

На правах рукописи

Олиферова Любовь Анатольевна

**ПРОТОЧНОЕ СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРОПЛАСТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

02.00.02 - аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва - 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Цизин Григорий Ильич.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Ланин Сергей Николаевич

доктор химических наук, профессор Яшин Яков Иванович

Ведущая организация:

Химический факультет Саратовского государственного университета

Защита состоится 27 декабря ²⁰⁰⁶ года в 16 часов 15 мин в аудитории 344 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88. по химическим наукам при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 25 ноября 2006 года.

Отзывы и замечания просьба направлять по адресу:

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии, ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



Торочешникова И. И.

2006А
25582

Общая характеристика работы

Актуальность темы. При анализе вод важна идентификация и количественное определение наиболее опасных загрязнителей, к которым относятся фенолы, ароматические и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорированные углеводороды, пестициды и др. Современные инструментальные методы, такие как газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография и даже хромато-масс-спектрометрия, не всегда позволяют определить органические вещества на уровне мкг/л — нг/л. Эту задачу часто решают с применением концентрирования.

Широко распространенная жидкостная экстракция имеет ряд недостатков: высокие значения коэффициентов распределения многих веществ, необходимость использования токсичных органических растворителей, сложность автоматизации. В значительно меньшей степени эти недостатки свойственны сорбционным методам концентрирования. Особенно перспективен динамический вариант сорбции, позволяющий быстро достигать высоких коэффициентов концентрирования, не требующий разделения фаз после завершения концентрирования и поэтому поддающийся автоматизации.

Для концентрирования органических соединений из водных растворов используют различные сорбенты: модифицированные различными функциональными группами кремнеземы, графитированные сажи и активные угли, синтетические иониты. В последнее время широкое распространение получили полимерные сорбенты из таких материалов, как полиакрилат, полифениленоксид, полиуретан, полипропилен, а также «сверхсшитые» сорбенты на основе стирола и дивинилбензола. Полимерные сорбенты характеризуются высокой эффективностью по отношению к органическим соединениям различных классов. Однако при десорбции многих веществ с полимерных сорбентов элюат часто загрязняется, несмотря на тщательную очистку, предшествующую использованию сорбентов. Загрязнение элюата может происходить в результате разрушения полимера или физического напряжения, при котором высвобождаются захваченные в ходе полимеризации мономеры. Также очень важным ограничением возможности использования сорбентов в проточных системах анализа является необходимость быстрой и количественной десорбции микрокомпонентов.

С этой точки зрения для концентрирования органических соединений из водных растворов кажется целесообразным использование стабильных и инертных фторопластовых сорбентов. При сорбции веществ на этих полимерах практически не реализуются сильные специфические взаимодействия, поэтому десорбция должна осуществляться существенно легче, чем с других сорбентов.

Цель работы. Цель работы состояла в разработке методов концентрирования гидрофобных соединений на фторопластовых сорбентах, принципов и методологии сочетания сорбционного концентрирования и жидкостной хроматографии в едином автоматизированном цикле анализа, в том числе, с использованием методов математического моделирования.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- изучение сорбционных свойств фторопластовых порошкообразных сорбентов и фторопластовых капилляров;
- выбор оптимальных условий концентрирования бифенила и некоторых ПАУ из водных растворов;
- разработка оптимальной схемы сочетания сорбционного концентрирования и хроматографического определения;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
09.2006 г. акт 1024

- разработка проточных сорбционно-хроматографических методов определения гидрофобных соединений в водах различных типов.

Научная новизна. Фторопластовые порошкообразные сорбенты и фторопластовые капилляры предложены для концентрирования гидрофобных органических веществ в проточных системах анализа. Исследована сорбция нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена из водных растворов на порошкообразных фторопластовых сорбентах и фторопластовых капиллярах. Получены данные о термодинамике и кинетике сорбции нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена из водных растворов на фторопластовых сорбентах. Установлено, что сорбция этих соединений описывается в рамках линейной модели динамики сорбции. С использованием модели рассчитаны физико-химические параметры сорбции (коэффициенты распределения и массопереноса) соединений, необходимые для выбора оптимальных условий концентрирования. Выбраны условия десорбции соединений, предложены пути рационального сочетания концентрирования и жидкостно-хроматографического определения соединений в водных растворах.

Практическая ценность работы. С использованием феноменологической модели динамики сорбции выбраны эффективные сорбенты и рассчитаны оптимальные условия динамического концентрирования нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена из водных растворов.

Оптимизированы условия сорбционно-хроматографического определения бифенила и некоторых ПАУ. На основании проведенных исследований предложены методики автоматизированного проточного сорбционно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена в водах различных типов с концентрированием на порошковом фторопластовом сорбенте и на внутренних стенках фторопластового капилляра. При разработке методик использованы два подхода к проведению сорбционного концентрирования: количественное извлечение соединений на порошкообразном сорбенте и квазиравновесное извлечение на внутренних стенках капилляра.

Автор выносит на защиту:

- фторопластовые порошкообразные сорбенты и фторопластовые капилляры для концентрирования органических веществ в проточных системах анализа;
- результаты изучения кинетики и термодинамики сорбции бифенила и некоторых ПАУ на фторопластовых сорбентах;
- результаты расчетов оптимальных условий динамического сорбционного концентрирования органических соединений (размеров колонки, скорости прокачивания пробы, объема пробы, времени концентрирования);
- методику проточного сорбционно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена в питьевой и природных водах, включающую количественное извлечение соединений на фторопластовом сорбенте Ф-2М;
- методику проточного сорбционно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена в питьевой и природных водах, включающую квазиравновесное извлечение соединений на внутренних стенках капилляра из политетрафторэтилена.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, Россия, 2004), 13th European conference on analytical chemistry «Euroanalysis-XIII»

(Salamanca, Spain, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2004» (Москва, Россия, 2004), Научной конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, Россия, 2005), Международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий 21 века" (Москва, Россия, 2005), Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, Россия, 2005), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, Россия, 2005), 4th International conference on instrumental methods of analysis «IMA'05» (Iraklion, Greece, 2005), Международной конференции «Экстракция органических соединений» ЭОС-2005 (Воронеж, Россия, 2005), 34th International symposium on environmental analytical chemistry «ISEAC 34» (Hamburg, Germany, 2006), 30th International symposium on high performance liquid phase separation and related techniques «HPLC 2006» (San Francisco, USA, 2006), International congress on analytical sciences «ICLAS 2006» (Москва, Россия, 2006), 26th International symposium on chromatography «ISC 2006» (Copenhagen, Denmark, 2006).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (284 наименования) и приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 18 таблиц.

Обзор литературы

Рассмотрены и систематизированы опубликованные данные по методам анализа, сочетающим в режиме «on-line» сорбционное концентрирование определяемых веществ с последующим их разделением и определением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Обсуждены подходы к выбору сорбентов и размеров колонок для концентрирования, условий сорбции и десорбции; применяемое оборудование. Приведены многочисленные примеры определения органических соединений различной полярности, органических и неорганических ионов. Рассмотрены методы определения ПАУ в объектах окружающей среды и технологических объектах, включающие концентрирование.

Экспериментальная часть

Исследовали сорбенты на основе фторопластов (Кирово-Чепецкий химический комбинат, Россия, табл. 1) и капилляры из политетрафторэтилена, внутренним диаметром 0,5 мм. Также использовали сорбенты: Styrosorb MN 200 (Purolite Int., Great Britain), ХМК-С₁₆ и Диасорб-130 С₁₈ (БиоХимМак, Россия).

Для проточного сорбционно-хроматографического определения соединений с «вырезанием» зоны концентрата из потока в настоящей работе использован автоматизированный комплекс оборудования, состоящий из узлов серийно выпускаемых фирмой Аквилон, Россия.

Данные для построения изотерм сорбции нафталина, бифенила и аценафтена получали в статических условиях при 20°C. Кинетику массопереноса элементов исследовали методом динамических выходных кривых.

Для получения кривых десорбции десорбирующий раствор покачивали через колонки различных размеров или капилляр, регистрировали концентрации веществ на выходе из колонки или капилляра с помощью проточного детектора.

Чтобы доказать возможность применения линейной модели динамики сорбции для описания сорбции гидрофобных органических соединений на фторопластовых сорбентах и капиллярах сравнивали остаточную дисперсию модели и дисперсию вос-

производительности экспериментальных данных. Считали, что выбранная модель удовлетворительно описывает процесс, если остаточная дисперсия модели меньше или равна дисперсии воспроизводительности экспериментальных данных.

Для выбора оптимальных условий концентрирования определяли эффективность сорбционных систем при помощи метода математического моделирования динамики сорбции с использованием стандартных функций пакета Mathematica 4.1 (Wolfram Research, США).

Таблица 1. Основные характеристики использованных в работе фторопластовых сорбентов.

Сорбент	Состав	$S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц, мкм
Ф50 №1	Сополимер 95% ТФЭ и 5% перфторпропилвинилового эфира (резкое охлаждение)	11.6	10-15
Ф40П	Сополимер ТФЭ* и этилена	9.1	15-30
Ф2М	100% поливинилиденфторид	8.4	15-30
Ф40Ш	Сополимер ТФЭ и этилена	7.4	15
Ф2М _{мульти}	100% поливинилиденфторид после мультициклона	6.6	10-15
Ф50 №3	Сополимер 95% ТФЭ и 5% перфторпропилвинилового эфира (постепенное охлаждение)	5.9	20-40
Ф4МБ	Сополимер ТФЭ и гексафторпропилена	5.7	10-20
Ф3	100% политрифторхлорэтилен;	5.5	15
Ф4Д	100% ПТФЭ (полученный по эмульсионной технологии)	4.1	80-120
Ф4М	100% ПТФЭ	4.0	50-100
Ф4мод	100% ПТФЭ модифицированный	4.0	50-100
Ф4ПН20	100% ПТФЭ**	3.2	10-20
Ф4Ан	100% ПТФЭ, марка А, нерассеянный	2.5	400-500
Ф4ПН90	100% ПТФЭ	2.0	50-90
Ф4ПН	100% ПТФЭ	1.4	50-200
Ф42Л	Сополимер ТФЭ и дифторэтилена волокнистый	1.2	40-200
Ф4ДМ	100% ПТФЭ (полученный по эмульсионной технологии) покрытый парафином	1.1	40-60
Ф4ТГ	100% ПТФЭ термообработанный и гранулированный	0.5	40-150

* – тетрафторэтилен.

** – политетрафторэтилен.

Концентрирование нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на фторопластовых сорбентах

Фторсодержащие полимеры обладают высокой гидрофобностью и поэтому могут быть использованы как сорбенты для концентрирования малополярных веществ из водных растворов. Известно, что фторопласты применяли для извлечения некоторых элементов из водных растворов в виде комплексов с органическими лигандами, а также для концентрирования следовых количеств ПАУ, азотсодержащих гетероциклических соединений и хлорфенолов из водных растворов содержащих до 2 мг/л гуминовых кислот. Однако, десорбцию соединений не исследовали и в проточных системах эти сорбенты не использовали.

Исследование физико-химических свойств порошкообразных сорбентов

Величины поверхности сорбентов определяли методом построения изотермы адсорбции азота (табл. 1). Удельная поверхность сорбентов из 100% ПТФЭ меньше чем удельная поверхность сорбентов из различных сополимеров и хлорзамещенных аналогов, это связано с особыми свойствами фторопластов, и, как следствие, трудностями переработки и получения из них пористых материалов с высокой величиной поверхности, в особенности, это касается полностью фторированного и неразветвленного ПТФЭ.

Гранулометрический состав сорбентов определяли методом оптической микроскопии (табл. 1). Среди исследованных сорбентов на основе фторопластов были и сорбенты, состоящие из мелких гранул с маленьким разбросом по размерам частиц, это, например, Ф-2М, Ф-40П, Ф-3 и др., размер частиц которых 10 – 30 мкм. Такие сорбенты должны обеспечивать хорошую работу колонок для концентрирования.

Определяли механические свойства сорбентов. Нашли, что колонка, набитая сорбентами Ф-2М, Ф-40П, Ф-4ТГ, Ф-4ПН, Ф-42Л, Ф-4АН, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-4М создает давление 20-60 атм., поэтому эти сорбенты возможно использовать в проточных системах анализа. В ходе дальнейших экспериментов выяснили, что только сорбент Ф-2М обладает действительно устойчивыми механическими свойствами, а остальные сорбенты склонны к спрессовыванию после нескольких циклов сорбции и десорбции, и не могут гарантировать стабильной работы сорбционной системы во времени.

Исследование сорбции гидрофобных соединений на фторопластовых сорбентах

Сорбция в статических условиях. Получены изотермы сорбции нафталина на фторопластовых сорбентах. Коэффициенты распределения нафталина и диапазоны линейности приведены в (табл. 2). Оценили значения удельной поверхности сорбентов Ф-40П и Ф-2М, они составили 9.0 и 8.3 м²/г. Величины поверхности этих сорбентов, определенные методом тепловой десорбции азота, равны 9.1 и 8.4 м²/г, соответственно. Близкие значения величин, полученных двумя способами, свидетельствуют в пользу гипотезы о мономолекулярном заполнении поверхности фторопластов нафталином. В связи с тем, что при сорбции веществ на фторопластовых сорбентах обычно реализуются только неспецифические взаимодействия, эффективность сорбции зависит в основном от величины поверхности полимеров.

Также были получены изотермы сорбции бифенила и аценафтена на сорбентах Ф-2М и Ф-40П. Сорбция исследуемых веществ на этих сорбентах характеризуется коэффициентами распределения от 100 до 565 (табл. 2). Бифенил и аценафтен извлекаются на сорбенте Ф-2М лучше, чем нафталин, это является следствием большей гидрофобности этих соединений, $\log K_{ow}$ для нафталина, бифенила и аценафтена равен 3.36, 3.98 и 4.42 соответственно.

Таким образом, использование линейных моделей динамики сорбции для описания сорбции на всех перечисленных сорбентах правомочно при концентрации микрокомпонента в растворе, поступающем в колонку с сорбентом, не превышающей 3×10^{-5} М для нафталина, 2×10^{-5} М для бифенила и 3×10^{-6} М для аценафтена.

Сорбция в динамических условиях. Получены динамические выходные кривые сорбции нафталина на сорбентах Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-40П, а также бифенила и аценафтена на сорбенте Ф-2М.

Возможность применения линейной модели динамики сорбции для описания сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах, доказали методом сравнения остаточной дисперсии модели и дисперсии воспроизводимости экспериментальных данных.

Таблица 2. Характеристики сорбции гидрофобных соединений на фторопластовых полимерах в статических условиях.

Сорбент	Извлекаемое соединение	K_d , мл/г	R, %	Диапазон линейности изотерм сорбции, $10^4 \times M$
Ф-2М	Нафталин	100 ± 70	20 ± 8	1.0 – 6.0
Ф-2М	Бифенил	538	—*	0.5 – 2.5
Ф-2М	Аценафтен	565	—	0.2 – 0.6
Ф-40П	Нафталин	200 ± 200	50 ± 10	1.0 – 4.0
Ф-40П	Бифенил	534	—	0.5 – 2.5
Ф-50 №1	Нафталин	80 ± 40	30 ± 9	4.0 – 5.5
Ф-50 №3	То же	80 ± 20	30 ± 7	3.0 – 6.0
Ф-4ПН20	—/—	5 ± 20	—	—
Ф-3	—/—	200 ± 200	50 ± 10	0.5 – 2.0
Ф-40Ш	—/—	200 ± 200	50 ± 20	1.0 – 5.0
Ф-42Л	—/—	200 ± 100	40 ± 10	1.0 – 4.0
Ф-2Ммультиц	—/—	400 ± 200	60 ± 10	0.2 – 3.0
Ф-4Ан	—/—	100 ± 20	30 ± 9	1.0 – 6.0
Ф-4Д	—/—	60 ± 50	20 ± 7	3.5 – 5.0
Ф-4ДМ	—/—	200 ± 100	40 ± 30	3.0 – 5.0
Ф-4М	—/—	100 ± 50	30 ± 7	0.7 – 5.0
Ф-4МБ	—/—	90 ± 30	30 ± 10	4.5 – 7.0
Ф-4мод	—/—	80 ± 30	30 ± 9	4.0 – 6.0
Ф-4ПН	—/—	40 ± 30	20 ± 7	1.0 – 6.5
Ф-4ПН90	—/—	80 ± 40	20 ± 7	4.0 – 5.0
Ф-4ТГ	—/—	100 ± 50	30 ± 9	1.0 – 5.5

* нет данных

Основываясь на данных о механизме массопереноса, рассчитывали физико-химические характеристики (коэффициент массопереноса соединения в растворе β и коэффициент распределения K_d) для перечисленных сорбционных систем (табл. 3). Сорбенты Ф-2М и Ф-40П заметно лучше сорбируют нафталин по сравнению с другими сорбентами, площадь поверхности которых меньше. Также октадецилсиликагель, имеющий наименьшую поверхность по сравнению с фторопластами, лучше извлекает нафталин.

Для сравнения эффективности сорбентов были рассчитаны значения максимально достижимой эффективности концентрирования SE_{\max} для каждой сорбционной системы, а затем, на основании полученных значений, были выбраны сорбенты, обеспечивающие наибольшую эффективность концентрирования. Для расчета SE_{\max} необходимо задать значение коэффициента концентрирования $K_{\text{конц}}$ и степени извлечения R (табл. 3). Расчеты проводили для степеней извлечения 95% и 90%, и коэффициента концентрирования 10, 50 и 100.

Таким образом, например, для достижения степени извлечения бифенила на колонке с сорбентом Ф-2М R=95% и коэффициента концентрирования $K_{\text{конц}}=100$ можно пропускать раствор с заданной концентрацией со скоростью 7.5 объемов колонки в минуту, для этого потребуется 34 минут. Наилучшие результаты для нафталина (наибольшая SE_{max} и, соответственно, наименьшее время концентрирования) достигаются в случае использования Ф-40П (табл. 3). Однако, этот сорбент не такой механически стабильный и не выдерживает нескольких циклов концентрирования в отличие от сорбента Ф-2М.

Таблица 3. Кинетические и термодинамические характеристики сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах.

Сорбенты	Соединения	S	Г, мл/мл	β , 1/с	K_d , мл/г	K_{conc}	R=95%		R=90%	
							SE_{max} , 1/мин	t, мин	SE_{max} , 1/мин	t, мин
Ф-4ТГ	Нафталин	0.5	14	0.26	18	10	0.028	5	0.039	4
Ф-42Л	То же	1.2	31	0.33	38	10	0.063	3	0.081	3
Ф-4ПН	--/--	1.4	18	0.24	22	10	0.028	7	0.038	6
Ф-4АН	--/--	2.5	25	0.23	31	10	0.041	4	0.053	4
Ф-4М	--/--	4.0	16	0.28	20	10	0.036	4	0.048	4
Ф-4МБ	--/--	5.7	20	0.25	24	10	0.038	4	0.050	4
Ф-40Ш	--/--	7.4	61	0.87	77	50	0.039	4	0.45	4
Ф-2М	--/--	8.4	78	0.25	228	50	0.062	27	0.065	23
Ф-2М	Бифенил	8.4	257	0.31	764	100	0.067	34	1.433	32
Ф-2М	Аценафтен	8.4	408	0.34	1183	100	0.069	37	1.625	34
Ф-40П	Нафталин	9.1	88	0.53	229	50	0.075	11	0.079	10
Si-C ₁₈	То же	270	267	15.11	333	100	2.714	0.7	3.512	0.6

Для сорбента Ф-2М проведен расчет оптимальных условий концентрирования (размеры колонки, скорость прокачивания пробы, время концентрирования). При расчете использовали динамические выходные кривые нафталина на Ф-2М, полученные при разных скоростях потока. Расчеты приведены для извлечения нафталина, так как он является самым гидрофильным и, как следствие, менее удерживаемым, чем другие соединения; поэтому условия извлечения нафталина подходят и для более гидрофобных соединений (табл. 4).

Таблица 4. Расчетные значения оптимальных параметров систем для концентрирования нафталина на сорбенте Ф-2М. ($K_{\text{конц}}=50$).

Скорость пропускания, мл/мин	Степень извлечения, %	Объем колонки, мл	Объем пробы, мл	Время концентри- рования, мин
1.5	95	0.066	27.0	18
1.0	95	0.059	23.0	23
0.5	95	0.051	20.0	40
1.5	90	0.043	22.5	15
1.0	90	0.037	20.0	20
0.5	90	0.033	17.5	35

Как видно из таблицы 4, для достижения степени извлечения нафталина на сорбенте Ф-2М равной 95% при скорости пропускания 1.5 мл/мин, мы должны использовать колонку объемом 0.066 мл. В таком случае, время концентрирования займет 18 минут, а коэффициент массопереноса составит 0.35 1/с.

Для дальнейших экспериментов выбрали колонку объемом 0.06 мл и скорость пропускания 1 мл/мин. При увеличении скорости пропускания раствора через колонку с этим сорбентом противодавление резко возрастало.

Исследование десорбции соединений с фторопластовых сорбентов. Для определения органических веществ методом жидкостной хроматографии после концентрирования их необходимо десорбировать. Очевидно, что для достижения максимальной чувствительности определения веществ необходимо минимизировать объем концентрата, а при проточном определении - объем зоны концентрата в потоке десорбирующего раствора. На эту величину влияет ряд факторов, таких как: состав десорбирующего раствора, скорость его пропускания, размеры колонки и частиц сорбента и др.

Сравнивали десорбцию нафталина с сорбентов Ф-4ПН, Ф-4ТГ, Ф-4М, Ф-42Л, Ф-2М, Ф-40П, Ф-4МБ, Ф-4АН, Ф-40Ш, Диасорб-130 C₁₈ и Styrosorb MN 200 (табл. 5). Для этого сравнивали ширины пиков десорбции на середине высоты, W_{1/2}. Нашли, что, при прочих равных условиях, среди исследованных фторопластовых сорбентов самые узкие пики получаются при десорбции с сорбента Ф-42Л, самые широкие - с Ф-4МБ. Пики десорбции нафталина с таких сорбентов, как октадецилсиликагель и сверхсшитый полистирол, значительно шире пиков десорбции с фторопластовых сорбентов. Это обусловлено реализацией сильных специфических взаимодействий при сорбции на таких сорбентах.

Таблица 5. Экспериментальные данные по десорбции нафталина с разных сорбентов. (Концентрация нафталина 1×10^{-5} , скорость потока 1 мл/мин, объем колонки 0.1 мл)

Сорбент	W _{1/2}		
	Десорбирующий раствор, % ацетонитрила		
	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-C ₁₈	-	-	0.342
Styrosorb MN 200	-	-	1.537

* нет данных

Исследовали десорбцию аценафтена 30, 50 и 75% водными растворами ацетонитрила. Из данных (рис. 1.) видно, что десорбция аценафтена 50% ацетонитрилом после концентрирования на Ф-2М достигается приблизительно за 30 с (1 объем ко-

лонки), на силикагеле ХМК-С₁₆ – за 120 с, а со сверхсшитого полистирола аценафтен в этих условиях практически не десорбируется.

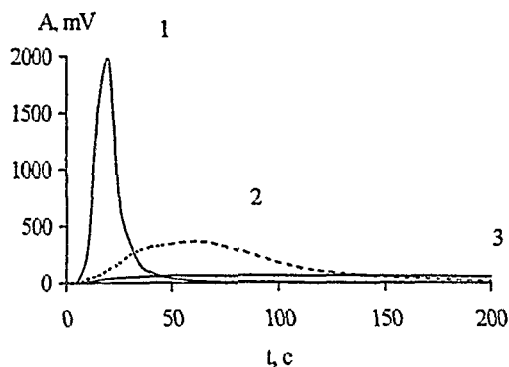


Рис. 1. Кривые десорбции аценафтена. Аценафтен десорбировали 50% водным раствором ацетонитрила с фторопласта Ф-2М (1), силикагеля ХМК-С₁₆ (2) и сверхсшитого полистирола Stygosorb MN 200 (3). На стадии концентрирования концентрация аценафтена 1×10^{-7} М, содержание ацетонитрила 5%, скорость пропускания раствора 1 мл/мин, объем колонки с сорбентом 0.5 мл.

Изучена зависимость объема зоны концентрата от различных параметров эксперимента: скорости пропускания десорбирующего раствора, объема колонки, концентрации ацетонитрила в десорбирующем растворе, концентрации соединения в растворе из которого происходило концентрирование, гидрофобности соединения. Для этого сравнивали ширины пиков десорбции на середине высоты $W_{1/2}$ при разных вариантах десорбции (табл. 6). Показано, что при увеличении объема колонки для концентрирования, $W_{1/2}$ увеличивается и при увеличении: концентрации сорбируемого соединения в растворе, из которого происходит концентрирование, и гидрофобности извлекаемого соединения. При увеличении концентрации ацетонитрила в десорбирующем растворе $W_{1/2}$ уменьшается.

Таблица 6. Экспериментальные данные по десорбции соединений с сорбента Ф-2М.

Соединение	Концентрация нафталина, М	Концентрация ацетонитрила, %	Объем колонки, мл	Скорость потока, мл/мин	$W_{1/2}$, мл
Нафталин	1×10^{-5}	20*	0.06	1	0.655
То же	1×10^{-5}	30	0.06	1	0.262
—//—	1×10^{-5}	50	0.06	1	0.102
—//—	1×10^{-5}	50	0.1	1	0.269
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	0.5	0.068
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	0.75	0.079
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	1	0.076
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	1.25	0.086
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	1.5	0.072
—//—	5×10^{-7}	50	0.06	1.75	0.070
—//—	1×10^{-5}	75	0.1	1	0.092
Бифенил	1×10^{-5}	75	0.1	1	0.313
Аценафтен	1×10^{-5}	75	0.1	1	0.515
Антрацен	1×10^{-5}	75	0.1	1	0.553
Пирен	1×10^{-5}	75	0.1	1	0.735

Показано, что при изменении скорости пропускания десорбирующего раствора (50%-го водного раствора ацетонитрила) через колонку объемом 0.06 мл в интервале 0.5-1.75 мл/мин ширина зоны концентрата в потоке практически не меняется и составляет 0.10-0.11 мл. Для десорбции соединений в проточной сорбционно-хроматографической системе выбрана скорость 1 мл/мин, так как при больших скоростях давление сильно возрастает. Дальнейшее снижение объема зоны концентрата может быть достигнуто проведением «десорбции в противотоке».

Таким образом, в результате проведенных исследований свойств фторопластовых сорбентов (величины поверхности и гранулометрического состава сорбентов, механических свойств, сорбции в статических и динамических условиях, и десорбции), для разработки сорбционно-хроматографического метода выбран сорбент марки Ф-2М.

Концентрирование нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на фторопластовых капиллярах

Фторопластовые капилляры применяли для концентрирования нейтральных комплексов элементов с органическими реагентами. Достоинством этого метода концентрирования по сравнению с извлечением осадка в динамических условиях на фильтре или в колонке с сорбентом было равномерное распределение осадка по длине ПТФЭ капилляра и, соответственно, низкое противодавление этого узла проточной системы, а также дешевизна и стабильность сорбционных свойств. Известен также факт использования ПТФЭ капилляра для концентрирования ПАУ и полихлорированных бифенилов в off-line режиме из водных растворов. Анализируемый раствор пропускали через капилляр, соединения десорбировали толуолом, концентрат анализировали методом газовой хроматографии.

Исследование свойств фторопластового капилляра. Для определения ориентировочной емкости поверхности капилляра насыщали поверхность капилляра антраценом, десорбировали ацетонитрилом и определяли его содержание в растворе спектрофотометрически. Нашли, что заполняется приблизительно 1/8 часть геометрической поверхности, ориентировочная емкость капилляра составляет 3×10^{-5} г/м².

По времени выхода несорбируемого вещества нашли, что мертвый объем системы равен 1.0 мл.

Исследование сорбции гидрофобных соединений на фторопластовых капиллярах. Воспользовались приемом построения изотермы сорбции методом ДВК. Готовили ряд растворов нафталина в 5% ацетонитриле концентрацией 0.1-1.0 мг/л, для каждого из которых получали ДВК. Строили изотерму сорбции: по оси X откладывали концентрацию нафталина в водно-ацетонитрильном растворе (мг/л), а по оси Y концентрацию нафталина сорбированного на внутренней поверхности фторопластового капилляра (мг/м), рассчитанную из площади над ДВК. Область линейности составила 0.1-1.0 мг/л, коэффициент распределения 0.3 л/м капилляра.

Изучали кинетику сорбции ПАУ и бифенила на ПТФЭ капилляре. Для этого получали серию ДВК сорбции нафталина при одинаковой концентрации (1 мг/л в 5% ацетонитриле) при разных скоростях потока (1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 мл/мин). Время, необходимое для установления сорбционного равновесия, когда концентрации нафталина в растворе перед колонкой для сорбции и после нее равны, составило примерно 6 минут во всем диапазоне скоростей. Для дальнейших экспериментов выбрали скорость 1 мл/мин.

Получали ДВК сорбции бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на стенках ПТФЭ капилляра, при скорости потока 1 мл/мин и концентрации ПАУ 1 мг/л в 5% ацетонитриле. Нашли, что объемы растворов, необходимые для установления сорбционного равновесия, в случае концентрирования этих соединений на стенках ПТФЭ капилляра не превышают объем раствора для нафталина. Время, необходимое для достижения динамического равновесия составило примерно 8 мин.

Исследование десорбции соединений с фторопластовых капилляров. Для того, чтобы определить параметры зоны концентрата в потоке десорбирующего раствора, такие как: время начала выхода этой зоны и ее ширину, строили кривые десорбции. Пик десорбции был двойным (рис. 2.), для выявления природы этого сигнала десорбированный раствор собирали в две пробирки, в соответствии с выходом пиков, и определяли оптическую плотность. Выяснено, что первый узкий высокий пик был обусловлен шлирен-эффектом (возникновением на границе контакта двух жидкостей с различными коэффициентами преломления линзы, которая вызывает кратковременный сбой в работе проточного СФ детектора – появление так называемых «инжекционных» или «системных» пиков), а второй – прохождением зоны концентрата через детектор. Из данных (рис. 2.), видно, что количественная десорбция нафталина 75% водным раствором ацетонитрила достигается приблизительно за 1 мин (1 объем капилляра). Ширина зоны концентрата примерно равна 1 мин, время начала выхода – 1.0 мин.

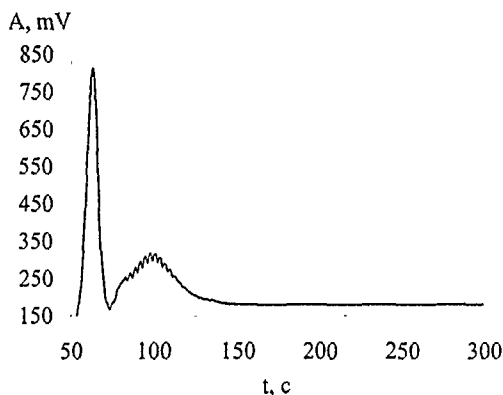


Рис. 2. Кривая десорбции нафталина ацетонитрилом со стенок фторопластового капилляра. Нафталин концентрировали из 20 мл раствора концентрацией 1 мг/л при скорости пропускания 1 мл/мин на стенках фторопластового капилляра. Соединения десорбировали 75% водным раствором ацетонитрила.

Сорбционно-хроматографические методы определения гидрофобных органических соединений, включающие концентрирование на фторопластовых сорбентах или капиллярах

Использование стадии сорбционного концентрирования обеспечивает улучшение метрологических характеристик хроматографических методов определения соединений в различных объектах. Целью настоящей главы было использование предложенных в предыдущих разделах работы сорбентов и процедур концентрирования для разработки экспрессных высокочувствительных сорбционно-хроматографических методов определения гидрофобных органических соединений в различных водах – питьевых, речных и морских. Для разработки таких методов использовали два основных подхода к проведению сорбционного концентрирования: количественное и ква-

зирравновесное извлечение. В первом (и наиболее распространенном) варианте условия эксперимента выбирают таким образом, чтобы степень извлечения микрокомпонентов составляла 95-100%. Этот подход практически не зависит от наличия в образце матричных компонентов. Методики разработанные на основе такого подхода удобно применять для анализа образцов разного происхождения. Однако, повышенные требования к эффективности сорбента для концентрирования являются ограничением этого подхода. Во втором варианте (квазиравновесное извлечение) степень извлечения микрокомпонента незначительна, обычно она не превышает 1-2 % от исходного количества, не зависит от объема раствора и пропорциональна концентрации микрокомпонента в исходном растворе. Такой подход открывает возможность использования сорбентов с невысокой емкостью. Существенным недостатком такого подхода является его зависимость от наличия в растворе микро- и макрокомпонентов. Поэтому такой подход удобно использовать для серийных анализов однотипных образцов, например, контроль содержания неких компонентов на водозаборной станции. В настоящей работе гидрофобные органические вещества количественно извлекали на порошковом сорбенте Ф-2М и достигали равновесного извлечения этих соединений на стенках ПТФЭ капилляров.

Выбор схемы соединения жидкостных магистралей. Предложена схема распределения потоков для проведения цикла анализа, включающего концентрирование, «вырезание» зоны концентрата в петле хроматографа и хроматографическое определение соединений (рис. 3.).

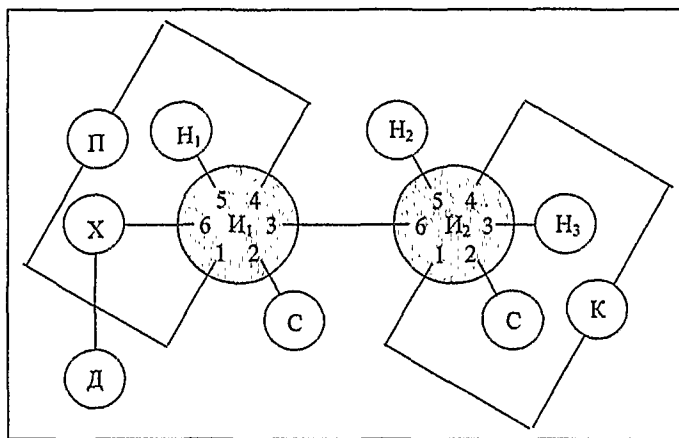


Рис. 3. Схема соединения жидкостных магистралей при сорбционно-хроматографическом определении ПАУ.

- Д – проточный спектрофотометрический детектор, $\lambda = 254 \text{ нм}$;
- К – фторопластовые колонка или капилляр;
- Н₁, Н₂ и Н₃ – хроматографические насосы;
- И₁ и И₂ – инъекционные краны;
- П – петля;
- Х – хроматографическая колонка;
- С – слив.

Эта схема позволяет в автоматизированном режиме последовательно осуществлять следующие операции: промывку всех магистралей ацетонитрилом или другим «жестким» элюентом, раздельное кондиционирование хроматографической колонки (X) и колонки для концентрирования или капилляра (K), концентрирование определяемых веществ из анализируемого раствора, промывку колонки или капилляра K, заполнение всех магистралей, кроме K, элюентом, десорбцию сконцентрированных веществ с улавливанием концентрата в петле инжектора и ввод концентрата из петли в колонку X. Одновременно с наиболее продолжительной стадией хроматографического разделения и определения соединений возможно проведение стадии концентрирования соединений из следующего образца.

Условия разделения ПАУ в изократическом режиме на колонках с обращенно-фазными силикагелями были взяты из литературных данных, в качестве хроматографического элюента использовали 75 об. % водно-ацетонитрильную смесь.

Выбор условий «вырезания» зоны концентрата. Для «вырезания» зоны концентрата необходимо установить время доставки концентрата из колонки для концентрирования в петлю инжектора. С этой целью мы варьировали временной интервал между началом десорбции соединений и инжектированием концентрата в хроматографическую колонку. Определяли максимальную величину аналитического сигнала (площадь пиков S) при определении нафталина и пирена – наименее и наиболее гидрофобных представителей определяемых соединений. Нашли, что в случае использования колонки для концентрирования с сорбентом Ф-2М, величина аналитического сигнала максимальна при времени доставки концентрата, равном 0.2 мин, а при использовании капилляра – 1.17 мин.

Автоматизация проточного сорбционно-хроматографического определения некоторых ПАУ и бифенила. В результате проведенных в главах 3 и 4 исследований определены оптимальные условия концентрирования, выбрана последовательность и продолжительность операций при определении бифенила и некоторых ПАУ в водных растворах проточным сорбционно-хроматографическим методом с концентрированием на сорбенте Ф-2М и фторопластовом капилляре (табл. 7.). Как видно из приведенных данных, время анализа одного образца составило 46 и 47 минут соответственно. Однако, выбранная схема жидкостных магистралей позволяет совмещать процедуры хроматографического определения соединений для одного образца и концентрирования для другого. Время, затрачиваемое на анализ одного образца, лимитируется стадией разделения, при проведении концентрирования параллельно со стадией разделения общее время анализа не превышало 26 мин.

Методика проточного сорбционно-хроматографического определения гидрофобных органических соединений, включающая концентрирование на фторопластовом сорбенте. Получены градуировочные зависимости, определены метрологические характеристики проточного сорбционно-хроматографического метода определения смеси ПАУ и бифенила, включающего концентрирование на сорбенте Ф-2М из растворов с концентрацией 0.5, 1, 2, 5, 10 мкг/л в 5% ацетонитриле (табл. 8.).

Российские ПДК для нафталина и бифенила равны 10 и 1 мкг·л⁻¹, соответственно. Пределы обнаружения соединений (рассчитанные по 3σ критерию) ниже российских ПДК для природных и питьевых вод. Области линейности градуировочных зависимостей составили 0.5-10.0 мкг/л. В принципе, пределы обнаружения соединений могут быть еще снижены более чем на порядок величины за счет использования

флуоресцентного детектора вместо спектрофотометрического, а также при увеличении объема образца.

Таблица 7. 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 ₁	И ₂	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.

Таблица 8. 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	
	s_r^*	ПО**, мг/л	s_r^{***}	ПО, мкг/л	s_r^{***}	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⁻¹, n=3; ** - ПО – предел обнаружения; *** - 1 мкг×л⁻¹, n=3; **** - нет данных.

В выбранных условиях проанализированы образцы питьевой и природных вод в которые были введены некоторые ПАУ и бифенил. Типичная хроматограмма смеси ПАУ и бифенила, полученная при анализе речной воды с использованием процедуры «вырезания» зоны концентрата из потока при десорбции, приведена на рисунке 4. Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам удерживания, установленных при анализе модельных смесей. Правильность определения ПАУ подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 9.).

Сравнение хроматограмм, полученных при проточном сорбционно-хроматографическом определении соединений в речной воде с использованием различных сорбентов для концентрирования (рис. 5.), показало преимущество фторопластового сорбента. Сравнивали ширины пиков на середине высоты, нашли, что при использовании октадецилсиликагеля и иммуносорбента пики на хроматограмме шире и хуже разрешены. Кроме того, селективность этого сорбента при извлечении ПАУ из раствора сложного состава меньше, чем при применении фторопластового. Из речной воды кроме бифенила и ПАУ извлекаются другие, более гидрофильные соединения, что ухудшает качество хроматограмм.

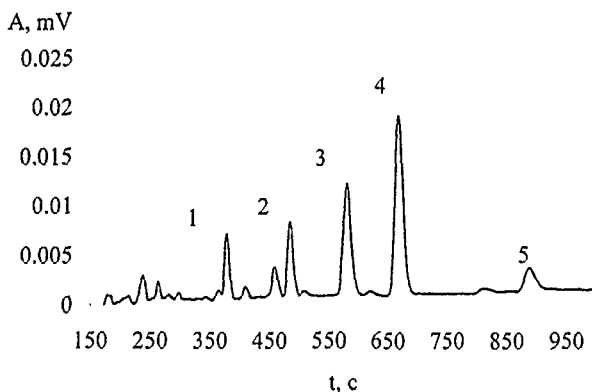


Рис. 4. Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием сорбента Ф-2М для концентрирования. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Унжа). В образец введено по 0.5 мкг/л каждого ПАУ. Колонка 8×3 мм. Концентрат улавливали в петле инжектора объемом 0.2 мл. Инжектировали концентрат 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).

Таблица 9. 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	0.10±0.04	-*	0.20±0.05	0.2±0.3
	5	4.9±0.3	4.9±0.3	-	5.4±0.1	5.2±0.1
Водопроводная вода, (МГУ)	0	0.2±0.1	0.05±0.03	0.2±0.1	0.05±0.03	0.1±0.1
	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±0.1	0.04±0.03	0.1±0.1	0.03±0.02	0.06±0.04
	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	0.05±0.04	0.10±0.08	-	0.02±0.01	0.04±0.03
	5	4.9±0.1	4.9±0.6	-	5.3±0.7	5.2±0.4

* Нет данных

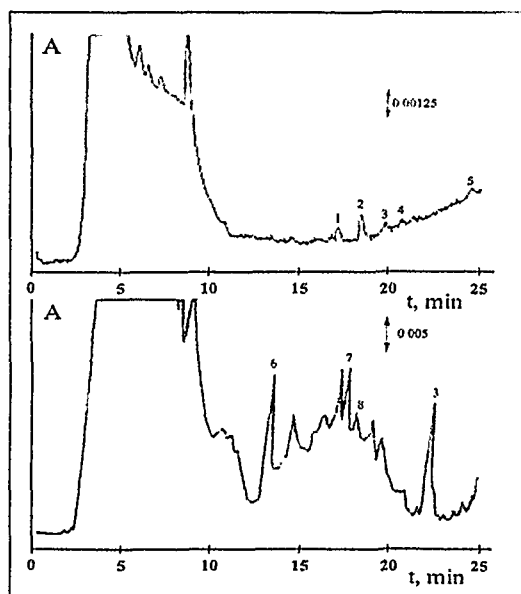


Рис. 5. Хроматограммы смесей ПАУ, полученные при анализе образцов речной (р. Сена) и городской сточной воды с использованием различных сорбентов для концентрирования [J. Chromatogr. A. 1998. V. 823. P. 197-210., Anal. Chim. Acta. 1998. V. 376. P. 21-35.]. Концентрат вводили непосредственно в хроматографическую колонку. ПАУ концентрировали из 20 мл воды. В образцы вод введены добавки ПАУ 0.02 (а) и 0.5 (б) мкг/л. Для концентрирования 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. Фенантрен (1), антрацен (2) флюорантен (3), пирен (4), хризен (5), нафталин (6), аценафтен (7), флюорен (8).

Методика проточного сорбционно-хроматографического определения гидрофобных органических соединений, включающая концентрирование на фторопластовом капилляре. Получены градуировочные зависимости, определены метрологические характеристики проточного сорбционно-хроматографического метода определения смеси ПАУ и бифенила, включающего концентрирование на фторопластовом капилляре из растворов с концентрацией 0.5, 1, 2, 5, 10 мкг/л в 5% ацетонитриле (табл. 8.).

Пределы обнаружения соединений (рассчитанные по 3s критерию) ниже российских ПДК для природных и питьевых вод. Области линейности градуировочных зависимостей составили 0.5-2.0 мкг/л для пирена, 0.5-3.5 мкг/л для нафталина, 0.5-10 мкг/л для бифенила, аценафтена и антрацена.

Сравнили результаты проточного сорбционно-хроматографического определения гидрофобных органических соединений в водах в случае концентрирования на ПТФЭ капиллярах и сорбентах с прямым хроматографическим определением, табл. 5.3. Установлено, что использование сорбента Ф-2М, а также внутренних стенок ПТФЭ капилляра в качестве сорбента для концентрирования позволяет снизить пределы обнаружения на порядок по сравнению с прямым хроматографическим определением.

В выбранных условиях проанализированы образцы водопроводной и природных вод (из Черного моря и реки Москвы) в которые были введены некоторые ПАУ и бифенил. Хроматограмма смеси ПАУ и бифенила полученная при анализе речной воды с использованием процедуры «вырезания» зоны концентрата из потока при десорбции, приведена на рисунке 6. Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам удерживания, установленным при анализе модельных смесей. Правильность определения ПАУ и бифенила подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 10.).

Предпринята попытка подтверждения правильности определения независимым методом. В выбранном образце воды (р. Москва), где концентрация пирена, установленная проточным сорбционно-хроматографическим методом, составила 1.3 ± 0.4 мкг/л, а содержание бифенила и антрацена меньше 0.1 мкг/л, определили содержание пирена экстракционно-спектрофотометрическим методом. Установили концентрацию пирена в речной воде на уровне 2.0 ± 0.8 мкг/л. Завышение концентрации пирена, определенной экстракционно-спектрофотометрическим методом, могло произойти вследствие низкой селективности этого метода, вместе с пиреном могли экстрагироваться и другие гидрофобные органические соединения, которые поглощают при длине волны 240 нм.

Десорбция с поверхности ПТФЭ сорбентов осуществляется легче (быстрее и меньшим количеством десорбирующего раствора) чем с силикагеля Si-C₁₈. Получили хроматограмму при проточном сорбционно-хроматографическом определении смеси ПАУ и бифенила с концентрированием на силикагеле Si-C₁₈ и без «вырезания» зоны концентрата, рис 7. Величины ширины пиков на середине их высоты после сорбционно-хроматографического определения ПАУ и бифенила с концентрированием на ПТФЭ капиллярах и последующим «вырезанием» зоны концентрата в 2.2-1.6 раз меньше чем с концентрированием на силикагеле Si-C₁₈ без «вырезания» зоны концентрата.

Таблица 10. 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

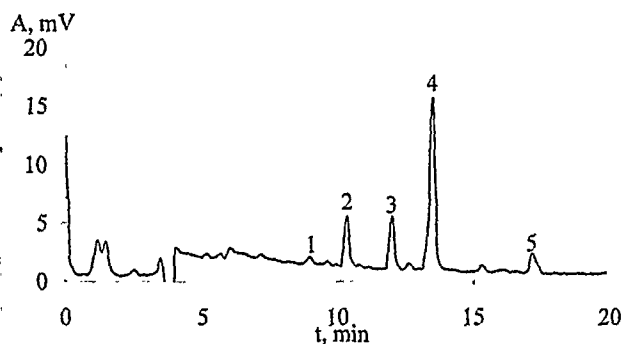


Рис. 6. Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием фторопластового капилляра для концентрирования. Концентрат «вычленили» из потока в петле инжектора. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Москва). В образец введено по 10 мкг/л каждого ПАУ. Концентрат улавливали в 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).

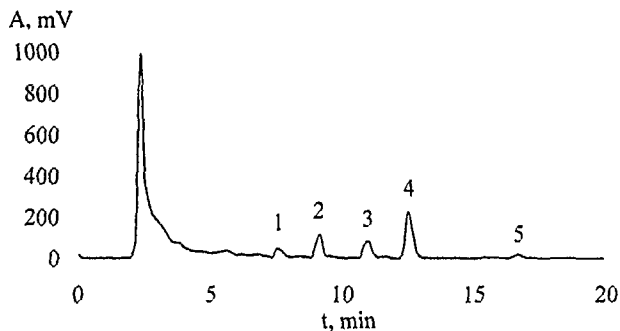


Рис. 7. Хроматограмма, полученная при анализе речной воды содержащей нафталин (1), бифенил (2), аценафтен (3), антрацен (4) и пирен (5), с концентрированием на модифицированном силикагеле Si-C₁₈. ПАУ концентрировали из 20 мл раствора. В образец введено по 10 мкг/л каждого ПАУ. Использовали колонку с силикагелем Si-C₁₈ (0.3×0.8 см) для концентрирования. Десорбировали и элюировали ПАУ 75% раствором ацетонитрила. Использовали хроматографическую колонку 250×4.6 мм Supergel Hydro-RP. Скорости потоков на всех стадиях анализа равны 1 мл·мин⁻¹. Соединения детектировали при 254 нм.

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые фторопластовые сорбенты для концентрирования гидрофобных веществ из водных растворов. Выбраны сорбенты, пригодные для концентрирования веществ в проточных системах анализа.

2. С использованием линейной модели динамики сорбции определены кинетические и термодинамические параметры сорбции нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на сорбентах Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш, Ф-2М и Ф-40П. Установлено, что скорость сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на этих сорбентах в динамических условиях лимитируется скоростью диффузии веществ в растворе. Рассчитаны оптимальные условия извлечения этих соединений на фторопластовых сорбентах и «вырезания» зоны концентрата из потока раствора при десорбции.

3. Изучена сорбция гидрофобных соединений на внутренних стенках фторопластового капилляра, определены оптимальные параметры сорбции и десорбции соединений. Выбраны условия «вырезания» зоны концентрата из потока десорбирующего раствора.

4. Разработана методика автоматизированного проточного сорбционно-жидкотно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена, с концентрированием на фторопластовых сорбентах. Пределы обнаружения соединений составили 0.2 (нафталин), 0.4 (бифенил), 0.3 (аценафтен), 0.2 (антрацен) и 0.2 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл, области линейности градуировочных зависимостей – 0.5-10 мкг/л.

5. Разработана методика автоматизированного проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена, с концентрированием на внутренних стенках фторопластового капилляра. Пределы обнаружения соединений составили 0.4 (нафталин), 0.3 (бифенил), 0.6 (аценафтен), 0.2 (антрацен) и 0.1 (пирен) мкг/л, при концентрировании из 20 мл, области линейности градуировочных зависимостей – 0.5-2.0 мкг/л для пирена, 0.5-3.5 мкг/л для нафталина, 0.5-10 мкг/л для бифенила, аценафтена и антрацена.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.А., Баскин З.Л., Цизин Г.И. Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. №9. С. 936-941.
2. Olinerova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Y. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorocarbon polymer sorbents. // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V. 538. № 1-2. P. 35-40.
3. 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.
4. 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.
5. Olinerova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Y. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using PTFE capillary. // *Talanta*. 2006. (in press).
6. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Баскин З.Л., Цизин Г.И. Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах для проточного определения. // Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы». Москва, Россия, 15-19 Марта 2004. Тезисы докладов. 2004. С. 123.
7. Olinerova L.A., Tsysin G.I., Tikhomirova T.I., Zolotov Yu.A. On-line preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using new PTFE sorbents. // European Conference on Analytical Chemistry «Euroanalysis-XIII». Salamanca, Spain, 5-10 September 2004. Abstracts of the Scientific Contributions. PS2-261.
8. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Баскин З.Л., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-хроматографическое определение нафталина, бифенила и аценафтена в водах. // Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России 2004». Москва, Россия, 27 Сентября – 1 Октября 2004. Тезисы докладов. С. 321.
9. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Высококчувствительное проточное сорбционно-хроматографическое определение веществ в растворах. // Научная конференция «Ломоносовские чтения». Москва, Россия, 18-23 апреля 2005. Тезисы докладов. С. 19.
10. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И. Сорбция гидрофобных органических соединений на фторопластовых полимерах. // Международная конференция "Физико-химические основы новейших технологий 21 века". Москва, Россия, 30 мая – 4 июня 2005. Тезисы докладов. С. 162.
11. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Приданцев А.А., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Комплекс оборудования для проточного сорбционно-хроматографического

ского определения малых количеств органических веществ в водах и растворах. // Всероссийская конференция «Аналитические приборы». Санкт-Петербург, Россия, 27 июня – 1 июля 2005. Тезисы докладов. С. 12.

12. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И. Концентрирование гидрофобных соединений на фторопластовых сорбентах и капиллярах. // Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Краснодар, Россия, 25 – 30 сентября 2005. Тезисы докладов. С. 239-240.

13. Цизин Г.И., Олиферова Л.А., Статкус М.А., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы определения веществ. // Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Краснодар, Россия, 25 – 30 сентября 2005. Тезисы докладов. С. 93-94.

14. Oliferova L. A., Statkus M.A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Trace-level determination of PAHs in water by HPLC with on-line preconcentration on fluoroplastic materials. // 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis «IMA'05». Iraklion, Greece, 2-6 October 2005. Abstracts of the Scientific Contributions. P. 484.

15. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Концентрирование гидрофобных органических соединений с использованием фторопластовых сорбентов. // Международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС-2005. Воронеж, Россия, 17-21 октября 2005. Тезисы докладов. С. 229.

16. Oliferova L. A., Statkus M.A., Tsysin G. I. Fluoroplastic capillaries for on-line preconcentration and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. // 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry «ISEAC 34». Hamburg, Germany, 4 – 8 June 2006. Abstracts of the Scientific Contributions on CD. A 33.

17. Oliferova L. A., Statkus M.A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. HPLC method with on-line SPE on fluoroplastic sorbents and capillaries for determination of PAHs in water. // 30th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separation and Related Techniques «HPLC 2006». San Francisco, USA, 17-22 June 2006. Abstracts of the Scientific Contributions. P. 142.

18. Oliferova L.A., Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Trace-level determination of PAHs in water by HPLC with on-line preconcentration using fluoroplastic capillaries. // International Congress on Analytical Sciences «ICAS 2006». Moscow, Russia, 25-30 June 2006. Abstracts of the Scientific Contributions. P. 405.

19. Oliferova L. A., Statkus M.A., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. HPLC method with on-line SPE on fluoroplastic capillaries for determination of PAHs in water. // International Symposium on Chromatography «ISC 2006». Copenhagen, Denmark, 21-25 August 2006. Abstracts of the Scientific Contributions. P. 07.

Заказ 12/06

Подписано к печати 16.11.2006

Формат 60х90^{1/16}. Гарнитура Таймс.

Отпечатано на ризографе

В ОНТИ ГЕОХИ РАН

Тираж 100 экз.

2006A
25592

2 - - 2 5 5 9 2