На правах рукописи

Статкус Миханл Александрович

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ПРОТОЧНЫХ СОРБЦИОННО-ЖИДКОСТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ АНАЛИЗА: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

02.00.02 - аналитическая химия

Grafi

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



Москва – 2008

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

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Цизин Григорий Ильич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Ланин Сергей Николаевич, Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова
	доктор химических наук Хамизов Руслан Хажсетович, Институт геохимии и аналитической химии имени В И Вернадского
Ведущая организация:	Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Защита состоится 10 декабря 2008 г. в 15 ч 00 мин в ауд. 344 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88. по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 7 ноября 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

UT of

Торочешникова И. И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Многие задачи современной аналитической химии, такие как анализ сложных смесей, определение следовых количеств веществ, часто решают с использованием комбинированных методов, включающих стадию разделения и концентрирования Наилучшие характеристики таких методов достигаются не только выбором и оптимизацией условий концентрирования и определения, но прежде всего – их совместной оптимизацией Такая оптимизация подразумевает глубокое понимание не только практических аспектов сочетания методов, но и их теоретических основ

анализа растворов чаще применяют В комбинированных методах концентрирование, проточный вариант сорбционное его позволил автоматизировать стадию пробоподготовки, достичь высокой чувствительности и воспроизводимости определения Несмотря на то, что использованию сорбционного концентрирования в проточных системах посвящен целый ряд обзоров и монографий, теоретические основы этого направления, включающие установление влияния кинетических и термодинамических параметров сорбции и десорбции микрокомпонента на формирование зоны его концентрата в потоке, фактически не разработаны Большинство авторов, предложивших различные методики сочетания сорбционного концентрирования и последующего проточного определения, использовали в своих работах лишь эмпирические приемы оптимизации условий эксперимента

Математическое описание поведения микрокомпонента на всех стадиях проточного определения, включающего концентрирование, позволило бы не только более эффективным образом проводить оптимизацию параметров проточной системы, но и предсказывать характеристики комбинированного метода анализа, прежде всего – степень извлечения микрокомпонента и коэффициент увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования Более того, по нашему мнению, возможен расчет условий концентрирования в системах со сложными детекторами на основании экспериментальных данных, полученных в аналогичных системах с использованием простых и недорогих детекторов.

Ранее в работах нашей группы предложено использовать так называемые детерминированные модели динамики сорбционных процессов для выбора эффективных сорбционных систем и оптимизации условий сорбционного концентрирования Однако эффективность проточного сорбционного концентрирования во многом определяется не только стадией сорбции, но и стадией последующей десорбции микрокомпонента, а также дисперсией зоны концентрата в потоке Для единого математического описания всех стадий сорбционного концентрирования в проточной системе анализа в настоящей работе использован аппарат уравнений в частных производных, аналогичный развитому ранее для описания стадии сорбции

Цель работы. Цель работы состояла в разработке математической модели, описывающей поведение микрокомпонента на всех стадиях сорбционного концентрирования в проточной системе анализа и применении этой модели для разработки и оптимизации проточных сорбционно-жидкостно-хроматографических систем химического анализа

Конкретные задачи исследования были следующими

- выбор структуры математической модели для описания поведения микрокомпонента и разработка методов расчета параметров уравнений модели по экспериментальным данным,
- разработка процедур расчета зависимости степени извлечения микрокомпонента от объема пропущенного образца, расчета формы и ширины зоны концентрата в потоке после десорбции микрокомпонента,
- проверка разработанной модели на примере выбора оптимальных условий концентрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на силикагеле с привитыми октадецильными группами, расчет формы и ширины зоны концентрата после десорбции,
- проверка разработанной модели на примере описания поведения микрокомпонента в многокомпонентной системе учет влияния гидрокарбоната и сульфата на извлечение нитрата анионообменником с четвертичными аммониевыми группами StarIon A300,
- разработка методики проточного сорбционно-жидкостнохроматографического определения ПАУ в водах различных типов с применением математического моделирования,
- оценка перспектив применения предложенного подхода для разработки проточных систем анализа, включающих стадию сорбционного концентрирования

Научная новизна. Предложена математическая модель, включающая уравнения равновесия, массопереноса и материального балланса в частных производных, описывающая поведение микрокомпонента в проточных системах анализа на стадиях сорбции и десорбции Разработана процедура расчета физикохимических параметров модели на основе итерационной минимизации расхождения экспериментальных и теоретических динамических выходных кривых Разработана процедура оценки доверительных интервалов физикохимических параметров модели по дисперсии экспериментальных данных На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты распределения, массопереноса и продольной дисперсии при сорбции и десорбции ПАУ на сорбенте SiO₂-C₁₈ и нитрата на сорбенте StarIon A300

Практическая значимость. Показана правомерность использования предложенной модели для описания поведения микрокомпонентов в проточных системах анализа, включающих концентрирование некоторых ПАУ на S1O₂-C₁₈ и нитрата на анионообменнике StarIon A300 Модель использована для выбора условий концентрирования

Предложены процедуры, позволяющие рассчитывать форму и ширину зоны концентрата в потоке после десорбции при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении ПАУ в растворах Предложены процедуры для учета взаимного влияния анионов на стадии сорбции при их проточном сорбционноионохроматографическом определении

Разработана методика проточного сорбционно-жидкостнохроматографического определения ПАУ в водах различных типов

-4-

Автор выносит на защиту:

- Математическую модель, описывающую поведение микрокомпонента в проточных системах анализа совместно на стадиях сорбции и десорбции
- Методы расчета коэффициентов продольной дисперсии, массопереноса и распределения микрокомпонента на стадиях сорбции и десорбции по экспериментальным данным
- Результаты изучения кинетики и термодинамики сорбции и десорбции нафталина и пирена на силикагеле с привитыми октадецильными группами
- Расчеты формы и ширины зоны концентрата в потоке десорбирующего раствора после десорбции при различных значениях коэффициентов распределения, массопереноса и продольной дисперсии микрокомпонентов
- Результаты изучения взаимного влияния неорганических ионов при концентрировании на апионообменнике StarIon A300
- Методнку проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения ПАУ в водах различных типов

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Всероссниском симпознуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, 2004), Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005), Научной конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, 2005), 2-й Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2005), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии», (Краснодар, 2005), 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis «IMA'05», (Iraklion, Greece, 2005), 2-й Международной конференции «Экстракция органических соединений» ЭОС-2005 (Воронеж, 2005), International Symposium on Environmental Analytical Chemistry «ISEAC 34», (Hamburg, Germany, 2006), International Symposium on High Performance Liquid Phase Separation and Related Techniques «HPLC 2006» (San Francisco, USA, 2006), International Congress on Analytical Sciences «ICAS 2006», (Moscow, 2006), International Symposium on Chromatography «ISC 2006», (Copenhagen, Denmark, 2006), Conference «INTERACT», (Perth, Australia, 2006), Научной конференции «Ломоносовские чтения», (Москва, 2006), Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России", (Краснодар, 2007), 3-ей Всероссийской конференции «Аналитические приборь», (С -Петербург, 2008)

Публикации. Основное содержание работы изложено в 18 печатных работах в 7 статьях и 11 тезисах докладов

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (244 наименования) Работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 21 таблицу

Основное содержание работы Обзор литературы

Систематизированы опубликованные данные по проточным сорбционножидкостно-хроматографическим методам анализа Рассмотрены подходы к выбору условий проведения концентрирования, обсуждены дополнительные процедуры, направленные на улучшение метрологических характеристик комбинированного метода Приведены многочисленные примеры проточного сорбционно-ВЭЖХ определения различных органических и неорганических веществ

Экспериментальная часть

ПАУ концентрировали на октадецилсиликагеле SiO₂-C₁₈ (БиоХимМак, Россия) Анионы концентрировали на сополимере стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами Star-Ion A300 (Phenomenex, США)

Использовали растворы ПАУ (нафталина, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена) в ацетонитриле, карбоната, гидрокарбоната, нитрата и сульфата натрия в деионизованной воде

Для осуществления экспериментов в проточном режиме использовали автоматизированный комплекс оборудования для проточного сорбционнохроматографического определения малых количеств веществ, состоящий, в основном, из узлов серийно выпускаемого оборудования (Аквилон, Россия)

Разработка математической модели, описывающей поведение микрокомпонента в проточных системах анализа, включающих сорбционное концентрирование

При разработке проточных методов анализа, включающих стадию сорбционного концентрирования, необходимо выбрать оптимальные значения параметров эксперимента, которые обеспечивают достижение наилучших метрологических характеристик комбинированного метода Экспериментальная оптимизация всех стадий проточного определения (выбор сорбента, размера его частиц, условий сорбции и десорбции, и др) весьма длительна, трудоемка и может требовать значительных затрат В связи с этим особое значение для оптимизации условий проточного определения, а также для прогноза поведения микрокомпонента при изменении условий такого определения принимает использование расчетных методов

Рассмотрены различные типы предложенных ранее математических моделей динамики сорбции, показано, что наиболее корректное описание сорбционных систем возможно при использовании уравнений в частных производных Для описания стадий сорбции и десорбции микрокомпонента в проточных системах анализа предложено использовать две системы уравнений, состоящие из уравнений материального баланса (1), кинетики внешнедиффузионного массопереноса (2) и равновесного распределения микрокомпонента (3) с начальными и граничными условиями

$$f \frac{\partial c}{\partial v} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = D_{I} \frac{\partial^{2} c}{\partial v^{2}}$$
(1)

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c(x,t) - c_{paws}(x,t)) \qquad (2) \qquad K_d = \frac{a_{paws}}{c_{paws}} = const \qquad (3)$$

где v – мертвый объем сорбционной системы (колонки) от ее начала до данной точки (мкл), f - объемная скорость пропускания раствора (мкл/с), D_l - коэффициент продольной дисперсии (мкл \times мкл/с), где β – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса (c⁻¹), $K_d =$ коэффициент распределения микрокомпонента в случае линейной изотермы сорбции Для численного решения систем уравнений, описывающих поведение микрокомпонента в сорбционной системе, предложено использовать среду Comsol Использовали режим моделирования «одномерная конвекция и диффузия» Концентрацию микрокомпонента в фазе раствора и сорбента описывали двумя переменными Разработали процедуры расчета зависимости степени извлечения микрокомпонента от объема пропущенного образца, расчета формы и ширины зоны концентрата в потоке после десорбции микрокомпонента Предложенная нами схема численного решения уравнений модели позволяет проводить расчет степени извлечения микрокомпонента на стадии сорбции и его распределения по длине колонки по окончании этой стадии, и затем использовать это распределение в качестве начального условия для описания стадии десорбции микрокомпонента

Разработали процедуру решения «обратных задач» динамики сорбции – расчета параметров модели (коэффициентов продольной дисперсии, распределения и массопереноса) по экспериментальным данным В общем виде структура модели динамики сорбции формулируется следующим образом

$$c(x,t) = M[c_{nou}(x), c_{axobn}(t), p]$$
(5)

где c(x,t) – решение системы уравнений M при заданных начальном распределении концентрации микрокомпонента по системе $c_{Raq}(x)$, концентрации микрокомпонента на входе в колонку $c_{Bvojh}(t)$ и вектора значений параметров уравнений p В результате динамического эксперимента получаем функцию $c_{3\kappa cn}(x,t)$ Как правило, экспериментально возможно получить только ее сечение в некоторой точке $c_{3\kappa cn}(x_0,t)$ (в дальнейших рассуждениях будем опускать переменные-координаты)

Под идентификацией параметров понимают поиск такого вектора *p**, при котором

$$c_{3hcn} = M \left[c_{Hard}, c_{excolut}, p^{*} \right]$$
(6)

Так как экспериментальные данные неизбежно содержат случайные погрешности, очевидно, что, даже в случае полной идентичности модели и экспериментальной системы, получить решение задачи (6) в общем случае невозможно Поэтому сформулировали задачу по-другому поиск такого p^* , при котором определенное некоторым образом расстояние (δ) между функциями c и c_{3scn} минимально Так как результаты эксперимента выражены в виде набора из k пар точек $\{l_i, c_i\}_{1 \le c_3}$, то есть являются не функцией, а вектором значений функции в точках $\{t_i\}$, определили расстояние между функциями c и c_{3scn} следующим образом

$$\delta = \left\| c, c_{sk,n} \right\| = \frac{1}{k} \sum_{i}^{k} \left(c(t_i) - c_{i,sk,n} \right)^2 \tag{7}$$

Понск *p** осуществляли с помощью итерационной процедуры – так называемого метода доверительной области, реализованный в среде Matlab в виде функции lsqnonlin

Предложенный подход к решению обратных задач динамики сорбции также может быть использован для оценки доверительных интервалов (или областей) рассчитываемых параметров Для этого нами предложена следующая процедура получали серию из *m* экспериментальных кривых сэксп, *j* в одинаковых условиях и рассчитывали для этой серии усредненную экспериментальную кривую

$$\overline{c}_{sxcn} = \frac{1}{m} \sum_{j}^{m} c_{sxcn j}$$
(8)

Затем рассчитывали дисперсию экспериментальных кривых

$$\delta_{s_{RCR}} = \frac{1}{k} \frac{1}{m} \sum_{i}^{k} \sum_{j}^{m} (\vec{c}_{k} - c_{j,k})^{2}$$
⁽⁹⁾

Для оценки доверительных областей рассчитываемых параметров после установления величины p^* в ее окрестности строили зависимость $\delta(p) = \|c(p), \bar{c}_{_{3KTH}}\|$ Область $\delta(p) = \delta_{_{3KCH}}$ позволяет оценить доверительные интервалы рассчитываемых компонент вектора p^* Так, проецируя эту область на оси координат, получаем оценки для доверительных интервалов компонент вектора p^* Настоящий подход не является строгим с точки зрения статистической обработки результатов эксперимента, так как неизвестен характер распределения случайных величин-компонент вектора p^* Однако данная процедура позволяет оценить достоверность и воспроизводимость рассчитываемых значений параметров

Применение математического моделирования для оптимизации концентрирования ПАУ в проточной сорбционно-ВЭЖХ системе

Для того, чтобы разработать подход к теоретической оценке параметров предложенной модели по минимальному объему экспериментальных данных и применить разработанную модель для оптимизации условий проточного определения, нами были выбраны две сильно различающиеся системы проточного сорбционно-ВЭЖХ определения гидрофобных веществ (ПАУ) и проточного сорбционно-ионохроматографического определения неорганических анионов Выбор этих систем обусловлен актуальностью определения данных микрокомпонентов в водах различных типов Кроме того, принципиально важной представлялась проверка модели на системах, характеризующихся разными механизмами сорбции микрокомпонентов

Оптимизация условий сорбционного концентрирования в проточных системах анализа с использованием предложенного математического описания динамики сорбционных процессов предполагает экспериментальное определение параметров сорбционной системы, таких как мертвый объем, коэффициенты продольной дисперсии, распределения, массопереноса микрокомпонента В настоящем и следующем разделе рассмотрены подходы к экспериментальному установлению этих параметров, получению математического описания сорбционной системы и использованию такого описания для прогноза поведения системы при изменении условий эксперимента

Первая модельная проточная система включала концентрируемые микрокомпоненты – ПАУ (нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен и пирен), сорбент – силикагель с привитыми октадецильными группами (далее SiO₂-C₁₈), метод определения – ВЭЖХ в изократическом режиме со спектрофотометрическим детектированием Детектирование веществ проводили с помощью проточного спектрофотометрического детектора

На первом этапе проводили определение коэффициента продольной дисперсии и мертвого объема системы применяли т н метод "малых возмущений" Его сущность заключается в том, что в поток подвижной фазы, состоящей из нескольких полностью смешивающихся компонентов, вводят небольшую зону подвижной фазы с другим соотношением компонентов. При этом соотношение компонентов во вводимой зоне выбирают таким образом, чтобы она минимально отличалось по составу от основного потока подвижной фазы и при этом давала четкий сигнал при ее прохождении через проточный детектор При помощи петлидозатора в поток 75% ацетонитрила вводили 20 мкл 70% (или 80%) ацетонитрила Полученные кривые дисперсии нормировали по высоте и проводили решение обратной задачи - одновременный поиск значений коэффициента продольной дисперсии D_l и мертвого объема системы V_M Задавали начальное распределение c(x,t=0) и граничное условие c(x=0, t) в соответствии с объемом вводимой зоны (20 мкл), принимали коэффициенты распределения и массопереноса равными нулю На рис 1 представлены пример решения обратной задачи – пара экспериментальных и расчетных кривых дисперсии



Рнс. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые дисперсии

Скорость прокачивания раствора 1 мл/мин, вводили 20 мкл 70%-го ацетонитрила Коэффициент продольной дисперсии 58 ± 4 мкл×мкл/с, мертвый объем системы 158 ± 8 мкл Раствор пропускали через колонку для концентрирования

Вид кривых дисперсии, полученных при пропускании раствора через колонку для концентрирования, отличается от теоретического Качество описания кривых, полученных без колонки, существенно выше На наш взгляд, это свидетельствует об ограниченной применимости метода малых возмущений в исследуемой системе, т е о различном "химическом" взаимодействии отличающихся по составу смесей ацетонитрил-вода с сорбентом SiO₂-C₁₈ Однако в рамках настоящей работы у нас не было возможности применить наиболее надежный метод определения мертвого объема и изучения продольной дисперсии с помощью изотопно-меченной подвижной фазы Несмотря на не вполне удачное

описание кривых дисперсии, в ходе дальнейшей работы показано, что использование определенной таким образом величины мертвого объема приводит к адекватному описанию стадий сорбции и десорбции

На следующем этапе работы исследовали сорбцию ПАУ на сорбенте S1O₂-C₁₈ Основным инструментом для изучения стадии сорбции является динамическая выходная кривая (ДВК) – зависимость концентрации микрокомпонента на выходе из колонки от пропущенного объема пробы

При сорбшионном концентрировании группы близких по свойствам веществ обеспечивающие необхолимо выбрать **условия**. извлечение наименее удерживаемого микрокомпонента Можно предположить, что в этих условиях будут извлекаться и остальные, более удерживаемые микрокомпоненты, особенно в том случае, когда соединения сорбируются независимо (в области малых концентраций) В группе ПАУ, выбранных в качестве модельных микрокомпонентов. наименее гидрофобным И. следовательно. наименее удерживаемым на обращенно-фазных сорбентах, является нафталин Поэтому мы ограничили исследование стадии сорбции изучением сорбции нафталина

Используемая математическая модель в своем простейшем варианте основана на предположении о линейности изотермы сорбции микрокомпонента Рассчитать теоретическую ДВК с учетом нелинейной изотермы сорбции не представляет существенных трудностей, однако решение обратной задачи – расчет нелинейной изотермы по экспериментальным данным – весьма затруднительно, и в настоящей работе не проводилось Вследствие этого одной из основных задач при экспериментальном изучении сорбции нафталина стало определение области линейности изотермы Концентрацию нафталина варьировали в диапазоне 2-80 × 10⁻⁶ М, получили серию ДВК ДВК нормировали по высоте и проводили решение обратных задач – одновременный поиск эффективных значений коэффициентов распределения K_d и массопереноса β Пример представлен на Наблюдали хорошее совпадение экспериментальных рис 2 кривых с теоретическими, что позволяет сделать заключение об адекватности предложенной модели стадии сорбции



Рис. 2. Пример решения обратной задачи – экспериментальная (2) и расчетная (1) ДВК систерия = 5×10⁻⁶ М.

$$\beta = 8,3 \text{ c}^{-1}, K_{d} = 301$$

мл/мл

Раствор пробы прокачивали через колонку с сорбентом со скоростью 1,0 мл/мин

Построенная по найденным таким образом величинам *K_d* изотерма сорбции представлена на рис 3 Изотерма линейна в диапазоне концентраций сорбируемого

микрокомпонента 2 – 30×10^{-6} М, при концентрации нафталина свыше 7×10^{-5} М изотерма выходит на плато, что может свидетельствовать о достаточно плотном заполнении слоя октадецильных группировок сорбента молекулами нафталина

На основании изотермы сорбции оценена верхняя граница области линейности градуировочных зависимостей при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении ПАУ, верхняя граница составляет 30 × 10⁻⁶ М Эту же величину использовали для оценки верхней границы градуировочной зависимости при определении нафталина



Рис. 3. Изотерма сорбции нафталина на SiO₂-C₁₈

Показано, что коэффициент массопереноса β не зависит от концентрации (в диапазоне концентраций нафталина 2 – 80 × 10⁻⁶ M) и составляет 25 ± 3 c⁻¹

Рассчитанные значения коэффициентов распределения и массопереноса использовали для прогноза зависимости степени извлечения нафталина от объема пропущенной пробы, пример приведен на рис 4 Как видно из рисунка, нафталин, даже при высоких концентрациях, количественно извлекается из 15 мл (900 с пропускания раствора при скорости 1 мл/мин) раствора



Рис. 4. Прогноз зависимости степени извлечения нафталина от объема пропушенной пробы $1 - c_{\text{нафталина}} = 80 \times 10^{-6} M$ $2 - c_{\text{нафталина}} = 50 \times 10^{-6} M$ $3 - c_{\text{нафталина}} = 5 \times 10^{-6} M$

Адекватность применения предложенной модели подтверждена также на примере описания сорбции нафталина на гидрофобных фторопластовых сорбентах

Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-40П Рассчитаны коэффициенты распределения и массопереноса Показано, что предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментально полученные ДВК Полученные данные позволяют также сопоставить эффективность использования различных сорбентов для концентрирования ПАУ, показано, что извлечение нафталина на фторопластовых сорбентах характеризуется существенно более низкими значениями коэффициентов распределения и массопереноса по сравнению с извлечением нафталина на SiO₂-C₁₈ Поэтому в дальнейшей работе для извлечения ПАУ использовали сорбент SiO₂-C₁₈

На следующем этапе работы проводили изучение стадии десорбции микрокомпонентов Практически все описанные в литературе проточные сорбционно-ВЭЖХ методы анализа являются усовершенствованными вариантами соответствующих разработанных ранее прямых ВЭЖХ методов, те условия собственно хроматографического анализа одинаковы лля прямого И комбинированного варианта На этом основании в настоящей работе для десорбции и разделения ПАУ использовали один и тот же раствор - 75%-й ацетонитрил Основным инструментом для изучения стадии десорбции является получение кривых десорбции – зависимости концентрации микрокомпонента на выходе из колонки от объема пропущенного десорбирующего раствора Для получения кривых десорбции пропускали известный объем раствора ПАУ в 5%-м ацетонитриле через колонку для концентрирования, далее десорбирующий раствор (75%-й ацетонитрил) прокачивали через колонку с сорбентом со скоростью 1 мл/мин Концентрацию ПАУ на выходе из колонки регистрировали с помощью проточного детектора Получали серию кривых десорбции

Схема получения кривых десорбции по существу представляет собой типичную схему для проточного сорбционно-спектрофотометрического (СФ) определения веществ, которое предъявляет особые требования к составу всех используемых растворов помимо их оптической прозрачности, коэффициенты преломления *n* используемых растворов должны быть близкими В противном случае на границе контакта двух жидкостей с различными *n* образуется линза, которая вызывает кратковременный сбой в работе проточного СФ детектора – появление так называемых "инжекционных" или "системных" пиков Данное явление носит название шлирен-эффекта (ШЭ) В настоящей работе при регистрации кривых десорбции наблюдали появление "инжекционного" пика сложной формы, высота и площадь которого не связаны с истинной оптической плотностью раствора Для устранения влияния ШЭ на форму кривых десорбции вычитали сигнал контрольного опыта пропускали через колонку для концентрирования заданный объем 5%-го ацетонитрила, затем пропускали 75%й ацегонитрил и регистрировали кривую контрольного опыта Полученную кривую вычитали из кривых десорбции ПАУ, вид кривых десорбции после такой обработки представлен на рис 5

Так как проточный СФ детектор не является селективным, с помощью регистрации кривых десорбции можно изучать только десорбцию индивидуальных ПАУ Поэтому с целью уменьшения объема эксперимента исследовали десорбцию только наиболее и наименее гидрофобных представителей выбранных ПАУ – пирена и нафталина



Рис. 5. Кривые десорбцин нафталина с сорбента S1O₂-C₁₈ после обработки Нафталин концентрировали из 5 (1), 10 (2), 15 (3) мл образца с_{нафталин} = 1×10⁻⁶ М Затем нафталин десорбировали 75%-м ацетонитрилом Скорость потока 1 мл/мин

После завершения стадии сорбции формируется некоторое распределение микрокомпонента по длине колонки для концентрирования Это распределение может оказывать влияние на последующую десорбцию, что проявляется, в частности, в эффективности или неэффективности десорбции в противотоке Мы исследовали влияние распределения микрокомпонента по длине колонки на форму кривой десорбции, для этого на стадии сорбции пропускали различные объемы растворов ПАУ Затем, с учетом коэффициентов распределения и массопереноса, установленных для стадии сорбции, рассчитывали распределение ПАУ по длине колонки, соответствующее тому или иному пропущенному объему пробы Типичный вид графиков такого распределения представлен на рис. 6 Как видно из рисунка, пропускание относительно небольших объемов пробы приводит к извлечению микрокомпонента преимущественно в начальных слоях сорбента Функции, задающие распределение микрокомпонента по длине колонки. использовали в качестве начальных условий при моделировании стадии десорбции Проводили решение обратных задач, при этом рассчитывали значения коэффициентов продольной дисперсии, распределения и массопереноса на стадии десорбции. Пример результата решения обратной задачи представлен на рис 7



Рис. 6. Распределение нафталина по длине колонки, соответствующее определенному пропущенному объему пробы

Нафталин концентрировали из 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) мл образца



Рис. 7. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые десорбции нафталина.

с_{нафталина} = 1×10⁻⁶ М, нафталин извлекали из 5 мл образца.

Показано, что коэффициенты распределения, массопереноса и продольной дисперсии не зависят от общего количества сорбированного микрокомпонента; их величины для нафталина и пирена приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры десорбции нафталина и пирена с сорбента SiO₂-C₁₈.

Коэффициент	Десорбируемое соединение		
	Нафталин	Пирен	
Распределения	0,10 ± 0,01 мл/мл	0,8 ± 0,2 мл/мл	
Массопереноса	$19 \pm 2 \ c^{-1}$	$16 \pm 3 \ c^{-1}$	
Продольной дисперсии	27 ± 3 мкл × мкл/с	31 ± 4 мкл × мкл/с	

Адекватность модели оценивали по качеству совпадения экспериментальных и теоретических кривых. Количественной оценкой такого совпадения является сумма квадратов разностей точек экспериментальной и теоретической кривой, рассчитываемая по формуле (7). Аналогичную величину $\delta_{3\kappa cn}$ можно рассчитать и для пар экспериментальных кривых. В том случае, когда $\delta_{reop} < \delta_{3\kappa cn}$ полагали, что модель адекватно описывает результаты эксперимента. Предложенная теоретическая модель стадии десорбции характеризуется хорошим качеством описания экспериментальных кривых десорбции; величины $\delta_{3\kappa cn}$ составляют (3 – 6) × 10⁻⁵, величины δ_{reop} составили (0,1 – 1) × 10⁻⁵ для нормированных кривых десорбции при типичном числе точек в экспериментальной кривой k = 200 - 300.

Рассчитан вид кривых десорбции при различном распределении нафталина и пирена по длине колонки с учетом установленных физико-химических параметров системы. Вид кривых десорбции в данной системе мало зависит от начального распределения микрокомпонента по колонке, что, на наш взгляд, в первую очередь объясняется существенным вкладом коэффициента продольной дисперсии в

зоны концентрата Это формирование позволяет сделать вывод Δ нецелесообразности применения десорбции в противотоке в данной системе Ширина зоны концентрата (ширина пика на половине высоты) в изученной системе составляет 100 – 150 мкл, а количественная десорбция достигается пропусканием не более 300 мкл десорбирующего раствора Для того чтобы оценить влияние различных физико-химических параметров на ширину и положение зоны концентрата, рассчитали кривые десорбции микрокомпонента, варьируя коэффициенты распределения, массопереноса и продольной дисперсии В настоящей системе наибольшее влияние на ширину и положение зоны концентрата в потоке оказывала величина коэффициента продольной дисперсии, величина коэффициента распределения - в меньшей степени, коэффициент массопереноса влияния практически не оказывал Таким образом, можно сделать вывод, что в настоящей системе снижение коэффициента распределения или увеличение коэффициента массопереноса не приводят к существенному уменьшению ширины зоны концентрата Совместная оптимизация стадий сорбции и десорбции (то есть проведение стадии сорбции в таких условиях, которые формируют "благоприятный" вид распределения микрокомпонента по длине колонки. улучшающий характеристики стадии десорбции) также малоэффективна применительно к изученной системе Уменьшение ширины зоны концентрата в данной системе возможно в первую очередь, за счет снижения коэффициента продольной дисперсии – то есть уменьшения размера гранул сорбента, улучшения качества его набивки в колонку и уменьшения размеров самой колонки Анализ данных, приведенных на рис 6 показал, что длина колонки может быть уменьшена в 2-3 раза без существенных потерь даже наименее удерживаемого из ПАУ нафталина

Таким образом, выбраны оптимальные условия проведения концентрирования ПАУ, установлены верхняя граница градуировочной зависимости и ширина фронта концентрата в потоке, показана нецелесообразность применения противотока при десорбции

Нами предложена следующая общая схема экспериментального изучения динамики сорбционных процессов в проточных системах анализа (рис 8) На первом этапе получают кривые продольной дисперсии, по ним рассчитывают мертвый объем сорбционной системы и коэффициенты продольной дисперсии в системе Затем с учетом этих данных уточняют модель сорбционного извлечения микрокомпонента, которая включает в себя тип массопереноса и величины коэффициентов массопереноса и распределения Такая модель позволяет рассчитать степень извлечения и распределение микрокомпонента по длине колонки после пропускания различных объемов анализируемого раствора Эти сведения необходимы для описания десорбции микрокомпонента Экспериментально получают кривые десорбции и рассчитывают коэффициенты распределения и массопереноса при десорбции микрокомпонента На последнем этапе совместно описывают стадию сорбции и десорбции, рассчитывают форму и ширину зоны концентрата после десорбции а также оценивают коэффициент увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования



Применение математического моделирования для учета взаимного влияния ионов при их сорбционно-ионохроматографическом определении

Теоретическое описание динамики сорбционных процессов, примененное в предыдущем разделе для описания поведения ПАУ в ходе проточного сорбционно-ВЭЖХ анализа, основано на допущении, что все находящиеся в системе микрокомпоненты ведут себя независимо друг от друга Это допущение достаточно хорошо выполняется при сорбции малых количеств гидрофобных веществ на обращенно-фазных сорбентах, т к при этом обычно не происходит достаточно плотного заполнения поверхности молекулами микрокомпонентов Однако при извлечении веществ на ионообменниках присутствие в растворе даже количеств сильноудерживаемых ионов может снижать извлечение малых слабоудерживаемых ионов Для описания таких систем, на наш взгляд, целесообразно дополнить описанный выше подход процедурами по изучению и учету взаимного влияния микрокомпонентов друг на друга на стадии концентрирования Эти исследования проведены нами на следующей модельной системе неорганические анионы (нитрат, сульфат и гидрокарбонат) в качестве извлекаемых микрокомпонентов, анионообменник StarIon A300 с четвертичными аммониевыми группами в качестве сорбента и ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием в качестве метода определения Условия хроматографического разделения и определения анионов выбраны в соответствии с широко используемой методикой 300 0 Агентства по охране окружающей среды США, которая предполагает использование раствора карбонат- и гидрокарбонатиона для элюирования анионов Целью настоящего этапа работы являлась разработка процедуры изучения и учета взаимного влияния микрокомпонентов на стадии сорбции в проточной сорбционно-ионохроматографической системе анализа

Мертвый объем сорбционной системы и коэффициент продольной дисперсни находили аналогично изложенному в предыдущем разделе в поток элюента ($1,7 \times 10^{-3}$ М HCO₃⁻, $1,8 \times 10^{-3}$ М CO₃²⁻ в денонизованной воде – этот раствор в дальнейшем использовали для десорбции и разделения микрокомпонентов) вводили 20 мкл денонизованной воды Раствор прокачивали со скоростью 1 мл/мин Решая обратную задачу, определили, что $V_m = 59,0\pm1,0$ мкл, $D_l = 49,2\pm0,8$ мкл×мкл/с

Получали ДВК нитрата аналогично изложенному в предыдущем разделе Вместо промывки ацетонитрилом пропускали через колонку для концентрирования хроматографический элюент ($1,7 \times 10^{-3}$ M HCO₃⁻, $1,8 \times 10^{-3}$ M CO₃²⁻ в деионизованной воде) Концентрация нитрата в растворе пробы составляла $3,2 \times 10^{-5}$ М, гидрокарбоната $1,7 \times 10^{-3}$ М Все растворы прокачивали со скоростью 1 мл/мин Наблюдали достаточно хорошую воспроизводимость ДВК Проводили решение обратных задач динамики сорбции, типичный результат решения обратной задачи представлен на рис 9 Рассчитали значения коэффициентов распределения ($K_d = 4,6\pm0,2$ мл/мл) и внешнедиффузионного массопереноса ($\beta = 0,23\pm0,04$ c⁻¹)



Практический интерес представляет сорбция нитрат-иона из растворов, в которых его концентрация находится на уровне 10⁻⁸ М Однако при таких концентрациях метод прямого получения ДВК не может быть применен Для изучения динамики сорбции низких концентраций ионов была предложена альтернативная схема эксперимента пропускали через колонку для концентрирования определенный объем раствора, содержащего нитрат, после чего проводили десорбцию извлеченных ионов хроматографическим элюентом, их перенос в аналитическую колонку и регистрацию хроматограммы Из полученных хроматограмм рассчитывали количество извлеченного нитрат-иона Объем пробы, пропущенной через колонку для концентрирования, меняли в диапазоне от 0,5 до 10 мл В качестве пробы использовали раствор с содержанием нитрата 3,2×10⁻⁸ М н гидрокарбоната 1,7×10⁻³ М Получали зависимость количества сорбированного нитрата от объема пробы, пропущенной через колонку для концентрирования на стадии сорбции, рис 10 Рассчитывали аналогичную зависимость теоретически на основании установленных величин коэффициентов распределения И

массопереноса. Рассчитанная зависимость также представлена на рис 10 Как видно из рисунка, рассчитанная и экспериментально полученная кривая хорошо совпадают, что дает нам основания считать предложенную модель справедливой и для описания сорбции малых (порядка 10⁻⁸ M) концентраций нитрата Предложенный выше способ изучения сорбционных процессов, по нашему мнению, может быть применен и в других случаях, когда невозможно провести прямое наблюдение за динамикой процесса

Основным физико-химическим параметром, определяющим поведение микрокомпонента в сорбционной системе, является коэффициент распределения, или, в общем случае, изотерма сорбции Концентрации определяемого и сопутствующих ионов в реальных образцах могут изменяться в широких пределах, поэтому для прогноза степени извлечения микрокомпонента необходимо получить изотермы его сорбции в присутствии различных количеств сопутствующих анионов



Рис. 10. Зависимость количества извлеченного на колонке с сорбентом StarIon A300 нитрат-иона от объема пробы, пропущенной на стадии сорбции

Символ О соответствует значениям, полученным экспериментально, сплошная линия – рассчитанным значениям m/m_{max} – отношение массы нитратиона, сорбированного на колонке, к максимальному количеству сорбированного нитрат-иона в ходе данного эксперимента

Использовали два альтернативных способа определения коэффициентов распределения нитрата в присутствии различных концентраций сульфата и гидрокарбоната по времени выхода зоны микрокомпонента в элюентном режиме и по соотношению количеств микрокомпонентов в равновесном режиме

В первом случае пропускали через колонку для концентрирования раствор с различным содержанием ионов HCO₃⁻ и SO₄²⁻ до достижения состояния равновесия Затем, с помощью петли-дозатора вводили в поток 20 мкл раствора, содержащего 6,4 – 32×10⁻⁵ М нитрата Решая обратную задачу, находили коэффициенты распределения нитрата и строили изотермы сорбции Полученные изотермы сорбции линейны, коэффициенты распределения нитрата составили 4,9 мл/мл (раствор содержал 1,7×10⁻³ М HCO₃⁻) и 4,3 мл/мл (раствор содержал 1,7×10⁻⁵ M SO₄²)

Для учёта влияния сопутствующих ионов на сорбцию нитрат-иона получали набор коэффициентов распределения нитрат-иона в присутствие различных концентраций сульфата (0-6,0×10⁻⁵ M) и гидрокарбоната (0,5-1,7×10⁻³ M). Эксперимент и расчеты проводили аналогично описанному в предыдущем абзаце.

Коэффициенты распределения нитрата при малых концентрациях сопутствующих ионов весьма велики, что приводит к большим временам выхода пика нитрата даже при использовании небольшой колонки для концентрирования. Из-за этого нельзя определить значения коэффициентов распределения выше способом. Нами предложена альтернативная схема предложенным эксперимента – расчет коэффициентов распределения микрокомпонентов по соотношению количеств микрокомпонентов в равновесном режиме. Через колонку для концентрирования пропускали раствор, содержащий нитрат (3.2×10⁻⁴ M) и сульфат $(0 - 6.0 \times 10^{-5} \text{ M})$, раствор на выходе из колонки для концентрирования подавали через систему подавления в детектор и регистрировали сигнал детектора. После достижения стационарного состояния десорбировали извлечённые ионы элюентом с переносом их в хроматографическую колонку и последующей регистрацией хроматограммы. Коэффициенты распределения рассчитывали, исходя из общего количества нитрата в фазе сорбента. Была получена зависимость значений коэффициентов распределения нитрата от концентрации гидрокарбоната и сульфата (рис. 11).



Рис. 11. Зависимость коэффициента распределения нитратиона от концентрации гидрокарбонат- и сульфат-иона.

Полученную на предыдущих этапах работы информацию о термодинамике сорбции нитрата (зависимость K_d от концентрации гидрокарбоната и сульфата) использовали для прогноза зависимости степени извлечения нитрата (R) от пропущенного объема пробы. Типичная зависимость представлена на рис. 12. Для подтверждения правильности процедуры прогнозирования сопоставили рассчитанные и экспериментально определенные значения R. Как видно из рисунка, наблюдается удовлетворительное согласование между рассчитанными и экспериментально полученными величинами степени извлечения, что позволяет судить о применимости предложенного подхода для изучения и учета взаимного

влияния ионов при их проточном сорбционно-ионохроматографическом определении



Таким образом, нами предложена следующая схема изучения взаимного влияния микрокомпонентов в ходе проведения сорбционного концентрирования в проточных системах анализа На первом этапе получают кривые продольной дисперсии, по ним рассчитывают мертвый объем сорбционной системы и коэффициенты продольной дисперсии в системе Затем получают динамические микрокомпонентов и рассчитывают выходные кривые коэффициенты распределения и массопереноса с использованием величин мертвого объема и коэффициента продольной дисперсии. Определяют коэффициенты распределения микрокомпонента в присутствии различных концентраций мешающих компонентов пробы либо по времени выхода зоны микрокомпонента в элюентном режиме, либо по соотношению количеств микрокомпонентов в равновесном режиме Используют эти коэффициенты для расчета степени извлечения микрокомпонента при различных концентрациях мешающих компонентов пробы

Разработка проточных сорбционно-хроматографических методов определения веществ

целесообразности разработки Пля оценки проточного сорбционнохроматографического метода определения ПАУ необходимо установить метрологические характеристики прямого ВЭЖХ определения ПАУ В настоящей работе в качестве хроматографического элюента использовали 75%-й раствор ацетонитрила в воде Соотношение концентраций ПАУ в смеси выбирали таким образом, чтобы высоты и площади пиков на хроматограмме были сравнимы по величине С помощью петли-дозатора вводили 20 мкл раствора ПАУ в хроматографическую систему, скорость потока элюента составляла 1 мл/мин Строили градуировочные зависимости прямого ВЭЖХ определения смеси ПАУ Показано, что при использовании уравнения h = A + B × с коэффициенты A для всех полученных градуировочных зависимостей являются статистически незначимыми, поэтому использовали уравнение h = A × c, где c - концентрация микрокомпонента, а h - высота хроматографического пика, мВ Относительное

стандартное отклонение результатов анализа составляло 10 – 15% Параметры градунровочных зависимостей представлены в табл 2

Предложена схема распределения потоков для проведения цикла анализа, включающего концентрирование и хроматографическое определение соединений С помощью данной схемы одновременно с наиболее продолжительной стадией хроматографического определения разделения и соединений возможно концентрирование следующего образца соединений из В выбранных с использованием математического моделирования условиях строили градуировочные зависимости при проточном сорбционно-хроматографическом определении ПАУ Соединения извлекали из 15 мл 5%-го ацетонитрила в денонизованной воде Использовали градуировочное уравнение $h = A \times c$, где h - bвысота хроматографического пика, мВ, с - концентрация ПАУ, М Относительное стандартное отклонение результатов анализа составляло 10-17% Параметры градуировочных зависимостей представлены в табл 2 Сравнили пределы обнаружения проточного сорбционно-хроматографического определения ПАУ с прямым хроматографическим определением Установлено, что сорбционное концентрирование позволяет снизить пределы обнаружения всех семи ПАУ на 4-4,5 порядка по сравнению с прямым хроматографическим определением Российские ПДК для природных и питьевых вод по нафталину составляют 8×10⁻⁸ М, рассчитанные пределы обнаружения нафталина ниже российских ПДК не менее чем на 2 порядка Рассчитанные пределы обнаружения ПАУ по крайней мере на половину порядка величины ниже, чем ПДК Европейского Союза

хроматограмм, Сопоставление полученных прн прямом вволе И концентрировании сорбционном показало, что включение стадин концентрирования (извлечение из 15 мл пробы) не приводит к существенному уширению пиков (не более чем 10 – 15 % величины ширины пика на половине высоты) по сравнению с прямым вводом, при сравнимых абсолютных количествах ПАУ в пробе Выяснили, что времена удерживания веществ (t_r) увеличиваются не более чем на 4% по сравнению с прямым вводом, что позволяет использовать t, для идентификации веществ

Для изучения правильности определения ПАУ в реальных объектах использовали метод "введено-найдено" Проведен анализ образцов вод различных типов предложенным Анализировали минеральную методом воду "Новоессентукская целебная" (минерализация 1,5 – 2,5 г/л), минеральную воду "Ессентуки-4" (минерализация 8-10 г/л) и морскую воду (Геленджик, Черное море) Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам удерживания, установленным при анализе модельных смесей Показано, что нафталин, флуорен, аценафтен и фенантрен извлекаются из всех образцов количественно Некоторое снижение степени извлечения наблюдали при определении остальных ПАУ в питьевой воде Одним из способов проведения анализа в случае неколичественного извлечения веществ является метод добавок, который допустимо применять при условии независимости степени извлечения веществ от их концентрации Для демонстрации применимости этого метода были построены градупровочные зависимости для смеси ПАУ на матрице (питьевой воде) в условиях неколичественного извлечения Зависимости линейны. аналогично градупровочным зависимостям для деионизованной воды, что подтверждает независимость степени извлечения веществ от концентрации и возможность применения данного метода для определения веществ

Определяемые	Прямое определение		Сорбционно-ВЭЖХ			
вещества				определение		
	A	R ²	$c_{min}, \times 10^{-7} M$	A	R ²	$c_{min}, \times 10^{-10} M$
Нафталин	1,17±0,11 (×10 ⁻⁶)	0,97	0,9	0,99±0,16 (×10 ⁻⁹)	0,91	4,2
Флуорен	$3,2\pm0,3$ (×10 ⁻⁶)	0,96	0,5	0,34±0,05 (×10 ⁻¹⁰)	0,93	0,9
Аценафтен	4,34±0,28 (×10 ⁻⁵)	0,98	3,9	0,39±0,04 (×10 ⁻⁹)	0,95	7,7
Фенантрен	1,39±0,24 (×10 ⁻⁷)	0,86	0,1	$1,8\pm0,7$ (×10 ⁻¹⁰)	0,63	0,3
Антрацен	$2,27\pm0,21$ (×10 ⁻⁷)	0,95	0,1	0,22±0,03 (×10 ⁻¹¹)	0,93	0,6
Флуорантен	$4,01\pm0,23$ (×10 ⁻⁶)	0,98	0,4	$0,35\pm0,05$ (×10 ⁻¹⁰)	0,91	3,1
Пирен	2,75±0,21 (×10 ⁻⁶)	0,97	0,6	0,24±0,05 (×10 ⁻¹⁰)	0,84	0,9

Таблица 2. Параметры градуировочных зависимостей при прямом ВЭЖХ определении и проточном сорбционно-ВЭЖХ определении ПАУ

Градуировочное уравнение $h = A \times c$, $R^2 - коэффициент корреляции,$

стр – предел обнаружения, P=0,95, n=3

Прямое ионохроматографическое определение анионов проводили, вопервых, для сравнения метрологических характеристик прямого и сорбционно-ВЭЖХ определения, во-вторых, для расчета концентрации микрокомпонентов после десорбции для косвенного изучения стадии сорбции Для разделения раствор 1,7 ×10⁻³ М НСО₃, 1,8 ×10⁻³ М СО₃²⁻ использовали в анионов деионизованной воде, элюент пропускали со скоростью 1,5 мл/мин Относительное стандартное отклонение результатов прямого ионохроматографического определения анионов составляло 8 - 12% Параметры градуировочных зависимостей приведены в табл 3

В выбранных с помощью математического моделирования условиях проводили концентрирование нитрата $(3,2\times10^{-8} \text{ M})$ в присутствии различных концентраций сопутствующих ионов сульфата $(0-6,0\times10^{-5} \text{ M})$ и гидрокарбоната $(0,5-1,7\times10^{-3} \text{ M})$ Через колонку для концентрирования пропускали 5-15 мл образца Показано, что степень извлечения нитрата в этих условиях составляет 30-45%, что согласуется с результатами теоретических расчетов

Определяемые анионы	Диапазон концентраций аниона, ×10 ^{.5} М	A	R ²
F	5 - 260	1,22±0,02	0,99
Cl	3 - 140	1,46±0,06	0,99
NO ₂	2 - 110	1,29±0,08	0,98
Br	1 - 60	1,38±0,13	0,96
NO ₃ .	2 - 80	1,35±0,15	0,96
PO4 ³⁻	1 - 50	0,92±0,10	0,95
SO4 ²⁻	2 140	2,70±0,19	0,96

Таблица 3. Параметры градунровочных зависимостей при прямом ионохроматографическом определении анионов

Градупровочное уравнение $h = A \times c$,

с - концентрация аниона, ×10⁻⁵ М,

h - высота хроматографического пика, мВ,

R² – коэффициент корреляции

Рассмотрены перспективы использования предложенной модели для разработки проточных методов химического анализа Информация о физикохимических параметрах сорбционной системы – коэффициентах массопереноса и распределения – может быть использована для выбора сорбента, обеспечивающего не только достижение заданной высокой степени извлечения микрокомпонента на стадии сорбции, но и десорбцию минимальным количеством раствора Дополнив предложенную полуэмпирическими зависимостями. модель известными позволяющими предсказать изменение коэффициентов распределения микрокомпонента при изменении макросостава раствора, можно выбирать оптимальный состав образца и десорбирующего раствора

Предложенный подход позволит сравнивать эффективность различных процедур концентрирования, основанных на квазиравновесном (так называемая динамическая твердофазная микроэкстракция) и неравновесном (классический вариант динамического сорбционного концентрирования) извлечении Информация о дисперсии зоны концентрата в различных проточных системах анализа позволит изучать и оптимизировать конструкционные узлы оборудования для реализации таких систем Возможно также проведение экспериментальной разработки стадни концентрирования с простым проточным детектором (напр спектрофотометрическим) с последующей адаптацией для сложных дорогостоящих детекторов (напр ИСП-МС) с применением математического моделирования

Выводы

1 Для описания всех стадий сорбционного концентрирования в проточных системах анализа предложена математическая модель, включающая уравнения материального баланса, массопереноса и равновесного распределения микрокомпонента Описание стадии сорбции позволяет рассчитать распределение микрокомпонента по длине колонки по окончании сорбции и использовать это распределение в качестве начального условия при описании стадии десорбции Разработана схема численного решения этих систем уравнений в среде Comsol

2 Разработана схема итерационного поиска параметров уравнений модели по экспериментальным данным, основанная на минимизации расхождения между теоретическими и экспериментальными кривыми Разработана процедура оценки доверительных интервалов физико-химических параметров модели по дисперсии экспериментальных

3 Предложена схема экспериментального изучения динамики сорбционных процессов при разработке проточных сорбционно-ВЭЖХ методов анализа Схема предусматривает последовательное определение мертвого объема системы, коэффициента продольной дисперсии микрокомпонента, коэффициентов распределения и массопереноса на стадиях сорбции и десорбции

4 Показана правомерность использования предложенной модели для описания поведения микрокомпонента в проточной системе, включающей концентрирование некоторых ПАУ на SiO₂-C₁₈ Рассчитаны величины мертвого объема и продольной дисперсии в изученной системе Определены коэффициенты массопереноса и распределения нафталина на стадии сорбции, нафталина и пирена на стадии десорбции Полученные данные использованы для прогноза степени влияния различных физико-химических параметров на степень извлечения и ширину зовы концентрата после десорбции, а также для выбора оптимальных условий концентрирования ПАУ

5 Предложена схема экспериментального изучения взаимного влияния микрокомпонентов при разработке проточных сорбционно-ВЭЖХ методов анализа Схема предусматривает получение зависимости коэффициентов распределения от концентраций мешающих компонентов пробы Разработанная схема использована для изучения влияния сульфата и гидрокарбоната при концентрировании нитрата на анионообменнике с четвертичными аммониевыми группами StarIon A300, проведен прогноз степени извлечения нитрата в различных условиях, правильность прогноза подтверждена экспериментально

6 Разработана методика проточного сорбционно-ВЭЖХ определения ряда ПАУ в природных и питьевых водах Установлено, что сорбционное концентрирование позволяет снизить пределы обнаружения всех семи ПАУ на 4 – 4,5 порядка по сравнению с прямым хроматографическим определением Время сорбционно-хроматографического определения не превышает времени прямого ВЭЖХ определения

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

- 1 Олиферова Л А, Статкус М А, Тихомирова Т И, Баскин З Л, Цизин Г И Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах // Журн аналит химии 2004 Т 59 №9 С 936 – 941
- 2 Oliferova L, Statkus M, Tsysin G, Shpigun O, Zolotov Yu On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water

using fluorocarbon polymer sorbents // Anal Chim Acta 2005 V 538 N $1\!-\!2$ P $35\!-\!40$

- 3 Олиферова Л А, Статкус М А, Цизин Г И, Золотов Ю А Новые сорбенты для концентрирования гидрофобных органических соединений в проточных системах анализа // Докл Акад Наук 2005 Т 401 № 5 С 639 642
- 4 Олиферова Л А, Статкус М А, Цизин Г И, Ван Д, Золотов Ю А Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа // Журн аналит химин 2006 Т 61 №5 С 454 – 480
- 5 Oliferova L, Statkus M, Tsysin G, Zolotov Yu On-line solid-phase extraction and high performance liquid chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using polytetrafluoroethylene capillary // Talanta 2007 V 72 P 1386-1391
- 6 Федотов П С, Статкус М А, Цизин Г И Изучение массопереноса элементов при их динамическом выщелачивании их почв и донных отложений // Журн аналит химии 2007 Т 62 № 8 С 802 – 806
- 7 Статкус М А, Емельянов К Б, Цизин Г И Взаимное влияние анионов при их проточном сорбционно-ионохроматографическом определении // Вестн МГУ Серия «Химия» 2008 Т 49 № 1 С 39 – 44
- 8 Статкус М А, Олиферова Л А, Цизин Г И Математическое моделирование сорбционного концентрирования в проточных системах анализа Постановка задачи / Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии» Тезисы докладов Краснодар, Кубанский ун-т 2005 С 85
- 9 Цизин Г И, Олиферова Л А, Статкус М А, Шпигун О А, Золотов Ю А Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы определения веществ / Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии» Тезисы докладов Краснодар, Кубанский ун-т 2005 С 93 – 95
- 10 Oliferova L A, Statkus MA, Tsysin G I, Zolotov Yu A Trace-level determination of PAHs in water by HPLC with on-line preconcentration on fluoroplastic materials / 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis «IMA'05» Abstracts of the Scientific Contributions Greece, Iraklion 2005 P 484
- 11 Statkus M A, Oliferova L A, Tsysin G I, Zolotov Yu A Flow analysis systems including sorption preconcentration mathematical modeling / International Congress on Analytical Sciences «ICAS 2006» Abstracts of the Scientific Contributions Moscow, Russia 2006 P 404 – 405
- 12 Oliferova L A, Statkus M A, Tsysin G I, Zolotov Yu A HPLC method with on-line SPE on fluoroplastic capillaries for determination of PAHs in water / International Symposium on Chromatography «ISC 2006» Abstracts of the Scientific Contributions Denmark, Copenhagen 2006 P 7
- 13 Zolotov Yu A, Tsysin G I, Statkus M A Sorption preconcentration for trace components determination in water / INTERACT Conference Program and Abstracts Australia, Perth 2006 P 142
- 14 Цизин Г И, Статкус М А Динамическое сорбционное концентрирование компонентов из растворов теоретические основы, новые решения / Научная

конференция «Ломоносовские чтения» Тезисы докладов М МГУ 2006 С 16

- 15 Емельянов К Б, Статкус М А, Цизин Г И, Золотов Ю А Взаимное влияние анионов при их проточном сорбционно-ионохроматографическом определении / 2-я Всероссийская конференция по аналитической химии "Аналитика России" Краснодар, Кубанский ун-т 2007 Тезисы докладов С 30
- 16 Кадомцева Е Н, Статкус М А, Цизин Г И, Золотов Ю А Концентрирование полициклических ароматических углеводородов на гидрофобных сорбентах 2-я Всероссийская конференция по аналитической химии "Аналитика России" Краснодар, Кубанский ун-т 2007 Тезисы докладов С 207
- 17. Цизин Г И, Статкус М А, Золотов Ю А Оборудование для проточного сорбционно-спектросокопического и сорбционно-хоматографического определения малых количеств веществ / 3-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы» Тезисы докладов С -Пб 2008 С 7 – 8
- 18 Статкус МА, Кадомцева ЕН, Цизин ГИ Математическое моделирование сорбционного концентрирования как инструмент разработки проточных систем анализа / 2 Международный форум «Аналитика и аналитики» Воронеж ВГТА 2008 С 335

Подписано в печать 07 ноября 2008 г. Формат 60х90/16 Объем 1, 5 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 301008166

Оттиражировано на ризографе в ООО «УниверПринт» ИНН/КПП 7728572912\772801001 Адрес: 117292, г. Москва, ул Дмитрия Ульянова, д. 8, кор. 2 Тел 740-76-47, 125-22-73 http://www.univerprint.ru