

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



МАКАРОВ ЕВГЕНИЙ ДЕМЕНТЬЕВИЧ

ПРОТОЧНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ КАК НОВЫЙ
СПОСОБ СОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ.

Специальность 02.00.02 - АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2004

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

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Столяров Борис Владимирович

доктор химических наук, профессор

Зенкевич Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Воронцов Александр Михайлович

кандидат химических наук, доцент

Родников Олег Васильевич

Ведущая организация:

Главная геофизическая
обсерватория им. А.И. Воейкова


г. Санкт-Петербург

Защита состоится " 20 " мая 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите диссертации на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан ___апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

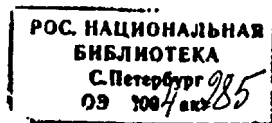


/Папсуева А.Г./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современной аналитической химии совершенствованию известных и разработке новых схем и методических подходов к определению загрязняющих веществ в природных и техногенных объектах уделяется большое внимание. Общеизвестно, что наиболее ответственными этапами в практике' экоаналитического мониторинга являются стадии пробоотбора и пробоподготовки. В разрабатываемых в настоящее время методах анализа отчетливо прослеживаются тенденции к усовершенствованию схем пробоподготовки и миниатюризации необходимого оборудования (устройств для пробоотбора и пробоподготовки), к отказу от использования органических растворителей и сокращению числа стадий аналитического цикла (за счет совмещения стадий пробоотбора и пробоподготовки). Примером подобного подхода является предложенный в 1989-90 г.г. Павлишиньш и сотр. метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), очень быстро завоевавший необычайную популярность (применению и развитию метода ТФМЭ посвящены сотни публикаций).

Несмотря на большой интерес, предьявляемый к данному методу многочисленными пользователями, анализ литературных данных и собственный опыт позволяют высказать в адрес ТФМЭ два следующих критических замечания: 1) сорбционная емкость используемых сорбирующих покрытий часто оказывается недостаточной для решения аналитических задач (неудовлетворительные пределы определения); 2) недостаточный ассортимент сорбирующих покрытий; 3) метод основан на использовании хрупкого оборудования, включающего механически непрочные движущиеся кварцевые стержни и трущиеся поверхности



(бугорчатые слои адсорбента или мягкие незащищенные от повреждения слои адсорбента).

Главными преимуществами ТФМЭ являются компактность оборудования, исключение использования растворителей и возможность исключения операции криофокусирования на стадии хроматографического анализа.

Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью усовершенствования схемы сорбционной пробоподготовки при выполнении анализов объектов окружающей среды на содержание микропримесей с целью повышения сорбционной емкости (и как следствие снижение пределов обнаружения), расширения ассортимента сорбирующих материалов, упрощения и удешевления конструкции устройств для твердофазной микроэкстракции при сохранении ее главных преимуществ, а в целом - расширения возможностей метода и аппаратуры.

Целью работы являлась разработка новой схемы проточной микротвердофазной экстракции для концентрирования следов аналитов в газовых и водных матрицах. за счет его использования в проточном варианте и последующего газохроматографического анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать новую схему сорбционной пробоподготовки, основанную на принципах проточного твердофазного микроэкстракционного концентрирования, реализуемой в проточном варианте и легко адаптируемой в конкретные методики газохроматографического анализа, а также необходимое инструментальное обеспечение для ее применения при анализе экотоксикантов в водных и воздушных средах.
2. Оптимизировать условия концентрирования и десорбции сконцентрированных аналитов, в соответствии с предложенной схемой.

3. Оценить аналитические возможности проточного твердофазного микроэкстракционного концентрирования на примере анализа искусственных паро-газовых смесей, содержащих наиболее распространенные экотоксиканты - ароматические углеводороды - с целью сопоставления полученных результатов с данными определений известными способами.

4. Проверить возможности предложенной схемы и аппаратуры для твердофазного микроэкстракционного концентрирования следов различных экотоксикантов в реальных объектах.

Научная новизна. Предложена и экспериментально обоснована схема сорбционной пробоподготовки основанная на использовании проточной микротвердофазной экстракции. Параметры и режимы эксплуатации новых сорбционных устройств для ее реализации выбраны таким образом, чтобы исключить необходимость операции криофокусирования на стадии термодесорбции.

Разработана физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать установление режимов насыщения при концентрировании различных органических соединений с использованием концентраторов различных типов.

Практическая значимость работы Предложены новая схема проточной твердофазной микроэкстракции (ПТФМЭ) и сорбционные устройства для ее реализации, исключающие необходимость криофокусирования на стадии термодесорбции. Использование подобной схемы при пробоподготовке приводит к существенному сокращению времени анализа. Предложенные сорбционные устройства просты по своей конструкции и допускают многократное использование и замену отработанных сорбентов.

На примерах определения микроконцентраций ароматических углеводородов, а также соединений других классов в водных и газовых системах, показаны преимущества предложенного варианта проточной микротвердофазной экстракции.

На защиту выносятся следующие положения

1. Схема подготовки проб при определении следов экотоксикантов в водных растворах и газовых средах, основанная на принципах микротвердофазного концентрирования, реализуемого в проточном варианте, что позволяет регулировать сорбционную емкость сорбирующих устройств, исключить необходимость криофокусирования на стадии термодесорбции, и снизить пределы обнаружения аналитов.
2. Аналитические характеристики предложенной схемы проточного твердофазного микроэкстракционного концентрирования, основанного на принципах твердофазной микроэкстракции в режимах полного улавливания и насыщения (близкого к равновесному).
3. Физико-химическая модель для описания процессов ПТМЭ концентрирования как в режимах полного улавливания и насыщения, так и в области перехода между ними.
4. Экспериментальное использование ПТФМЭ для определения следов органических соединений в газовых средах и водных растворах и ее сравнение с ранее известными аналогами.

Публикации и апробация работы по материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 6 статей и один патент РФ.

Основные результаты работы докладывались на: Всероссийском симпозиуме «Современные проблемы хроматографии» (Москва, 2002 г), Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2002), на 25-м Международном симпозиуме по капиллярной

хроматографии (Рива дель Гарда, Италия, 2002), на 3-м Международном симпозиуме по разделению в бионауках SBS'03.(Москва, 2003), на V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием (Санкт-Петербург, 2003), на Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы», (Клязьма, Московская обл., 2004)

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, трех глав; первая глава содержит обзор литературных данных; вторая — общую характеристику объектов и методов исследования; третья - сравнительную характеристику разработанных сорбционных устройств и обсуждение областей применения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 27 рисунков, 28 таблиц и список цитируемой литературы из 121 наименования.

Основное содержание работы

Во введении рассматривается актуальность создания эффективных методов и схем концентрирования примесей экотоксикантов в различных матрицах и последующей их подготовки к анализу. Здесь же сформулирована цель работы, указана ее новизна и практическая ценность.

В первой главе «Использование твердофазной экстракции при определении следов органических соединений» представлен обзор литературы посвященной использованию твердофазной экстракции при определении следов органических соединений.

Дана классификация основных методов концентрирования следов органических соединений в различных матрицах. Показано, что в разработанных в последние годы методиках концентрирования прослеживаются тенденции к миниатюризации необходимого оборудования, отказу от использования на стадии десорбции

растворителей а также сокращению числа промежуточных стадий аналитического цикла.

Описан наиболее успешный из методов концентрирования - твердофазная микроэкстракция. Охарактеризована общая идея и принципы твердофазной микроэкстракции. ТФМЭ основана на равновесном (или близком к равновесному) распределении целевых аналитов между слоем полимерной неподвижной фазы, которая нанесена на кварцевый стержень и матрицей образца. Рассмотрены основные параметры, влияющие на процесс ТФМЭ.

Обсуждаются новые подходы (in-tube, fiber-in-tube, stir bar sorptive extraction, INCAT) в ТФМЭ их основные особенности и характеристики, варианты использования, области их применения в хроматографии.

Показаны основные достоинства и ограничения ТФМЭ. К ограничениям ТФМЭ относят следующие: конструктивная сложность и высокая стоимость сорбирующих устройств, недостаточная в ряде случаев сорбирующая емкость носителей сорбирующего слоя, недостаточный, по избирательности сорбции ассортимент сорбирующих покрытий.

На основе проведенного обзора научных публикаций сделан вывод, о возможности дополнительного совершенствования сорбционной пробоподготовки (в газовой хроматографии) с использованием проточной микротвердофазной экстракции.

Короткие отрезки капиллярных колонок, а также миниатюрные полые иглы-ловушки могут быть успешно использованы для эффективного концентрирования широкого круга органических соединений, присутствующих в водных и газовых средах. Однако до сих пор не предпринимались попытки создания концентрирующих устройств на основе стандартных медицинских игл, заполненных мелкодисперсными сорбентами или насадками хроматографических колонок и позволяющих

проводить стадию десорбции без предварительного концентрирования.

С учетом литературных данных этот тип сорбирующих устройств нам представляется весьма перспективным для решения задач определения экотоксикантов. Экспериментальная проверка этого предположения и составила основу диссертационной работы.

Во 2-ой главе «Общая характеристика объектов и методов исследования» приведены характеристики используемых материалов, аппаратура и условия газохроматографического анализа, рассмотрены экспериментальные установки и методики проведения измерений. В соответствии с целями и задачами, экспериментальная работа состояла из нескольких частей, а именно, разработки, создания и изучения микротвердофазных концентраторов для проведения проточной микротвердофазной экстракции, а также аналитических методик определения.

В 3-ей главе **«Разработка схемы проточной твердофазной микроэкстракции»** обсуждается новая усовершенствованная схема сорбционной пробоподготовки (для газовой хроматографии) основанная на использовании проточной микротвердофазной экстракции. Для реализации новой схемы сорбционного концентрирования микропримесей и их последующей десорбции предложены три новых типа микротвердофазных концентраторов.

Для концентрирования микропримесей известное количество анализируемой среды (газа или жидкости) пропускают через микротвердофазные концентраторы, содержащие слой сорбента с последующей десорбцией. Для этого игловой концентратор располагали в прогретом испарителе газового хроматографа (для плоского и цилиндрического в испаритель помещали только иглу, а плоскую или цилиндрическую колонку с сорбентом обогревали внешней миниатюрной

электропечью при температуре ~ 250 °С, при этом через устройство непрерывно продували газ-носитель). Модифицированная схема газового хроматографа изображена на рис. 2.

По сравнению с методом ТФМЭ предлагаемая схема проточного твердофазного микроэкстракционного концентрирования имеет следующие преимущества. Во-первых, количество сорбента в предлагаемом нами игловом микроконцентраторе больше, поскольку в микроконцентраторе для ТФМЭ часть полезного объема иглы занята выдвигающимся из иглы стержнем; увеличение объема используемого сорбента позволяет снизить пределы аналитического определения примесей.

Во-вторых, использование подобной схемы подготовки проб позволяет исключить операцию криофокусирования на стадии термодесорбции.

В-третьих, предлагаемая конструкция предлагаемых нами сорбирующих устройств проще, надежнее и дешевле, т.к. она не содержит механически движущихся частей и специального, достаточно сложного по конструкции стержня, на поверхности которого закреплен слой сорбента.

Были охарактеризованы приемы определения бензола и его ближайших гомологов в искусственно приготовленных водных и газовых смесях. Было показано, (см. табл. 1,2), что использование схемы проточного микротвердофазного концентрирования с игловыми сорбционными устройствами позволяет определять простейшие ароматические углеводороды на уровне концентраций 1-5 мкг/л и 0.5 мг/м³ (в водных и газовых средах соответственно).

Таблица 1. Экспериментальные данные, относящиеся к ПТФМЭ ароматических углеводородов из водных образцов. Сорбирующий элемент - игловой концентратор заполненный тенаксом GC (длина слоя 1 см).

Компонент	Концентрации углеводородов в модельном водном растворе (1,2,3,4-номера растворов) мг/л			
	1	2	3	4
бензол	0.45	0.09	0.031	0.0087
толуол	0.48	0.10	0.033	0.0086
этилбензол	0.46	0.09	0.031	0.0093
п-ксилол	0.93	0.19	0.064	0.0084
Площади пиков (А) (средние значения по 5 опытам), мкВ·с				
бензол	2757	284	91	55
толуол	3795	304	80	28
этилбензол	3748	343	80	16
п-ксилол	4016	322	73	22

Таблица.2. Метрологические характеристики результатов анализа модельной паро-газовой смеси углеводородов, содержащей бензол - 5.8 мг/м³, толуол - 4.6 мг/м³, этилбензол- 4.5 мг/м³, «-ксилол - 4.1 мг/м³ скорость пропускания паро-газовой смеси через игловой концентратор заполненный ПДФ-Ж.

$${}^1\Delta A = \pm t_{p,d-1} * S/(n^{1/2}) (p=0.95, n=5, t=2.78)$$

Компонент	V, мл	А, мкВ·с			Sг
		A _{ср}	ΔA ¹	A _{расч}	
бензол	100	34	1	34	0.03
толуол		61	1	61	0.02
этилбензол		56	2	55	0.04
п-ксилол		75	3	75	0.04
бензол	200	44	1	44	0.02
толуол		112	3	112	0.02
этилбензол		103	5	106	0.05
п-ксилол		142	2	148	0.02
бензол	300	44	1	43	0.02
толуол		169	6	169	0.03
этилбензол		169	11	155	0.06
п-ксилол		235	14	218	0.06
бензол	400	34	3	35	0.09
толуол		180	6	181	0.03
этилбензол		205	6	202	0.03
п-ксилол		274	12	286	0.05
бензол	500	26	2	26	0.07
толуол		179	13	175	0.08
этилбензол		248	15	245	0.06
п-ксилол		340	32	350	0.09
бензол	600	23	1	23	0.06
толуол		169	4	171	0.02
этилбензол		299	8	285	0.03
п-ксилол		421	27	411	0.07

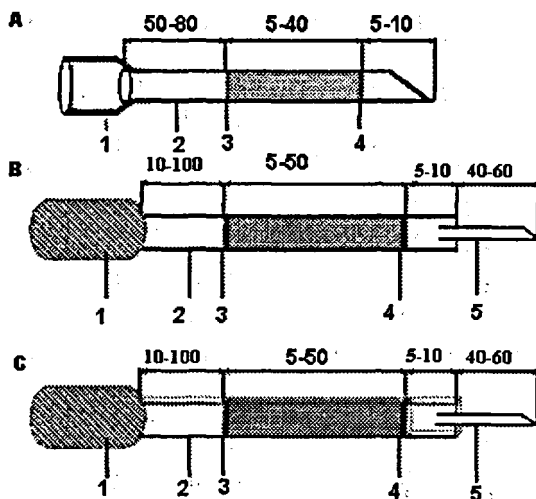


Рис.1а,б,с. Концентраторы использованные в работе.

А- игольной микроконцентратор, 1-конус иглы; 2- стебель иглы $d_{\text{внеш.}}=0.8$ мм, $d_{\text{внутр.}}=0.5$ мм; 3,4- заглушки из стекловолокна.

В- цилиндрический концентратор. 1-съемная соединительная муфта; 2-корпус стальной трубки, $d_{\text{внеш.}}=2.0$ мм, $d_{\text{внутр.}}=1.0$ мм; 3,4- заглушки из стекловолокна; 5- медицинская игла $d_{\text{внеш.}}=0.8$ мм, $d_{\text{внутр.}}=0.5$ мм.

С- плоский концентратор (1,3,4,5-те же что у цилиндрического), 2-плоская прямоугольная колонка (толщина 1.0 мм, длина 160.0 мм, ширина 5.0 мм)

Как можно заметить из данных таблиц, наблюдается хорошая повторяемость (относительные стандартные отклонения не превышают 0.1). При анализе водных образцов было установлено, что на эффективность сорбции влияет скорость пропускания раствора через слой сорбента. В наших опытах скорость пропускания исследуемого водного раствора через иглу-ловушку варьировала в интервале от 0.5 до 2,0 мл/час (оптимальная скорость ~ 2 мл/мин). Оказалось, что при больших скоростях пропускания анализируемого раствора наблюдается проскок анализируемых компонентов через игольной концентратор, процесс сорбции становится менее эффективным, пики определяемых компонентов на хроматограмме практически не обнаруживаются.

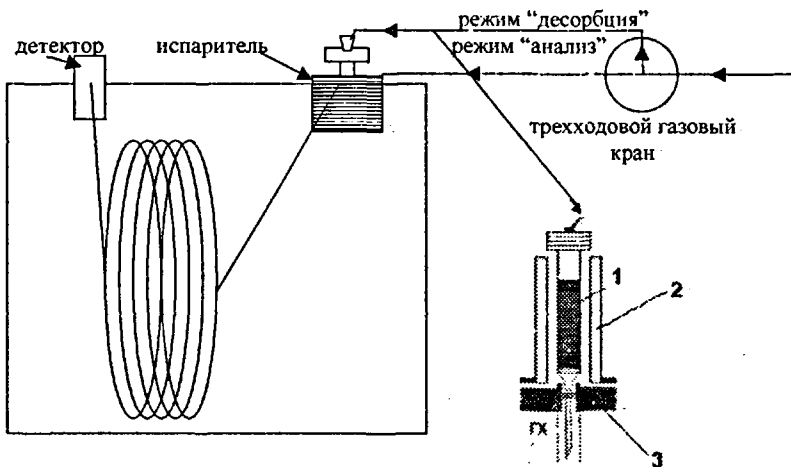


Рис.2. Схема газовых коммуникаций газа-носителя хроматографа "Цвет-100", для проведения десорбции углеводородов из иглового концентратора. Справа приведен фрагмент схемы для плоского и цилиндрического, 1-концентратор, 2-внешняя печь, 3-испаритель хроматографа) (для "Цвет-500" схема аналогична).

Для доказательства стационарности процесса были рассчитаны относительные коэффициенты распределения (при использовании для концентрирования из водных растворов сорбирующих устройств заполненных 10 % масс, полидиметилсилоксана (ПДМС) на Хроматоне N-AW) ближайших пшологов бензола и сопоставляли их с литературными данными, относящимися к, аналогичной системе: ПДМС - вода, но найденными по результатам статической твердофазной микроэкстракции в условиях заведомого равновесия. Близость тех и других величин (относительные коэффициенты распределения в системе H₂O/ПДМС для толуола, этилбензола, кумола из литературы - 1, 3, 7.88, экспериментальные - $1, 3.5 \pm 0.7, 7.6 \pm 1.3$) позволила заключить, что и в реализуемом нами динамическом режиме, при использовании игловых концентраторов, сорбция протекает «равновесно». При использовании схемы ПТФМЭ для анализа простейших ароматических углеводородов в искусственных паро-газовых смесях были выявлены оптимальные

режимы концентрирования и десорбции. Было показано влияние скорости аспирирования и температуры десорбции на эффективность сочетания обеих стадий определений. На стадии концентрирования выявлены закономерности связанные с «вытеснением» летучих компонентов более высококипящими.

Во второй части третьей главы было показано практическое применение схемы ПТФМЭ. Было показано, что цилиндрические концентраторы, обладающие большей сорбционной емкостью, позволяют определять низшие ароматические углеводороды в табачном дыме. Для этого был использован прием «вычитания» мешающих компонентов (кислород и азотсодержащих соединений). Полученные результаты (например, в сигаретах «Союз-Аполлон» найдено бензола $73,6 \pm 3,0$ мкг/сиг., толуола $75,0 \pm 1,8$ мкг/сиг. и этилбензола в сумме с изомерными ксилолами $17,7 \pm 0,3$ мкг/сиг) согласуются с надежными литературными данными (относящимися к множеству опытных партий английских и американских сигарет).

В третьей части третьей главы обсуждается схема ПТФМЭ концентрирования с использованием плоских концентраторов. Охарактеризован новый тип сорбирующих устройств для концентрирования примесей - плоский концентратор, позволяющий упростить технику эксперимента по сравнению с широко используемым методом твердофазной экстракции и, в сочетании с последующим газохроматографическим анализом, еще более снизить пределы определения экотоксикантов из водных и газообразных сред. Новое устройство испытано на примере анализа искусственных паро-газовых смесей результаты представлены в табл.3.

Проведено сравнение плоского микроконцентратора с предложенными ранее цилиндрическим и игольчатым микросорберами.

Таблица.3. Характеристика сходимости результатов и оценка систематической > погрешности анализа ароматических углеводородов в модельных паро-газовых смесях (содержащих: бензола 7.7, толуола 7.1, этилбензола 3.2, о-ксилола 5.8 мг/м³)

при их концентрировании с использованием плоского микросорбера

типа С (заполненного 20 мг ПДФ-1).

Компонент	V, мл	$\bar{A}_{\text{средн}}$	Введено C ₁ /ΣC _n ,%	Найдено A ₁ /ΣA _n ,%	$t = \frac{C_0 - \bar{C}}{\sqrt{\frac{(\Delta C_0)^2}{3} + \frac{S_r^2}{n}}}$	S _r	n	t _{таб}
бензол	100	1596	32,4±1,62	29,6	3,0	0,088	5	2.57
толуол		1674	29,8±1,49	31,1	1,5	0,080	5	2.57
этилбензол		894	13,4±0,67	16,6	8,2	0,068	5	2.57
о-ксилол		1220	24,4±1,22	22,7	2,4	0,075	5	2.57
бензол	200	2813	32,4±1,62	30,2	2,4	0,050	5	2.57
толуол		2895	29,8±1,49	31,1	1,5	0,055	5	2.57
этилбензол		1540	13,4±0,67	16,5	-8,0	0,053	5	2.57
о-ксилол		2062	24,4±1,22	22,2	3,1	0,051	5	2.57
бензол	300	5335	32,4±1,62	30,0	2,6	0,030	5	2.57
толуол		5504	29,8±1,49	30,9	1,3	0,035	5	2.57
этилбензол		2973	13,4±0,67	16,7	8,5	0,040	5	2.57
о-ксилол		3990	24,4±1,22	22,4	2,8	0,016	5	2.57
бензол	400	6837	32,4±1,62	30,0	2,6	0,121	5	2.57
толуол		7023	29,8±1,49	30,8	1,2	0,105	5	2.57
этилбензол		3824	13,4±0,67	16,8	8,7	0,098	5	2.57
о-ксилол		5096	24,4±1,22	22,4	2,8	0,083	5	2.57
бензол	500	7484	32,4±1,62	30,9	1,6	0,080	5	2.57
толуол		7323	29,8±1,49	30,3	0,6	0,078	5	2.57
этилбензол		4014	13,4±0,67	16,6	8,2	0,106	5	2.57
о-ксилол		5377	24,4±1,22	22,2	3,1	0,124	5	2.57
бензол	600	11108	32,4±1,62	28,9	3,7	0,038	5	2.57
толуол		11699	29,8±1,49	30,5	0,8	0,041	5	2.57
этилбензол		6692	13,4±0,67	17,4	10,3	0,058	5	2.57
о-ксилол		8889	24,4±1,22	23,2	1,7	0,035	5	2.57

Использование ПДФ-1 для концентрирования стирола, оказалось предпочтительнее использования генакса GC. Как видно из экспериментальных данных табл.4:

Таблица 4. Сравнение схемы ПДФМЭ с использованием цилиндрического и плоского концентраторов.

Сорбирующий материал ¹	А, мкВ*с						$\bar{A}_{ср}$	S_r
	№1	№2	№3	№4	№5	№6		
Тенакс GC	1191	1055	939	1175	986	1038	1064	0.105
ПДФ-1	4418	4631	4387	4740	4218	4511	4484	0.046

- Объем пропущенного газа (содержанием стирола 66.3 мг/м^3) через плоские концентраторы составлял 500 см^3

при заполнении концентраторов плоского типа ПДФ-1 их сорбционная емкость оказывается существенно выше, чем в случае тенакса GC, хотя массы сорбентов в сорбционных устройствах были сопоставимыми

Предлагаемое устройство с такими сорбентами как, тенакс GC и полидифенилфталид-1 в режиме полного улавливания, может обеспечить устойчивое определение простейших ароматических углеводородов в паро-газовых смесях на уровне $\sim 0.01 \text{ мг/м}^3$ (ниже ПДК) с повторяемостью (сходимостью) результатов, оцениваемой относительным стандартным отклонением S_r , не менее 0.14.

Для оценки предела обнаружения использовали модельные паро-газовые смеси ароматических углеводородов разной концентрации. Наименьший предел обнаружения ароматических углеводородов может быть достигнут при использовании плоского микросорбера с ПДФ-1. Сорбционные устройства предлагаемого типа при объеме паро-газовых проб V (л) и работе с насадочными колонками со стандартным пламенно-ионизационным детектором (предел устойчивого детектирования $m_{пред} \approx 10 \text{ нг}$) обеспечивают предел обнаружения простейших ароматических углеводородов в режиме полного улавливания т.е. при $V_{пред} \leq V$ ($V_{пред} \approx$

$V_r \times (1 - \frac{2}{\sqrt{N}})$ где V_r - удерживаемый объем конкретного соединения при температуре отбора пробы, N -эффективность сорбирующего устройства, т.т.):

$$C(\text{мг}^3/\text{м}^3) \approx 10^3 \times m_{\text{сред}} / V$$

Схема ПТФМЭ была успешно использована в разработанном методе определения общего органического фосфора в водных средах. Метод основан на применении исчерпывающего гидрогенолиза ФОС до фосфина с последующим его накоплением в плоском микроконцентраторе и газохроматографическим анализом с термоионным детектором.

При разработке предложенного метода была проведена оптимизация режимов гидрогенолиза, концентрирования и последующей термодесорбцией образующегося фосфина в хроматограф.

Таблица 5. Сходимости результатов и сравнение площадей пиков фосфина при гидрогенолизе различных молекулярных соединений с предварительным концентрированием фосфина в плоском концентраторе.

Компонент	Масса фосфора (m_p), г в пробе	Λ , мкВ*сек				$A_{\text{сред}} \pm \Delta A$	$(\Lambda_{\text{сред}}/m_p)$
		опыт №1	опыт №2	опыт №3	опыт №4		
$(C_4H_9)_3P$	$74.8 \cdot 10^{-9}$	1533	1467	1336	1346	1420 ± 98	19,0
$(C_4H_9O)_3PO$	$68.8 \cdot 10^{-9}$	1232	1254	1242	1259	1247 ± 22	18,1
$(C_6H_5)_4PBr$	$1.06 \cdot 10^{-9}$	19	25	27	19	22 ± 4	20,8

Как видно из сравнения отношений $A_{\text{сред}}/m_p$ в табл. 5, степень конверсии всех исследуемых соединений близка, это значит, что подобранные оптимальные условия гидрогенолиза одинаковы для всех соединений, что открывает возможность унифицированного определения ООФ при наличии в пробе фосфорсодержащих веществ различного строения и природы. Таким образом плоские концентраторы для проточной микротвердофазной экстракции могут быть использованы при определении фосфина в продуктах гидрогенолиза с целью разработки

конкретных методик определения общего органического фосфора в различных природных объектах.

В последней части третьей главы «Выявление стационарного режима при концентрировании микропримесей ароматических углеводов парогазовых смесей» рассмотрена физико-химическая модель концентрирования, основанная на представлении процесса ПТФМЭ в виде последовательности стадий «сорбция-десорбция».

к совокупности эквидистантных или равноотстоящих по интервалам ΔV значений площадей хроматографических пиков каждого десорбата, была применена авторегрессионная модель второго порядка (АР-2), устанавливающая корреляцию любых трёх ближайших отсчётов $A(V+2\Delta V)$, $A(V+\Delta V)$ и $A(V)$, где ΔV - интервал (равный объём, например 100 мл, для данных $A(V)$)

$$A(V + 2\Delta V) = p A(V + \Delta V) + q A(V) + r \quad (1), \quad \text{где } p, q, r \text{ - коэффициенты}$$

вычисляемые методом наименьших квадратов (QBasic). Разностное уравнение (1) имеет общее решение:

$$A(V_g) = A(0) + C_1 \exp(-k_1 V) + C_2 \exp(-k_2 V) \quad (2) \text{ если корни характеристического уравнения } z^2 + pz + q = 0 \text{ являются вещественными.}$$

В химической кинетике при обсуждении последовательных двухстадийных реакций типа: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ концентрация вещества C как функция времени $[C(t)]$ описывается аналогичным выражением:

$$C(t) = a_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \cdot t) \right), (3)$$

где a_0 - концентрация вещества A в начальный момент времени ($t = 0$), k_1 и k_2 - константы скоростей соответствующих стадий. Сходство уравнений (1) и (3) - было использовано для интерпретации результатов обработки экспериментальных данных.

Применение модели к полученным экспериментальным данным (см.

рис.3.) позволяет прогнозировать оптимальные режимы концентрирования для различных типов сорбционных устройств. Таким образом, использование для описания процессов концентрирования. модели дает возможность оценивать объемы парофазных смесей, начиная с которых режим концентрирования можно считать стационарным (или близким к равновесному). Адекватность модели характеризуется хорошими коэффициентами корреляции полученных значений с экспериментальными результатами для всех трех типов концентраторов (на уровне 0.96-0.99).

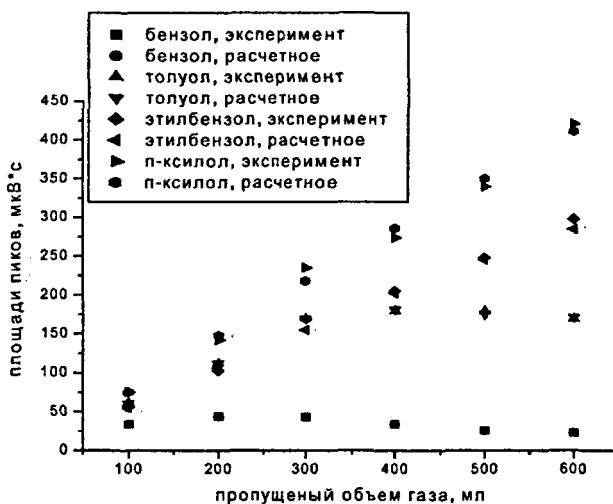


Рис. 3. Графическая зависимость соответствия экспериментальных и теоретических данных полученных с использованием физико-химической модели (результаты в табл. 2.)

Выводы

1. Предложена схема проточного микротвердофазного концентрирования экотоксикантов, совмещающая стадии отбора и подготовки проб и позволяющая исключить операцию криофокусирования в ходе термодесорбции и последующего газохроматографического анализа.

2. Исключение стадии криофокусирования достигается с использованием трех предложенных новых типов микротвердофазных концентраторов, различающихся по сорбционной емкости и, следовательно, характеризующихся разными «соотношениями» режимов полного улавливания и насыщения (стационарного).
3. Для описания сорбционных режимов в предложенной схеме ПТФМЭ концентрирования. использована физико-химическая модель концентрирования, основанная на представлении процесса в виде последовательности стадий «сорбция-десорбция». Применение модели к полученным экспериментальным данным позволило прогнозировать оптимальные режимы концентрирования для различных типов сорбционных устройств.
4. С использованием предложенной схемы ПМТФ концентрирования разработаны способы и методики анализа ароматических углеводородов в газовых матрицах и водных растворах, обеспечивающие возможность определения простейших гомологов этого класса в водных растворах на уровне до 0.05 мкг/л, в парогазовых смесях до 0.01 мг/м³ (с относительным стандартным отклонением не превышающем 0.15), в том числе в табачном дыме, а также определения фосфина в составе продуктов высокотемпературного гидрогенолиза ФОС.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Мариничев А.Н, Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Стационарный режим при концентрировании на поверхности сорбента микропримесей ароматических углеводородов парогазовых смесей.// Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 12. С. 1945-1948.

2. Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Иглового концентратора и его применение для определения экотоксикантов в водных и газообразных средах.// Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 3. С. 242-248.
3. Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Микросорбенты для концентрирования экотоксикантов в газохроматографическом анализе природных и техногенных объектов. // Лабораторный журнал. 2002. №1(1). С.16-21.
4. Berezkin V.G, Makarov E.D., Stolyarov B.V. Needle-Type Concentrator and its Application for Ecotoxicants Determination in Liquid and Gaseous Media. Тезисы 25-ого международного симпозиума по капиллярной хроматографии. (25th International Symposium on Capillary Chromatography). Riva del Garda, Italy, 2002. С. 1-15. CD-ROM.
5. Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Иглового концентратора и его применение для определения экотоксикантов в водных и газообразных средах. Тезисы Всероссийского симпозиума «Современные проблемы хроматографии». Москва, 2002. с. 141.
6. Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Микросорбенты для концентрирования экотоксикантов в газохроматографическом анализе природных и техногенных объектов. Тезисы Всероссийской конференции «Аналитические приборы», СПб., 2002. с. 176-177.
7. Орлова О.И., Макаров Е.Д., Столяров Б.В., Зенкевич И.Г.. Доказательство образования фосфина в условиях исчерпывающего гидрогенолиза фосфорорганических соединений // Вестник СПбГУ. 2003. Сер. Физ., хим. №4. С. 83-88.
8. Berezkin V.G. Makarov E.D. Stolyarov. B.V. Needle-type concentrator and its application to the determination of pollutants // J. Chromatogr. A. 2003.V. 985. №1-2. P. 63-65.9. Макаров Е.Д., Орлова О.И., Зенкевич И.Г и др. Определение общего органического фосфора методом

исчерпывающего гидрогенолиза. Тезисы V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием. СПб., 2003 г., с.87.

10. Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Способ анализа примесей веществ в газообразных или жидких средах и устройство для концентрирования примесей веществ. Патент Российской Федерации № 2001127288 от 27.06.2003

И. Berezkin V.G., Makarov E.D., **Stolyarov B.V.**, Orlova O.I. Gas Chromatographic Determination of the Total Organic Phosphorus by Exhaustive Hydrogenolysis and the Following Concentration of the Phosphine. Abstracts 3rd Int. Symposium on Separations in BioSciences SBS'03. Moscow, 2003. p.214.

12. Berezkin V.G., Kartsova L.A., Makarov E.D., **Stolyarov B.V.** New Methods and Types of Bifunctional Devices for Concentration Impurity and Subsequent Their Input in Gas Chromatograph. Abstracts 3rd Int. Symposium on Separations in BioSciences SBS'03. Moscow, 2003. p 107.

13. Makarov E.D., Kartsova L.A., Khmelnsky I.K.. Investigation of Phenols Sorption on Sorbents Contained Crown Ethers. Abstracts 3rd Int. Symposium on Separations in BioSciences. Moscow, 2003. p 185.

14. Berezkin V.G., Makarov E.D., **Stolyarov B.V.**, Solomonova P.P. Needle-Type Concentrator and its Application for Determination Aromatic Hydrocarbons by Trapping from the Mainstream Cigarette Smoke. Abstracts 3-rd Int. Symposium on Separations in BioSciences. SBS'03. Moscow, 2003. p. 219.

15. Карцова Л.А., Макаров Е.Д., Хмельницкий. И.К. Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы». Москва, 2004. с. 143.

ЛРН№ 040815 от 22.05.97.

Подписано к печати 14.04.2004 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3227.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

7114