

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

РГБ ОД

04.07.2000

Михайлова Нинель Вадимовна

Экстракционно-фотометрическое определение анионных
поверхностно-активных веществ с адсорбционно-
жидкостным концентрированием

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2000

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель :
доктор химических наук , профессор Москвин Л.Н.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук , профессор Калинин И. П.
кандидат химических наук, Катыхин Г.С.

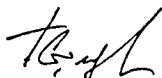
Ведущая организация:
Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН.

Защита диссертации состоится "21" мая 2002 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 063.57.44. по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр., д.41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М.Горького по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9.

Автореферат разослан "20" мая 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета



/Б.В. Столяров /

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

Широкое использование анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в промышленности и быту привело к существенному загрязнению ими гидросферы. Контроль за их содержанием представляет одну из важнейших задач химического анализа природных, промышленных и сточных вод. Соответственно для аналитической химии большое значение имеет разработка простых, высокочувствительных и экспрессных методов определения АПАВ. Наиболее предпочтительными являются инструментальные методы, открывающие возможность непрерывного автоматического контроля. Основой для создания подобных систем является метод проточно-инжекционного анализа. Для определения АПАВ в водных средах обычно применяются методики экстракционно-фотометрического определения, ограниченные по пределам обнаружения и возможностям адаптации к схемам проточно-инжекционного анализа.

Цель работы:

Разработка метода концентрирования АПАВ для экстракционно-фотометрического определения в обычных и проточно-инжекционных условиях проведения анализа.

Научная новизна:

1. Обнаружен эффект аномального удерживания АПАВ в виде ионных ассоциатов с органическими катионными красителями в экстракционно-хроматографических колонках. И предложено его объяснение проявлением адсорбции на межфазной границе водный раствор-экстрагент.

2. Установлено, что адсорбированные в экстракционно-хроматографической колонке ионные ассоциаты АПАВ могут быть элюированы экстрагентами, применяемыми в качестве неподвижных фаз. Обоснована возможность адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ из водных растворов с коэффициентами концентрирования, превосходящими известные аналоги.

3. Установлено, что эффект адсорбционно-жидкостного удерживания ионных ассоциатов АПАВ проявляется в условиях осуществления хроматомембранного массообменного процесса.

Практическая значимость:

1. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения АПАВ в природных водах с адсорбционно-жидкостным концентрированием, обеспечивающим

нижнюю границу диапазона определяемых концентраций на уровне 5мкг/л при объеме пробы 100 мл.

2.Разработана методика проточно-инжекционного экстракционно-фотометрического определения АПАВ в природных водах с адсорбционно-жидкостным концентрированием и хроматомембранным отделением экстракта от водной фазы, позволяющая исключить мешающее влияние гуминовых кислот. Методика предназначена для автоматизированных судовых экоаналитических комплексов, обеспечивающих определение АПАВ в природных водах в режиме движения судна по акватории.

На защиту выносятся:

- результаты исследований, свидетельствующие об эффекте аномального удерживания ионных ассоциатов АПАВ с метиленовым голубым на экстракционно-хроматографической колонке с хлороформом в качестве неподвижной фазы, и объяснение наблюдаемого эффекта проявлением адсорбции ионных ассоциатов АПАВ на поверхности хлороформа на границе раздела с водной фазой;
- метод адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ из водных растворов для их последующего экстракционно-фотометрического определения;
- методика экстракционно-фотометрического определения АПАВ в природных водах с адсорбционно-жидкостным концентрированием;
- экспериментальное обоснование схемы адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ в экстракционно-хроматографической колонке с хроматомембранным отделением органического элюента от водной фазы и основанная на этой схеме концентрирования методика проточно-инжекционного определения АПАВ.

Апробация работы:

Основное содержание диссертации изложено в трех печатных работах. Результаты докладывались на симпозиумах и конференциях: "Проточный анализ" (Москва, 1994), "10th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry" (St.Petersburg, 2000), 4-ая Всероссийская конференция "Экоаналитика - 2000" (Краснодар, 2000).

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения; обзора литературы; описания аппаратуры, приборов, техники эксперимента; изложения экспериментальных результатов и их обсуждения; выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 110 страницах, содержит 35 рисунков и 13 таблиц. Библиография включает 104 наименования.

краткое содержание работы

Во введении обосновывается актуальность проблемы определения АПАВ в природных и сточных водах, обсуждаются существующие требования к пределам обнаружения методик анализа, доказываются актуальность создания методик проточно-инжекционного анализа с более низкими пределами обнаружения, чтобы обеспечить непрерывный контроль и мониторинг природных вод на уровне фоновых содержания АПАВ. Формулируется цель работы.

Глава1. Обзор литературы

Рассмотрено химическое строение АПАВ, основные области их применения, наиболее вероятные источники поступления в природные воды, причины токсикологической опасности АПАВ для объектов окружающей среды. Дан подробный обзор методов определения АПАВ в воде, включающий спектроскопические методы, методы основанные на поверхностно-активных свойствах АПАВ, хроматографические, электрохимические, титриметрические методы. Обоснована актуальность разработки простых, высокочувствительных, экспрессных методов определения АПАВ. Особое внимание уделено рассмотрению работ, посвященных разработке систем автоматического контроля АПАВ в природных и сточных водах, из которого следует, что наиболее эффективным средством для создания подобных систем является метод проточно-инжекционного анализа. Для определения АПАВ в воде преимущественно используют экстракционно-фотометрические методики, основанные на экстракции органическими растворителями ионных ассоциатов АПАВ с катионными красителями. Наиболее часто в связи с проблемой экстракционно-фотометрического определения АПАВ в литературе упоминаются катионные красители: метиленовый голубой, азур 1, родамин 6Ж. Известно применение катионного комплекса меди (II) с ПАВ. Основным недостатком методик экстракционно-фотометрического определения АПАВ является их недостаточная чувствительность. Ограничения по пределам обнаружения АПАВ на уровне 0.050мг/л, связаны с относительно невысокими значениями коэффициентов распределения (4-6) при экстракции их ассоциатов с красителями. Кроме того, в случае ПИА, ограничения по достигаемым коэффициентам концентрирования вносят известные до начала наших исследований схемы осуществления экстракционного выделения веществ в сегментированных потоках. Значительно большие возможности для экстракционного

концентрирования обеспечивает изучаемый нами хроматомембранный способ осуществления массообменных процессов [*].

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1. Приборы, аппаратура, техника эксперимента.

Исследования поведения ионных ассоциатов АПАВ в условиях экстракционно-хроматографического процесса выполнены на экстракционно-хроматографических колонках с пористым политетрафторэтиленом (ПТФЭ) в качестве носителя неподвижной фазы. Размер частиц носителя - 0.25-0.50мм. Диаметр колошки -5мм, высота - 30мм, свободный объем колонки, заполненной фазой водного раствора - 0.7мл. Для хроматомембранного концентрирования ионных ассоциатов АПАВ использовали хроматомембранные ячейки (ХМЯ). Параметры массообменного слоя ХМЯ: средний радиус микропор 0.3-0.5мкм, средний радиус макропор 100-200мкм; высота слоя по направлению движения потока органической фазы - 4мм; длина по направлению движения водного раствора 8мм; общий объем - 0.25мл. Характеристики мембран : толщина - 0.1мм; средний радиус пор 0.5-1.0 мкм. Гидравлическая схема для проточно-инжекционного определения АПАВ с хроматомембранным концентрированием собрана на основе комбинирования проточно-инжекционного анализатора FIAS 300 и спектрофотометра Lambda 2S (Perkin Elmer GmbH, Bodenseewerk, Germany). Проточно-инжекционный анализатор FIAS 300 оборудован 8-канальным и 16- канальным краном - переключателем. Исследования по проточно-инжекционному определению АПАВ с предварительным экстракционно-хроматографическим концентрированием и хроматомембранным отделением экстракта от водной фазы выполнены на проточно-инжекционном анализаторе с фотометрическим детектором ПИАКон - 01 (ООО "Росаналит", С.Петербург). В качестве АПАВ использовали лаурилсульфат натрия (ЛС), принятый за стандартный образец АПАВ. В работе использовали катионные красители: метиленовый голубой (МГ), азур 1, родамин 6Ж (Р6Ж); катионный комплекс меди (II) с пиридилазорезорцином (ПАР-Cu(II)). Оптическую плотность ионных ассоциатов измеряли при λ : 650нм (ЛС - МГ), 630нм (ЛС - азур); 520нм (ЛС - Р6Ж); 540нм (ЛС - Cu(II) - ПАР).

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию "о.с.ч.", "х.ч." или "ч.д.а."

[*] - Москвин Л. Н. Хроматомембранный метод разделения веществ.// Докл. академ. наук. - 1994. - Т.334. - N.5. - С.599-601.

2.2. Экстракционно-хроматографическое выделение АПАВ

При изучении возможности экстракционно-хроматографического выделения ионных ассоциатов АПАВ с катионными красителями: МГ, азуром 1 и Р6Ж, было отмечено их аномально прочное удерживание в хроматографической колонке с хлороформом (красители : МГ и азур 1) и четыреххлористым углеродом (краситель: Р6Ж) в качестве неподвижной органической фазы (рис.1.) по сравнению с тем, что можно было ожидать, исходя из значений коэффициентов распределения, полученных в статических условиях при тех же составах водных растворов (табл.1).

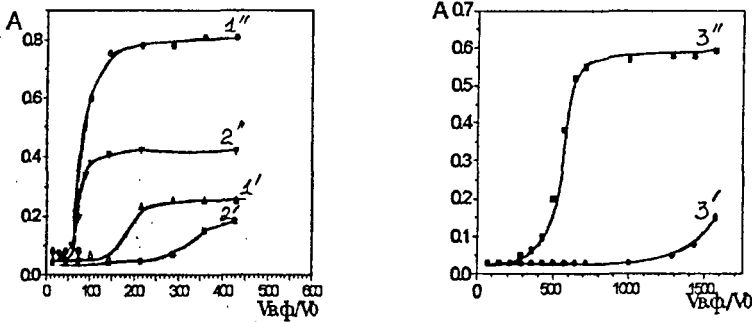


Рис.1. Фронтальные хроматограммы ионных ассоциатов АПАВ с органическими красителями в колонках с неподвижными фазами: CHCl_3 ; 1- ЛС-МГ; 2 - ЛС-азур 1; и CCl_4 ; 3 - ЛС-Р6Ж.

Слс' - 5×10^{-6} моль/л, '' - 1×10^{-5} моль/л, СМГ=Сазур1= СР6ж= 5×10^{-3} моль/л, рН=5; V_0 - свободный объем колонки, 0,7мл; $V_{в.ф.}$ - объем водной фазы, пропущенной через колонку.

Для выявления причины наблюдаемого эффекта были последовательно рассмотрены три вероятных механизма удерживания АПАВ в экстракционно-хроматографической колонке:

- распределение в системе водный раствор-экстрагент;
- адсорбция на поверхности ПТФЭ из водного раствора;
- адсорбция на поверхности ПТФЭ из органической фазы.

Для оценки вклада распределения в системе водный раствор - экстрагент была проведена проверка литературных данных по коэффициентам распределения (K_D) для экстракции ассоциатов ЛС - Р6Ж четыреххлористым углеродом; ЛС - МГ и ЛС - азур 1 хлороформом. Одновременно была проверена обратимость процесса экстракции и линейность изотермы экстракции в исследуемом диапазоне концентраций ЛС.

Концентрация ЛС в исходном растворе составляла 1×10^{-5} моль/л. Найденные значения коэффициентов распределения в системе водный раствор - экстрагент приведены в табл.1. Эти значения K_D хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 1. Коэффициенты распределения (K_D) ионных ассоциатов при $pH=5$ исходного водного раствора.

Ионный ассоциат	Экстрагент	K_D
ЛС - МГ	$CHCl_3$	5
ЛС - азур 1	$CHCl_3$	16
ЛС - Р6Ж	CCL_4	10

Значения коэффициентов распределения, найденные в процессах рекстракции и повторной экстракции органическим растворителем из водного раствора после отделения первого экстракта практически совпадают с приведенными в табл.1 значениями. Это свидетельствует об обратимости экстракционного процесса и линейности изотермы экстракции в исследуемом концентрационном диапазоне ЛС вплоть до 5×10^{-5} моль/л. Исходя из значений коэффициентов распределения в системах водный раствор - четыреххлористый углерод и водный раствор - хлороформ, пропуск ионных ассоциатов через колонку должен был бы наступить значительно раньше ($< 6 V_{в.ф.}/V_0$).

Для проверки гипотезы об удерживании ассоциатов АПАВ с красителями за счет

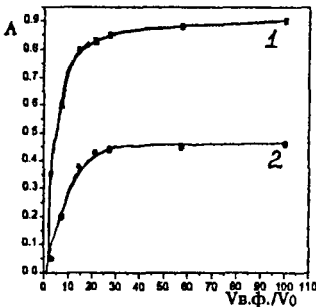


Рис.2 Фронтальные хроматограммы ионных ассоциатов ЛС-МГ (1), ЛС-азур (2) на колонках с ПТФЭ без неподвижной органической фазы. Слс: ' - 5×10^{-4} моль/л, " - 1×10^{-5} моль/л, СМГ=Сазур1 = 5×10^{-5} моль/л, $pH=5$.

адсорбции из водных растворов на поверхности ПТФЭ были сняты фронтальные кривые для фильтрации водного раствора ионного ассоциата через колонку с ПТФЭ без предварительного нанесения на нее неподвижной органической фазы (рис. 2). Прорыв ионного ассоциата наблюдался сразу за свободным объемом колонки независимо от концентрации ЛС. Это свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе адсорбции ассоциатов на поверхности ПТФЭ из водной фазы. Наконец, проверка возможности элюирования ассоциатов из экстракционно-хроматографической колонки органическими растворителями, используемыми в качестве неподвижных органических фаз (четырехлористым углеродом и хлороформом

соответственно) и их смесями с изопропиловым спиртом показало отсутствие заметного проявления адсорбционного удерживания ассоциатов на ПТФЭ из органической фазы.

Таким образом, ни один из предполагаемых механизмов не позволяет объяснить аномально прочное удерживание АПАВ в экстракционно-хроматографической колонке. Остается предположить, что удерживание ионного ассоциата происходит преимущественно не в объеме находящейся в экстракционно-хроматографической колонке неподвижной органической фазы, а за счет адсорбции на ее поверхности. В рамках подобного предположения находит объяснения тот факт, что динамическая сорбционная емкость экстракционно-хроматографической колонки оказывается больше при меньших концентрациях АПАВ в водном растворе (рис.1). При уменьшении концентрации АПАВ и соответствующем увеличении объема водного раствора, пропущенного через колонку, уменьшается объем неподвижной органической фазы за счет ее растворения. Следствием этого является увеличение поверхности межфазного контакта водной и органической фаз. В случае адсорбционно-жидкостного механизма удерживания ионных ассоциатов АПАВ в колонке последнее должно приводить к увеличению сорбционной емкости колонки. Если признать справедливость сделанного предположения о адсорбционно-жидкостном механизме удерживания ассоциатов АПАВ с красителями, соответствующий хроматографический процесс может быть классифицирован как жидкостно-адсорбционно-жидкостная хроматография. Такой хроматографический процесс является необычным по механизму удерживания выделенных веществ в хроматографической колонке. Методика эксперимента остается традиционной для экстракционной хроматографии с элюированием выделяемых веществ экстрагентом, используемым в качестве неподвижной фазы. При этом независимо от механизма удерживания АПАВ обнаруженный эффект имеет важные прикладные следствия с точки зрения открывающихся возможностей для их концентрирования из водных растворов.

Сравнение различных органических красителей с точки зрения их предпочтительности для адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ в форме ионных ассоциатов и последующего экстракционно-фотометрического определения позволяет отдать предпочтение МГ. Р6Ж сорбируется поверхностью ПТФЭ, вызывая быстрое засорение олонки и получение невоспроизводимых результатов. Ионный ассоциат ЛС - азур 1 более прочно адсорбируется на поверхности ПТФЭ, чем ассоциат ЛС - МГ, и соответственно уже смывается с колонки.

При изучении возможности экстракционно-хроматографического выделения ионных ассоциатов АПАВ с хелатным комплексом Cu(II) -ПАВ в отличие от аналогичной схемы выделения АПАВ с МГ было отмечено значительное увеличение фонового сигнала (оптической плотности элюата в отсутствии АПАВ) с увеличением объема водной фазы пропущенной через экстракционно-хроматографическую колонку. Ионный ассоциат АПАВ с хелатным комплексом экстрагируется смешанным растворителем: гептанол - хлороформ. С уменьшением доли спирта в экстрагенте уменьшался рост фонового сигнала с увеличением объема пропущенного через колонку водного раствора. Существенное влияние концентрации спирта в неподвижной фазе на величину аналитического сигнала при экстракционно-хроматографическом концентрировании АПАВ в форме ассоциатов с Cu(II) -ПАВ накладывает определенные ограничения на длительность использования приготовленного экстрагента и приводит к ухудшению воспроизводимости результатов определения АПАВ, особенно при их концентрировании из больших объемов водной фазы. В целом, из сравнения возможностей концентрирования АПАВ в форме ассоциатов с МГ и катионным комплексом Cu(II) -ПАВ более предпочтительным по отмеченным выше причинам оказался органический краситель.

2.3. Исследование возможности адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ с целью их фотометрического определения в природных водах

Для нахождения максимально допустимого объема пробы при адсорбционно-

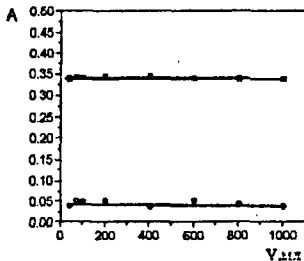


Рис.3. Зависимость оптической плотности элюатов ионных ассоциатов ЛС-МГ (▲) и холостых растворов (◆) от объема водного раствора, пропущенного через колонку, $m(лс)=1.7 мкг$, $С_{мг}=5 \times 10^{-5}$ моль/л.

жидкостном концентрировании АПАВ в форме ассоциатов с МГ на экстракционно-хроматографической колонке сорбировали одно и тоже количество ионного ассоциата АПАВ из последовательно увеличивающихся объемов водного раствора. Скорость пропускаемого анализируемого раствора через экстракционно-хроматографическую колонку варьировали от 1 до 25 мл/мин. Количество ЛС в объеме пробы было взято значительно меньшим емкостью колонки до прорыва и составляло 1.7 мкг. Объем элюата оставался постоянным и составлял 2мл. (рис.3).

Постоянство величины оптической плотности элюатов во всем изученном диапазоне объемов проб

(рис.3). свидетельствует об отсутствии проскока ионного ассоциата ЛС - МГ через колонку с хлороформом вплоть до объемов пробы в 1000 раз превышающих свободный объем колонки. Величина достигнутого коэффициента концентрирования, найденная из

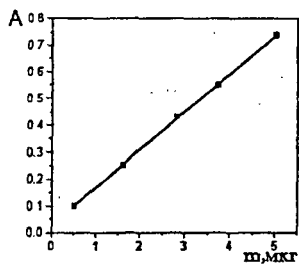


Рис.4. Зависимость оптической плотности элюата ионного ассоциата ЛС-МГ от содержания лаурилсульфата в анализируемом растворе, пропущенном через колонку. $V_{пробы}=100\text{мл}$, $PO=2\text{мг/л}$

можно пользоваться одним и тем же градуировочным графиком для анализа проб воды в широком диапазоне концентраций АПАВ, варьируя объем пробы в допустимых пределах.

2.4. Исследование возможности адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ в условиях хроматомембранного процесса для их проточного экстракционно-фотометрического определения

Элюирование концентрата АПАВ из обычной экстракционно-хроматографической колонки обеспечивается при промывке ее хлороформом. В этом случае происходит одновременное вытеснение из колонки водного раствора и неподвижной органической фазы с адсорбированным ионным ассоциатом АПАВ. Поэтому в дальнейшем оказывается необходимым проведение дополнительной операции расщепления и разделения фаз. Применение для концентрирования хроматомембранной ячейки, выполняющей одновременно функции экстракционно-хроматографической колонки для выделения экстрагируемых веществ и сепаратора для разделения фаз, позволяет получать на выходе из нее гомогенный хлороформный элюат. Поскольку при этом сохраняется полная аналогия массообменного слоя ХМЯ с экстракционно-хроматографической колонкой, можно полагать, что сохраняется и адсорбционно-жидкостной механизм удерживания ионных ассоциатов на поверхности хлороформа, заполняющего микропоры массообменного слоя ячейки. Схема осуществления хроматомембранного процесса

представлена на рис.5. Учитывая необходимость выполнения критичного для хроматомембранного метода условия, заключающегося в том, чтобы давление полярной фазы во всем объеме массообменного пространства превышало давление ХМЯ неполярной фазы, уровень слива полярной фазы на выходе из ячейки должен поддерживаться выше, чем уровень экстрагента на входе в ячейку.

Так как концентрирование АПАВ в хроматомембранной ячейке проводили в дискретном режиме, столь строгое поддержание соотношения давлений на входе и на выходе хроматомембранной ячейки по обеим фазам не требуется. В этом случае при пропускании водного раствора перекрывается вход и выход из ХМЯ экстрагента и, наоборот, при пропускании экстрагента перекрываются вход и выход водной фазы.

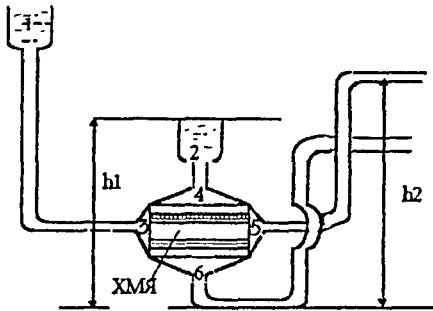


Рис.5. Схема осуществления хроматомембранного процесса

1-сосуд с водным раствором, 2-сосуд с хлороформом, 3(4)-вход водной (органической) фазы в ХМЯ, 5(6)-выход водной (органической) фазы из ХМЯ, h1-уровень органической фазы на входе в ХМЯ, h2-уровень слива водной фазы.

Благодаря высокой эффективности массообмена в хроматомембранной ячейке, аналогичной экстракционно-хроматографической колонке, скорость пропускания через нее исходного водного раствора можно варьировать в широком диапазоне. Проскок ионных ассоциатов через ячейку не наблюдается вплоть до скоростей пропускания - 25мл/мин.

Исследования возможностей адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ в хроматомембранной ячейке показали, что отсутствие проскока ионных ассоциатов АПАВ

обеспечивается, как и в случае экстракционно-хроматографической колонки, по крайней мере, до объема пробы, в 1000 раз превышающего свободный объем массообменного слоя в ячейке, заполненный водной фазой.

2.5. Выбор схемы и условий адсорбционно-жидкостного концентрирования в условиях хроматомембранного массообменного процесса для проточно-инжекционного определения АПАВ

Представленные выше результаты исследований доказали принципиальную возможность использования ХМЯ для предварительного концентрирования определяемых веществ в проточно-инжекционном экстракционно-фотометрическом анализе. Следующим шагом явилась разработка методики проточно-инжекционного определения АПАВ с хроматомембранным концентрированием. Выбранная для отработки методики

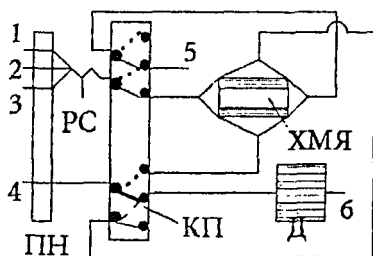


Рис.6. Гидравлическая схема ПИА определения АПАВ с хроматомембранным концентрированием. ПН - перистальтический насос; КП - кран-переключатель потоков; ХМЯ - хроматомембранная ячейка; Д - проточный фотометрический детектор; РС - реакционная спираль. Положения КП, соответствующие: — стадии концентрирования; ---- стадии элюирования. Линии подачи: 1 - пробы, 2 - буферного раствора; 3 - раствора МГ, 4 - хлороформа. Линии слива: 5 - водной фазы; 6 - органической фазы.

гидравлическая схема ПИА представлена на рис.6. В положении крана-переключателя, обозначенном сплошными линиями, смешанный раствор, содержащий пробу или стандартный раствор ЛС; водный раствор МГ (1.25×10^{-4} моль/л) и ацетатный буферный раствор, обеспечивающий после смешения всех растворов $pH=5$, поступает на вход водной фазы в ХМЯ, проходит через массообменный слой, выход водной фазы ХМЯ, поступает на КП и далее на слив. В это время поток экстрагента через кран-переключатель направляется в проточный фотометрический детектор и далее на сброс. При этом фиксируется базовая линия. На этой стадии вход и

выход органической фазы в ХМЯ перекрыты. Во втором положении крана-переключателя смешанный водный раствор направляется на сброс, хлороформ - на вход органической фазы в ХМЯ, а элюат из нее через кран-переключатель в проточный детектор. Соответственно вход и выход водной фазы в ХМЯ перекрыты. Скорости потоков, ограниченные возможностями используемого анализатора, составляли: водной фазы, по линиям 1,2,3 - 0.45 мл/мин, органической фазы - 0.6 мл/мин. Результаты проверки полноты выделения ЛС в зависимости от объема пробы подтвердили, что выбранная гидравлическая схема с ХМЯ в качестве экстракционного предконцентратора гарантирует полноту выделения независимо от объема пробы по крайней мере до 100 мл.

Для увеличения селективности извлечения анионных ПАВ в виде ионных ассоциатов с катионными красителями и для удаления мешающего влияния некоторых анионов, присутствующих в природных водах, было обосновано проведение экстракционного

выделения АПАВ из водного раствора при $\text{pH}=10$ с последующим промыванием экстракта кислым раствором реагента ($\text{pH}=2$). Для предотвращения осадкообразования при смешении пробы с буферным раствором в последний добавляли Трилон Б, из расчета создания концентрации Трилона Б в растворе после смешения с пробой 1×10^{-2} моль/л. $\text{pH}=10$ обеспечивали с помощью фосфатного буферного раствора.

Включение в схему анализа операции корректировки pH и состава пробы процедуры выделения АПАВ и операции промежуточной кислотной промывки ХМЯ перед стадией элюирования ионного ассоциата потребовало преобразование гидравлической схемы ПИА (рис.7). Проверка схемы и условий проведения анализа

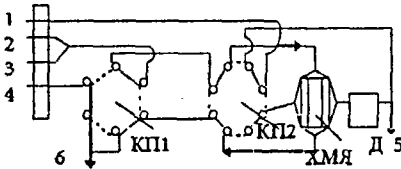


Рис.7. Гидравлическая схема ПИА для определения АПАВ с хромато-мембранным концентрированием, включающая операцию кислотной промывки элюата. P - перистальтический насос; КП1, КП2 - краны переключатели потоков; Д - проточный фотометрический детектор; ХМЯ - хромато-мембранная ячейка. Линии подачи: 1 - хлороформ; 2 - стандартный раствор АПАВ или пробы; 3 - раствор МГ в фосфатном буфере с добавкой Трилона Б; 4 - кислотный раствор МГ. Линии слива: 5 - хлороформа, 6 - водной фазы.

показала, что определению АПАВ по выбранной схеме не мешают: $244 \text{ мг/л } \text{HSO}_3^-$, $355 \text{ мг/л } \text{Cl}^-$, $576 \text{ мг/л } \text{SO}_4^{2-}$. На основании полученных данных предложена методика экстракционно-фотометрического определения АПАВ в природных водах с хромато-мембранным концентрированием, и проведена ее метрологическая аттестация (диапазон определяемых содержаний АПАВ: 1 - 6 мкг ЛС; ПГО=5мкг/л при объеме пробы 100мл; в рабочем диапазоне S_г изменяется от 25 до 12%).

2.6. Влияние гуминовых кислот на определение АПАВ и его устранение

Особые проблемы возникают при необходимости определения АПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот (ГК). Предварительные исследования показали, что влияние ГК на определение АПАВ с адсорбционно-жидкостным концентрированием связано с образованием соединений ГК - МГ, способных прочно адсорбироваться на поверхности ПТФЭ и, вероятно, с конкуренцией анионов ГК и АПАВ за образование ионных ассоциатов с МГ при худшей адсорбируемости хлороформом ассоциатов ГК - МГ по сравнению с ассоциатами ЛС - МГ. С целью устранения мешающего влияния ГК рассмотрено влияние pH анализируемого раствора и состава промывочного раствора на адсорбционно-жидкостное концентрирование АПАВ в присутствии гуминовых кислот. О

преимуществах того или иного состава промывного раствора судили по величине фонового сигнала, соответствующего оптической плотности хлороформного элюата, полученного при постоянном составе анализируемого раствора, не содержащего АПАВ, и различных составах промывного раствора (табл.2).

Состав промывного раствора: $C_{Mг} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л,	Оптические плотности элюата в зависимости от содержания гуминовых кислот в анализируемом растворе и объема пробы:			
	3мл,*	15мл,*	3мл,**	15мл,**
1. H_2SO_4 $C = 0.01$ моль/л	0.135	0.284	0.121	0.337
2. CH_3COOH $C = 1$ моль/л	0.070	0.125	0.075	0.124
3. CH_3COOH $C = 0.5$ моль/л	0.174	0.320	0.180	0.342
4. H_2SO_4 $C = 0.05$ моль/л	0.211	0.310	0.227	0.350

Табл.2.Значения оптической плотности хлороформного элюата (фонный сигнал) при различном составе промывного раствора; исходный раствор: $C_{Mг} = 0$, $C_{Mг} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, * - $C_{Mг} = 0$, ** - $C_{Mг} = 32$ мг/л, $pH = 10$.

Минимальный уровень фонового сигнала наблюдался при использовании для промывки колонки раствора реагента в уксусной кислоте 1 моль/л.

2.7. Проточно-инжекционное определение АПАВ с предварительным экстракционно-хроматографическим концентрированием и хроматомембранным отделением органического элюата от водной фазы

В случае анализа природных вод с высоким содержанием взвешенных частиц в пробе наблюдается быстрое засорение массообменного слоя, что приводит к нарушению работы хроматомембранной ячейки. Для устранения этого недостатка проверена возможность включения в схему ПИА адсорбционно-жидкостного концентрирования АПАВ в экстракционно-хроматографических колонках с хлороформом в качестве неподвижной фазы, а для отделения хлороформного элюата от одновременно вытесняемого из колонки свободного объема промывного водного раствора использовать ХМЯ. При установке экстракционно-хроматографической колонки на входе в анализатор пробы анализируемой воды она одновременно с функциями предконцентратора играет роль механического фильтра для защиты ХМЯ от попадания взвесей. Учитывая техническую простату колонок их периодическая замена оказывается экономически более оправданной, чем замена ХМЯ.

Выбранные ранее условия экстракционно-фотометрического определения АПАВ с адсорбционно-жидкостным концентрированием послужили основой для разработки гидравлической схемы проточно-инжекционного анализа, включающей операцию выделения АПАВ на экстракционно-хроматографической колонке. В этом случае (рис.8.) выход двухфазного потока из колонки коммутруется со входом подвижной фазы в ХМЯ.

Выход неполярной фазы из ХМЯ соединяется с проточным фотометрическим детектором, через выход полярной фазы осуществляется сброспромывного раствора, вытесняемого из колонки. Время накопления ионного ассоциата варьировали в широком диапазоне от 60 до 800с в зависимости от концентрации АПАВ в анализируемых растворах.

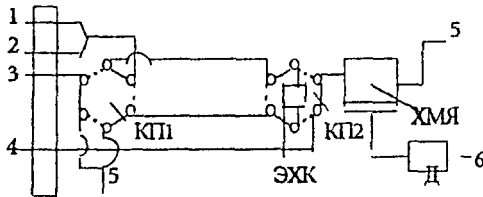


Рис.8. Гидравлическая схема ПИА для определения АПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот: ПН-перистальтический насос; КП1,КП2 - краны переключатели потоков; ЭХК - экстракционно-хроматографическая колонка; ХМЯ-хроматомембранная ячейка; Д- проточный фотометрический детектор. Линии подачи растворов: 1- стандартный раствор АПАВ или пробы, 2- раствор МГ в фосфатном буфере с добавкой Трилона Б, 3- промывной раствор МГ в 1 моль/л уксусной кислоте, 4- хлороформ. Линии слива: 5- анализируемого и промывного раствора, 6- хлороформа.

Учитывая максимальную скорость ввода пробы в используемом анализаторе, равную 6 мл/мин, этому интервалу времени накопления соответствует интервал объемов проб от 6 до 80мл. Время кислотной промывки при скорости потока 3мл/мин, при котором достигается полное удаление красителя из органической фазы и устраняется влияние гуминовых кислот - 150с.

Такое же время необходимо для элюирования концентрата АПАВ при скорости потока хлороформа 2мл/мин. Время цикла анализа (при объеме пробы, пропущенной через колонку - 80 мл) составляет 20мин. Скорость потока органической фазы поддерживали 2 мл/мин.

Диапазон определяемых концентраций для используемого в работе проточного анализатора при объеме пробы 80 мл - 50 - 500мкг/л. Мешающее влияние ГК не проявляется до концентрации 20мг/л, превышающей их характерные содержания в водах больших водоемов. Оценку правильности ПИ-определения АПАВ с предварительным адсорбционно-жидкостным концентрированием и хроматомембранным отделением элюата от водной фазы проводили введением добавок известных количеств ЛС в пробы природной воды (таблица 3).

Введено ЛС, мкг/л	Найдено ЛС, мкг/л	Sr
природная вода без добавки	51±13	0.26
50	104±17	0.16
100	135±21	0.15
300	339±33	0.11

Таблица 3. Оценка правильности ПИ-определения АПАВ в природной воде Финского залива с предварительным адсорбционно-жидкостным концентрированием и хроматомембранным отделением элюата от водной фазы (Угольная гавань, С.Петербург; n=5, P=0.95)

Выводы:

1. Обнаружен эффект аномального удерживания ионных ассоциатов АПАВ с катионными красителями в экстракционно-хроматографической колонке: ассоциата АПАВ с метиленовым голубым и с азуром 1 на колонке с хлороформом в качестве неподвижной фазы и ассоциата АПАВ с родамином бЖ на колонке с четыреххлористым углеродом. При этом наблюдаемые величины объемов удерживания существенно превосходят расчетные, исходя из коэффициентов распределения ассоциатов в соответствующих системах фаз.
2. Проведена экспериментальная проверка возможных механизмов удерживания ионных ассоциатов в экстракционно-хроматографических колонках: межфазного распределения в системе жидкость-жидкость, адсорбционного удерживания на носителе неподвижной фазы - политетрафторэтилене из водного раствора и из неподвижной органической фазы и доказано, что ни один из них не объясняет эффект аномального удерживания. Сделано предположение, что удерживание ионных ассоциатов АПАВ вызвано адсорбцией из водного раствора на поверхности неподвижной органической фазы, нанесенной на носитель, а соответствующий процесс в колонке может рассматриваться как жидкостно-адсорбционно-жидкостная хроматография.
3. Установлено, что адсорбированные неподвижной органической фазой ионные ассоциаты АПАВ могут быть элюированы из экстракционно-хроматографической колонки органическим экстрагентом, используемым в качестве неподвижной фазы. Максимально достигнутая величина коэффициента концентрирования при этом составила 500.
4. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения АПАВ с их предварительным экстракционно-хроматографическим концентрированием, обеспечивающая нижнюю границу диапазона определяемых концентраций 5 мкг/л при использовании в качестве измерительных приборов обычных фотоэлектроколориметров и объеме пробы 100 мл.
5. Показано, что адсорбционно-жидкостной механизм удерживания ассоциатов АПАВ соответствующими экстрагентами и возможность их элюирования вместе с

удерживающей фазой проявляется в условиях хромато-мембранного способа осуществления массообменных процессов в системе жидкость-жидкость. Разработаны и испытаны гидравлические схемы непрерывного проточно-инжекционного определения АПАВ в природных водах с их прямым хромато-мембранным выделением и с экстракционно-хроматографическим выделением с последующим хромато-мембранным отделением экстракта от водной фазы. Обоснованы преимущества последней схемы в условиях анализа вод с высоким содержанием взвесей.

6. Изучено влияние присутствия гуминовых кислот в воде на результаты определения АПАВ по разработанным методикам ПИА и найдены условия, позволяющие исключить мешающее определению АПАВ влияние гуминовых кислот до их концентраций 20 мг/л. Методика ПИ-определения АПАВ включена в состав методического обеспечения судовых экоаналитических комплексов для непрерывного контроля и мониторинга природных вод в режиме движения судна по акватории.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Москвин Л.Н., Николаева Д.Н., Михайлова Н.В. Определение анионных поверхностно-активных веществ в воде с предварительным адсорбционным концентрированием. // Ж. аналит. химии. -1996.-Т.51.-№3.-С.304-307.
2. Москвин Л.Н., Михайлова Н.В., Николаева Д.Н. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ с хромато-мембранным концентрированием. // Ж. аналит. химии. -1996.-Т.51.-№8.-С.845-847.
3. Moskvín L.N., Simon J., Löffler P., Mikhailova N.V. Photometric determination of anionic surfactants with a flow-injection analyzer that includes a chromatomembrane cell for sample preconcentration by liquid-liquid solvent extraction. // Talanta. -1996.-V.43.-P.819-824.
4. Москвин Л.Н., Николаева Д.Н., Михайлова Н.В., Григорьев Л.Г. Проточно-инжекционное определение анионных ПАВ с использованием хромато-мембранного предконцентратора. // Симпозиум "Проточный анализ": Тезисы доклада. -М.1994.-С.58.
5. Moskvín L.N., Mikhailova N.V. Flow injection determination of anionic surfactants in natural water in presence of humic acids. // 10-th Russian-Japan Joint Symposium on analytical Chemistry: Тезисы доклада. -С.П.6,2000. -С.78.
6. Москвин Л.Н., Михайлова Н.В. Проточно-инжекционное определение АПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот. // 4-ая Всероссийская конференция "Экоаналитика - 2000" с международным участием. -Краснодар.-2000.-с.326-327.