 10. P. 590–594.



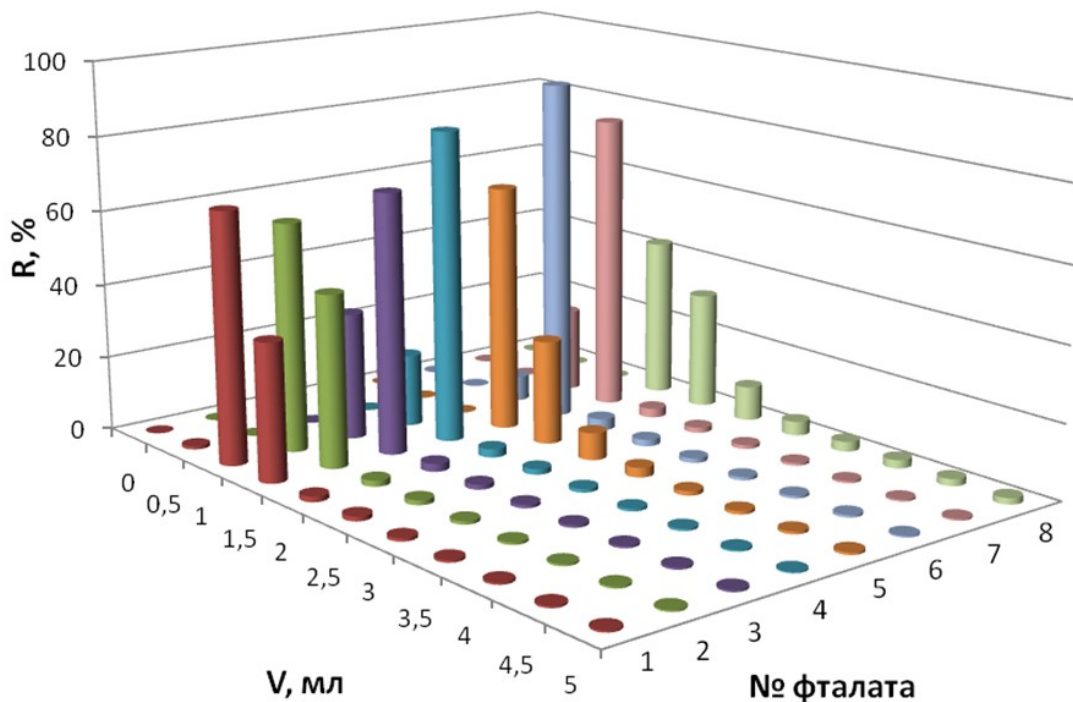
276. Abbas-Ghaleb K. et al. Preconcentration of selenium compounds on a porous graphitic carbon column in view of HPLC-ICP-AES speciation analysis // *Anal Bioanal Chem.* 2003. Vol. 377, № 6. P. 1026–1031.
277. Elfakir C., Chaimbault P., Dreux M. Determination of inorganic anions on porous graphitic carbon using evaporative light scattering detection: Use of carboxylic acids as electronic competitors // *Journal of Chromatography A.* 1998. Vol. 829, № 1. P. 193–199.
278. Munro N.B. et al. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products: 12 // *Environ. Health Perspect.* 1999. Vol. 107, № 12. P. 933–974.
279. Guyton K.Z. et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate // *The Lancet Oncology.* Elsevier, 2015. Vol. 16, № 5. P. 490–491.
280. Mercier J.-P. et al. Liquid chromatography analysis of phosphonic acids on porous graphitic carbon stationary phase with evaporative light-scattering and mass spectrometry detection // *Journal of Chromatography A.* 1999. Vol. 849, № 1. P. 197–207.
281. EURL | Single Residue Methods | QuPPE-PO Method for products of Plant Origin [Electronic resource]. URL: [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl/article.asp?LabID=200&CntID=1115&Theme\\_ID=1&Pdf=False&Lang=EN](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl/article.asp?LabID=200&CntID=1115&Theme_ID=1&Pdf=False&Lang=EN) (accessed: 21.02.2022).
282. Гончарова Е.Н. et al. ПОРИСТЫЙ ГРАФИТИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ // *Журнал аналитической химии.* М.: М., 2020. Vol. 75, № 4. P. 291–315.
283. Шестаков В.А, Петрухин О.М. Рентгенофлуоресцентное определение благородных металлов // *Журн. аналит. химии.* Vol. 42, № 6. P. 965–981.
284. Лобанов Ф.И. Химико-рентгенофлуоресцентный анализ (обзор) // *Завод. лаборатория.* 1981. Vol. 47, № 10. P. 1–11.
285. Ya S.B., M S.V., E G.K. Separation and preconcentration of trace elements and their physico-chemical forms in aqueous media using inert solid membranes. // *Pure and Applied Chemistry.* 1994. Vol. 66, № 3. P. 631–640.

286. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 p.
287. Смагунова А.Н. et al. Рентгенофлуоресцентный анализ в экологии // Журн. аналит. химии. Vol. 34, № 2. P. 388–397.
288. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 p.
289. Маренков О.С., Эпштейн М.З. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. Вып. 1 и 2. Под ред. Н.И. Комяка. Л.: ЛНПО “Буревестник,” 1981. 109 p.
290. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы Сан ПиН 2.1.4.1074-01. Минздрав России. Москва. 2002.
291. Ephraim J.H. Heterogeneity as a concept in the interpretation of metal ion binding by humic substances. The binding of zinc by an aquatic fulvic acid // *Analytica Chimica Acta*. 1992. Vol. 267, № 1. P. 39–45.
292. Pradzynski A.H., Henry R.E., Stewart J.S. Determination of ppb concentrations of transition metals by radioisotope-excited energy-dispersive X-ray spectrometry // *J. Radioanal. Chem.* 1976. Vol. 32, № 1. P. 219–228.
293. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 p.
294. Schwochau K. Extraction of metals from sea water // *Inorganic Chemistry*. Springer Berlin / Heidelberg, 1984. Vol. 124. P. 91–133.
295. Iiyama M. et al. Adsorption of Divalent Transition Metal Ions with a Chelating Agent on Octadecyl Silica Gel // *Anal. Sci.* 2004. Vol. 20, № 10. P. 1463–1464.
296. Kato M., Shimofuruya H. Adsorption Behavior of Some Metal Ions onto Octadecylsilica Gel in the Presence of Acetylacetone // *BCSJ*. 1990. Vol. 63, № 6. P. 1592–1595.
297. Yin J. et al. Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and

- 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5 // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 594, № 1. P. 61–68.
298. Woo C., Wagner W.F., Sands D.E. Synergistic solvent extraction of rare earths by mixtures of thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971. Vol. 33, № 8. P. 2661–2666.
299. Alstad J., Augustson J.H., Farbu L. Solvent extraction of rare-earth metal ions with thenoyltrifluoroacetone in carbon tetrachloride // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1974. Vol. 36, № 4. P. 899–903.
300. Pawliszyn J. *Solid phase microextraction: theory and practice*. New York: Wiley-VCH, 1997. 247 p.
301. Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C. On-line coupling of immunosorbent and liquid chromatographic analysis for the selective extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples at the ng l<sup>-1</sup> level // *Journal of Chromatography A*. 1998. Vol. 823, № 1. P. 197–210.
302. Pichon V., Bouzige M., Hennion M.-C. New trends in environmental trace-analysis of organic pollutants: class-selective immunoextraction and clean-up in one step using immunosorbents Presented at Immunochemistry Summit VI, Las Vegas, 8–9 September 1997.1 // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 376, № 1. P. 21–35.

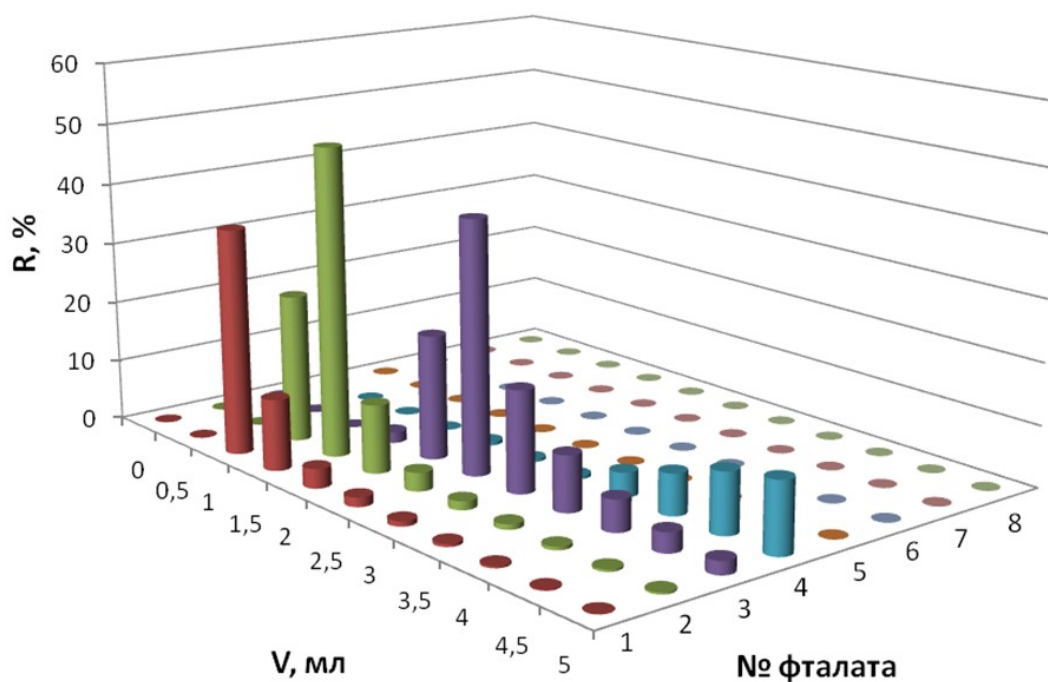
## Приложение

### 1. Результаты изучения десорбции фталатов субкритической водой с сорбента Нypercarb



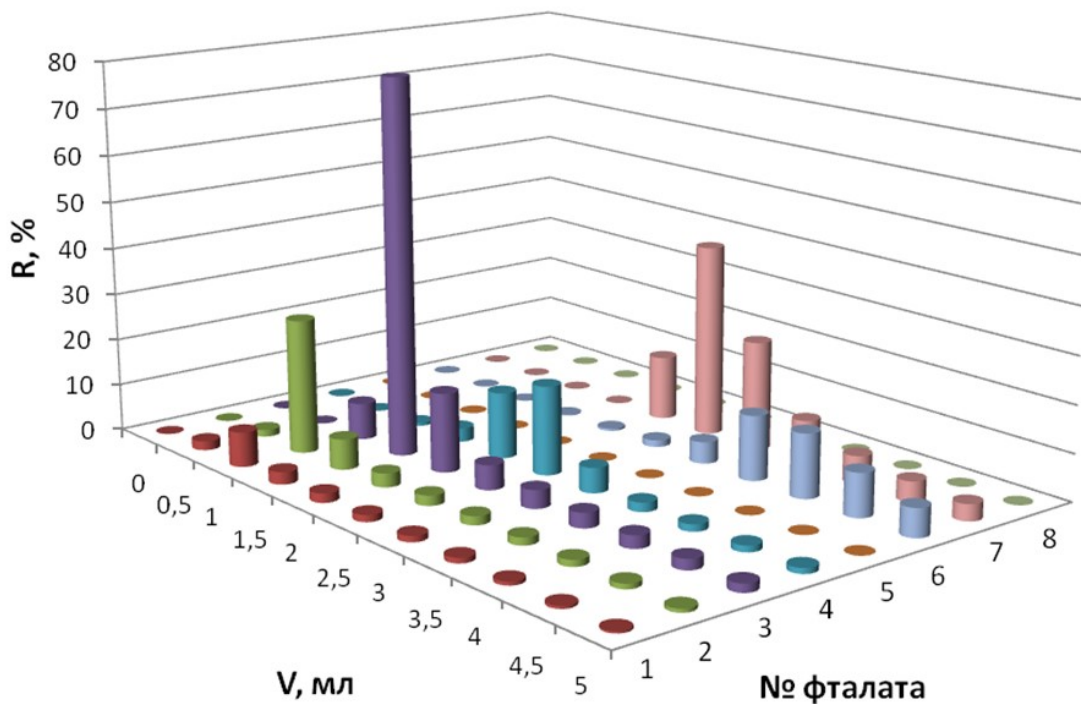
**Рис. 1.** Десорбция фталатов ацетонитрилом при 25 °С.

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моно-циклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5 \text{ мг/л}$ . Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нypercarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.



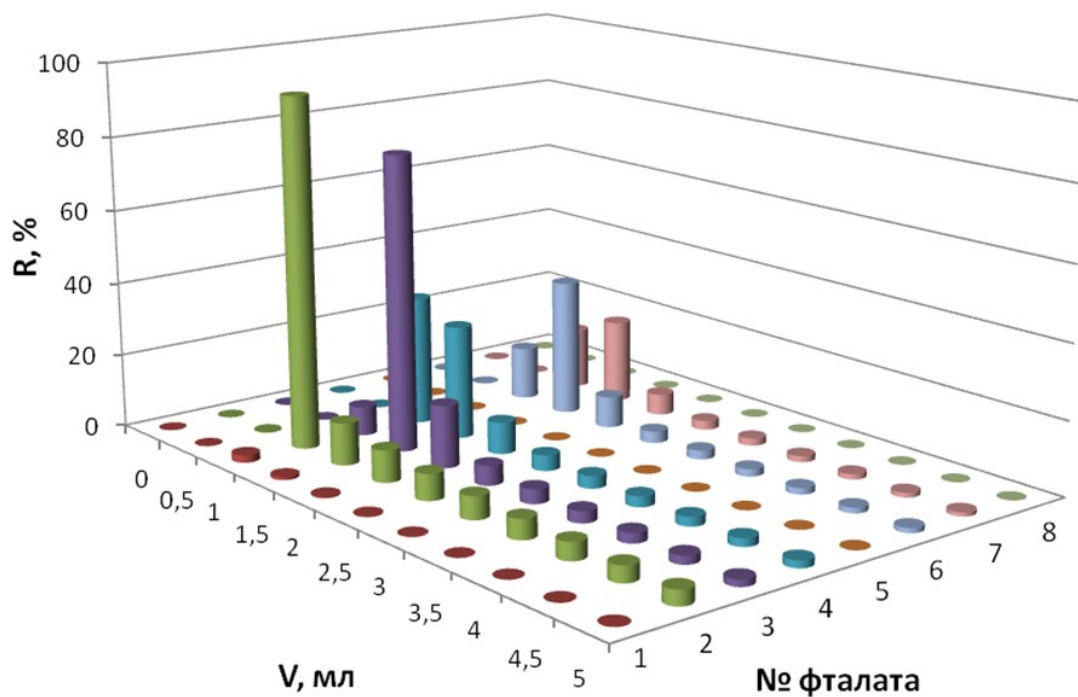
**Рис. 2.** Десорбция фталатов субкритической водой при 150 °С.

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моно-циклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5$  мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нypercarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.



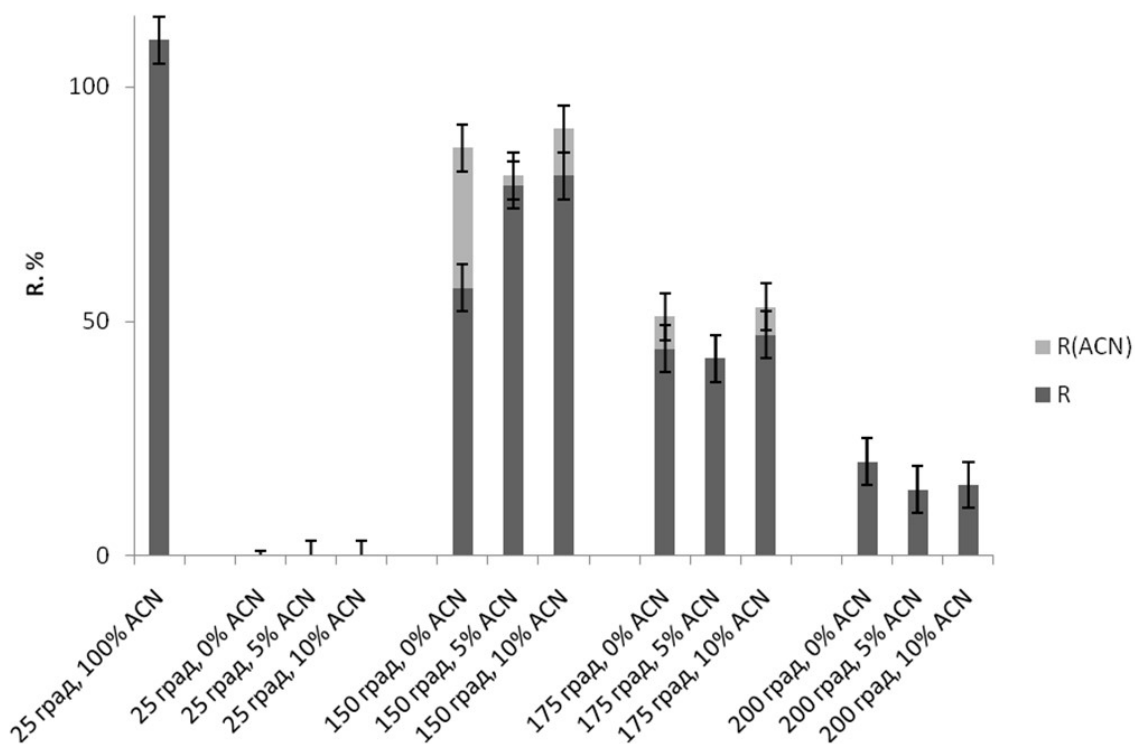
**Рис. 3.** Десорбция фталатов субкритической водой при 175 °С.

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моно-циклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5 \text{ мг/л}$ . Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нypercarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.



**Рис. 4.** Десорбция фталатов субкритической водой при 200 °С.

1 – 4-метилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобензилфталат, 6 – моно-циклогексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора,  $C_{\text{фталатов}} = 5 \text{ мг/л}$ . Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нypercarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

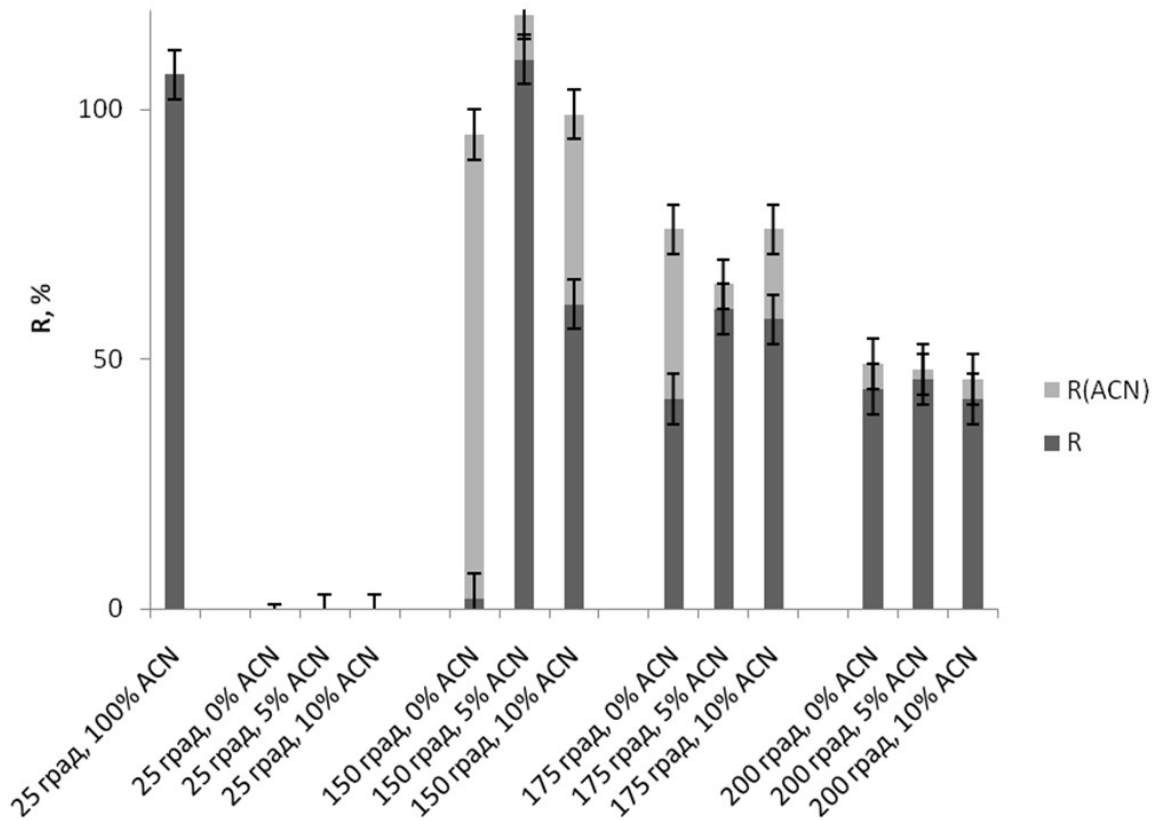


**Рис. 5.** Степени извлечения (%) монобутилфталата с сорбента Hypercarb.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150 – 200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150 – 200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Монобутилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).



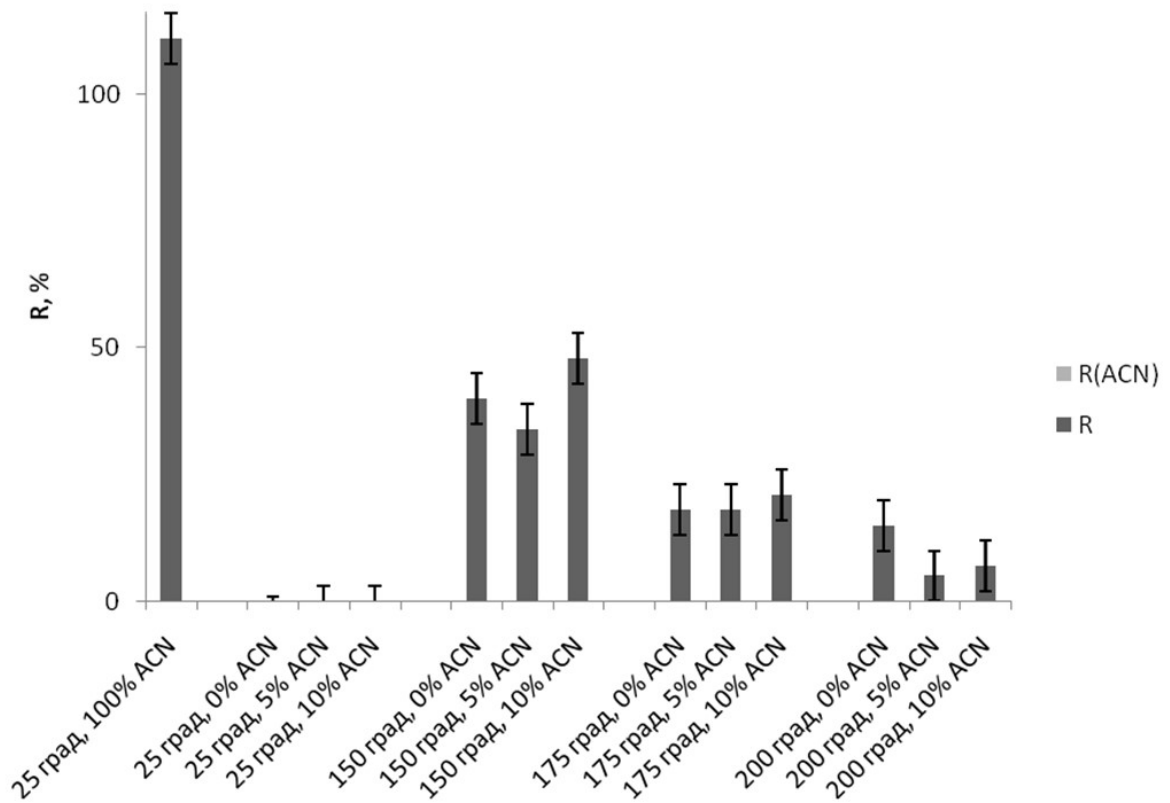
Приложение



**Рис. 6.** Степени извлечения (%) моно-циклогексилфталата с сорбента

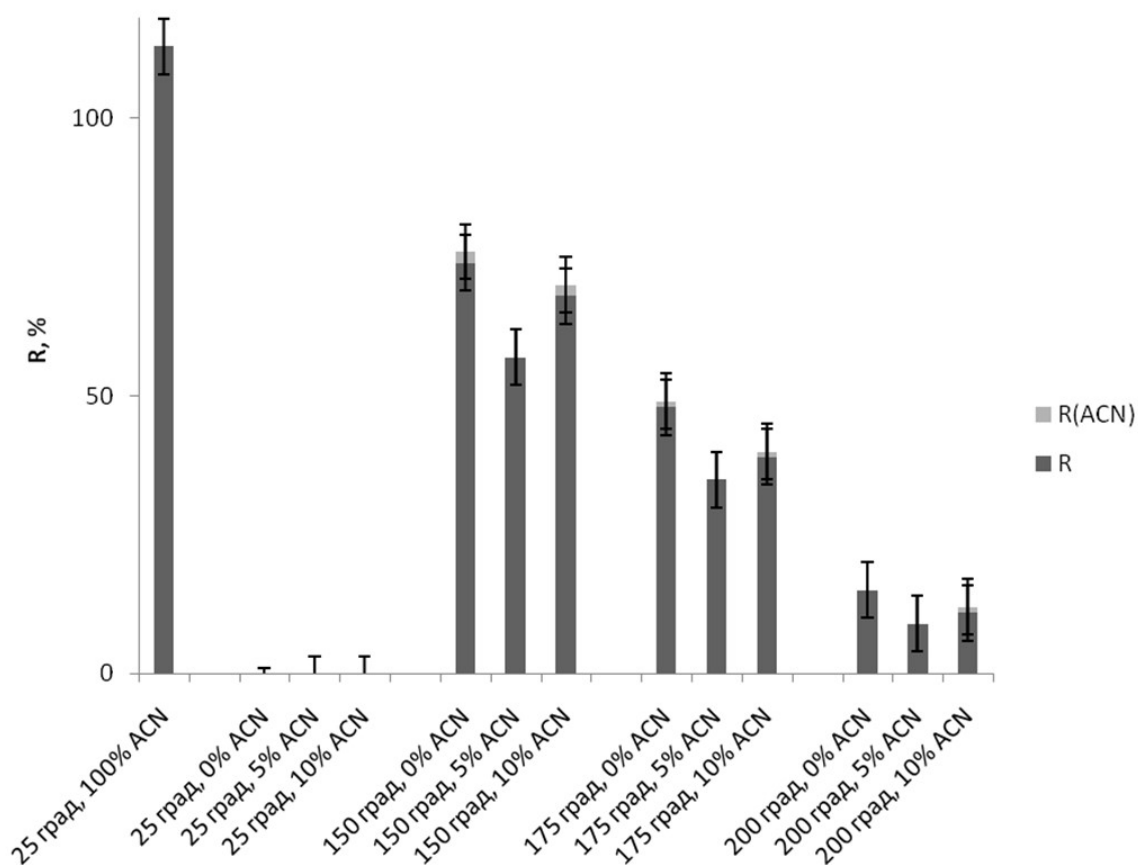
Hupercarb. Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Моно-циклогексилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).

## Приложение



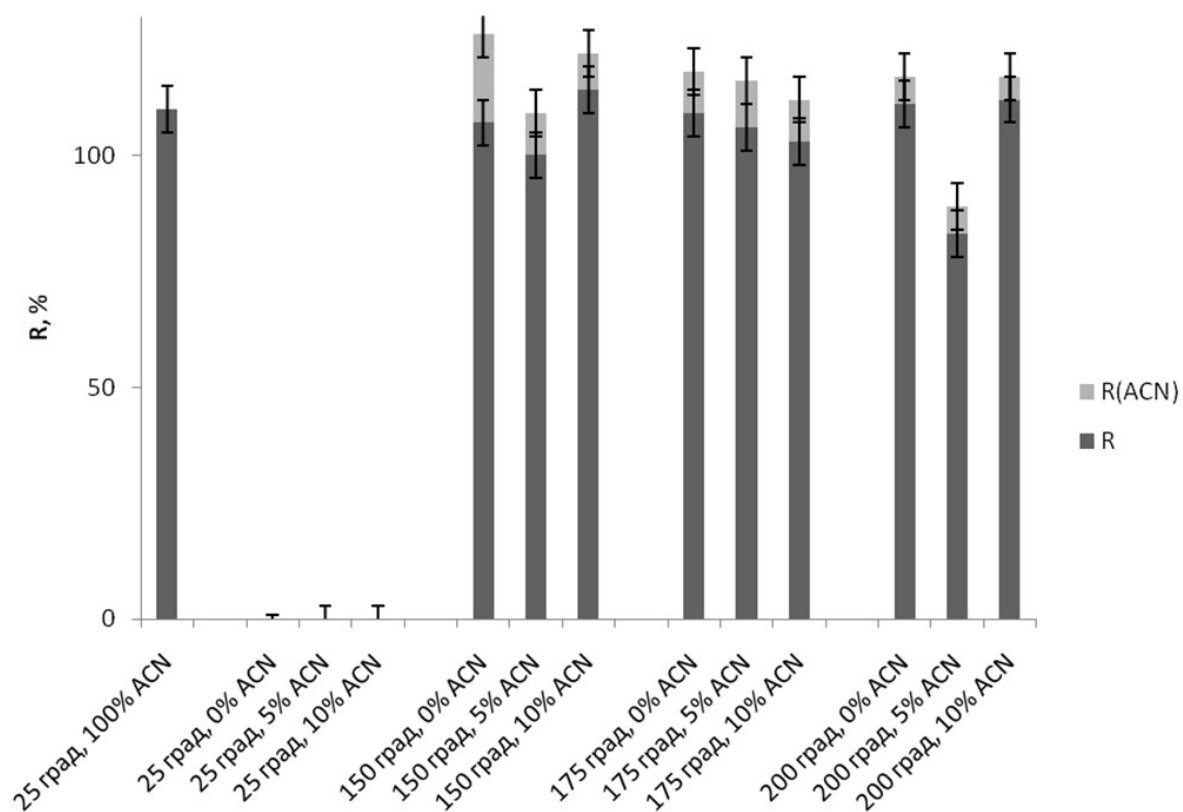
**Рис. 7.** Степени извлечения (%) монометилфталата с сорбента Hypercarb.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Монометилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).



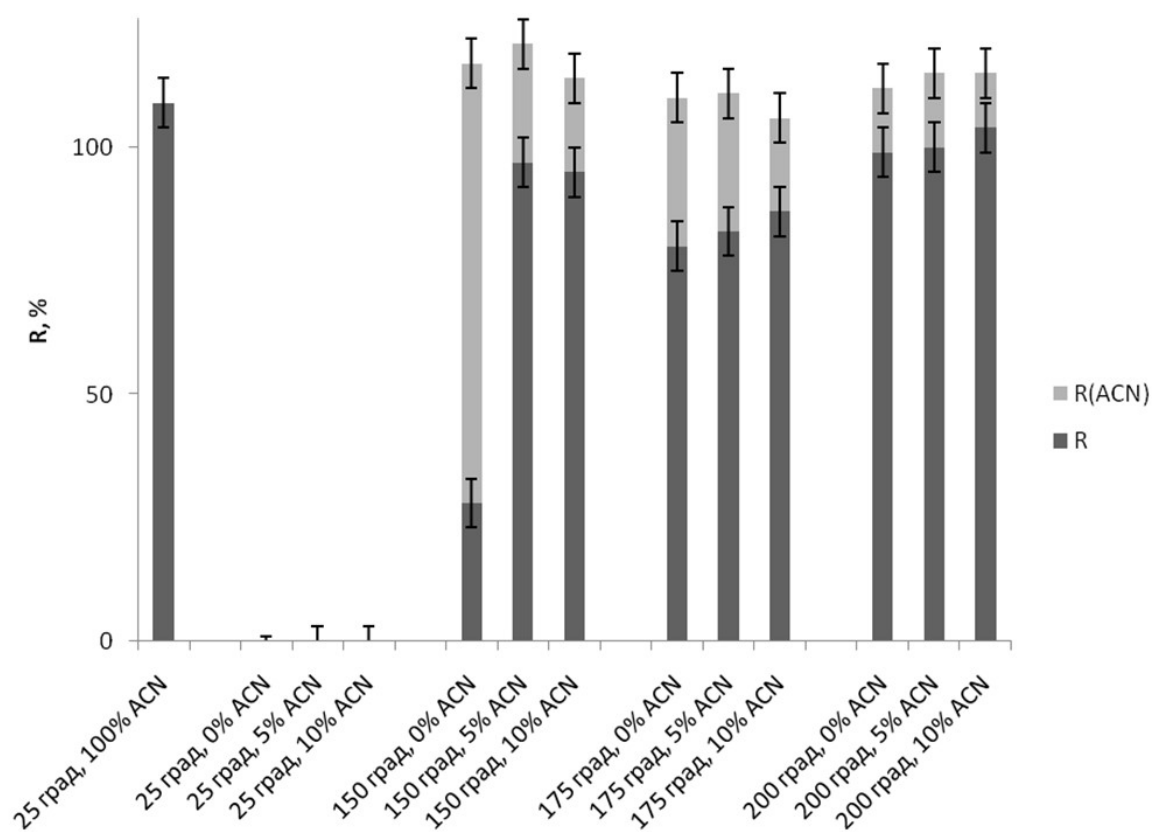
**Рис. 8.** Степени извлечения (%) моноэтилфталата с сорбента Нурсарб.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Моноэтилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).



**Рис. 9.** Степени извлечения (%) диметилфталата с сорбента Hypercarb.

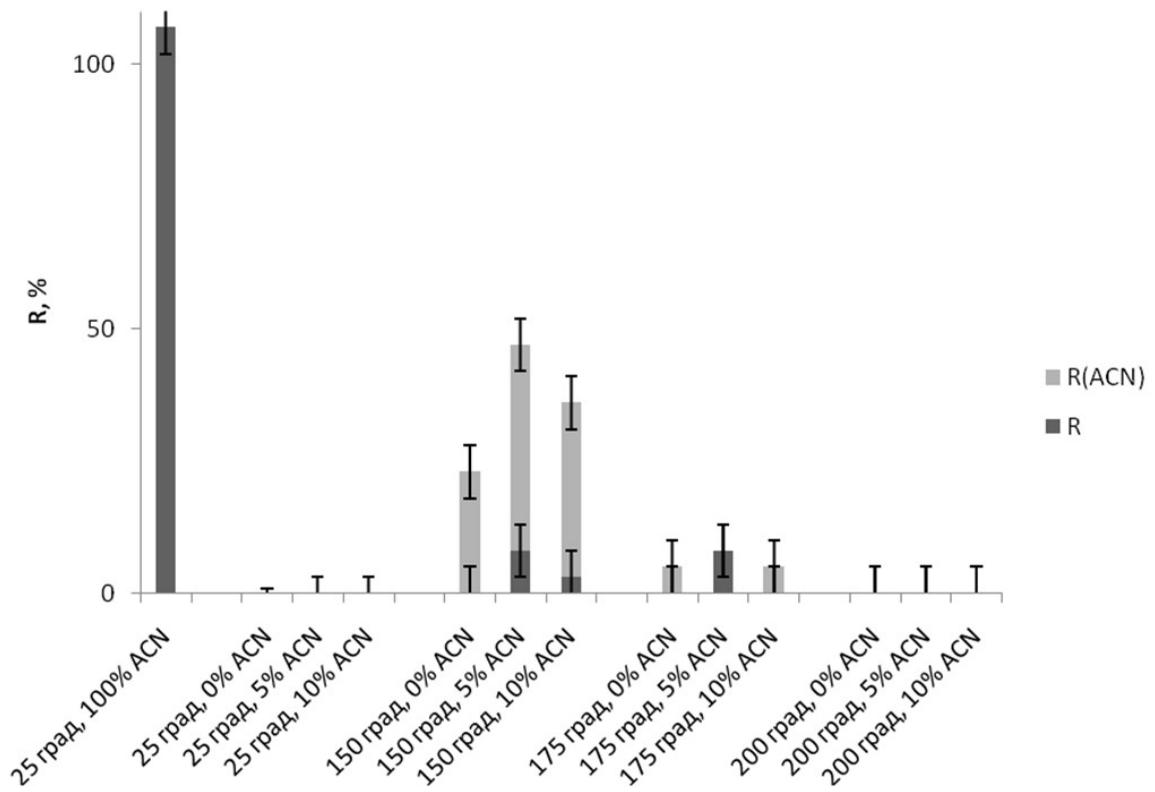
Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150 – 200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150 – 200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Диметилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).



**Рис. 10.** Степени извлечения (%) диэтилфталата с сорбента Hypercarb.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Диэтилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).

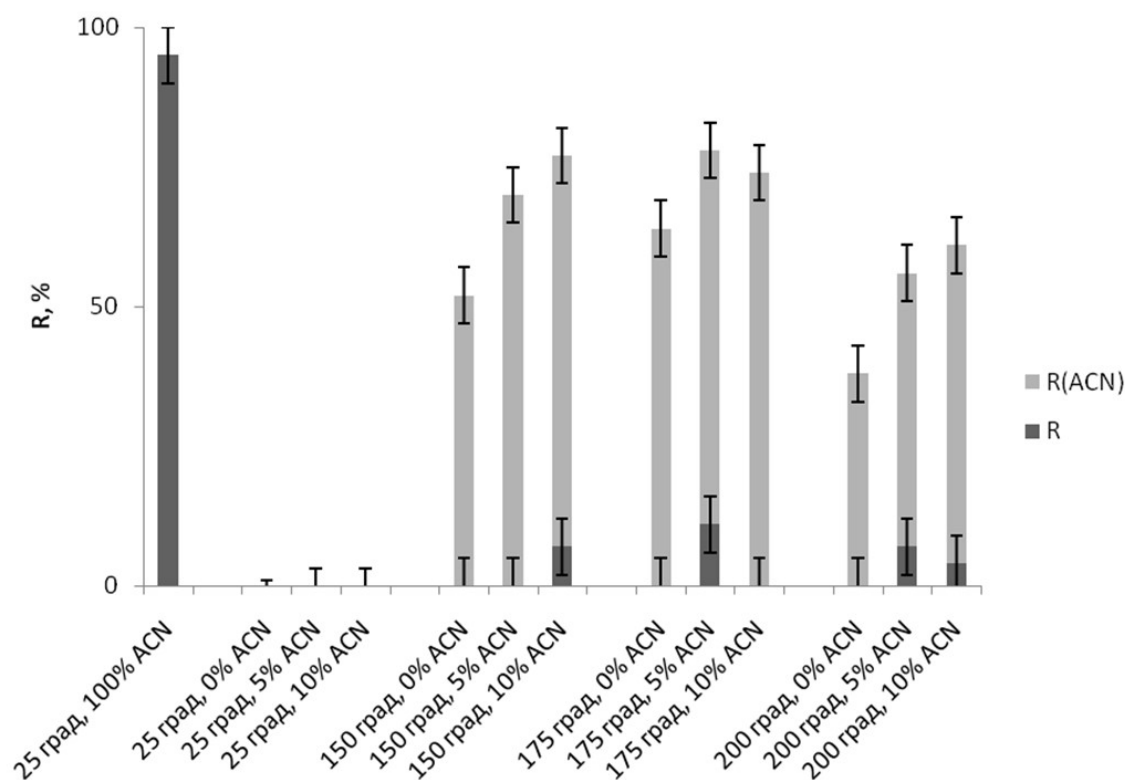
## Приложение



**Рис. 11.** Степени извлечения (%) монобензилфталата с сорбента Hypercarb.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150 – 200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150 – 200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Монобензилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).

## Приложение



**Рис. 12.** Степени извлечения (%) моно-*s*-октилфталата с сорбента Hypercarb.

Десорбцию проводили ацетонитрилом (ACN) при комнатной температуре, субкритической водой (СВ) при 150–200°C и смесью вода - ацетонитрил (5%, 10%) при комнатной температуре и при 150–200°C, а также деионизованной водой при комнатной температуре. Моно-*s*-октилфталат извлекали из 10 мл водного раствора (5 мг/л).

Приложение

**2. Данные для модели сольватационных параметров****Таблица 1.** Величины дескрипторов и длины волн для детектирования аналитов

Тип аналита	№ п/п	Аналит	$\lambda$ , нм	E	S	A	B	V
Аналиты для построения модели	1	2-нитроанилин	287	1,180	1,370	0,300	0,360	0,990
	2	2-нитрофенол	275	1,015	1,050	0,050	0,370	0,949
	3	2-хлорофенол	275	0,853	0,880	0,320	0,310	0,898
	4	3-бромфенол	275	1,060	1,130	0,700	0,160	0,950
	5	4-метилфенол	275	0,820	0,870	0,570	0,310	0,916
	6	4-нитроанилин	359	1,220	1,920	0,460	0,350	0,990
	7	4-хлоранилин	275	1,060	1,130	0,300	0,310	0,939
	8	4-хлорфенол	275	0,915	0,080	0,670	0,200	0,898
	9	Анизол	275	0,708	0,750	0	0,290	0,916
	10	Анилин	275	0,955	0,960	0,260	0,410	0,816
	11	Ацетанилид	275	0,900	1,370	0,400	0,670	1,114
	12	Ацетофенон	275	0,818	0,010	0	0,480	1,014
	13	Бензамид	275	0,990	1,500	0,490	0,670	0,973
	14	Бензимидазол	247	1,270	1,400	0,380	0,760	0,905
	15	Бензотиазол	275	1,330	1,100	0	0,400	0,969
	16	о-толуидин	275	0,966	0,920	0,230	0,450	0,957
	17	Фенол	275	0,805	0,890	0,600	0,300	0,775
Проверочные аналиты	1	2,3-бензофуран	320	0,888	0,830	0	0,150	0,905
	2	Индол	260	1,200	1,120	0,440	0,220	0,946
	3	Коричный спирт	252	1,081	0,987	0,481	0,594	1,155
	4	Этилбензол	215	0,613	0,510	0	0,150	0,998



Приложение

**Таблица 2.** Величины  $\log k$  для аналитов при 150 °С (n = 3, P = 0.95)

№ п/п	Аналит	$t_R$ , мин*	$k$	$\log k$
1	2-нитроанилин	12.48±0.04	35.10	1.55
2	2-нитрофенол	13.77±0.04	39.00	1.59
3	2-хлорофенол	4.90±0.02	12.06	1.08
4	3-бромфенол	6.25±0.02	16.17	1.21
5	4-метилфенол	4.13±0.02	9.75	0.99
6	4-нитроанилин	12.60±0.2	35.45	1.55
7	4-хлоранилин	11.24±0.02	12.20	1.09
8	4-хлорфенол	5.02±0.02	12.44	1.09
9	Анизол	8.24±0.03	8.30	0.92
10	Анилин	2.02±0.01	3.34	0.52
11	Ацетанилид	6.51±0.03	16.98	1.23
12	Ацетофенон	6.96±0.05	18.34	1.26
13	Бензамид	3.30±0.03	7.21	0.86
14	Бензимидазол	5.00±0.02	12.38	1.09
15	Бензотиазол	19.41±0.07	56.13	1.75
16	о-толуидин	3.318±0.006	7.28	0.86
17	Фенол	2.084±0.05	3.53	0.55

\* Средние значения и доверительные интервалы были рассчитаны для трех параллельных экспериментов

Приложение

**Таблица 3.** Величины  $\log k$  для аналитов при 175 °С (n = 3, P = 0.95)

№ п/п	Аналит	$t_R$ , мин*	$k$	$\log k$
1	2-нитроанилин	6.10±0.01	15.68	1.2
2	2-нитрофенол	5.38±0.02	13.52	1.13
3	2-хлорофенол	3.02±0.03	6.37	0.8
4	3-бромфенол	4.03±0.03	9.43	0.97
5	4-метилфенол	2.611±0.003	5.12	0.71
6	4-нитроанилин	6.04±0.05	15.5	1.19
7	4-хлоранилин	6.79±0.04	6.42	0.81
8	4-хлорфенол	3.30±0.01	7.22	0.86
9	Анизол	5.57±0.02	4.83	0.68
10	Анилин	1.694±0.004	2.34	0.37
11	Ацетанилид	3.67±0.04	8.34	0.92
12	Ацетофенон	3.87±0.01	8.94	0.95
13	Бензамид	2.246±0.008	4.01	0.60
14	Бензимидазол	3.29±0.01	7.19	0.86
15	Бензотиазол	11.01±0.02	30.58	1.49
16	о-толуидин	2.49±0.06	4.75	0.68
17	Фенол	1.73±0.03	2.45	0.39

\* Средние значения и доверительные интервалы были рассчитаны для трех параллельных экспериментов

Приложение

**Таблица 4.** Величины  $\log k$  для аналитов при 200 °С ( $n = 3, P = 0.95$ )

№ п/п	Аналит	$t_R$ , мин*	$k$	$\log k$
1	2-нитроанилин	3.91±0.02	9.06	0.96
2	2-нитрофенол	4.11±0.03	9.66	0.99
3	2-хлорофенол	2.277±0.003	4.11	0.61
4	3-бромфенол	2.833±0.007	5.79	0.76
5	4-метилфенол	2.077±0.009	3.5	0.54
6	4-нитроанилин	3.65±0.02	8.26	0.92
7	4-хлоранилин	5.58±0.05	4.84	0.69
8	4-хлорфенол	2.44±0.01	4.59	0.66
9	Анизол	4.07±0.03	2.88	0.46
10	Анилин	1.578±0.007	1.99	0.30
11	Ацетанилид	2.57±0.03	5.01	0.70
12	Ацетофенон	2.66±0.01	5.26	0.72
13	Бензамид	1.862±0.003	2.85	0.46
14	Бензимидазол	2.49±0.04	4.75	0.68
15	Бензотиазол	6.28±0.02	16.24	1.21
16	о-толуидин	2.013±0.002	3.31	0.52
17	Фенол	1.58±0.01	1.98	0.30

\* Средние значения и доверительные интервалы были рассчитаны для трех параллельных экспериментов

Приложение

**Таблица 5.** Экспериментальные и расчетные величины  $\log k$  для аналитов при 150 °С

№ п/п	Аналит	Расчетный $\log k$	Экспериментальный $\log k$
1	2-нитроанилин	1.522	1.545±0.001
2	2-нитрофенол	1.304	1.590±0.007
3	2-хлорофенол	0.941	1.081±0.002
4	3-бромфенол	1.325	1.208±0.002
5	4-метилфенол	0.870	0.988±0.003
6	4-нитроанилин	1.488	1.549±0.007
7	4-хлоранилин	1.294	1.090±0.002
8	4-хлорфенол	1.048	1.094±0.002
9	Анизол	0.954	0.920±0.003
10	Анилин	0.753	0.523±0.005
11	Ацетанилид	1.235	1.229±0.002
12	Ацетофенон	1.244	1.263±0.004
13	Бензамид	0.899	0.857±0.005
14	Бензимидазол	0.999	1.092±0.002
15	Бензотиазол	1.722	1.748±0.002
16	о-толуидин	1.146	0.861±0.001
17	Фенол	0.446	0.547±0.002

Приложение

**Таблица 6.** Экспериментальные и расчетные величины  $\log k$  для аналитов при 175 °С

№ п/п	Аналит	Расчетный $\log k$	Экспериментальный $\log k$
1	2-нитроанилин	1.197	1.195±0.001
2	2-нитрофенол	0.999	1.131±0.002
3	2-хлорофенол	0.687	0.804±0.005
4	3-бромфенол	1.037	0.974±0.001
5	4-метилфенол	0.628	0.709±0.002
6	4-нитроанилин	1.153	1.190±0.004
7	4-хлоранилин	1.002	0.810±0.005
8	4-хлорфенол	0.838	0.804±0.001
9	Анизол	0.666	0.681±0.003
10	Анилин	0.554	0.370±0.001
11	Ацетанилид	0.896	0.921±0.003
12	Ацетофенон	0.957	0.951±0.001
13	Бензамид	0.646	0.604±0.002
14	Бензимидазол	0.793	0.857±0.001
15	Бензотиазол	1.400	1.485±0.001
16	о-толуидин	0.869	0.677±0.01
17	Фенол	0.288	0.390±0.001

Приложение

**Таблица 7.** Экспериментальные и расчетные величины  $\log k$  для аналитов при 200 °С

№ п/п	Аналит	Расчетный $\log k$	Экспериментальный $\log k$
1	2-нитроанилин	0.963	0.958±0.003
2	2-нитрофенол	0.799	0.985±0.002
3	2-хлорофенол	0.529	0.614±0.001
4	3-бромфенол	0.817	0.763±0.001
5	4-метилфенол	0.468	0.544±0.003
6	4-нитроанилин	0.927	0.917±0.001
7	4-хлоранилин	0.800	0.692±0.002
8	4-хлорфенол	0.647	0.662±0.001
9	Анизол	0.506	0.459±0.003
10	Анилин	0.443	0.299±0.003
11	Ацетанилид	0.668	0.699±0.006
12	Ацетофенон	0.735	0.721±0.002
13	Бензамид	0.490	0.455±0.001
14	Бензимидазол	0.646	0.677±0.009
15	Бензотиазол	1.153	1.211±0.001
16	о-толуидин	0.681	0.520±0.001
17	Фенол	0.209	0.297±0.002