

На правах рукописи

Дубовик Дмитрий Борисович

**ИОН-ПАРНАЯ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ КРЕМНИЯ И ФОСФОРА**

02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва 2004

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

Научные руководители:

кандидат химических наук,
доцент **Иванов Александр
Вадимович**,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
**Тихомирова Татьяна
Ивановна**,

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор **Панин Сергей
Николаевич**,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Казьмин Павел Георгиевич

Ведущая организация: Институт физической химии Российской Академии
Наук, г.Москва.

Защита диссертации состоится 24 марта 2004 года в 16 час. 15 мин. в ауд. 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, ГСП-2, МГУ, Химический факультет, дом 1, строение 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 20 февраля 2004 г.

Отзывы и замечания просьба направлять по адресу:

119992, Москва, Ленинские горы, ГСП-2, МГУ им. М.В.Ломоносова, дом 1, строение 3, химический факультет, кафедра аналитической химии, ученому секретарю диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В настоящее время определение низких концентраций кремния и фосфора в промышленных и биологических объектах является важной задачей. Это связано с развитием технологических процессов и биотехнологий, требующих совершенствования методов анализа. Определение фосфора и кремния при низких концентрациях особенно важно для полупроводниковой промышленности, где примеси на уровне 10^{-7} % могут кардинально изменить свойства полупроводника. В металлургии это актуально, так как фосфор ухудшает качество сплавов, а кремний используется как легирующая добавка к сталям.

Кремний и фосфор обычно определяют в виде гетерополиокислот (ГПК), главным образом - молибденовых, спектрофотометрическими, экстракционно-фотометрическими или электрохимическими методами. Кроме фосфора и кремния, мышьяк и германий образуют аналогичные ГПК и могут быть определены также в виде этих соединений. Для перечисленных методов характерна сложность одновременного определения нескольких элементов, образующих ГПК, при совместном присутствии, вследствие близости физико-химических свойств и условий образования ГПК, а также длительности процедуры пробоподготовки,

В последнее время появились работы по применению методов ВЭЖХ для определения кремния, германия, фосфора и мышьяка. Большинство работ посвящено ионохроматографическому разделению кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде анионов оксокислот, с послеклоночной реакцией образования ГПК и спектрофотометрическим детектированием. Работы по определению кремния и фосфора в виде ГПК представлены, в основном, нормально-фазовым вариантом (НФ) ВЭЖХ, имеющим ряд, недостатков по сравнению с обращенно-фазовым (ОФ) вариантом - в частности, необходимо отсутствие воды в анализируемой пробе. Чувствительность большинства предлагаемых методик невысока, что обуславливает необходимость предварительного концентрирования. Для снижения пределов обнаружения преимущественно используют экстракционные варианты концентрирования.

Сорбционное концентрирование наиболее технологично, позволяет быстро достигать высоких степеней концентрирования и минимизировать работу с токсичными органическими растворителями, поэтому представлялось целесообразным сочетать хроматографическое определение в ион-парном (ИП) варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ с предварительным сорбционным концентрированием.



Цель работы:

- систематическое исследование удерживания молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот кремния и фосфора в условиях ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ на алкилсиликагелях;
- разработка программного обеспечения для моделирования удерживания веществ в ион-парной (ИП) ВЭЖХ при изменении состава подвижной фазы;
- выбор условий сорбции гетерополикислот для предварительного концентрирования;
- разработка методик хроматографического определения кремния и фосфора в виде ГПК.

Научная новизна. Найдены закономерности хроматографического поведения ГПК в варианте ион-парной (ИП) ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Изучено влияние состава элюента (кислотности, концентрации и природы кислоты, сильного электролита, концентрации ион-парного реагента и содержания ацетонитрила) на удерживание ГПК. Установлено, что удерживание ГПК находится в соответствии с зарядом гетерополианиона: наибольшее время удерживания у трехзарядных анионов (фосфор, мышьяк), наименьшее - у четырехзарядных (кремний, германий).

Разработано программное обеспечение для обработки и накопления экспериментальных данных в виде базы данных, позволяющей получить быстрый доступ к результатам экспериментов. В программе реализован алгоритм прогнозирования удерживания веществ в зависимости от состава элюента. Разработан программный модуль, позволяющий рассчитывать концентрации веществ, выходящих двумя плохо разрешенными пиками или одним пиком ($R_s < 1$ или $R_s \ll 1$, но индивидуальные вещества имеют различающиеся времена удерживания), в основе метода лежит алгоритм разбиения пика на несколько гауссиан. Возможности подхода показаны на примере определения ГПК кремния и германия при совместном присутствии. Исследована сорбция ГПК кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов с азотсодержащими органическими основаниями на кремнеземах, химически модифицированных гексадецильными и октильными группами. Сочетание предварительного концентрирования и хроматографического определения позволило значительно снизить (до уровня мкг/л) минимально определяемые концентрации кремния и фосфора.

Практическая значимость работы. Разработана методика определения кремния и фосфора в особо чистых и минеральных водах, позволяющая определять низкие концентрации (мкг/л) этих элементов при совместном присутствии. Создано программное обеспечение, позволяющее формировать базу данных (БД) по экспериментам, сократить время подбора состава элюента и расширить концентрации хроматографически неразделяющихся веществ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость удерживания молибденовых и вольфрамовых ГПК от состава элюента в режиме ИП ОФ ВЭЖХ (природы и концентрации анионов и катионов сильных электролитов, природы и концентрации кислот, концентрации ион-парного реагента и содержания ацетонитрила на удерживание ГПК); результаты сравнения хроматографического поведения молибденовых и вольфрамовых ГПК.

2. Влияние состава водного раствора на сорбцию ионных ассоциатов молибденовых ГПК кремния и фосфора в статических условиях (кислотности, концентрации азотсодержащего органического основания) на кремнеземах, химически модифицированных октильными и тексадецильными группами. Влияние кислотности, концентрации молибдата и ТБАБ на динамическое концентрирование молибденовых ГПК. Оптимальные условия динамического концентрирования молибденовых ГПК кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов с ТБАБ.

3. Методики хроматографического определения кремния, фосфора в виде ГПК из водного раствора и из водно-ацетонитрильного концентрата.

4. Программное обеспечение "Хроматомод" - база данных (БД) по экспериментам для расчета основных хроматографических параметров, прогнозирования хроматографического поведения веществ и расчета неразделяющихся пиков кремниевых и германиевых ГПК.

Апробация: работы. Основные результаты работы доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002, 2003" (Москва, МГУ, 2002, 2003); Международной научной конференции "Концентрирование в аналитической химии" (Астрахань, 2001); 3-rd Int. Symposium on Separations in BioSciences "100 Years of Chromatography" SBS'03 (Moscow, 2003); Международной научной конференции "Экоаналитика-2003" (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2003); VIII Всероссийском симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (Москва, РАН, 2001); Всероссийском симпозиуме "Современные проблемы хроматографии", посвященного 100-летию К.В.Чмутова (Москва, РАН, 2002); Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003).

Публикации. По материалам диссертации получен один патент РФ, опубликовано 5 статей (в том числе обзор) и 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав (обзор литературы, экспериментальная часть, четыре главы обсуждения полученных результатов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает в себя 65 рисунков и 19 таблиц. Список литературы содержит 181 наименование работ зарубежных и отечественных авторов.

Основное содержание работы

В первой главе диссертации проведен анализ литературных данных по методам определения кремния, фосфора, мышьяка и германия. Особое внимание уделено методам определения в виде гетерополиоксидов (ГПО). Проведен сравнительный анализ по методам определения кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде ГПО. Рассмотрены различные варианты концентрирования (жидкостная экстракция, сорбционное концентрирование) ГПО и проведены сравнения различных методик сорбционного концентрирования ГПО. Во второй главе описана используемая аппаратура и реагенты. Приведены методики приготовления ГПО в растворе, хроматографического определения и сорбционного концентрирования. Составлена сводная таблица используемых элюентов. В третьей главе описано влияние состава элюента на удерживание вольфрамовых и молибденовых ГПО. Исследовано удерживание молибденовых ГПО в виде восстановленных и невосстановленных форм, а также влияние концентрации молибдата в исходном растворе на высоту хроматографического пика. Рассмотрено влияние кислот и сильных электролитов, входящих в состав элюента, на удерживание ГПО. Выявлены основные закономерности влияния природы и концентрации аниона- и катиона сильного электролита и концентрации ион-парного реагента на удерживание молибденовых и вольфрамовых ГПО. Описаны закономерности, удерживания ГПО на колонках, заполненных неполярными сорбентами. Приведены оптимальные условия хроматографического определения элементов в виде молибденовых и вольфрамовых ГПО, приготовленных в растворе. Четвертая глава посвящена программному обеспечению для прогнозирования времени удерживания веществ в ВЭЖХ при изменении состава элюента и для расчета концентраций веществ, выходящих двумя плохо разрешенными пиками-или одним пиком. Приведены примеры использования программы. В пятой главе рассмотрено сорбционное концентрирование молибденовых ГПО в статическом и динамическом режиме. В шестой главе приведены методики хроматографического определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПО из водных растворов и из концентратов, после концентрирования и методики определения кремния, фосфора и мышьяка в виде вольфрамовых ГПО из раствора. Приведены примеры определения кремния и фосфора в дистиллированной воде и минеральных водах.

Экспериментальная часть

Колонки. **Колонка С18** - стальная колонка, заполненная сорбентом MightySil RP -18 (150x4,6 мм, размер частиц 5 мкм, Япония); **Колонка С16** - стальная

колонка, заполненная сорбентом Диасорб-130-С16 (150x4,6 мм, размер частиц 7 мкм, "Биохиммак", Россия);

Сорбенты. Кремнеземы, модифицированные гексадецильными (Диасорб-130-С16, "Биохиммак", Россия) и октильными группами (Диасорб-130-С8, "Биохиммак", Россия), техническая стекловата.

В работе использовали следующие хроматографические системы:

Аппаратная схема 1 - система высокого давления, состоящая из насоса Biotromk BT8100 (Германия), инжектора Rheodyne 7125 (США) с петлей 20 мкл, колонки С18, спектрофотометрического детектора BT 8200 (Германия), регистрация сигнала: самописец Jasco RC-150 (Япония).

Аппаратная схема 2 - система высокого давления, состоящая из насоса Beckman-114 М (США), инжектора Rheodyne 7125 (США) с петлей 20 мкл, колонки С18 или С16, спектрофотометрического детектора MicroUVIS-20 (США), регистрация сигнала: АЦП, компьютер с установленным программным обеспечением "Экохром" или Мультихром 1.52 ("Амперсенд").

Для контроля кислотности растворов и элюентов использовали рН-метр рН-121 и цифровой рН-метр Orion Research 501 (США) с комбинированным стеклянным электродом. Для перемешивания растворов с сорбентом использовали магнитную мешалку с автоподогревом типа MM5 ("Polamed", Польша). Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длинах волн 750, 400 и 315 нм. Для сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос ZALIMP (Польша) и полиэтиленовые патроны, типа "Диапак", V=1 мл ("Биохиммак"), равномерно набитые стекловатой ($\tau=110$ мг). Для разработки программного обеспечения использовали IBM - совместимые компьютеры Pentium 200 MHz/80 Mb и выше.

Подвижные фазы. Элюенты - смесь ацетонитрила (CH_3CN) и воды (содержание CH_3CN варьировали в диапазоне 50-90 %), содержащие: ион-парный реагент - ТБАБ (концентрацию варьировали в диапазоне 0,05-50 мМ), источник протонов (0,01 М ацетатный буферный раствор или 0-120 мМ кислоты: соляной, хлорной, серной или азотной), сильный электролит (0-40 мМ сульфата натрия или 0-120 мМ перхлората натрия, нитрата лития, натрия, калия).

Растворы. Готовили растворы ГПК растворением препаративных ГПК в воде либо приготовлением с использованием растворов силиката, фосфата, арсената и молибдата аммония или вольфрамата натрия в сернокислой среде. Все реактивы квалификации "ч.д.а", кроме препаративных ГПК ("х.ч."). Растворы готовили на бидистилляте.

Исследование хроматографического поведения молибденовых ГПК кремния и фосфора

Элюенты, содержащие ацетатный буферный раствор.

Гетерополикислоты - многоосновные сильные кислоты, существующие в водных растворах в виде многозарядных анионов, что позволяет для их разделения использовать ион-парную хроматографию: Исследовали хроматографическое поведение молибденовых ГПК кремния и фосфора,, поскольку они легко образуются в растворе и имеют высокие коэффициенты поглощения в ближней УФ-области. Молибденовые ГПК могут существовать в виде желтой (невосстановленной) и синей (восстановленной) форм. Кроме того, ГПК кремния могут быть получены в виде α - и β -изомеров. Поэтому изучали хроматографическое поведение каждой из этих форм. Предварительно был выбран состав элюента, позволяющий разделять молибдат, молибдохремниевую (МКК) и молибдофосфорную (МФК) кислоты: 50 % CH_3CN , 10 мМ ацетатный буферный раствор, 0,8 мМ ТБАБ, 27 мМ Na_2SO_4 .

Установлено, что для- жёлтой, невосстановленной формы МКК на хроматограмме присутствует один пик (рис. 1, а), в то же время синяя, восстановленная форма (СМКК) проявляется в виде серии пиков (рис. 1, б). Вероятно, это связано с большей основностью СМКК¹ и существованием различных по составу ассоциатов-СМКК с ТБАБ, которые разделяются в выбранных условиях.

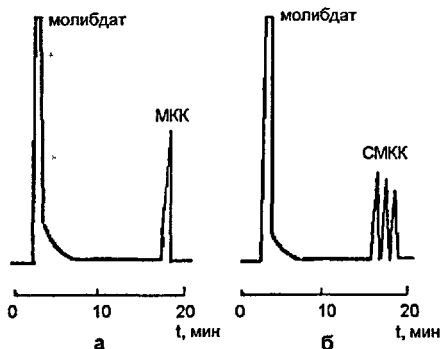


Рис. 1. Хроматограммы: β -МКК (а); β -СМКК (б). $C_0=1$ мкг/мл. Элюент: 50 % CH_3CN , 0.01 М ацетатный буферный раствор, 0.8 мМ ТБАБ, 27 мМ Na_2SO_4 . Колонка: С18. Детектирование при 310 нм. Скорость подачи элюента 1 мл/мин.

В дальнейшем для хроматографического определения, были выбраны невосстановленные формы ГПК как кремния, так и фосфора. Хроматографическое поведение α - и β -форм МКК различается несущественно (рис. 2). Однако для количественного определения необходимо проводить анализ в условиях получения одного пика вещества на хроматограмме.

¹ Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.

Возможность перехода одного изомера в другой подтверждена путём введения пробы, содержащей смесь двух изомеров (рис. 2). При введении пробы через 10 минут высота пиков при соотношении 1:1 практически одинаковая. Через полтора часа после приготовления большая часть β -формы переходит в α -форму. Таким образом, при определении кремния в виде МКК необходимо использовать раствор свежеприготовленной β -формы МКК.

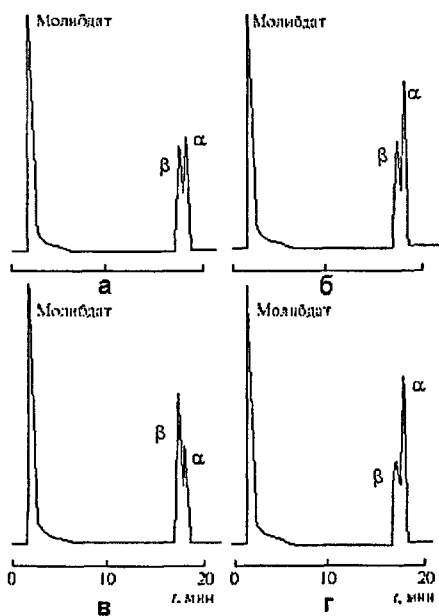


Рис. 2. Хроматограммы смеси растворов α - и β -МКК. α : β : а - 1:1; б - 2:1; в - 1:2; г - 1:1. через полтора часа после приготовления раствора β -формы. C_{β} -МКК = 3×10^{-5} М, C_{α} -МКК = 5×10^{-5} М. Остальные условия приведены на рис. 1.

Влияние содержания ацетонитрила на удерживание ГКК.. При использовании элюента, состав которого приведен на рис. 1, время выхода МФК более 1 часа, что затрудняет определение и создает неоправданно высокий расход реактивов. Поэтому изучали влияние содержания ацетонитрила на времена удерживания МФК и МКК. Содержание ацетонитрила варьировали в интервале 50-80 %, при сохранении концентрации остальных компонентов на прежнем уровне (рис.3). Как видно из рисунка, при увеличении содержания ацетонитрила с 50 % до 60 % наблюдается значительное уменьшение удерживания МКК и МФК, а при содержании ацетонитрила свыше 60 % удерживание меняется менее существенно и при этом наблюдается ухудшение разрешения пиков молибдата и МКК. Для дальнейшей работы использовали элюенты, содержащие 60 % ацетонитрила. Типичная хроматограмма для МКК и МФК, полученных в растворе, приведена на рис. 4.

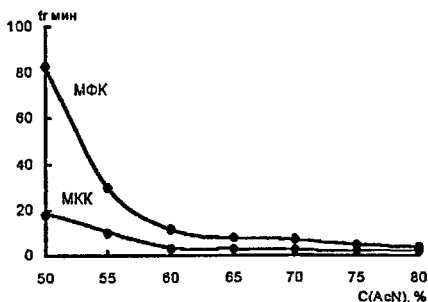


Рис. 3. Влияние ацетонитрила на удерживание МКК и МФК. $C_S=1$ мкг/мл, $C_P=5$ мкг/мл, $C_{Mo}=4,6 \times 10^{-2}$ М. Остальные условия приведены на рис. 1.

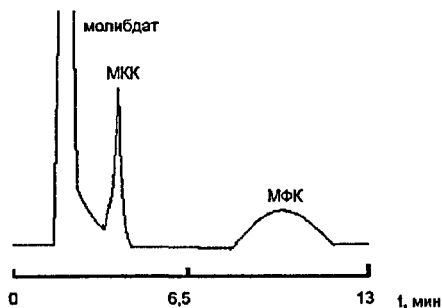


Рис. 4. Хроматограмма МКК и МФК $t_{MKK}=3,2$, $t_{MOK}=11,2$ минут. $C_S=1$ мкг/мл, $C_P=5$ мкг/мл, $C_{Mo}=4,6 \times 10^{-2}$ М. Элюент: 60 % CH_3CN , 10 мм ацетатный буферный раствор, 0,8 мм ТБАБ, 27 мм Na_2SO_4 . Колонка: C18. Детектирование при 310 нм. Скорость подачи элюента 1 мл/мин.

Зависимость высот пиков от концентрации $Mo(VI)$. При совместном определении кремния и фосфора необходимо учитывать, что МКК образуется в области pH 1,5-2,0, а МФК в более кислых средах. Поэтому сначала создавали pH=1,8, а затем добавляли серную кислоту до концентрации 0,3 М (МКК при этом не разрушается). В этих условиях изучали влияние концентрации Mo (VI) на высоту хроматографического пика. Использовали элюент, состав которого приведен на рис. 4. Установлено, что высота пика при концентрации молибдата 0,02, 0,03 и 0,1 высоты пиков МКК и МФК практически не зависит от концентрации Mo (VI), а при $C_{Mo(VI)} \leq 0,01$ М наблюдается резкое уменьшение высоты пика. Поэтому для получения молибденовых ГПК кремния и фосфора и их хроматографического определения создавали концентрацию молибдата 0,02-0,05 М.

Влияние pH и концентрации ион-парного реагента на удерживание ГПК. Поскольку в ион-парной хроматографии существенное влияние на удерживание веществ оказывает кислотность и концентрация ион-парного реагента в элюенте, исследовали влияние pH и концентрации ТБАБ на удерживание МКК и МФК. Значение pH в элюенте варьировали в диапазоне 1-4,5, концентрации ТБАБ в диапазоне от 0,4-1,0 мМ. Повышение концентрации ТБАБ приводит к увеличению удерживания гетерополиоксидов, особенно в случае молибдофосфорной кислоты. При повышении концентрации ион-парного реагента элюирующая способность подвижной фазы снижается, что обусловлено смещением равновесия образования ионного ассоциата ГПК*ТБАБ и более сильным удерживанием ионного ассоциата на неподвижной фазе. Увеличение значения pH в диапазоне от 1 до 4,5 вызывает увеличение удерживания ГПК. Возможно, что при уменьшении pH образуется менее липофильный ионный ассоциат ГПК с ТБАБ другого состава. Установлено, что

зависимость времени удерживания от pH имеет линейный характер при одной и той же концентрации ТБАБ, для МФК тангенс угла наклона полученной линейной зависимости существенно больше, чем для МКК (в -4 раза). При снижении концентрации ион-парного реагента ниже 0,6 мМ пики получаются более размытыми (эффективность для МФК уменьшается ~1,5 раза при переходе от элюентов содержащих 0,8 мМ ТБАБ к элюентам содержащим 0,2 мМ ТБАБ). В целом, система более чувствительная к изменению концентрации ион-парного реагента, чем к изменению pH.

Влияние кислотности элюента на площадь пиков. Известно, что по устойчивости ГПК располагаются в ряд: МКК~молибдогерманиевая кислота (МГК)>МФК>ММК¹. Как видно из рис. 4, МФК дает более размытый пик по сравнению с МКК. Установлено, что изменение pH элюента в интервале 1-4,5 практически не оказывает влияние на площадь пика МКК. При изменении pH в интервале 1-2 площадь пика МФК практически постоянна, но при pH выше 2 происходит уменьшение площади более чем в 1,5 раза, что связано с меньшей устойчивостью МФК в слабокислой среде. Снижение влияния pH на площадь пика наблюдается при повышении концентрации ион-парного реагента. Таким образом, для улучшения определения фосфора необходимо использовать элюент с pH~2, либо предварительно стабилизировать МФК добавлением ион-парного реагента.

Влияние минеральных кислот и ион-парного реагента в составе элюента на удерживание ГПК. Для упрощения системы и устранения возможного мешающего влияния ацетат-иона, представляющего собой частицу, содержащую гидрофильный и гидрофобный фрагменты, изучали влияние концентрации и природы минеральной кислоты, концентрации ион-парного реагента в элюенте на удерживание молибденовых ГПК кремния и фосфора. Для этой задачи применяли элюенты, имеющие состав: 60 % CH₃CN, 0,4-2 мМ ТБАБ, 27 мМ Na₂SO₄, (0-100 мМ) серной или (0-120 мМ) хлорной кислоты. Исследовали смеси синтезированных форм МКК и МФК с концентрацией 10⁻⁶ М. Для элюентов, содержащих серную кислоту, установлено, что увеличение концентрации ион-парного реагента вызывает увеличение времени удерживания, как и в случае ацетатной системы. Однако при одной концентрации ион-парного реагента зависимость времени удерживания от кислотности имеет нелинейный характер, и при увеличении содержания кислоты время удерживания уменьшается (рис.5), что указывает на возможное влияние аниона кислоты на процесс удерживания ионного ассоциата ГПК на неподвижной фазе. Этот процесс, скорее всего, связан с образованием ионных ассоциатов анионов кислоты с катионами четвертичного аммониевого основания. При использовании хлорной кислоты зависимость идентична, однако времена удерживания меньше.

Для исследованных элюентов типичная хроматограмма смеси МКК и МФК, синтезированных эфиратным методом, имеет вид, приведенный на рис.6.

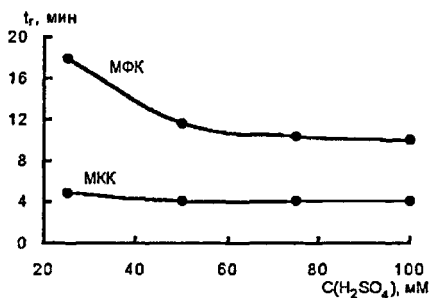


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты в элюенте на время удерживания ММК и МФК. $C_{\text{ММК}} = 10^{-6}$ М, $C_{\text{МФК}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М. Элюенты: 60 % CH_3CN , 27 мм Na_2SO_4 , 0,8 мм ТБАБ. Остальные условия приведены на рис. 4.

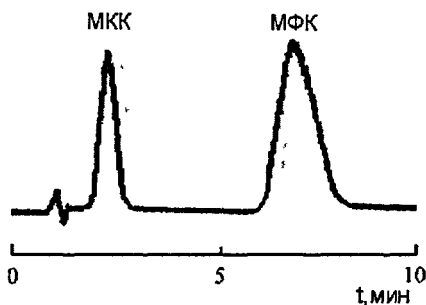


Рис. 6. Пример хроматограммы смеси ММК и МФК, синтезированных эфиратным методом. $C_{\text{ММК}} = 10^{-6}$ М и $C_{\text{МФК}} = 2 \cdot 10^{-6}$ М. Остальные условия приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4 и 6, порядок выхода таков: молибдат, ММК, МФК. Время удерживания изополимолибдата совпадает с мертвым временем колонки, вероятно, это связано с тем, что ионный ассоциат изополимолибдата с катионом четвертичного аммониевого основания слабо удерживается на неподвижной фазе. Порядок выхода ГПК находится в соответствии с данными по жидкостной экстракции - чем ниже заряд гетерополианиона (ГПА), тем выше коэффициент распределения. Вероятно, по этой причине трехзарядный ГПА фосфора имеет большее время удерживания в ОФ-варианте по сравнению с ГПА кремния, а ММК и МГК имеют близкие времена удерживания. Эти рассуждения подтверждаются обратным порядком выхода в работах с использованием нормально-фазового варианта ВЭЖХ.

При концентрации минеральных кислот в интервале 50-100 мм хроматограмма имеет вид, приведённый на рис.7. Появление нескольких неразрешенных пиков молибдата, по-видимому, связано с существованием в этом интервале кислотности нескольких полимерных форм изополимолибд-иона, что делает данную подвижную фазу менее удобной для определения кремния и фосфора в виде ГПК. Таким образом, установлено, что наиболее подходящая система для определения ММК и МФК, как для препаративных, так и для приготовленных в растворе в присутствии избытка молибдата, на колонке С18, является ацетатный элюент, содержащий 60 % CH_3CN , 0,8-1,0 мм ТБАБ, 10 мм ацетатного буферного раствора ($pH=4,0$) и 27 мм Na_2SO_4 или элюент,

содержащий в качестве источников протонов сильную кислоту (H_2SO_4 или $HClO_4$), в интервалах концентраций минеральной кислоты 5-40 мМ или 100-150 мМ.

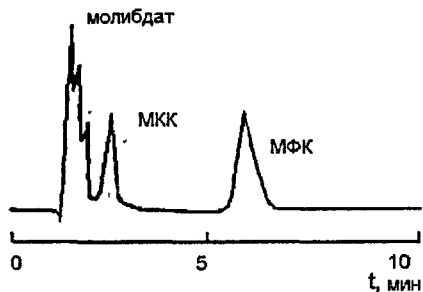


Рис. 7. Пример хроматограммы смеси МКК и МФК, приготовленных в водном растворе при избытке молибдата. $C_S=4$ мкг/мл, $C_P=8$ мкг/мл $C_{Mo}=4,6 \times 10^{-2}$ М. Элюент: рН=1. Остальные условия приведены на рис. 4.

Установлено, что молибдомышьяковая кислота (ММК), приготовленная в оптимальных условиях, не определяется хроматографически, хотя полученные спектры поглощения указывали на ее образование в растворе. Скорее всего, это связано с неустойчивостью ММК в интервале рН 2-4 и разрушении ГПК в подвижной фазе.

Влияние природы и концентрации сильного электролита и концентрации ион-парного реагента на удерживание ГПК

Концентрация и природа анионов и катионов в элюенте оказывает существенное влияние на удерживание веществ в ИП хроматографии, поэтому представлялось целесообразным исследовать более детально влияние этих факторов на удерживание ГПК.

Влияние анионов сильного электролита на удерживание ГПК. Круг элементов, образующих вольфрамовые ГПК, значительно шире, чем молибденовых, в то же время литературные данные по хроматографическому определению вольфрамовых ГПК кремния и фосфора практически отсутствуют. Поэтому представляло интерес исследовать влияние природы и концентрации анионов сильных электролитов и концентрации ион-парного реагента (ТБАБ) на удерживание вольфрамкремниевой (ВКК) и вольфрамфосфорной (ВФК) ГПК. Для исследования использовали элюенты, содержащие 60 % CH_3CN , 0,2-1 мМ ТБАБ (колонка С18) или 3-10 мМ ТБАБ (колонка С16), 36 мМ HCl , сильные электролиты (0-124 мМ) $NaNO_3$ или $NaClO_4$, или (0-35 мМ) Na_2SO_4 . Для более полной картины влияния двух параметров на удерживание - ГПК строили трехмерные зависимости времени удерживания от концентрации ион-парного реагента и концентрации сильного электролита. Полученная зависимость

времени удерживания вольфрамокремниевой кислоты от концентрации перхлората натрия и ТБАБ, на колонке С18, приведена на рис. 8, а. На рис. 8, б показано сравнительное влияние сульфата натрия, перхлората натрия и нитрата натрия в элюенте на удерживание ВКК.

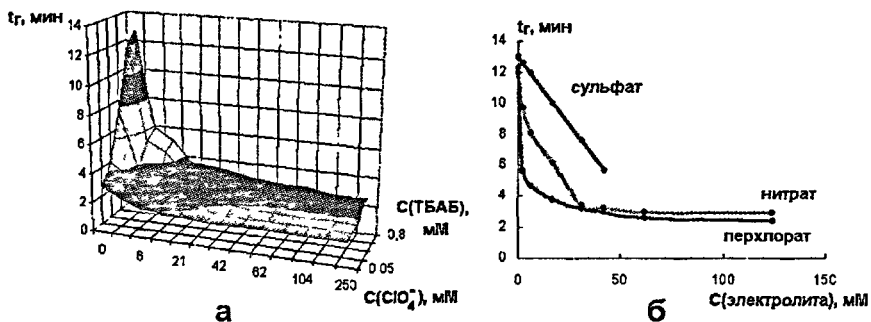


Рис.8. Влияние концентрации перхлората натрия и ТБАБ на удерживание ВКК (а). Свкк^{О⁵⁻} М. Элюент: 60 % CH₃CN, 36 мМ HCl, 0,2-1 мМ ТБАБ, 0-124 мМ NaClO₄. Колонка: С18. (б) влияние концентрации анионов на удерживание ВКК при СТБАБ0,8 мМ В элюенте. Скорость подачи элюента 1 мл/мин. Детектирование при 270 нм.

На основании полученных данных установлено: _

- При увеличении концентрации сульфата, нитрата и перхлората время удерживания ГПК уменьшается.
- При увеличении концентрации ТБАБ время удерживания увеличивается.
- Перхлорат оказывает большее влияние на удерживание вольфрамовых ГПК, чем нитрат, а нитрат большее, чем сульфат (рис.8, б), что находится в соответствии с рядом Гофмейстера.

При увеличении концентрации перхлората выше 30 мМ или нитрата выше 60 мМ в элюенте, времена удерживания меняются менее резко. Зависимость времени удерживания, полученная на колонке С16 для ВКК от концентраций сильных электролитов и ТБАБ имеет аналогичный, но менее четкий вид. Это связано с более высокой концентрацией ион-парного реагента (3-10 мМ по сравнению 0,2-1 мМ для колонки С18), и как следствие снижение влияния сильных электролитов в этом интервале концентраций. Для ВФК наблюдали схожие зависимости, при больших временах удерживания и прочих равных условиях.

При исследовании удерживания молибденовых ГПК кремния, германия и фосфора установлено, что их хроматографическое поведение аналогично вольфрамовым. При варьировании концентрации ион-парного реагента и сильного электролита МГК, МКК, ВКК и МФК, ВФК имеют близкие по значению времена удерживания. Порядок выхода молибденовых ГПК следующий: МГК, МКК, МФК; вольфрамовых: ВКК, ВФК. Вольфрамовые ГПК имеют большие

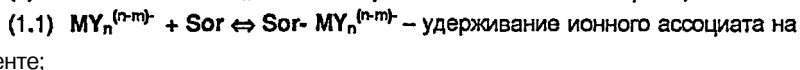
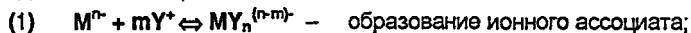
времена удерживания, чем соответствующие молибденовые ГПК (табл. 1). При использовании элюентов, содержащих минеральные кислоты и сильные электролиты, как и в случае элюентов, содержащих ацетатный буферный раствор, на колонке С18 МГК и МКК, МКК и ВКК выходят двумя плохо разрешенными пиками ($R_S < 1$). При использовании колонки С16 указанные пары веществ выходят одним пиком ($R_S \ll 1$).

Таблица 1. Времена удерживания ГПК (колонка С16. Элюент: 60 % CH_3CN , 8 мМ ТБАБ, 36 мМ HCl , 30 мМ NaClO_4).

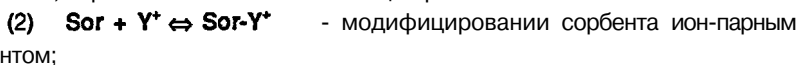
Молибденовые ГПК	t_r , мин	Вольфрамовые ГПК	t_r , мин
МКК	3,56	ВКК	3,61
МГК	3,43	ВГК	-
МФК	12,55	ВФК	12,65

Влияние природы катиона. Установлено, что при использовании элюентов, содержащих нитраты лития, натрия и калия, при увеличении радиуса (негидратированного) катиона сильного электролита, время удерживания ГПК уменьшается, что вероятно обусловлено влиянием катиона на образование ионного ассоциата ГПК*ТБАБ. В целом влияние природы катиона сильного электролита менее значительно, чем природы аниона.

Механизм удерживания ГПК. Для выяснения механизма удерживания ГПК исследовали влияние ион-парного реагента на удерживание ГПК в режиме ИП ОФВЭЖХ, в широком диапазоне концентраций ТБАБ (0,05-50 мМ) на колонках заполненных сорбентами **С18-SiO₂** и **С16-SiO₂**. Согласно данным монографии², удерживание вещества в ион-парной ВЭЖХ может протекать по механизму образования ионного ассоциата и удерживания его за счет неспецифических взаимодействий на сорбенте:



Или за счет модифицировании поверхности сорбента ион-парным реагентом, образованием ионообменных центров и ионного обмена:



(2.1) $\text{Sor} \cdot Y^+ + M^{n+} \rightleftharpoons \text{Sor} \cdot Y^+ \cdot M^{n+}$ - ионный обмен на модифицированной поверхности.

Если процессы (1) и (2) конкурируют, то наблюдается максимум на зависимости времени удерживания от концентрации ион-парного реагента. Вероятно, если преобладает один процесс, максимум отсутствует. Использовали элюенты, содержащие 60 % CH_3CN , 36 мМ HClO_4 , 6 мМ NaClO_4 , 0,05-30 мМ (для

² Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, Зинатне, 1988. 390 с

колонки С18) и 0,05-50 мМ (для колонки С16) ТБАБ. Установлено, что при увеличении концентрации ион-парного реагента в исследуемом диапазоне концентраций время удерживания МКК и МГК увеличивается (вещества не выходят в течение 120 минут), что указывает на преобладание одного процесса. Скорее всего, это процесс образования нейтрального ионного ассоциата ГПК с ТБАБ и удерживание его на неподвижной фазе.

Разделение вольфрамовых ГПК кремния, фосфора и мышьяка, приготовленных в растворе. Устойчивость ГПК зависит от природы центрального атома ($Si > P > As$), а также от лиганда ($W > Mo$). Ранее было установлено, что хроматографическое* определение мышьяка в виде ММК затруднительно в изученных условиях. Поэтому представлялось целесообразным изучить возможность определения мышьяка, кремния и фосфора в виде вольфрамовых ГПК, полученных в растворе.

Разделение ВКК, ВФК с вольфрамомышьяковой кислотой (ВМК) достигнуто с использованием- ступенчатого градиентного элюирования при изменении концентрации CH_3CN в элюенте с 60 до 90%. Полученная хроматограмма приведена на рис. 9.

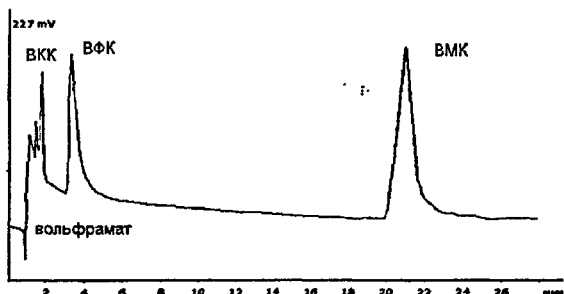


Рис. 9. Хроматограмма ВКК, ВФК и ВМК приготовленных в растворе в присутствии избытка вольфрамата. $C_S=C_P=10$ мкг/мл, $C_{As}=12$ мкг/мл. Элюент: 60 % CH_3CN , 5 мМ ТБАБ, 100 мМ $NaClO_4$, 36 мМ HCl , 0-12 минут – 60 % AcN , 12-28 минут – 90 % AcN . Колонка: С16. Детектирование при 270 нм.

Программное обеспечение "Хроматомод"

Основные предпосылки создания - необходимость прогнозирования времени удерживания вещества в ВЭЖХ при изменении состава подвижной фазы и расчета концентрации веществ, выходящих двумя плохо разрешенными пиками или" одним пиком ($R_S < 1$ или $R_S \ll 1$, но индивидуальные вещества имеют различающиеся времена удерживания). Программа реализована в среде визуального программирования Delphi. Блок-схема программы приведена на рис.10. Программа работает в операционной среде Win98/NT/2000; для работы требуется установить утилиту VDE 5.0 (или выше) и прописать в ней путь к базе данных. Размер *.exe файла 1,69 Мб. Программа состоит из модуля ввода данных (вводится текстовый файл хроматограммы созданный программами "Экохром" и "Мультихром"), модуля разделения пиков и расчета основных

хроматографических характеристик, базы данных по экспериментам, модуля выбора и расчета параметров моделей, позволяющего прогнозировать время



Рис.10.
Структура программы.

удерживания при изменении состава элюента. Окно моделирования и окно расчета основных хроматографических характеристик, при наличии неразрешенного пика приведены на рис. 11 и 12. При использовании блока моделирования получены уравнения зависимости фактора емкости от концентрации сильных электролитов ($c_{эл}$) и ион-парного реагента ($c_{ип}$). Для ВКК с использованием элюента, содержащего 60 % CH_3CN , 36 мМ HCl , (0-124 мМ) $NaClO_4$, (0,2-1 мМ) ТБАБ на колонке C18 (13x4 экспериментов), уравнение имеет вид:

Уравнение	Относительное стандартное отклонение, $S_r (<0,2)$	Коэффициент корреляции
$k = (-0,832x_{c_{ин}} - 0,0877) \times \ln(c_{ин}) + (4,272x_{c_{ин}} + 0,231)$	0,176	0,97

Разделение МГК и МКК, МКК и ВКК. При использовании колонки C18 МГК и МКК выходят двумя неразрешенными пиками (рис.12). С применением модуля разделения* пиков- программы- "Хроматомод", экспериментальная кривая

"Хроматомод", экспериментальная кривая раскладывается на отдельные гауссианы и рассчитываются площади пиков соответствующих МГК, МКК и МКК, ВКК (1:1, 1:4). Результаты для смеси МКК и МГК представлены в табл. 2. Площади пиков индивидуальных МГК и МКК при концентрациях $10^{-6}/2,5 \times 10^{-7}$ М составляют 0,690 и 0,623/0,156 мВ х мин соответственно. Из полученных данных следует что, имея градуировочные графики индивидуальных компонентов, и зная их времена удерживания в системе, можно с погрешностью <15 % рассчитать концентрации МКК и МГК, выходящие одним неразрешенным пиком при их соотношении в пробе от 1:1 до 1:4.

Таблица 2. Определение МКК и МГК при совместном присутствии.

Хроматограмма	Время удерживания, мин	Площадь пика, мВ х мин	Соотношение расчет /экспер %
Смесь ГПК (1:1, 10^{-6} М)			
МГК	12,35	0,645	93,4
МКК	12,57	0,649	94,0
Смесь ГПК (4 1, 10^{-6} М, $2,5 \times 10^{-7}$ М)			
МГК	12,35	0,618	89,57
МКК	12,57	0,179	85,26

Сорбционное концентрирование молибденовых ГПК

Исследовали сорбцию молибденовых ГПК в виде ионных ассоциатов с триоктиламином (ТОА) и ТБАБ на химически модифицированных кремнеземах **C8-SiO₂** и **C16-SiO₂** в статических условиях. Установлено влияние кислотности раствора, концентрации молибдата и ион-парных реагентов ТОА и ТБАБ на сорбцию. Увеличение гидрофобности сорбента (при переходе от **C8-SiO₂** к **C16-SiO₂**) вызывает увеличение коэффициента распределения ионных ассоциатов ГПК. Для невосстановленных форм МКК соотношение **ГПК:ТОА** (ТБАБ) составляет **1:4**, что соответствует основности ГПК. Для динамического концентрирования кремния и фосфора, в виде МКК и МФК, выбрана система **ТБАБ – C16-SiO₂**. При использовании микроколонки с сорбентом **C16-SiO₂**, было установлено, что малорастворимый в воде ионный ассоциат концентрируется не на сорбенте, а на стекловате, играющей роль фильтра, и при пропускании минимального объёма анализируемой пробы (5-10 мл), в системе создаётся противодействие, препятствующее прохождению раствора. Поэтому в дальнейшем для извлечения ионного ассоциата из раствора в качестве концентрирующего устройства был взят полиэтиленовый патрон, заполненный стекловатой. Изучено влияние концентрации ТБАБ, серной кислоты и молибдата в растворе на процесс динамического концентрирования ГПК. Для одновременного концентрирования кремния и фосфора из водного раствора в виде МКК и МФК, рекомендуются следующие условия: 1) **C_{H2SO4}=1 М**, 2) **C_{ТБАБ}= $2,5 \times 10^{-3}$ М**, 3) **C_{Мо}= $4,6 \times 10^{-2}$ М**. Установлено, что десорбция количественно проводится **2 мл CH₃CN**.

Хроматографическое определение кремния, фосфора и мышьяка в виде ГПК

На основании исследования систем были разработаны методики хроматографического определения кремния и фосфора из водных растворов и водно-ацетонитрильных концентратов.

Методика определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК из водных растворов

Пробоподготовка. В колбу емкостью 25 мл помещали 15 мл образца воды. Добавляли 0,5 мл 1 М серной кислоты, 1 мл 10 % раствора молибдата аммония (рН раствора - 1,8) и перемешивали. Через 20 минут прибавляли 2 мл раствора 5 М серной кислоты. Раствор выдерживали 15 минут, добавляли воду до 25 мл и проводили хроматографическое определение.

Хроматографическое определение. Хроматографическую колонку Mightysil RP-18 уравнивали элюентом в течение 20 минут до получения постоянной базовой линии, затем с помощью микрошприца вводили 20 мкл водного раствора ГПК (или водно-ацетонитрильного концентрата). Элюент состава: 60 % CH_3CN , 10 мМ ацетатный буферный раствор, 0,8 мМ ТБАБ, 27 мМ Na_2SO_4 . Скорость подачи элюента 1 мл/мин. Состав эфлюента контролировали спектрофотометрически при 310 нм. Полученные данные регистрировали самописцем, или АЦП (в этом случае данные обрабатывали программными приложениями "Экохром" или "Мультихром").

Методика определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК с предварительным сорбционным концентрированием

С учетом полученных результатов по динамическому концентрированию МКК и МФК в виде ионных ассоциатов разработана методика хроматографического определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК с предварительным динамическим концентрированием из водных растворов. При определении из концентрата оптимизировали соотношение вода:ацетонитрил, так как при содержании ацетонитрила в концентрате свыше 60 % наблюдается раздвоение пика ГПК на хроматограмме (рис.13). Введение ТБАБ в концентрат (до концентрации 7 мМ) или разбавление водой устраняет это явление.

Концентрирование. В колбу объемом 100 мл вводят 75 мл образца воды, 4 мл 10% раствора молибдата аммония и 1,5 мл 2 М H_2SO_4 (рН=1,8), через 10 минут добавляли 11 мл 5,4 М серной кислоты и доводили объем до 100 мл бидистиллированной водой. После добавления 1 мл 10^{-2} М * раствора ТБАБ, раствор пропускали через патрон типа Диапак, заполненный стекловатой ($V_{\text{патрона}}=1$ мл, $m_{\text{стекловаты}}=110$ мг), со скоростью 4 мл/мин. Десорбцию проводили

2,5 мл ацетонитрила. Объем концентрата довели до 4 мл водой. Далее проводили хроматографическое определение по выше приведенной методике.

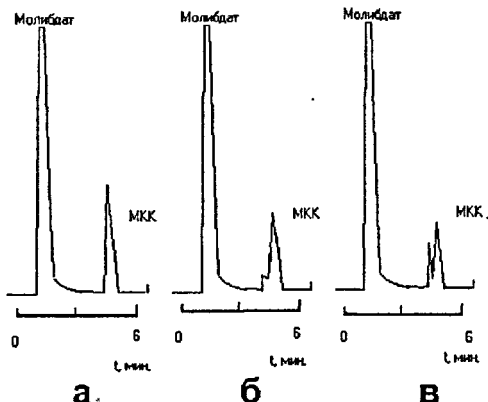


Рис.13. Хроматограммы МКК в концентрате при различной концентрации ацетонитрила в пробе. (а) 40% CH_3CN , (б) 50 %, (в) 70 %, $C_0=1$ мкг/мл. Остальные условия приведены на рис. 4.

Содержание кремния и фосфора в образцах определяли по градуировочным графикам. Для их построения использовали растворы кремния и фосфора, которые анализировали согласно вышеприведенным методикам. Коэффициенты градуировочных зависимостей представлены в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики графиков для определения кремния и фосфора в виде молибденовых и вольфрамовых ГПК и мышьяка в виде вольфрамовых ГПК ($V= 100$ мл, $P=0,95$, $n=3$).

ГПК	Колонка	Среда	Коэффициенты		$S_{пл}$, мкг/л	Диапазон линейности, мг/л
			a	b		
ВКК	С16	водная	58 ± 7	33 ± 12	3300	5-20
ВФК	-/-	-/-	1440 ± 63	25 ± 18	270	1-20
ВМК	-/-	-/-	1325 ± 55	30 ± 11	312	1-20
МКК	С18	-/-	537 ± 16	20 ± 9	91	1-12
МФК	-/-	-/-	314 ± 9	17 ± 11	202	3-15
МКК	-/-	-/-	$47,6 \pm 2$	$2,1 \pm 1$	490	1-12
МФК	-/-	-/-	$2,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	2900	3-15
МКК	-/-	концентрат	2300 ± 21	5 ± 3	1,1	0,01-0,1
МФК	-/-	-/-	490 ± 14	5 ± 4	6,7	0,02-0,3

Примечание: $S_{пл}$ приведено в пересчете на определяемый элемент; - уравнение градуировочной зависимости вида: $S_{пл}(мг/л) = ax + b$; - уравнение градуировочной зависимости вида: $N_{высота}(мм) = a'x + b'$;

Как видно из полученных зависимостей, предварительное сорбционное концентрирование позволяет значительно снизить минимально определяемую

концентрацию кремния и фосфора. Определение кремния в виде молибденовых ГПК предпочтительнее, чем в виде вольфрамовых ГПК. Хроматограммы, полученные при определении кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК из водного раствора из концентрата, представлены соответственно на рис. 4 и рис.14. Как видно из рисунков, стадия предварительного концентрирования устраняет мешающее влияние молибдата и значительно улучшает хроматографические характеристики пика МФК.

Хроматографическое определение кремния и фосфора в дистиллированной воде и минеральных водах

Определение кремния и фосфора в минеральных водах и безалкогольных напитках. Разработанная методика определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК, применена для анализа минеральных вод. В минеральной воде "Кармадон" обнаружен силикат на уровне 28,4 мкг/мл. Хроматограмма минеральной воды "Кармадон" приведена на рис. 15.

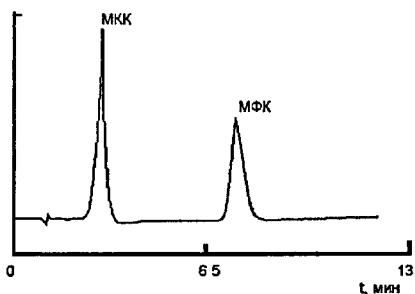


Рис.14. Хроматограммы МКК и МФК в концентрате, полученном из 100 мл водного раствора, $C_S=0,01$ мг/л, $C_P=0,03$ мг/л, $C_{Mo}=4,6 \times 10^{-2}$ М. Остальные условия приведены на рис.4.

Анализ напитков "Sprite", "Coca-Cola" и "Fanta" не дал никаких результатов, хотя туда в качестве буферных агентов добавляют гидрофосфаты. По-видимому, это связано с тем, что эти напитки содержат органические кислоты (лимонную, яблочную), которые препятствуют образованию ГПК в растворе и делают невозможной пробоподготовку в предложенных условиях.

Определение кремния и фосфора в особо чистой (дистиллированной) воде. Разработанную методику хроматографического определения с предварительным сорбционно-фильтрационным концентрированием применили для анализа дистиллированной воды на содержание кремния и фосфора. Правильность определения подтверждена методом "введено-найдено". Полученные данные представлены в табл. 4.

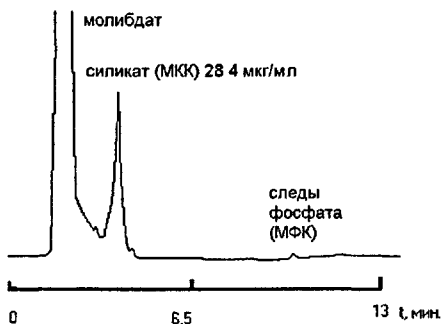


Рис.15. Хроматограмма минеральной воды "Кармадон". Остальные условия на рис. 4.

Таблица 4. Результаты сорбционно-хроматографического определения кремния и фосфора (мкг/л) в дистиллированной воде (V= 100 мл, P=0,95, n=3)

Введено, мкг/л	Кремний			Фосфор		
	Найдено, мкг/л	s_r		Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_r
0	$8,7 \pm 0,8$	0,091		0	<20	0,011
10	$17 \pm 1,5$	0,097		60	$67,2 \pm 7,1$	0,011
20	28 ± 3	0,094		100	$107 \pm 10,1$	0,01

Выводы

1. Найдены оптимальные условия одновременного определения кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот (ГПК) при использовании элюентов, содержащих ацетат-ион и элюентов, содержащих минеральные кислоты, в режиме ион-парной (ИП) ОФ ВЭЖХ. Показано, что для определения кремния и фосфора наиболее удобны невосстановленные формы ГПК.
2. Показана возможность одновременного определения кремния, фосфора и мышьяка в виде вольфрамовых ГПК при использовании элюентов, содержащих минеральные кислоты.
3. Установлено, что порядок выхода молибденовых ГПК германия, кремния, фосфора и вольфрамовых ГПК кремния и фосфора находится в соответствии с зарядом гетерополианиона; вольфрамовые ГПК удерживаются сильнее, чем соответствующие молибденовые. Повышение концентрации ион-парного реагента в элюенте, а также уменьшение концентрации сильного электролита и ацетонитрила увеличивает время удерживания ГПК. Природа аниона существенно больше влияет на удерживание, чем природа катиона. Установлено, что по влиянию на время удерживания ГПК анионы располагаются в ряд: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, что находится в соответствии с рядом Гофмейстера. На процесс удерживания ГПК наибольшее влияние оказывает образование ионного ассоциата, а не модифицирования поверхности сорбента ион-парным реагентом.
4. Разработано Window's приложение "Хроматомод" для накопления, обработки и анализа экспериментальных хроматографических данных. В программе

реализован модуль расчета содержания веществ, выходящих двумя плохо разрешенными или одним неразрешенным пиком. Реализован модуль для прогнозирования удерживания веществ в ВЭЖХ при изменении состава подвижной фазы.

5. Изучена сорбция ионных ассоциатов молибденовых ГПК кремния и фосфора с азотсодержащими органическими основаниями (триоктиламином и бромидом тетрабутиламмония) в статических условиях на кремнеземах, химически модифицированных алкильными группами С8 и С16. Выяснено влияние кислотности, концентрации азотсодержащего органического основания в растворе и длины привитого радикала сорбента на сорбцию ГПК. Установлено, что МКК сорбируется в виде ионного ассоциата с азотсодержащим органическим основанием в соотношении 1:4.
6. Предложены условия для проведения концентрирования в динамическом режиме молибденовых ГПК кремния и фосфора на стекловате в виде ионных ассоциатов с бромидом тетрабутиламмония.
7. Разработана методика хроматографического определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК с предварительным динамическим концентрированием, $C_{\text{min Si}}=1,1\pm 0,3$ мкг/л, $C_{\text{min P}}= 6,7\pm 1,2$ мкг/л. Методика определения в виде молибденовых ГПК применена для анализа минеральных и особо чистых вод.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Патентное свидетельство № 2003611482. Программный продукт "Хроматомод". / **Дубовик Д.Б.** Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 20 июня 2003 года, г.Москва.
2. **Дубовик Д.Б.**, Иванов А.В., Тихомирова Т.И., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот (обзор). //Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 9. С. 902-921.
3. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., **Дубовик Д.Б.**, Иванов А.В., Шпигун О.А. Хроматографическое определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 24-29.
4. **Дубовик Д.Б.**, Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Закономерности удерживания молибденовых гетерополикислот фосфора и кремния в ион-парной ОФ ВЭЖХ. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 17-20.
5. Крохин О.В., **Дубовик Д.Б.**, Иванов А.В., Шпигун О.А. Определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот методом ион-парной ОФ ВЭЖХ. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т.43. № 1. С. 20-24.
6. **Дубовик Д.Б.**, Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И. Влияние сильного электролита в составе элюента на удерживание гетерополикислот фосфора и кремния в ион-парной ОФ ВЭЖХ. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 5. С. 300-303.
7. **Dubovik D.B.** The Determination of Silicon and Phosphorus in Spring Waters by Reversed-Phased Ion-Pair HPLC. / "100 Years of Chromatography". Abstr. of 3rd Int. Symposium on Separations in BioSciences (SBS'03). Moscow, 13-18 May 2003. P. 354.
8. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В., Крохин О.В., Шпигун О.А., Нестеренко П.Н. Сорбционное концентрирование молибденовых гетерополикислот кремния и фосфора для последующего ВЭЖХ-определения. /

Тез. докл. Международной научной конференции "Концентрирование в аналитической химии". Астрахань: АстрГУ, 26-29 ноября 2001. С. 12.

9. **Дубовик Д.Б.** Закономерности удерживания гетерополикислот кремния и фосфора в ион-парной ОФ ВЭЖХ. / Тез. докл. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". М: МГУ, 9-12 апреля 2002. С. 16.

10. **Дубовик Д.Б.** Программа "Chromatomod" для расчета параметров удерживания в ВЭЖХ. / Тез. докл. Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". М: МГУ, 15-18 апреля 2003. С. 17.

11. **Дубовик Д.Б.,** Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Ион-парная ОФ ВЭЖХ молибденовых гетерополикислот кремния и фосфора: закономерности удерживания. / Тез. докл. VIII Всеросс. симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. М: РАН, 15-19 октября 2001 г. С. 51.

12. **Дубовик Д.Б.,** Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И., Шпигун О.А. Хроматографическое поведение молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот кремния и фосфора. / Тез. докл. Всеросс. симпозиума "Современные проблемы хроматографии", посвященного 100-летию К.В.Чмутова. М: РАН, 18-22 марта 2002. № 87.

13. **Дубовик Д.Б.,** Иванов А.В. Программа "Chromatomod" для моделирования удерживания гетерополикислот кремния и фосфора в ион-парной ОФ ВЭЖХ./ Тез. докл. IV Всеросс. конф. молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 23-25 июня 2003. С. 150.

14. **Dubovik D.,** Ivanov A., Nesterenko P., Vakstein M., Tikhomirova T.I. Ion-pair Reversed Phase HPLC Determination of Silicon, Phosphorus and Germanium as Their Molybdcic and Tungsten Heteropolyanions. / "Separation of Ionic Solutes". 10-th International Conference SIS'03, Podbanske, High Tatras, Slovakia, 6-11 September. P. 137.

15. **Дубовик Д.Б.,** Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И. Определение кремния и фосфора в минеральных водах методом ион-парной ВЭЖХ с обращенными фазами. / Тез. докл. V Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003" с международным участием. СПб, СПбГУ, 6-10 октября 2003. № 2. С.46. С.201.

Автор глубоко признателен доктору химических наук Павлу Николаевичу Нестеренко за помощь в выполнении диссертационной работы.

Подписано в печать 17.02.04.
Заказ 35. Формат 60x90/16. Усл.печ.л. 1,77.
Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе
в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ

€ 3 683