

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Статкус Михаил Александрович**

**НОВЫЕ СПОСОБЫ ДИНАМИЧЕСКОГО СОРБЦИОННОГО  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В ГИБРИДНЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ  
МЕТОДАХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Специальность – 1.4.2 - аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научный консультант:**

**Цизин Григорий Ильич,**

доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Хамизов Руслан Хажсетович,**

доктор химических наук, член-корреспондент РАН,  
ФГБУН институт геохимии и аналитической химии им.  
В.И.Вернадского Российской академии наук, и.о.  
директора

**Лосев Владимир Николаевич,**

доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО  
«Сибирский федеральный университет», старший  
научный сотрудник

**Родинков Олег Васильевич,**

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО  
«Санкт-Петербургский государственный университет»,  
Институт химии, профессор

Защита диссертации состоится 30 ноября 2022 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/475905130>

Автореферат разослан «\_\_» сентября 2022 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Ананьева И. А.

**Актуальность темы.** Развитие методов концентрирования веществ из растворов, особенно в последние десятилетия, показало перспективность сорбционных методов, обеспечивающих быстрое селективное или групповое (в зависимости от задачи) извлечение аналитов с высокими коэффициентами распределения. Наиболее технологичен динамический вариант этого метода, устраняющий необходимость разделения фаз после концентрирования и открывающий возможность автоматизации всего цикла определения веществ в растворах, включая стадию пробоподготовки.

В динамических условиях возможна реализация приемов, проведение которых «в статике» просто невозможно. Так, априори неравновесные условия динамического концентрирования делают возможным извлечение веществ в виде неравновесных форм, использовать необычные поверхности для концентрирования (например, внутреннюю поверхность капилляров, или микропоры хроматомембранных устройств), пользоваться градиентными условиями при сорбции и десорбции, и др. Настоящая диссертация посвящена как разработке новых приемов динамического сорбционного концентрирования, так и внимательному изучению ранее предложенных приемов с целью повышения их эффективности.

Важными также представляются вопросы, связанные с интегрированием динамического сорбционного концентрирования в цикл химического анализа, включающий, кроме концентрирования (пробоподготовки) пробоотбор и инструментальное определение аналитов. В самых современных проточных системах анализа вопросы интегрирования в достаточной степени проработаны. Например, программное обеспечение ИСП-АЭС и ИСП-МС спектрометров давно уже содержит элементы управления блоками динамического концентрирования, обеспечивающими полную автоматизацию всего цикла анализа, включая сорбцию, десорбцию аналитов и обработку «импульсного» аналитического сигнала, полученного при введении зоны концентрата с переменной концентрацией в детектор. Такие системы анализа отличаются высокой производительностью, а полученные результаты – высокой воспроизводимостью и чувствительностью.

Область применения гибридных и комбинированных методов, включающих динамическое сорбционное концентрирование веществ из растворов, весьма обширна. К этой области относится анализ объектов окружающей среды, пищевого сырья и продуктов питания – в первую очередь для определения токсичных органических и неорганических компонентов. Большое число публикаций о разработке и применении таких методов посвящено анализу биологических, медицинских и геохимических объектов, а также высокочистых веществ и материалов. Улучшение метрологических характеристик гибридных и комбинированных методов с учетом особенностей динамических сорбционных способов концентрирования, а также с использованием их преимуществ обеспечит расширение круга решаемых задач.

Так, по-прежнему актуальна разработка экспрессных высокочувствительных методов группового определения тяжелых металлов в водах различных типов, следовых количеств редкоземельных элементов в морской воде, полициклических ароматических углеводородов, фенолов, фталатов и фосфорсодержащих органических веществ в водах и пищевых продуктах. Улучшение метрологических характеристик гибридных и комбинированных методов определения перечисленных компонентов с учетом

особенностей динамических сорбционных способов концентрирования, а также с использованием их преимуществ обеспечит расширение круга решаемых актуальных задач.

**Цель настоящей работы** – разработка комплекса высокочувствительных гибридных и комбинированных методов определения органических и неорганических компонентов растворов, основанных на использовании специфики динамического сорбционного концентрирования микрокомпонентов.

**Конкретные задачи исследования были следующими:**

- разработка способа концентрирования тяжелых металлов (As(III), Bi, Cd, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn) на целлюлозных фильтрах в виде неравновесных форм, полученных в потоке;
- разработка методических рекомендаций по выбору реагента и матрицы для получения сорбентов, нековалентно модифицированных дикетонами, эффективных для концентрирования РЗЭ в динамических условиях;
- изучение возможности использования фторопластовых порошкообразных сорбентов и фторопластовых капилляров, для концентрирования бифенила и полициклических ароматических углеводородов;
- разработка способов сорбционного концентрирования фенолов и фталатов, включающих десорбцию аналитов субкритической водой;
- изучение возможности применения пористого графитированного углерода для концентрирования и разделения гидрофильных фосфорорганических веществ в условиях градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты;
- разработка высокочувствительных гибридных и комбинированных методов определения органических и неорганических компонентов растворов, основанных на использовании предложенных способов динамического концентрирования аналитов.

**Научная новизна.** Нестационарная природа динамического варианта сорбционного концентрирования положена в основу разработки эффективных приемов концентрирования и разделения веществ, а также высокочувствительных гибридных и комбинированных методов химического анализа.

Концентрирование элементов в виде неравновесных форм (комплексных соединений и микрочастиц) предложено использовать для получения тонкослойных концентратов. Найдены условия группового извлечения тяжелых металлов (As (III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn) на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом (ПДТК), полученных в потоке. Исследован механизм извлечения таких комплексов. Показано, что малые количества ПДТК-соединений элементов (0,1–0,5 мкг) сорбируются на поверхности целлюлозных и парафинизированных фильтров. Извлечение относительно больших (5–50 мкг) количеств элементов обусловлено смешанным механизмом фильтрации и сорбции.

Сформулированы и апробированы методические рекомендации для получения устойчивых в динамических условиях сорбентов с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Так, для концентрирования РЗЭ из растворов предложены новые сорбенты на основе малополярных матриц (гексадецилсиликагеля, свехсшитого полистирола ССПС, поливинилиденфторида Ф2М, активного угля, непористого графитированного углеродного

сорбента ENVI-Carb) с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Установлено, что сорбенты, модифицированные извлечением реагента из водной среды, более устойчивы в динамических условиях и извлекают РЗЭ с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Наиболее эффективные для концентрирования сорбенты получены иммобилизацией  $\beta$ -дикетона средней гидрофобности (ФМБП) на мелкопористой полимерной матрице (ССПС).

Фторопластовые капилляры предложено использовать для динамического концентрирования гидрофобных ароматических соединений: нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена. Показано, что капилляры можно применять как для количественного извлечения аналитов, так и в псевдоравновесных условиях «твердофазной микроэкстракции».

Показано, что динамические условия проведения сорбции открывают возможности для использования субкритической воды в гибридных сорбционно-хроматографических схемах анализа растворов. Установлено, что субкритическая вода обеспечивает эффективную десорбцию аналитов после сорбционного концентрирования, а после охлаждения в потоке – фокусирование аналитов в начале хроматографической колонки. Выбран сорбент, извлекающий гидрофильные аналиты и устойчивый в среде субкритической воды – пористый графитированный углеродный сорбент Нуресcarb. Найдены условия количественного извлечения и десорбции субкритической водой некоторых фенолов (фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола) а также фталатов (монобутилфталата, моноциклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата). Показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».

Оригинальный градиентный режим элюирования предложен для увеличения удерживания полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбента Нуресcarb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы.

### **Практическая значимость работы.**

#### **Разработаны способы динамического концентрирования:**

- As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах в виде комплексов с пирролидиндителиокарбаминатом;
- РЗЭ на ССПС, нековалентно модифицированным ФМБП, а также в виде комплексов с ФМБП, полученных в потоке на ССПС и фторопластовом сорбенте;
- нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена на порошкообразном фторопластовом сорбенте и соответствующем капилляре;
- фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, а также монобутилфталата, моноциклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата на углеродном сорбенте Нуресcarb с использованием субкритической воды для десорбции аналитов;

- алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина, а также способов ВЭЖХ разделения этих веществ с использованием градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты.

#### **Разработаны способы:**

- сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в питьевой, природной и сточных водах, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. При концентрировании элементов из 100 мл раствора пределы обнаружения составили 0,001–0,040 мг/л;
- сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л;
- проточного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO<sub>3</sub> составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л;
- проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на фторопластовых сорбентах. Пределы обнаружения аналитов составили 0,2 (нафталин), 0,4 (бифенил), 0,3 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,2 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл раствора;
- проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на внутренних стенках фторопластового капилляра. Пределы обнаружения аналитов составили 0,4 (нафталин), 0,3 (бифенил), 0,6 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,1 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл;
- проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При использовании дозирующей петли пределы обнаружения составили 0,6–2 мкг/л (при концентрировании из 10 мл). При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0–1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл);
- проточного определения фталево́й кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При концентрировании из 10 мл пределы обнаружения аналитов составили 10–35 мкг/л;
- ВЭЖХ-МС разделения/определения метилфосфоновой, этилфосфоновой, н-пропилфосфоновой, изопропилфосфоновой, этилметилфосфоновой, изопропилметилфосфоновой, пинаколилметилфосфоновой кислот, а также пестицидов глифосата и глюфосината с использованием градиентного элюирования

растворами муравьиной кислоты, в том числе с предварительным концентрированием аналитов. Пределы обнаружения аналитов составили 0,04–0,3 нг/мл.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Формирование пирролидиндитиокарбаминатных комплексов As (III), Bi, Cd, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn в потоке и их извлечение на парафинизированных целлюлозных фильтрах обеспечивает возможность получения тонкослойных концентратов.
2. Нековалентная иммобилизация  $\beta$ -дикетонов на малополярных матрицах позволяет получить сорбенты, устойчивые в динамических условиях сорбции, и использовать их для концентрирования РЗЭ из морских вод.
3. Бифенил и полициклические ароматические углеводороды можно эффективно извлекать в динамических условиях на порошкообразных фторопластовых полимерах, а также на внутренней поверхности фторопластовых капилляров.
4. Использование градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты, а также субкритической воды в качестве элюента является эффективными приемами разделения и концентрирования гидрофильных алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, фосфорсодержащих пестицидов, фенолов и фталатов на пористом графитированном углеводе.
5. Использование перечисленных способов динамического сорбционного концентрирования неорганических и органических веществ обеспечивает улучшение метрологических характеристик их высокочувствительного комбинированного и гибридного определения в различных объектах.

**Достоверность** полученных в ходе исследования результатов обеспечивается достаточным количеством экспериментальных наблюдений, проведённых современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам, а также результатами практической апробации. Научные положения, выводы и рекомендации подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведённых таблицах и рисунках. Обработка и статистический анализ данных, а также интерпретация полученных результатов проведены с использованием современного программного обеспечения.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований: - методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); - анализ объектов окружающей среды; - теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты работы представлены на следующих международных и российских конференциях: XIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел “РЭМ’2003” (Черноголовка, 2003); International conference SIS’03 “Separation of Ionic Solutes” (Podbanske, High Tatras, Slovakia, 2003), VIII, IX и X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды, Всероссийской конференции «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, Россия, 2004),

13<sup>th</sup> European conference on analytical chemistry «Euroanalysis-XIII» (Salamanca, Spain, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, Россия, 2004), Международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий 21 века" (Москва, Россия, 2005), Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, Россия, 2005), Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, Россия, 2005, 2011, 2014, 2021), 4<sup>th</sup> International conference on instrumental methods of analysis «IMA'05» (Iraklion, Greece, 2005), 34<sup>th</sup> International symposium on environmental analytical chemistry «ISEAC 34» (Hamburg, Germany, 2006), 30<sup>th</sup> International symposium on high performance liquid phase separation and related techniques «HPLC 2006» (San Francisco, USA, 2006), International congress on analytical sciences «ICAS 2006» (Москва, Россия, 2006), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012, 2015), Съезде аналитиков России (Москва, 2013, 2017), Всероссийская конференция по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу (Краснодар, 2013, 2017, 2020), Euroanalysis 2013 (Польша, 2013), 16<sup>th</sup> international symposium of advances in extraction technologies (Греция, 2014), Всероссийской конференции по теории и практике хроматографии (Самара, 2015), 21 Международной конференции «Flow Injection Analysis and Related Techniques» (2017, Санкт-Петербург, Россия), 17 Международном Симпозиуме «Advances in Extraction Technologies ExTech-2015» (2015, Гуанджоу, Китай).

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 37 печатных работ, в том числе 30 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия». Также опубликована монография, получено 2 патента РФ на изобретение.

#### **Личный вклад автора.**

Личный вклад автора заключался в формулировании цели исследования, постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении результатов работы, а также в подготовке к публикации результатов проведенных исследований. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Gordeeva V. P., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Y. A. // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 315–329], [Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Shpigun O., Zolotov Yu. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 538. N 1-2. P. 35–40.], [Oliferova L., Statkus M., Tsysin G., Zolotov Yu. // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 1386–1391], в которых вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы, обработке результатов и подготовке результатов к публикации. Все экспериментальные исследования были проведены, используя ресурсы и оборудование лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (зав. лаб. Золотов Ю.А., Апяри В.В.).

**Структура и объем работы.** Работа имеет следующую структуру: введение, пять экспериментальных глав (каждая из которых содержит обзор литературы), заключение, общие выводы, список использованных сокращений, список использованной литературы и приложение. Текст работы содержит 219 страниц, включая 46 рисунков и 44 таблицы. В списке литературы 302 наименования.



## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах**

Элементный анализ большинства распространенных объектов, таких как воды, почвы, пищевые продукты – хорошо разработанная область химического анализа. В связи с этим, постановка новых задач в этой области должна быть строго аргументирована. По нашему мнению, по-прежнему актуальна разработка простых и надежных высокочувствительных многоэлементных методов, ориентированных на массовое использование, желательно с использованием относительно недорого оборудования.

Из-за недостаточной чувствительности, а иногда – и селективности прямых инструментальных методов токсичные элементы во многих важнейших объектах определяют комбинированными и гибридными методами, включающими концентрирование. Для решения таких задач перспективно использовать концентрирование в сочетании с многоэлементным определением, например, рентгенофлуоресцентным (РФ). В таких комбинированных системах весьма привлекательны полимерные сорбционные фильтры, обеспечивающие низкое поглощение и рассеивание возбуждающего и флуоресцентного излучения.

Преодоление ограничения фильтров по емкости возможно за счет извлечения предварительно сформированных в растворе взвешенных форм элементов. Классический подход предполагает получение таких форм в статических условиях – смешением образца и реагента с последующим выдерживанием смеси для «созревания» осадка. Однако такая процедура связана с риском потерь аналитов за счет адгезии частиц осадка к внутренним стенкам оборудования и посуды, контактирующих с раствором. Проведение таких экспериментов в открытой посуде весьма трудоемко. На наш взгляд, эти недостатки можно устранить за счет проведения процедуры концентрирования в динамических условиях – а именно, формирования осадка в потоке непосредственно перед фильтрацией. Образование комплексов элементов с растворимыми дитиокарбаминатами, производными первичных и вторичных аминов лежит в основе многих экстракционных, сорбционных и др. методов разделения и концентрирования. ДТК соединения многих элементов малорастворимы в воде, соответствующие комплексы устойчивы в широком диапазоне рН.

#### **Изучение механизма извлечения пирролидиндитиокарбаминатных соединений элементов на целлюлозных фильтрах**

Известно, что комплексы элементов с ДТК гидрофобны и, поэтому, эффективно извлекаются на различных поверхностях, в первую очередь гидрофобных. Поверхность целлюлозы достаточно легко гидрофобизировать (нековалентно модифицировать), нанося растворы реагентов в полярных или неполярных растворителях на фильтры с последующим высушиванием. Мы получили и исследовали фильтры с нанесенными таким способом парафином и нафталином, для сравнения исследовали поверхность и степень извлечения ПДТК комплексов на обычных целлюлозных («Синяя лента», Экрос) и коммерчески доступных нитроцеллюлозных фильтрах. Показано, что нанесение большого количества гидрофобизирующего реагента (в случае парафина – раствора с концентрацией более 5%) может препятствовать фильтрации водного раствора.

Методом электронной микроскопии исследована поверхность модифицированной парафином и немодифицированной целлюлозы (в виде фильтров). Сравнение микрофотографий показывает, что при модификации фильтров парафином структура поверхности несколько меняется, на поверхности волокон появляются некоторые заостренные образования, диаметр волокон не претерпевает существенных изменений. Отсутствие собственной фазы парафина свидетельствует об образовании пленки парафина на поверхности волокон целлюлозы.

По нашему предположению, при извлечении ПДТК комплексов на фильтрах одновременно проходят два процесса – «механическая» фильтрация уже сформированных в растворе частиц и сорбция молекулярных форм комплексов на поверхности фильтра, причем вклад «механической» фильтрации тем больше, чем выше концентрация извлекаемых элементов. Для изучения этой гипотезы провели эксперименты по извлечению 0,1–0,5 мкг кадмия с помощью ПДТК на различных целлюлозных фильтрах. Степень извлечения кадмия рассчитывали по данным, полученным методом электротермической атомной абсорбции.

Полученные результаты показали, что степень извлечения ПДТК комплексов кадмия снижается при повышении концентрации реагента от 0,01% до 0,1%, что, по-видимому обусловлено конкуренцией при сорбции комплексов на поверхности фильтров с диссоциированным (гидрофильным) реагентом. Степень извлечения этих комплексов также снижается при увеличении длительности пропускания раствора через фильтр, что также свидетельствует в пользу сорбционной модели извлечения комплексов кадмия. При переходе от фильтров, модифицированных нафталином, к аналогичным парафинсодержащим фильтрам степень извлечения комплексов кадмия снижается. По-видимому, сказывается возможность образования комплексов с переносом заряда при сорбции на нафталиновой поверхности. Кадмий извлекается и на целлюлозных фильтрах, через которые предварительно пропустили раствор реагента, что свидетельствует о частичном удерживании реагента (несмотря на его гидрофильность) на поверхности целлюлозы.

Подводя итоги, можно уверенно сделать заключение о том, что малые количества кадмия, несмотря на гидрофобность ПДТК комплексов и возможность их агрегации в частицы в водном растворе, извлекаются на модифицированной и даже на немодифицированной (правда, с меньшей эффективностью) целлюлозе по сорбционному механизму. Степень извлечения комплексов кадмия на фильтрах, модифицированных нафталином и парафином, приблизительно одинакова, однако нафталин вымывается большими объемами воды и, поэтому, преимущество следует отдать парафинизированным фильтрам. Для того, чтобы повысить степень извлечения на парафинизированных фильтрах с 40-60% до 95-97% можно вводить в раствор коллектор (0,5 мг  $\text{Fe}^{3+}$ ), что «переключает» механизм извлечения с сорбционного на фильтрационный.

При смешении растворов ПДТК и ионов переходных металлов с общим содержанием порядка 1 мкг/мл, образуется визуально регистрируемая собственная фаза ПДТК соединений элементов, которая может быть отделена от раствора с использованием фильтров в статических условиях. Однако такая процедура трудоемка и несовершенна, часть осадка будет потеряна на стенках посуды (хотя такой прием иногда применяют). Более перспективным представляется получить такой осадок в динамических условиях

смешением соответствующих растворов и сразу извлечь его на соответствующем фильтре. Очевидно, что для реализации такого способа извлечения критичен размер образующихся частиц и скорость их формирования. В настоящей работе методом светорассеивания исследовали образование частиц пирролидиндитиокарбамината цинка, не имеющего окраски в видимой области. Графики зависимости размеров частиц осадка от длительности его «созревания» представлены на рис. 1. Реагент вводили в раствор и перемешивали в момент времени 0 с, первое измерение оптической плотности проводили при 5 с, далее регистрировали оптическую плотность раствора с интервалом в 5 с в течение 3-х минут.

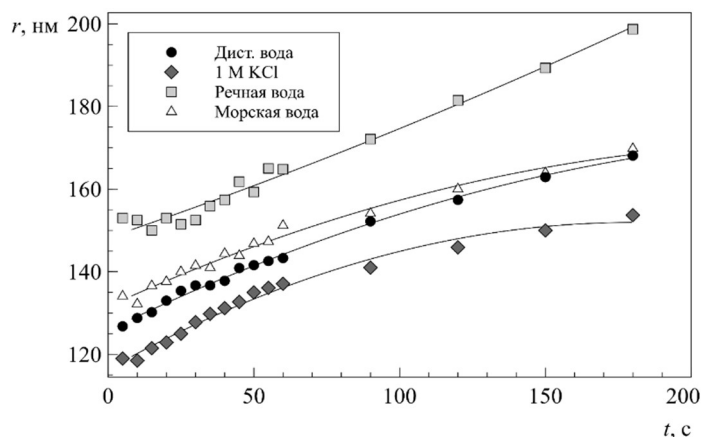


Рис. 1. Зависимость размеров частиц осадка «цинк – ПДТК» от времени его «созревания».

Быстрый рост частиц наблюдали в течение 2-х минут после начала их образования, при этом их размеры увеличивались с 120–140 нм до 150–200 нм, в зависимости от состава раствора. Самые крупные частицы получены после введения реагента в речную воду. По-видимому, органические макрокомпоненты речной воды – гумусовые и фульвокислоты – сорбируются на частицах пирролидиндитиокарбаминатов, что вызывает их укрупнение. Частицы пирролидиндитиокарбаминатов, образовавшиеся в морской воде (при малых содержаниях гумусовых и фульвокислот), ориентировочно в 1,5 раза мельче. Следует отметить, что вообще при повышении ионной силы раствора образуются более мелкие частицы и скорость их роста замедляется.

Несмотря на большой размер частиц, степень извлечения цинка из речной воды составила 70% в отсутствие коллектора. По-видимому, неколичественное извлечение обусловлено конкурирующим комплексобразованием цинка с фульво- и гуминовыми кислотами. И, наоборот, в условиях образования более мелких частиц (дистиллированная и морская вода, 1 М КСl) степень извлечения максимальна.

Спустя 20–30 с после момента смешения растворов (что соответствует времени прохождения растворов по магистралям проточной системы от точки смешения до фильтра) размер частиц не превышает 140 нм во всех исследованных системах. Регистрировали частицы еще меньшего размера (порядка 100 нм), которые, казалось бы, не могут быть отфильтрованы на целлюлозных фильтрах. Производители целлюлозных фильтров для количественного анализа заявляют, что наиболее плотные «мелкопористые» фильтры способны извлекать частицы размером 2 мкм и более. Однако нами показано, что извлечение элементов в этих же условиях количественное (за исключением извлечения из речной воды по указанной выше причине). Для объяснения этого явления получены электронные микрофотографии поверхности фильтров после извлечения частиц. На микрофотографиях можно наблюдать на поверхности волокон целлюлозы не только

отдельные частицы размером менее 1 мкм, но и крупные конгломераты частиц, размером 10–30 мкм. По нашему мнению, это указывает на то, что одним из процессов, протекающих при фильтрации, является «прилипание» частиц из раствора к ранее извлеченным на фильтре частицам.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что при извлечении ПДТК комплексов элементов на целлюлозных фильтрах одновременно реализуются оба механизма – фильтрационный и сорбционный.

### Оптимизация условий извлечения элементов в потоке на фильтрах

Оптимизация условий извлечения элементов на фильтрах предполагает изучение влияния нескольких параметров проведения эксперимента: концентрации реагента, pH раствора образца, его объема и скорости пропускания на степень извлечения элементов. Изучали поведение двух групп элементов, образующих по литературным данным, устойчивые комплексы с ПДТК в слабокислой (4–6) и сильнокислой (<1) областях pH. В первую группу (А) входят V (V), Fe (III), Co (II), Ni, Cu, Zn, Cd и Pb, во вторую (Б) – As (III), Se (IV) и Bi.

**Влияние кислотности раствора.** Изучали зависимость степени извлечения микрограммовых количеств элементов из групп А и Б от кислотности раствора. Элементы концентрировали в виде ПДТК соединений на целлюлозных фильтрах; комплексы получали в потоке. Результаты представлены на рис. 2 и 3. Ряд элементов (Cu, As (III), Se (IV) и Bi) количественно извлекаются из 1–2 М HCl. При  $pH \geq 1$  к ним добавляются Ni и Pb, а при  $pH \geq 4$  количественно извлекаются V (V), Fe (III), Co (II), Ni, Cu, Zn, Pb и Bi, однако степень извлечения As (III) и Se (IV) падает до 40–50%. Таким образом, для извлечения всех указанных элементов следует выбрать две области кислотности 2 М HCl для извлечения As, Bi и Se; pH 4,7–5,3 для V (V), Fe (III), Co (II), Ni, Cu, Zn, Pb. Падение степени извлечения элементов при  $pH \geq 9$  снижается, по-видимому, за счет гидролиза элементов.

**Влияние объема раствора.** На степень извлечения элементов на немодифицированной целлюлозе существенно влияет увеличение объема анализируемого раствора (рис. 4), из объемов выше 75 мл извлечение незначительное. Степень извлечения V (V), Fe (III), Co (II), Zn из 200 мл раствора составляет уже 60–75%. Это может объясняться снижением скорости образования частиц и их растворимостью. Установлено, что количественное извлечение этих элементов достигается заменой фильтров на аналогичные парафинизированные или введением коллектора.

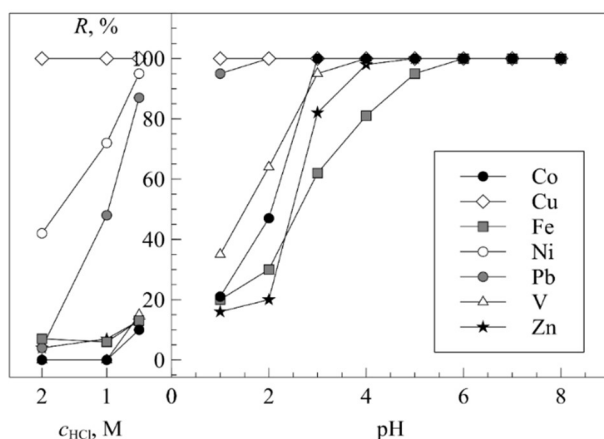


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V и Zn от кислотности раствора.

Объем образца 50 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Концентрация каждого аналита 0,4 мкг/мл.

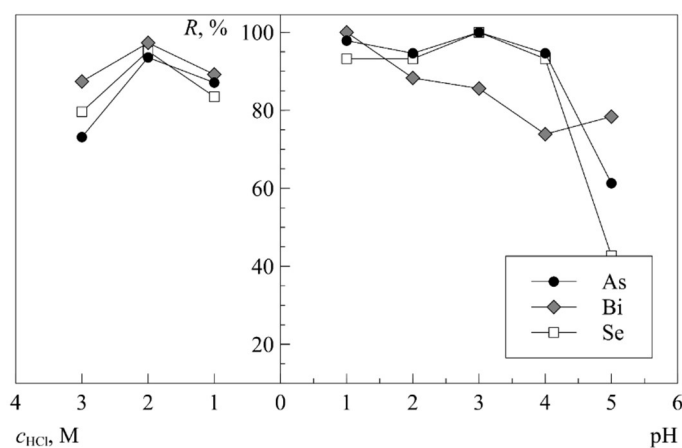


Рис. 3. Зависимость степени извлечения As, Bi и Se от кислотности раствора.

Объем образца 50 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Концентрация каждого аналита 0,4 мкг/мл.

**Влияние концентрации реагента.** Показано, что степень извлечения V (V), Fe (III), Co (II), Ni, Cu, Zn, Pb при концентрации реагента 0,05–0,15% постоянна. Для дальнейшей работы зафиксировали концентрацию реагента на уровне 0,1%.

**Влияние скорости пропускания раствора.** Изучили влияние суммарной скорости потока растворов образца и реагента на степень извлечения аналитов. Для аналитов группы А степень извлечения не меняется в диапазоне от 4 до 25 мл/мин, при сохранении соотношения потоков образца и реагента как 4 к 1.

#### Извлечение элементов в присутствии неорганических макрокомпонентов вод

На образование частиц пирролидиндитиокарбаминатов и на сорбцию соответствующих комплексов может влиять присутствие макрокомпонентов вод (как было показано выше, ионная сила существенно влияет на размер частиц). Однако показано (таблица 1.2), что извлечению аналитов количественное из 100 мл образца в присутствии 0,5–3,0 М NaCl, 1 М CaCl<sub>2</sub>, 1 М MgCl<sub>2</sub>, 1 М AlCl<sub>3</sub>. Это открывает возможность использования предложенного приема для извлечения аналитов не только из малозасоленных вод (поверхностных вод суши), но и из высокоминерализованных морских и других природных вод, а также из почвенных вытяжек.

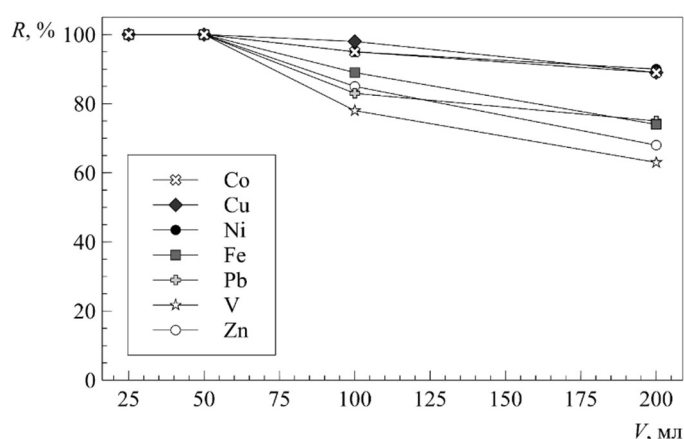


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V и Zn от объема раствора образца.

Скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора ПДТК 0,9 мл/мин. Масса каждого аналита 20 мкг.

Влияние органических компонентов растворов будет рассмотрено на примере анализа вод различных типов и почвенных вытяжек в главе 5.

Таблица 1. Степень извлечения аналитов (%) в присутствии неорганических макрокомпонентов раствора.

Объем образца 100 мл, скорость пропускания раствора образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0,1%, скорость пропускания раствора реагента 0,9 мл/мин.

Состав раствора	Co (II)	Cu	Fe (III)	Ni	Pb	Zn
0,5 M NaCl	99	97	100	98	96	100
1 M NaCl	100	100	99	100	100	100
2 M NaCl	97	100	93	99	92	94
3 M NaCl	100	100	93	100	98	98
1 M CaCl <sub>2</sub>	100	100	100	100	100	89
1 M MgCl <sub>2</sub>	95	100	84	100	91	88
1 M AlCl <sub>3</sub>	90	90	100	90	98	98

Таким образом, предложен способ концентрирования As (III), Bi, Cd, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), Zn и V (V) в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом аммония, полученных в потоке, на целлюлозных парафинизированных фильтрах. Количественное извлечение Cd, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Zn и V (V) достигается в интервале pH 4,8–8,0, а As (III), Se (IV) и Bi из 1–2 M HCl при скоростях пропускания образца 3,0–3,2 мл/мин и реагента 0,7–1,0 мл/мин и концентрации пирролидиндитиокарбамината 0,1 %. При извлечении ПТДК комплексов элементов на целлюлозных фильтрах реализуются два механизма – фильтрационный и сорбционный.

## Глава 2. Получение и применение сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами группы β-дикетонов

Разработка простых способов получения эффективных и селективных сорбентов для концентрирования органических и неорганических аналитов попрежнему актуальна. Так, для извлечения элементов из растворов в химическом анализе применяют различные сорбенты, в первую очередь – с ионообменными и комплексообразующими группами. Ионообменники менее селективны, поэтому, несмотря на их доступность и дешевизну, для концентрирования элементов из растворов сложного состава, например, вод и почвенных вытяжек, предпочтение обычно отдают комплексообразующим сорбентам. Чаще применяют сорбенты с ковалентно иммобилизованными комплексообразующими группами, так как они более устойчивы в динамических условиях. Общеизвестны некоторые недостатки и ограничения использования таких сорбентов: ограниченный круг функциональных групп и матриц сорбентов, необходимость проводить десорбцию аналитов в «жестких условиях», часто – дороговизна синтеза таких сорбентов. Накладываемые ограничения на состав растворов при десорбции могут создавать проблемы при разработке гибридных и комбинированных методов анализа.

В этом плане перспективными представляются сорбенты с нековалентно закрепленными группами, их синтез (получение) относительно прост, спектр закрепляемых реагентов и матриц существенно более широк, чем при получении привитых сорбентов. При использовании таких сорбентов десорбция элементов часто может быть осуществлена полярными органическими растворителями, а не только растворами минеральных кислот и комплексообразующих реагентов. К ограничениям таких сорбентов относится возможность вымывания реагента, как на стадии извлечения элементов, так и при десорбции аналитов.


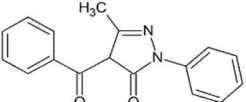
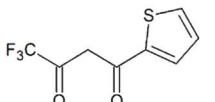
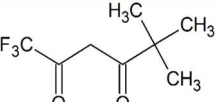
Нековалентную иммобилизацию реагентов на различных поверхностях проводят разными способами, например сорбцией реагента из водного или водно-органического раствора, высушиванием раствора реагента на этой поверхности (этот прием часто называют импрегнированием) и другими способами. Возможно также получение в растворе комплексов «аналит-реагент» (обычно гидрофобных), и извлечение таких комплексов на малополярных поверхностях сорбентов. Процедура получения сорбента и методика извлечения аналита влияют на емкость сорбента и степень извлечения аналита, особенно из больших объемов раствора. К сожалению, этот аспект, а также фактор устойчивости сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами в литературе практически не обсуждается, хотя число работ, посвященных этим перспективным сорбентом достаточно велико.

В настоящей работе предпринята попытка решения указанных вопросов для формулировки стратегии получения и использования нековалентно модифицированных сорбентов, эффективно извлекающих аналиты в динамических условиях. Эти исследования проведены на примере сорбентов, модифицированных некоторыми  $\beta$ -дикетонами предназначенных для концентрирования редкоземельных элементов из растворов.

### Получение модифицированных сорбентов и исследование их свойств

При сорбции органических веществ в молекулярной форме на малополярных матрицах степень извлечения чаще всего связывают с гидрофобностью модифицирующего агента. Исследовали эффективность извлечения  $\beta$ -дикетонов, сильно различающихся по гидрофобности (табл. 2), на сверхсшитом полистироле (удельная поверхность 800-1000 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 75-125 мкм) и гексадецилсиликагеле (удельная поверхность 250 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 100-200 мкм), оба сорбента производства БиоХимМак СТ, Россия. Водорастворимые модифицирующие агенты извлекали из водной среды, а реагенты с высокой гидрофобностью (малорастворимые) – из водно-этанольной (объемное соотношение 5: 1 выбрано экспериментально).

Таблица 2. Реагенты, использованные в работе

Реагент	Формула	Номенклатурное название	log P
Ацетилацетон (АА)		Пентан-2,4-дион	0,33
1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП)		1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	1,53
Теноилтрифторацетон (ТТФА)		4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион	2,80
Пивалоилтрифторацетон (ПТФА)		1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион	3,26

**Получение сорбентов извлечением реагентов из растворов.** Для создания молекулярных форм  $\beta$ -дикетонов использовали водные растворы с pH 2,0-4,0. Сорбцию реагентов исследовали методом построения динамических выходных кривых (ДВК) (рис. 5). Мини колонку набивали сорбентами с использованием суспензии в водном растворе, затем кондиционировали и обрабатывали растворами реагентов при pH 4.

Концентрации реагентов составляли (М):  $1 \cdot 10^{-2}$  (АА);  $5 \cdot 10^{-3}$  (ФМБП);  $1 \cdot 10^{-4}$  (ТТФА) и  $3,3 \cdot 10^{-4}$  (ПТФА). Использовали водные (АА и ФМБП) и водно-этанольные 5: 1 (ТТФА и ПТФА) растворы реагентов.

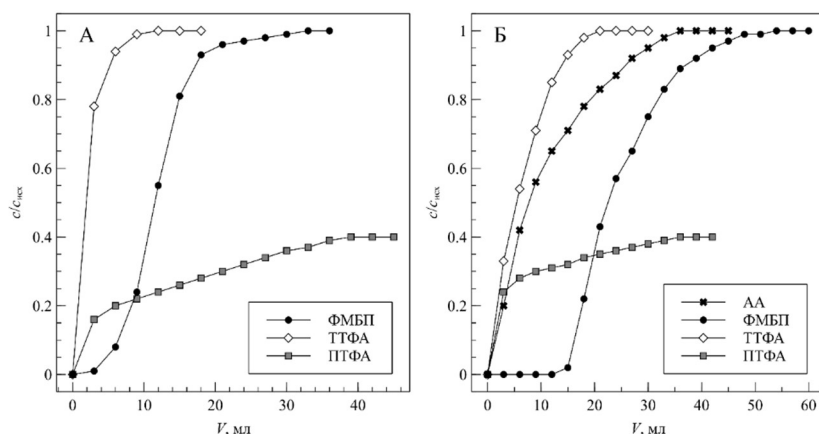


Рис. 5. Динамические выходные кривые при пропускании растворов  $\beta$ -дикетонных через колонку с гексадецилсиликагелем (А) и сверхсшитым полистиролом (Б).

Как видно из рисунка, обычно ДВК имели классический S-образный вид, однако при сорбции наиболее гидрофобного ПТФА вид кривой иной, по-видимому обусловленный вкладом сорбции на стенках соединительных капилляров и магистралях перистальтического насоса. В этом случае полученные результаты мы оценивали как ориентировочные.

Полученные результаты позволяют сравнить изученные системы по кинетической эффективности. Так, самым быстрым массопереносом характеризуется система « $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  – ФМБП», кривая проскока имеет классический вид, сорбция, по-видимому, лимитируется внешней диффузией. Кривая проскока ФМБП при использовании ССПС также близка к идеальной, однако при высоких концентрациях реагента массоперенос замедляется, скорость сорбции определяется диффузией сорбата в поры сорбента. Из полученных данных рассчитаны эффективные (усредненные) коэффициенты распределения реагентов и их максимальное содержание в твердой фазе (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты распределения  $\beta$ -дикетонных при их сорбции на гексадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле и максимальные содержания в твердой фазе. Условия экспериментов те же, что и на рис. 5.

Матрица	$\beta$ -дикетон			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
Эффективные коэффициенты распределения реагентов, мл/г				
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	-*	780	170	210
ССПС	210	2100	480	290
Максимальное содержание в твердой фазе, мМ/г				
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	-*	3,4	0,013	1,10
ССПС	0,2	8,1	0,056	0,8

\* – реагент в этих условиях не извлекается.

Отметим, что водорастворимые реагенты (АА и ФМБП) сорбировали из водной среды, а малорастворимые (высокогидрофобные ТТФА и ПТФА) – из водно-этанольной (см. выше). Этим объясняется снижение коэффициентов распределения и значений емкости модифицированных сорбентов при переходе в водно-органическую среду (табл. 3).



Как и предполагалось, гексадецилсиликагель менее эффективен при сорбции ФМБП, чем ССПС. Вероятно, это связано с возможностью специфических взаимодействий при сорбции на ССПС (в частности, с образованием комплексов с переносом заряда).

Результаты показывают, что для достижения наибольших коэффициентов распределения при сорбции следует выбирать реагенты средней гидрофобности. Так, при увеличении гидрофильности реагента коэффициент распределения снижается (при отсутствии других факторов, таких как специфические взаимодействия), а сильно гидрофобные реагенты из-за низкой растворимости в воде приходится сорбировать из водно-органических сред, что также сильно снижает коэффициент распределения. Из выбранной линейки  $\beta$ -дикетонных реагентов таким критериям (средняя гидрофобность и способность к образованию комплексов с переносом заряда) соответствует ФМБП.

Таким образом, сорбцией ФМБП из водных растворов на неполярных матрицах получены сорбенты с высокой емкостью по реагенту 3-8 мМ/г. Сорбенты с ковалентно закрепленными реагентами (функциональными группами) как правило характеризуются существенно более низкой емкостью, особенно сорбенты на основе силикагеля.

**Получение модифицированных сорбентов импрегнированием реагента.** Известно, что существует альтернативный сорбционному извлечению реагента путь получения сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами – так называемое импрегнирование. Для этого проводят упаривание раствора реагента в подходящем растворителе в присутствии матрицы практически любой природы. При этом способе нанесения реагента фактически не важно, происходит ли взаимодействие реагента с матрицей: реагент может образовывать собственную фазу в порах матрицы, на поверхности волокон, в различных полостях структуры матрицы и т.п. Этот способ, в частности, часто применяют при нанесении высокогидрофобных веществ, так как сорбционный путь для таких соединений фактически неприемлем. Количество нанесенного реагента («емкость» сорбента по реагенту) в этом случае практически не ограничено, его обычно рассчитывают «по процедуре приготовления».

**Изучение устойчивости гексадецилсиликагеля и ССПС с нековалентно закрепленным ФМБП.** В отличие от сорбентов с привитыми группами, реагенты могут вымываться с поверхности матриц, нековалентно модифицированных реагентами. В настоящей работе исследована возможность вымывания реагента (на примере ФМБП) с поверхности ССПС и гексадецилсиликагеля, модифицированных с использованием различных приемов.

Показано, что прием нанесения реагента и природа матрицы играют большую роль. Так, после пропускания 100 мл 0,1 М раствора ацетата аммония (рН 4) или дистиллированной воды емкость модифицированного ССПС, полученного сорбцией реагента, снижается лишь на 6%. Показано, что и после пропускания 500 мл раствора (дистиллированной воды, буферного раствора, морской воды) такой сорбент сохраняет свои сорбционные свойства по отношению к лантану. При этом с аналогичного сорбента на основе гексадецилсиликагеля ФМБП полностью вымывается, что говорит о непрочном закреплении реагента на этой матрице. Более кислые растворы (на примере 2 М  $\text{HNO}_3$ , потенциального элюента для аналитов, по-видимому смещающие равновесие в сторону молекулярной формы реагента) практически не вымывают реагент с поверхности всех

матриц, независимо от способа модификации поверхности. Достаточно очевидно, что этанол полностью вымывает реагент из всех сорбентов (для этого достаточно 10–15 мл).

**Изучение распределения реагента по поверхности сорбента с нековалентно иммобилизованным реагентом методом ИК спектроскопии.** Для понимания причины различного поведения реагента при вымывании из модифицированных сорбентов, полученных разными способами (сорбцией или импрегнированием), исследовали поверхность этих сорбентов методом ИК спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК НПВО), на примере гексадецилсиликагельной матрицы. (рис. 6).

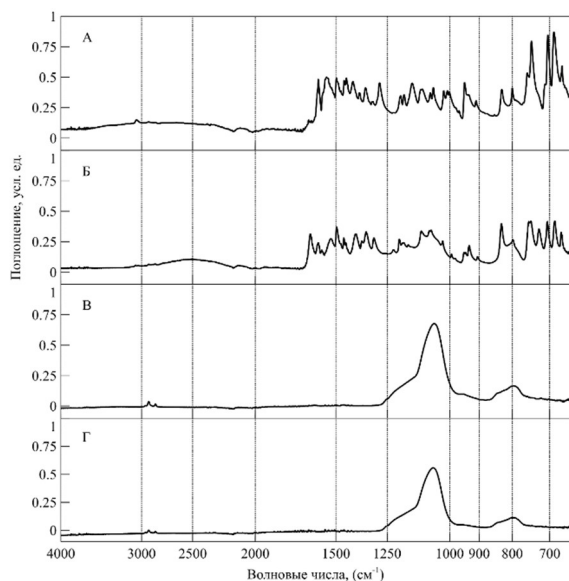


Рис. 6. ИК спектры: А – ФМБП; Б – импрегнированного  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ,  $c_{\text{ФМБП}}=1$  мм/г; В –  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ , модифицированного сорбционным способом ( $c_{\text{ФМБП}}$  в растворе= $5 \cdot 10^{-4}$  М; pH 4,00;  $c_{\text{ФМБП}}=1$  мм/г); Г – исходного  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ .

Следует отметить, что выбранный для исследования метод хорошо иллюстрирует происходящие при модификации явления. Так, спектры исходного гексадецилсиликагеля (Г) и той же матрицы с сорбированным ФМБП (1 мм/г) (В) фактически идентичны, не наблюдается полос, характерных для реагента (А). Это может объясняться только тем, что при сорбции ФМБП находится в порах сорбента, а на «внешней» поверхности реагента практически нет. И наоборот, при импрегнировании матрицы тем же количеством реагента полосы реагента весьма интенсивны (Б), что свидетельствует о распределении реагента на «внешней» поверхности (в том числе, в виде собственной фазы), доступной для регистрации выбранным методом.

### **Сорбция лантана на сорбентах с нековалентно закрепленными $\beta$ -дикетонами**

**Сорбция лантана на модифицированных ССПС и Si-C16.** Целевой задачей данного раздела работы было получение сорбентов с высоким содержанием закрепленного ФМБП, устойчивых в динамических условиях сорбции для извлечения РЗЭ из растворов. В связи с тем, что устойчивость комплексов лантана с  $\beta$ -дикетонами и, в частности, с ФМБП, ниже, чем остальных РЗЭ, именно этот элемент был выбран нами для изучения закономерностей и выбора оптимальных условий извлечения. Получали динамические выходные кривые лантана на колонках с сорбентами, полученными с использованием разных приемов (пример на рис. 7), рассчитаны коэффициенты распределения лантана.

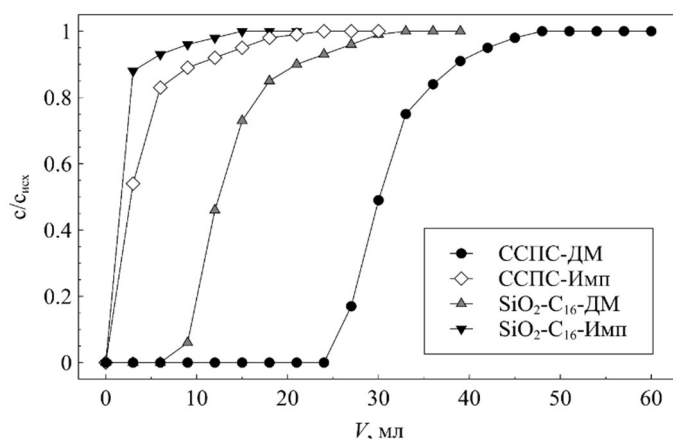


Рис. 7. Динамические выходные кривые сорбции лантана на обработанных ФМБП сорбентах: импрегнированных  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  (1); ССПС (2); полученных после сорбции реагента  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  (3); ССПС (4). Размеры колонки  $2 \times 10$  мм. Содержание реагента в твердой фазе см. табл. 3.

Показано, что как и при извлечении реагентов, более эффективны модифицированные сорбенты, полученные сорбцией реагента. Так, при сорбции реагент проникает в поры матрицы (подтверждено методом ИК НПВО), что обеспечивает большую равномерность его распределения, чем при импрегнировании, когда на поверхности матрицы образуются агломераты молекул реагента. В результате в первом случае поверхность взаимодействия с лантаном будет существенно выше. Кроме того, не следует сбрасывать со счетов факт вымывания реагента с поверхности импрегнированного сорбента.

**Сравнение эффективности модифицированных сорбентов, полученных разными способами.** Следующим важнейшим вопросом при выработке стратегии получения и использования сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами является выяснение влияния способа нанесения реагента на поверхность матрицы на «целевую» эффективность получаемого сорбента.

Исследовали сорбцию лантана на модифицированных матрицах, полученных сорбцией реагента из раствора, с максимально возможным количеством реагента, а также на аналогичных, полученных импрегнированием (табл. 4). Установлено, что коэффициенты распределения лантана, независимо от природы матрицы, всегда выше при использовании сорбентов, полученных сорбцией реагента, то есть наблюдается та же корреляция, что и при изучении устойчивости сорбентов.

Таблица 4. Коэффициенты распределения лантана на сорбентах, модифицированных ФМБП.

Содержание лантана 1 мкг/мл, pH 4.  $v = 0,5$  мл/мин. Размеры колонки  $2 \times 10$  мм.

Матрица	Коэффициент распределения лантана, мл/г	
	А	Б
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	930	200
ССПС	2100	412
ПВФ Ф2М	355	114
БАУ-2	355	143
ENVI-Carb	533	111

А – сорбент, полученный сорбцией реагента,  
 Б – сорбент, полученный импрегнированием реагента.

Таким образом, показано, что для получения устойчивого в динамических условиях сорбента перспективно использовать матрицу, структурные фрагменты которой способны к образованию с реагентом комплексов с переносом заряда, что обеспечивает прочное закрепление реагента. Для закрепления на матрице следует выбирать реагенты со средней гидрофобностью. Наиболее устойчивые при контакте с растворами в динамических условиях и эффективные сорбенты получены сорбцией реагента на малополярной матрице из водного раствора. Установлено, что наиболее устойчивым является сорбент на основе ССПС с сорбированным ФМБП. Этот сорбент может количественно извлекать лантан в динамических условиях из 500 мл водного образца. Сорбцией реагента на малополярных матрицах получены новые сорбенты с высокой емкостью (от 1 до 8 мМ реагента на г матрицы). Методом ИК НПВО установлено, что после сорбции ФМБП на гексадецилсиликагеле реагент локализуется в порах сорбента, а при нанесении того же реагента импрегнированием – на внешней поверхности матрицы.

### **Глава 3. Фторопластовые полимеры для концентрирования гидрофобных органических веществ в динамических условиях**

Концентрирование гидрофобных веществ из водных растворов как правило не вызывает проблем, эти вещества достаточно эффективно извлекаются на любых малополярных поверхностях – сорбентах, стенках посуды, поверхностях силиконовых шлангов (в последних двух случаях скорее проблемой являются потери гидрофобных аналитов в процессе анализа). Однако при пробоподготовке перед ВЭЖХ определением таких аналитов желательно наиболее полно отделить сопутствующие гидрофильные микро- и макрокомпоненты, а также использовать сорбционные системы с количественной десорбцией аналитов. Выбирать такие системы (в первую очередь, сорбенты) бывает не просто, особенно при концентрировании гидрофобных веществ.

В настоящей работе для концентрирования гидрофобных веществ из водных растворов предложено использовать фторопластовые сорбенты, извлечение на которых обусловлено лишь «распределительным» механизмом и можно предположить возможность простой и количественной десорбции аналитов.

*Порошкообразные фторопласты.* Фторопласты, фторсодержащие полимеры представляют собой достаточно большой класс полимеров, существенно отличающихся по своим механическим, химическим и адгезионным свойствам от многих других полимеров, выпускаемых в промышленном масштабе. Так, например, фторопласты существенно более термически и химически устойчивы, чем другие полимеры, что позволяет изготавливать из них химическую посуду и другие аксессуары для химического анализа, устойчивые в агрессивных средах.

Фторопласты различаются как по химическому составу (сополимеры фторированных этилена и пропилена), так и по процедуре изготовления. Следует отметить, что свойства фторопластов, как механические, так и химические зависят как от состава, так и от способа изготовления и переработки. Особенно это отражается на пористости материалов – важнейшим свойством сорбентов. Следует отметить, что фторопластовые сорбенты для концентрирования гидрофобных органических веществ к моменту проведения наших исследований в проточных системах анализа не использовали.

*Фторопластовые капилляры (ФК).* Капилляры из фторопластов, обычно из ПТФЭ, широко используют в качестве аксессуара в проточных системах анализа. Такие капилляры характеризуются высокой износостойкостью, инертностью к агрессивным средам. ФК также применяют и для целей концентрирования, гидрофобные вещества извлекаются на внутренней поверхности благодаря свойствам фторопластов, обсужденных выше. Для десорбции сконцентрированных веществ требуются минимальные количества растворителей.

Из-за малой величины удельной поверхности капилляра (здесь и далее мы будем говорить лишь о внутренней поверхности) для концентрирования применяют протяженный участок капилляра, обычно 1–3 м, завязанный в узелки (так называемый «узелковый реактор»). Считают, что такой прием подготовки капилляра обеспечивает некую турбулентность потока жидкости, улучшает массоперенос микрокомпонентов в растворе и контакт жидкостью со стенками.

В настоящей работе порошкообразные фторопласты и капилляры предложено использовать для концентрирования гидрофобных веществ (ПАУ и бифенила) из водных растворов в динамических условиях.

### **Выбор условий извлечения ПАУ и бифенила из водных растворов на порошкообразных фторопластовых сорбентах**

К сорбенту, используемому для концентрирования аналитов в проточной системе анализа, предъявляются повышенные требования. Так, аналиты должны извлекаться при высоких скоростях пропускания анализируемого раствора через микроколонку с сорбентом (для достижения высоких коэффициентов концентрирования), легко и количественно десорбироваться (для формирования узкой зоны концентрата в потоке) подходящим для дальнейшего определения раствором. Сорбент должен быть механически устойчивым, микроколонка не должна изменять свои свойства при длительном многоцикловом использовании. В связи с этим проведены соответствующие исследования по выбору сорбента из достаточно большой линейки фторопластовых полимеров.

**Физико-химические свойства порошкообразных фторопластов.** С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота рассчитаны величины удельной поверхности ряда порошкообразных фторопластов. Установлено, что фторопласты, состоящие из чистого политетрафторэтилена, характеризуются меньшей величиной поверхности, чем сополимеры ПТФЭ и аналогичные хлорзамещенные полимеры. Возможно, это связано с особенностью обработки полимеров и способами формирования пористой поверхности таких полимеров.

С использованием оптического микроскопа изучен гранулометрический состав представленных фторопластов. В основном, для фторопластовых сорбентов характерен небольшой разброс в размерах гранул, обычно размер частиц находится в диапазоне 10–30 мкм. Частицы таких размеров обычно и используют для концентрирования веществ в динамических условиях в ВЭЖХ системах.

Как уже указано, механические свойства сорбента могут лимитировать их применение в проточных системах анализа. Показано, что микроколонки, наполненные фторопластовыми полимерами создают противодавление в ВЭЖХ системе, величина которого находится в пределах 20–60 атм., что, в принципе не критично для современных

жидкостных хроматографов. Однако, в ходе многоциклового работы установлено, что только один сорбент из рассматриваемой серии – полимер Ф-2 М обеспечивает стабильную долгосрочную работу системы концентрирования, а остальные сорбенты уплотняются в микроколонке, что приводит к увеличению противодавления и изменению сорбционных свойств в динамическом режиме.

**Изучение сорбции ПАУ на порошкообразных фторопластах.** Установлено, что изотермы сорбции наиболее гидрофильного из ПАУ нафталина линейны в интервале его концентраций  $2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$  М. При более высокой концентрации нафталина (свыше  $1 \cdot 10^{-4}$  М) изотерма выходит на насыщение, что свидетельствует о заполнении сорбционных позиций на поверхности фторопластового сорбента. Некоторую информацию о механизме сорбции нафталина могут дать расчеты геометрической поверхности сорбента, исходя из известной «площади» (проекции на плоскость) молекулы нафталина и сорбированного количества. Для таких расчетов обычно используют следующее выражение:

$$S_{уд} = a_m \omega_m N_A$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\omega_m$ , – площадь, занимаемая одной молекулой сорбируемого вещества на условно плоской поверхности. Так, при количестве нафталина в области насыщения изотермы сорбции, равном  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мМ/г, и площади, занимаемой молекулой нафталина на плоскости, приблизительно равной  $1 \text{ нм}^2$ , рассчитанные значения удельной поверхности Ф-40П и Ф-2 М составили 9,0 и 8,3 м<sup>2</sup>/г. Как уже показано выше, удельная величина поверхности этих сорбентов, установленная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 9,07 и 8,37 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Как видно из сравнения полученных величин (которые практически совпадают), и с учетом вида изотерм сорбции, при сорбции нафталина на фторопластовых сорбентах наблюдается монослойное мономолекулярное заполнение поверхности. В этом случае резонно предположить, что эффективность сорбции нафталина на различных фторопластовых полимерах будет определяться величиной их удельной поверхности. Подтверждением этому служит сравнение коэффициентов распределения (в области линейности изотермы сорбции) нафталина на разных фторопластовых полимерах. Так, при сорбции на фторопластах с относительно высокой величиной поверхности (Ф-40П и Ф-2 М) коэффициенты распределения нафталина составили 200 и 100 см<sup>3</sup>/г, а на сорбенте с малой величиной поверхности (Ф-4ПН20, 3.2 м<sup>2</sup>/г) – менее 5 см<sup>3</sup>/г.

Аналогично исследована сорбция бифенила и аценафтена на порошкообразных полимерах Ф-2 М и Ф-40П. Установлено, что коэффициенты распределения растут в ряду нафталин, бифенил и аценафтен, что находится в соответствии с величиной их гидрофобности:  $\log K_{ow}$  3,36, 3,98 и 4,42 соответственно.

Проведенные предварительные исследования в статических условиях позволили установить области линейности изотерм сорбции и, соответственно, концентрации ПАУ для проведения динамических экспериментов и расчетов потенциальных возможностей сорбентов с использованием линейной модели динамики сорбции. Получены кривые проскока нафталина через колонки, наполненные полимерами Ф-4ТГ, Ф-42 Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4 М, Ф-4 МБ, Ф-40Ш и Ф-40П. Также получены кривые проскока бифенила и аценафтена через колонку с Ф-2 М. Возможность проведения расчетов с использованием линейной модели динамики сорбции устанавливали сравнением остаточной дисперсии

модели и дисперсии воспроизводимости экспериментальных данных, полученных при сорбции ПАУ на перечисленных фторопластовых полимерах.

Рассчитаны коэффициенты массопереноса извлекаемых веществ в растворе  $\beta$  и коэффициенты их распределения  $K_d$  в изученных сорбционных системах (табл. 5, для краткости не приведена большая часть данных по сорбентам с низкой поверхностью). Установлено, что и в динамических условиях полимеры с развитой поверхностью Ф-2 М и Ф-40П существенно лучше сорбируют нафталин, чем полимеры с малой поверхностью.

Сравнение эффективности сорбентов при сорбции единичного аналита в динамических условиях достигается расчетом в каждой сорбционной системе и сравнением величины  $SE_{\max}$  (максимальной скорости пропускания раствора через единицу объема сорбента) при заданной степени извлечения и  $K_{\text{конц}}$ . Значения  $SE_{\max}$  рассчитывали для степени извлечения 95% и значений  $K_{\text{конц}}$  50 или 100 (табл. 5). Рассчитанные величины можно обсуждать с различных сторон, однако наши исследования были направлены исключительно на выбор наиболее эффективного сорбента, быстро и количественно извлекающего ПАУ из водных растворов. С этой точки зрения лучшим сорбентом следует признать полимер Ф-40П (табл. 5). К сожалению, этот сорбент оказался механически неустойчивым при многоцикловом использовании, поэтому для дальнейших исследований был выбран следующий по эффективности Ф-2 М, лишенный указанного недостатка.

**Исследование десорбции соединений с фторопластовых сорбентов.** В связи с реализацией поставленной задачи – разработки способа проточного определения, стадия концентрирования не заканчивается извлечением аналитов на сорбенте, необходимо изучить и оптимизировать их десорбцию, а также попытаться минимизировать объем зоны концентрата в потоке.

Таблица 5. Кинетические и термодинамические характеристики сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах.

Сорбент	Аналит	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$\Gamma$ , $\text{мл}/\text{мл}$	$\beta$ , $\text{с}^{-1}$	$K_d$ , $\text{мл}/\text{г}$	$K_{\text{конц}}$	$SE_{\max}$ , $\text{мин}^{-1}$	$t$ , мин
Ф-4ПН	Нафталин	1,4	18	0,24	22	10	0,028	7
Ф-40П	Нафталин	9,1	88	0,53	229	50	0,075	11
Ф-2 М	Нафталин	8,4	78	0,25	228	50	0,062	27
	Бифенил	8,4	257	0,31	764	100	0,067	34
	Аценафтен	8,4	408	0,34	1183	100	0,069	37

$S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность сорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $\Gamma$  – безразмерный коэффициент распределения аналита ( $\text{мл}/\text{мл}$ ),  $\beta$  – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса ( $\text{с}^{-1}$ ),  $K_d$  – размерный коэффициент распределения аналита ( $\text{мл}/\text{г}$ ),  $K_{\text{конц}}$  – коэффициент концентрирования аналита,  $SE_{\max}$  – максимальная скорость пропускания раствора через единицу объема сорбента ( $\text{мин}^{-1}$ ),  $t$  – длительность проведения концентрирования (мин).

Исследовали десорбцию нафталина с различных фторопластовых полимеров и, для сравнения, с силикагельного (Диасорб-130  $\text{C}_{18}$ ) и полистирольного (Styrosorb MN 200) сорбентов, рассчитывали полуширину ( $W_{1/2}$ ) полученных пиков. Установлено, что наиболее узкие пики наблюдаются при использовании фторопласта Ф-42 Л, самые широкие

после десорбции с Ф-4 МБ. При использовании классических сорбентов – октадецилсиликагеля и сверхсшитого полистирола полученные пики десорбции существенно шире (в 3–15 раз), чем после десорбции с фторопластов. Несомненно, это является следствием реализации специфических взаимодействий нафталина с поверхностью указанных сорбентов.

Исследовано влияние различных варьируемых факторов на ширину пиков при десорбции. Установлены достаточно очевидные закономерности: при увеличении слоя сорбента (размеров колонки), гидрофобности анализата и его извлеченного количества пики уширяются. Добиться их сужения можно повышением содержания ацетонитрила в составе десорбирующего раствора.

Скорость потока десорбирующего раствора практически не влияет на ширины пиков анализатов. Следует отметить, что в дальнейшем десорбцию проводили при скорости 1 мл·мин<sup>-1</sup> во избежание уплотнения сорбента в колонке. При необходимости снижения объема концентрата можно воспользоваться известным приемом десорбции в противотоке.

### **Концентрирование ПАУ на фторопластовых капиллярах**

Как уже обсуждалось, ФК являются удобными и распространенными изделиями из фторопласта (обычно из ПТФЭ), которые можно и нужно применять для концентрирования гидрофобных веществ из водных растворов, так как при этом можно получать минимальные объемы жидкого концентрата после десорбции. В отличие от порошковых сорбентов, извлечение микроколичеств веществ на внутренних стенках капилляров обычно не сопровождается ростом противодавления в жидкостной системе. Поверхность капилляра стабильна, ее свойства не меняются при многоцикловом использовании.

Использовать ФК, как и другие сорбенты малой емкости, для количественного извлечения анализатов из растворов практически невозможно. Так, предварительные исследования показали, что степень извлечения нафталина на капилляре длиной 3 м не превышала 50%. Однако это не является препятствием для применения таких сорбентов в гибридных и комбинированных методах анализа, ярким примером такого использования является так называемая твердофазная микроэкстракция. Степень извлечения анализатов в таких системах невелика, но извлечение анализата проводят до наступления равновесия, при этом количество извлеченного вещества пропорционально его коэффициенту распределения. Такой вариант проведения концентрирования и выбран нами для концентрирования ПАУ на ФК.

**Изучение сорбции ПАУ на фторопластовых капиллярах.** Изотерма сорбции нафталина, рассчитанная из данных динамических экспериментов, линейна в области 0,1–1,0 мкг·мл<sup>-1</sup>,  $K_d$  составил 0,3 л·м<sup>-1</sup>.

Найдено, что для достижения равновесия (когда концентрации анализата на входе и на выходе из капилляра становятся равными), независимо от скорости пропускания раствора, требуется приблизительно 6 мин. В дальнейших экспериментах раствор через капилляр пропускали со скоростью 1 мл·мин<sup>-1</sup>.

Аналогично исследовали сорбцию бифенила и других ПАУ (аценафтена, антрацена и пирена). Установлено, что равновесие сорбционного процесса при сорбции этих анализатов



на ФК, устанавливается приблизительно через 8 мин после начала пропускания раствора через ФК.

**Изучение десорбции при использовании ФК.** Как уже отмечалось, важнейшим параметром при использовании концентрирующего устройства в проточной системе анализа, является ширина зоны концентрата в потоке, движущимся в сторону детектора. По сути, именно этот параметр и определяет большинство метрологических характеристик гибридного определения. При использовании современных детекторов с быстрым откликом можно однозначно сказать, что чем меньше объем зоны концентрата, тем больше коэффициент концентрирования, и тем выше чувствительность определения аналита. То же самое можно сказать и об объеме зоны концентрата, вводимом в ВЭЖХ систему (как в нашей работе), особенно при введении всего концентрата через петлю хроматографа. Чем уже зона концентрата, вводимого в ВЭЖХ систему, тем меньше нарушается равновесие в хроматографической колонке, тем лучше разделение веществ и вид хроматограмм.

Получали кривые десорбции после проведения концентрирования ПАУ в ФК. Оценивая ширину зоны концентрата в потоке, можно сказать, что для десорбции ПАУ 75%-ным ацетонитрилом достаточно 1 мин (за это время через ФК проходит один объем ФК).

Таким образом, для динамического концентрирования бифенила и некоторых ПАУ предложены фторопластовые полимеры, а также соответствующие капилляры. Для выбора наиболее эффективного из порошкообразных фторопластов, а также условий концентрирования применяли линейную модель динамики сорбции. Показано, что для концентрирования выбранных гидрофобных аналитов в динамическом режиме предпочтительно использовать порошкообразный фторопласт Ф-2 М, эффективно извлекающий аналиты и характеризующийся хорошими механическими свойствами, достаточными для использования в многоцикловом режиме сорбция-десорбция. Показана возможность концентрирования аналитов на фторопластовых капиллярах в режиме полного (равновесного насыщения). Установлено, что аналиты десорбируются малыми объемами водных растворов ацетонитрила.

#### **Глава 4. Пористый графитированный углерод: новые приемы разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ**

Одними из наиболее распространенных и широко используемых сорбентов, применяемых, в первую очередь, в технологических целях, являются углеродные. Масштабное использование некоторых углеродных сорбентов, например, активных углей обусловлено их особыми свойствами, отличающимися от свойств других сорбентов, а также относительно простыми путями их получения. Высокая эффективность активных углей при извлечении веществ из газовых и жидких сред определяется высокоразвитой поверхностью (1000 и более м<sup>2</sup>/г) из-за наличия нанопор, а также большим содержанием функциональных групп, особенно кислородсодержащих, на поверхности сорбентов.

К сожалению, те же особенности строения и состава большинства углеродных сорбентов, которые определяют их широкое применение в промышленности, а именно наличие высокоразвитой поверхности и кислородных групп на поверхности, обычно препятствуют их применению для целей обратимого концентрирования и ВЭЖХ разделения. Так, указанные свойства обеспечивают высочайшее сродство аналитов к поверхности углеродных материалов (что затрудняет десорбцию извлеченных веществ), а

диффузия микрокомпонентов в нанопорах обеспечивает кинетические затруднения, особенно при десорбции. По сути, сильные специфические взаимодействия извлекаемых компонентов с поверхностными функциональными группами углеродных сорбентов не дают проявляться уникальным, но более слабым взаимодействиям с графеновой поверхностью. Эти факторы, наверное, и определили интенсивный поиск путей синтеза углеродных материалов, не содержащих функциональных групп и нанопор.

Одним из таких материалов, привлечший внимание аналитиков, и применяющийся в настоящее время для разделения и концентрирования гидрофильных компонентов водных растворов, является пористый графитированный углерод (ПГУ), который после непростого синтеза состоит из неупорядоченных друг относительно друга кристаллических графитовых лент, не содержащих функциональных групп.

Уникальной особенностью ПГУ является способность извлекать из водных растворов полярные молекулы, и даже ионы. Внимание исследователей привлекают также электропроводящие свойства ПГУ, термическая и гидролитическая устойчивость, а также некоторые другие. Возможности ПГУ далеко не исчерпаны, опубликовано много новых работ, в которых ПГУ, благодаря уникальным свойствам, находит все новые применения.

В настоящей работе предложены оригинальные способы использования субкритической воды и ПГУ для концентрирования полярных органических соединений, а также приемы, повышающие эффективность разделения полярных соединений на ПГУ в условиях градиентного элюирования.

#### **Применение субкритической воды для десорбции аналитов (фенолов и фталатов)**

Одним из перспективных и малоразработанных приемов, направленных на улучшение метрологических характеристик ВЭЖХ определения веществ, а также на снижение использования органических растворителей представляется применение воды в субкритическом состоянии в качестве элюента, особенно при концентрировании веществ. Однако к началу проведения наших исследований это направление было разработано слабо, например, не были исследованы закономерности удерживания веществ в среде субкритической воды, а также не предложены способы применения этого элюента в проточных сорбционно-ВЭЖХ системах анализа.

**Изучение устойчивости сорбентов в среде субкритической воды.** Изменение свойств сорбентов при их эксплуатации в среде субкритической воды исследовали многократно, однозначно установлено, что в наибольшей степени разрушаются силикагельные сорбенты, в большей степени свои свойства сохраняют сорбенты на основе органических полимеров, наилучшую устойчивость демонстрируют углеродные сорбенты. Эти выводы сделаны на основании изучения хроматографических свойств сорбентов и их изменений после воздействия субкритической воды. Однако применение субкритической воды в ВТ-ВЭЖХ при частичном разрушении сорбента приводит лишь к дрейфу базовой линии на хроматограмме, что не критично для разделения/определения веществ. Использование этого агрессивного элюента в разрабатываемых нами сорбционно-ВЭЖХ системах предполагает получение концентрата после десорбции аналитов субкритической водой, загрязненного продуктами деструкции сорбента, который поступает в хроматографическую колонку, что приводит к появлению многочисленных пиков на хроматограмме, возможно также необратимое загрязнение этой колонки.

Для изучения устойчивости сорбентов в среде субкритической воды предложена ВЭЖХ система на базе стандартного хроматографа, обеспечивающая получение субкритической воды и ее использования на стадии десорбции аналитов (рис. 8). Капилляры из нержавеющей стали (длина 1,5 м и внутренний диаметр 0,25 мм) использовали в качестве трубопроводов, предназначенных для нагрева и охлаждения. Для нагрева трубопровода применяли корпус печи от газового хроматографа ЛХМ-80, в который помещен ТЭН мощностью 1800 Вт. Установка позволяет осуществлять нагрев подвижной фазы до 150-200 °С перед подачей в колонку для концентрирования, и последующее охлаждение до комнатной температуры на выходе из колонки.

Для установления степени чистоты концентрата, полученного после десорбции субкритической водой (150 и 200 °С) при длине волны 275 нм регистрировали хроматограммы «холостого опыта» (пример на рис. 9). Показано, что наименьшее число пиков на хроматограмме, обусловленных продуктами деструкции сорбентов, получено в случае ПГУ Hypercarb, органополимерные сорбенты Strata-X и сверхсшитый полистирол MN-200 в большей степени подвержены разложению в субкритической воде, причем, чем выше температура, тем больше продуктов разложения обнаруживается в концентрате.

**Извлечение фенолов и фталатов на сорбенте Hypercarb.** Возможность эффективного извлечения фенольных соединений на ПГУ показана ранее, однако отмечено, сорбционные свойства ПГУ различных коммерческих марок могут различаться. В связи с этим мы провели небольшой объем исследований по изучению сорбции некоторых фенолов (фенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола) и фталатов (фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата, монобензилфталата, монобутилфталата, диметилфталата, моноциклогексилфталата, диэтилфталата, моно-*s*-октилфталата, дифенилфталата, дибутилфталата, дигептилфталата, бис (2-этилгексил) фталата, диоктилфталата) на выбранном нами сорбенте Hypercarb.

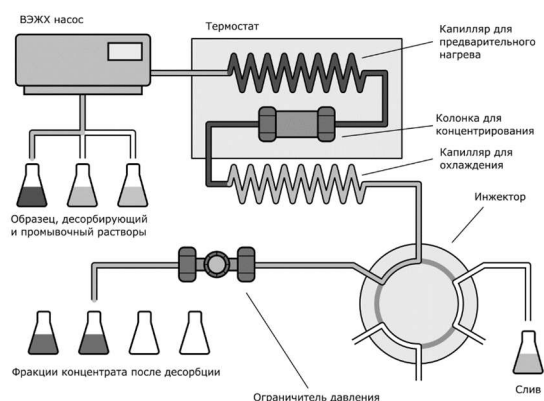


Рис. 8. Устройство для получения субкритической воды и ее использования для десорбции веществ.

Показано, что все выбранные фенолы с высокой степенью извлечения (80 – 100%) сорбируются на мини колонке с Hypercarb (30×2,1 мм) из объемов раствора до 50 мл, за исключением фенола (50% из 15 мл) и динитропроизводных (из 30 мл раствора 2,4-динитрофенол извлекается на 71%, а 2-метил-4,6-динитрофенола – на 54%). В последующих экспериментах фенолы извлекали из 10 мл. При разработке методик повышенной чувствительности (гл. 5) этот объем увеличивали до 50 мл, учитывая

возможность потерь фенола и динитропроизводных на стадии извлечения. Все растворы содержали 0,1 об. %  $H_3PO_4$  для перевода аналитов в молекулярную форму.

Установлено, что в этих условиях фталаты также извлекаются количественно.

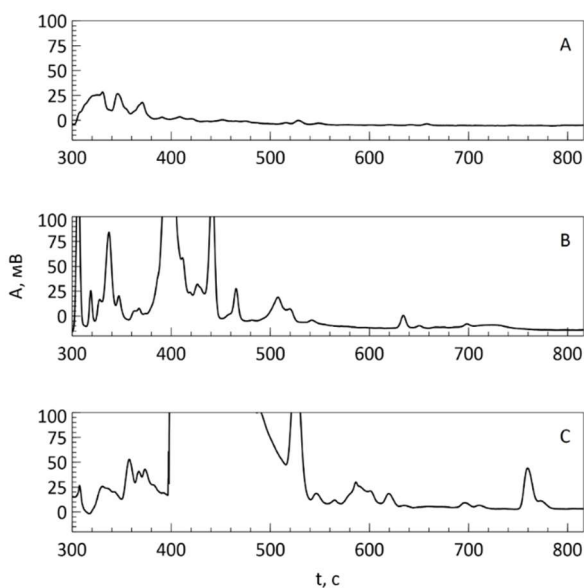


Рис. 9. Хроматограммы, полученные в ходе «контрольного» опыта при 200 °С для разных сорбентов: Hypercarb (А), сверхсшитый полистирол MN-200 (В), Strata-X ©. УФ-детектирование, длина волны 275 нм.

#### Изучение возможности десорбции фенолов и фталатов субкритической водой.

Установлено, что десорбция субкритической водой в принципе похожа на десорбцию ацетонитрилом, что согласуется с близостью значений диэлектрической проницаемости этих растворителей (табл. 6). Так, для десорбции фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола и 2,4-диметилфенола объем субкритической воды (175°С), необходимый для десорбции, даже меньше, чем соответствующий объем ацетонитрила. Повышение температуры субкритической воды, которое должно способствовать десорбции, приводит, наоборот, к снижению количества обнаруживаемого в концентрате незамещенного фенола, что свидетельствует о частичном разложении аналита. Десорбции более устойчивых 4-хлор-3-метилфенола и 2,4-дихлорфенола более эффективна при 200°С. Минимальный объем элюента, необходимого для десорбции, в этих условиях составил 2,5 мл.

Таблица 6. Степень десорбции фенолов, % (n = 3, P = 0,95)

Определяемое вещество	Десорбирующий раствор			
	ацетонитрил	СВ, 150°С	СВ, 175°С	СВ, 200°С
Фенол	58±2	68±4	80±6	36±2
4-Нитрофенол	94±2	94±1	99±6	96±2
2-Хлорфенол	86±1	100±6	97±9	80±6
2,4-Динитрофенол	77±5	0	0	0
2-Нитрофенол	96±4	77±10	83±2	74±3
2,4-Диметилфенол	83±2	77±1	74±3	76±3
4-Хлор-3-метилфенол	91±4	74±4	72±7	71±1
2,4-Дихлорфенол	92±2	67±1	70±3	73±4
2-Метил-4,6-динитрофенол	22±1	0	32±2	7±2

**Десорбция фталатов.** Установлено, что эти вещества в большей степени подвержены гидролизу в субкритической воде, чем фенолы. При десорбции монометилфталата, моноэтилфталата и диметилфталата субкритической водой при 150 °С наблюдается пик, по ширине близкий с пиком, получаемым при десорбции ацетонитрилом. Однако время выхода этого пика больше, чем при десорбции ацетонитрилом. То есть в данных условиях ацетонитрил является более сильным элюентом, чем субкритическая вода. При более высоких температурах скорость десорбции увеличивается, однако при этом ускоряется и гидролиз фталатов.

Таким образом, устойчивость большинства выбранных нами фталатов в среде субкритической воды, особенно при высоких температурах (свыше 175°С) неудовлетворительная, наряду с десорбцией наблюдается существенный гидролиз веществ. Этот факт инициирует поиск компромиссных условий десорбции. Одним из возможных путей в этом направлении может быть снижение температуры субкритической воды с одновременным введением в элюент небольшой доли ацетонитрила.

Так, для каждого из выбранных фталатов проведена серия экспериментов: десорбция субкритической водой при 150°С, 175°С и 200°С, десорбция субкритической водой с добавкой 5 и 10% ацетонитрила при тех же температурах и десорбция ацетонитрилом при комнатной температуре (для сравнения).

По результатам проведенных исследований выбранные нами фталаты можно условно поделить на три группы по их поведению при десорбции субкритической водой. Составляющие первую группу монобутилфталат, моно-циклогексилфталат, монометилфталат и моноэтилфталат целесообразно десорбировать при 150°С, хотя при этом десорбция проходит незначительно. Увеличение температуры приводит к гидролизу этих аналитов. Добавка ацетонитрила повышает степень десорбции моноэтилфталата и монометилфталата.

Диметилфталат и диэтилфталат, относящиеся ко второй группе, количественно десорбируются уже при 150°С. Увеличение температуры не приводит к увеличению гидролиза.

Монобензилфталат, представитель третьей группы, плохо десорбируется при 150°С, и уже при этой температуре наблюдается существенный вклад его гидролиза. Повышение температуры приводит к полному разрушению аналита и использовать субкритическую воду для десорбции этого вещества нецелесообразно.

**Применение модели сольватационных параметров Абрахама для предсказания удерживания аналитов в систем «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».** Экспериментальные подходы несомненно необходимы на начальном этапе исследований, однако они не обеспечивают возможность прогноза, в данном случае – поведения широкого круга потенциальных аналитов при десорбции с ПГУ субкритической водой. Для прогнозирования в таких случаях привлекают разнообразные модели.

С нашей точки зрения, для описания поведения веществ в системе «субкритическая вода – Нупercarb» целесообразно использовать так называемую модель сольватационных параметров Абрахама. Для системы «субкритическая вода – Нупercarb» сольватационные параметры ранее не рассчитывали.

В рамках этого подхода предполагается, что логарифм коэффициента удерживания может быть представлен как линейная комбинация слагаемых, относящихся к различным типам межмолекулярных взаимодействий в системе «аналит – подвижная фаза – неподвижная фаза». В виде уравнения это записывается следующим образом:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

В этом уравнении  $\log k$  – логарифм коэффициента емкости (или любой другой величины, связанной с удерживанием). Параметры  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  и  $V$  – так называемые дескрипторы аналитов. Они описывают участие аналита в различных типах межмолекулярных взаимодействий. Дескриптор  $E$  характеризует поляризуемость аналита, дескриптор  $S$  – его дипольность,  $A$  – донорные («кислотные») свойства при образовании водородных связей,  $B$  – акцепторные («основные») свойства при образовании водородных связей.  $V$  – мера молекулярного объема.

Коэффициенты  $e$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  и  $v$  называются сольватационными параметрами, и характеризуют сорбционную систему (неподвижную и подвижную фазы). Сольватационные параметры рассчитываются методом множественной линейной регрессии по результатам экспериментального определения величин  $\log k$  для широкого круга различных аналитов.

*Экспериментальное определение сольватационных параметров системы «субкритическая вода – Hupercarb».* Для получения сольватационных параметров системы «субкритическая вода – Hupercarb» поставлена серия экспериментов по определению времен удерживания различных аналитов. Времена удерживания определяли с использованием субкритической воды в качестве подвижной фазы при температурах 150 °С, 175 °С и 200 °С.

Методом множественной линейной регрессии рассчитали сольватационные параметры систем «пористый графитированный углерод Hupercarb – субкритическая вода» при температурах 150 °С, 175 °С и 200 °С. Рассчитанные параметры приведены в таблице 4.4.

Таблица 7. Рассчитанные сольватационные параметры системы «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при температурах 150 °С, 175 °С, 200 °С

Параметр	Температура		
	150 °С	175 °С	200 °С
$e$	1,2±0,3	1,2±0,2	1,1±0,2
$s$	-0,1±0,1	-0,1±0,1	-0,1±0,1
$a$	-0,3±0,2	-0,3±0,1	-0,2±0,1
$b$	-0,9±0,3	-0,7±0,2	-0,6±0,2
$v$	2,9±0,6	2,3±0,5	1,7±0,4
$c$	-2,2±0,6	-2,0±0,4	-1,6±0,4
N (число аналитов)	17	17	17
$R^2$	0,824	0,869	0,867

Как видно из табл. 7, параметры  $e$ ,  $s$ ,  $a$  и  $b$  существенно не изменяются при увеличении температуры, а параметр  $v$  существенно уменьшается. Параметр  $v$  и дескриптор  $V$  характеризуют вклад молекулярного объема аналита в его удерживание. Этот вклад

прежде всего связан с затратами энергии на образование «полости» в жидкой фазе в ходе сольватации молекулы аналита. Следовательно, уменьшение слагаемого  $vV$  при увеличении температуры можно интерпретировать как уменьшение затрат энергии на образование полости за счет снижения энергии когезии растворителя.

Рассчитанные значения сольватационных параметров успешно использовали для прогноза поведения некоторых веществ (2,3-бензофурана, индола, коричневого спирта и этилбензола) в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».

### **Разделение и концентрирование гидрофильных фосфорорганических веществ с использованием сорбента Nupercarb**

**Формирование профиля градиента для увеличения удерживания и улучшения разделения алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот.** Показано, что АРА и AlkMPA практически не элюируются водой при использовании Nupercarb, а введение в элюент небольших количеств карбоновых кислот приводит к весьма слабому удерживанию аналитов, особенно наиболее гидрофильных АРА. Мы предложили решить проблему сильного удерживания аналитов при использовании водных элюентов переходом к специфическому градиентному элюированию: до инъектирования аналитов пропускать воду без добавки муравьиной кислоты, а после инъектирования повышать концентрацию муравьиной кислоты в элюенте.

В ходе экспериментов установлено, что предварительная промывка колонки водой перед инъектированием аналитов существенно влияет на времена удерживания АРА (рис. 10). В обычных условиях, без проведения уравнивания колонки водой все АРА элюируются практически сразу после прохождения мертвого объема, что хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами. Если колонка была уравновешена водой (20 мин), удерживание аналитов существенно увеличивается.

Аналогичную картину наблюдали при изучении удерживания О-алкилметилфосфоновых кислот, а также некоторых фосфорорганических пестицидов и продуктов их деградации.

Обнаруженный нами эффект использован в настоящей работе для разработки способов разделения и концентрирования гидрофильных фосфорорганических веществ – АРА, AlkMPA и некоторых пестицидов.

Следует отметить, что состав элюента, скорость его пропускания и температура колонки были выбраны нами в ходе предварительных экспериментов.

Время уравнивания колонки водой является важной характеристикой, определяющей удерживание аналитов на колонке с Nupercarb (например, данные на рис. 11). Промывка колонки водой в интервале времени 0-15 мин существенно увеличивает удерживание гидрофильных аналитов, а свыше 15 мин – не влияет на удерживание.

Механизм сорбции полярных аналитов на пористом графитированном углероде до сих пор не имеет однозначной интерпретации. В задачи настоящей работы не входило изучение и уточнение этого механизма. Однако можно предположить, что подобная картина удерживания АРА и AlkMPA и влияния промывки колонки водой перед инъектированием может свидетельствовать о вытеснительном, «квази-ионообменном» механизме элюирования аналитов. По литературным данным, на поверхности сорбента

Нуркарб отсутствуют ионообменные группы, поэтому мы и предлагаем называть механизм элюирования «квази-ионообменным». Промывка колонки водой позволяет удалить муравьиную кислоту, оставшуюся после предыдущего разделения.

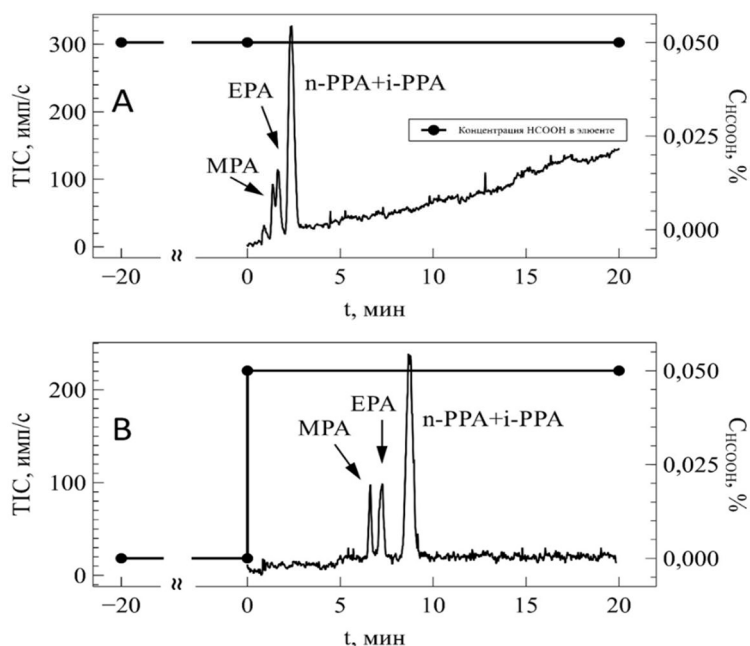


Рис. 10. Хроматограммы смеси алкилфосфоновых кислот (АРА). Колонка: Нуркарб (30 × 2,1 мм). Инжектируемый объем: 10 мкл. Скорость потока: 0,2 мл/мин. Температура колонки: 40 °С. Содержание АРА – 1 мкг/мл.

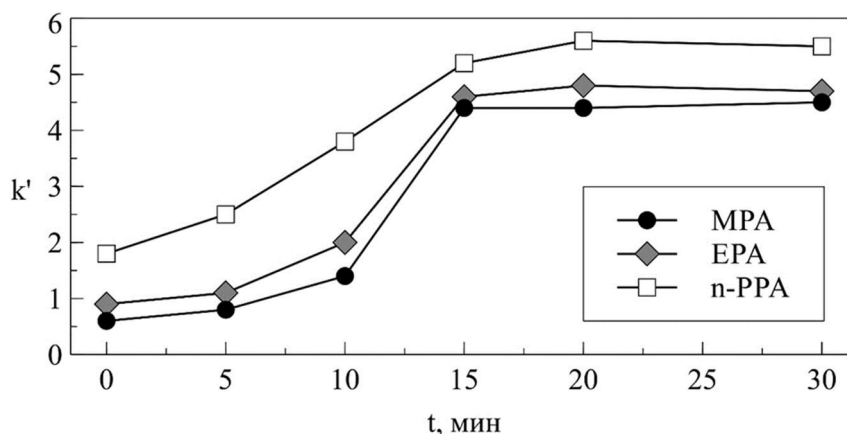


Рис. 11. Зависимость коэффициентов емкости АРА от времени предварительной промывки колонки деионизованной водой. Колонка: Нуркарб (30 × 2,1 мм); Скорость потока: 0,2 мл/мин. Температура колонки: 40°С. Инжектируемый объем: 10 мкл. Элюент: 0,5% НСООН; С аналитов: 1 мкг/мл. МРА — метилфосфоновая кислота, ЕРА — этилфосфоновая кислота, n-PPA — n-пропилфосфоновая кислота.

**Разделение изопропил- и n-пропилфосфоновых кислот.** Предложенный прием градиентного элюирования позволяет существенно менять времена удерживания гидрофильных аналитов, что может быть использовано для разделения сложных смесей веществ, например изомеров. Мы изучили такую возможность на примере пары изомеров n-PPA и i-PPA. Во всех предыдущих экспериментах для разделения смесей использовали короткую колонку с сорбентом Нуркарб (30 × 2,1 мм). Однако установлено, что как изменение состава подвижной фазы, так и создание различных градиентов концентрации



муравьиной кислоты не обеспечивают удовлетворительное разделение указанных изомеров.

Поставленная задача может быть успешно решена использованием более длинной колонки ( $100 \times 2,1$  мм) и тщательным выбором условий элюирования. Установлено, что удовлетворительное разделение пары изомеров достигается с использованием промывки колонки водой в течение 10 мин, и элюировании аналитов 1% раствором муравьиной кислоты (рН 1,9) со скоростью 0,15 мл/мин (рис. 12).

### Концентрирование фосфорорганических веществ на сорбенте Нуперcarb

Способность выбранных аналитов эффективно извлекаться на сорбенте Нуперcarb уже нашла отражение в «хроматографическом» разделе работы, установлено их сильное удерживание при использовании слабого элюента – воды. Однако цель концентрирования отличается от целей разделения компонентов, в частности, для достижения высоких степеней концентрирования требуется извлекать аналиты при высокой скорости пропускания раствора и десорбировать в минимальный объем подходящего для последующего определения раствора. Для выбора условий концентрирования фосфорорганических аналитов проведен ряд исследований.

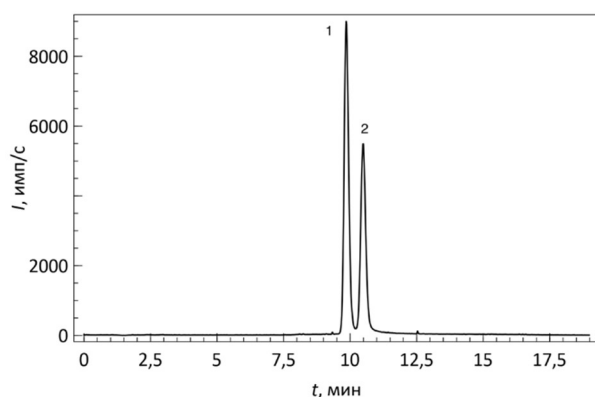


Рис. 12. Хроматограмма разделения изомеров n-PPA и i-PPA. Колонка: Нуперcarb ( $100 \times 2,1$  мм). Скорость потока: 0,15 мл/мин. Инжектируемый объем: 10 мкл. Время уравнивания колонки П. Ф. А до инжектирования пробы: 10 мин (4,8 объемов колонки). П. Ф. А: вода; П. Ф. Б: 1 % муравьиная кислота в воде (рН = 1,9). Температура колонки: 30 °С. 1 — n-PPA (н-пропилфосфоновая кислота), 2 — i-PPA (изопропилфосфоновая кислота).

**Сорбция аналитов.** В динамических условиях изучали сорбцию всех выбранных фосфорорганических аналитов на миниколонке с сорбентом Нуперcarb ( $30 \times 2,1$  мм). Получали динамические выходные кривые аналитов при пропускании раствора через миниколонку, подключенную непосредственно к масс-детектору (пример на рис. 13). Варьировали скорость пропускания раствора, рассчитывали объемы до начала проскока (табл. 8).

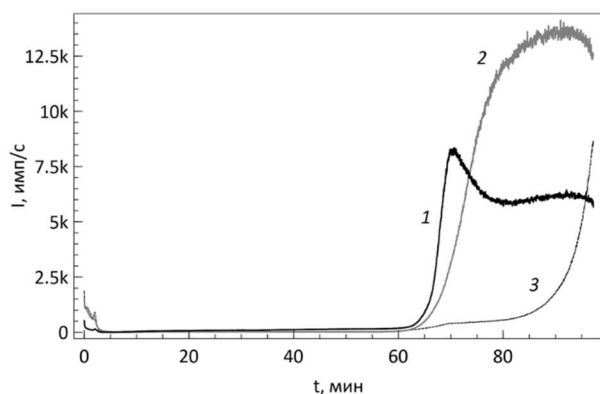


Рис. 13. Кривые проскока АРА. Колонка для концентрирования ( $30 \times 2,1$  мм) с сорбентом Нуперcarb (30 мкм). Концентрации аналитов: 0,1 мкг/мл. Скорость потока 0,5 мл/мин. Температура колонки 25 °С. m/z: 95 — МРА (1), 109 — ЕРА (2), 123 — n-PPA (3).

Результаты показали, что Hupercarb (даже в виде крупных частиц) эффективно извлекает аналиты в широком диапазоне скоростей из достаточно больших объемов раствора. Следующей важной задачей, требующей решения, является выбор условий десорбции для достижения минимального объема концентрата.

**Выбор условий десорбции аналитов.** Десорбция аналитов после концентрирования на углеродных сорбентах, в том числе на сорбенте Hupercarb, часто затруднена, поэтому мы уделили этой стадии повышенное внимание. Для десорбции выбранных аналитов мы изучили возможность применения водных растворов муравьиной кислоты, формиата аммония, метанола, ацетонитрила и аммиака как при комнатной температуре, так и в нагретом состоянии (в т.ч. при использовании субкритической воды).

**Десорбция АРА.** Десорбцию аналитов изучали после их извлечения из 5 мл раствора; десорбирующий раствор также пропускали со скоростью 0,5 мл/мин, собирали аликвоты по 300–500 мкл, АРА определяли в каждой аликвоте методом ВЭЖХ-МС.

Таблица 8. Объемы пропускаемого раствора (мл) до проскока аналитов в зависимости от скорости потока.

Колонка для концентрирования (30 × 2,1 мм) с сорбентом Hupercarb (30 мкм). Концентрации АРА 0,1 мкг/мл, AlkMPA и пестицидов 0,2 мкг/мл.

Аналит	Скорость потока, мл/мин			
	0,25	0,50	0,75	1,00
MPA	23	27	26	-
ЕРА	25	27	26	-
n-PPA	33	33	34	-
EtMPA	-	85	75	60
iPrMPA	-	85	75	60
iBuMPA	-	94	83	65
AMPА	-	28	23	22
G2	-	75	60	60
G1	-	>115	>172	>110

*Десорбция растворами муравьиной кислоты.* Показано, что АРА удовлетворительно десорбируются 0,5 % водным раствором муравьиной кислоты (рН = 2,1). Степень десорбции составила (94±3) % для МРА, (86±2) % для ЕРА и (89±1) % для n-PPA (n = 3, P = 0,95).

*Десорбция субкритической водой.* Исследована возможность десорбции АРА субкритической водой. Этот способ перспективен из-за возможности реализации предложенной ранее в нашей группе двухколоночной on-line схемы, когда охлажденный концентрат целиком подают в хроматографическую колонку для повторного концентрирования и последующего разделения (глава 5).

Установлено, что АРА десорбируются субкритической водой (175 °С), но хуже, чем водным раствором муравьиной кислоты при комнатной температуре. Повышение температуры субкритической воды до 200 °С снижало также степень десорбции n-PPA.

*Десорбция формиатом аммония.* Результаты показали эффективную десорбцию всех аналитов раствором формиата аммония ( $\text{pH} = 6,7$ ) при комнатной температуре. Степень десорбции АРА в данных условиях ( $99 \pm 2$ ) % для МРА и ЕРА и ( $99 \pm 1$ ) % для n-PPA ( $n = 3, P = 0,95$ ), что говорит о количественной десорбции АРА.

*Десорбция водно-органическими смесями.* Использовали смеси «вода - органический растворитель» (метанол или ацетонитрил). В этих условиях степень десорбции АРА не превышала 60 %, и для достижения этой величины требовался большой объем растворителя (3 мл).

**Десорбция О-алкилметилфосфоновых кислот.** *Десорбция растворами формиата аммония.* Полученные результаты показали меньшую эффективность десорбции AlkMPA раствором формиата аммония, чем АРА. Степень десорбции EtMPA составила ( $97 \pm 3$ ) %, iPrMPA ( $93 \pm 2$ ) % и iBuMPA ( $31 \pm 1$ ) % ( $n = 3, P = 0,95$ ). Увеличение концентрации формиата аммония не привело к существенному улучшению десорбции.

*Десорбция субкритической водой.* Результаты показали, что субкритическая вода при температуре  $150^\circ\text{C}$  не является эффективным элюентом для этих аналитов. Увеличение температуры до  $200^\circ\text{C}$  позволило количественно десорбировать все три AlkMPA, однако изобутилфосфоновая кислота десорбируется большим объемом, чем остальные аналиты. Степень десорбции аналитов составила ( $99 \pm 2$ ) % ( $n = 3, P = 0,95$ ).

*Десорбция водой с добавкой аммиака.* Установлено, водным раствором аммиака (0,1 М аммиак,  $\text{pH} 11,1$ ) при комнатной температуре количественно десорбируется EtMPA, степень десорбции остальных аналитов не превышала 90 %. Увеличение концентрации аммиака не улучшало десорбцию.

*Десорбция водным раствором аммиака с добавкой формиата аммония.* В этих условиях наблюдали количественную десорбцию всех трех аналитов ( $99 \pm 3$ ) % ( $n = 3, P = 0,95$ ), но для десорбции изобутилметилфосфоновой кислоты необходим объем не менее 2,5 мл. Варьирование концентраций аммиака и/или формиата аммония не привели к снижению необходимого объема десорбирующего раствора.

*Десорбция водным раствором метанола.* Наилучший результат достигнут при десорбции 80% метанола, EtMPA и iPrMPA в таких условиях десорбируются количественно, но необходимый объем раствора для десорбции составил 2,5 мл. iBuMPA десорбируется этим же объемом не количественно. Снижение концентрации метанола приводило к ухудшению десорбции – снижению степеней извлечения и увеличению объема десорбирующего раствора.

#### **Десорбция глифосата, аминометилфосфоновой кислоты и глюфосината.**

*Десорбция водным раствором аммиака.* Показано, что АМРА, G2 и G1 количественно десорбируются 0,1 М раствором аммиака, однако объем, необходимый для десорбции, достаточно велик (3 мл). Увеличение концентрации аммиака не дает существенного улучшения вида кривых десорбции. Снижение концентрации приводит к снижению степеней десорбции всех трех аналитов. Нагрев и/или добавка формиата аммония также снижает степени извлечения всех трех аналитов.

*Десорбция раствором аммиака в смеси «вода-метанол».* Поскольку выбранные нами пестициды менее гидрофильны, чем АРА, то для снижения объема десорбирующего

раствора может быть эффективна добавка в элюент метанола. Показано, что при десорбции раствором 80% метанола, содержащим 1% аммиака объем, необходимый для десорбции составляет 2,1 мл степень десорбции всех аналитов составила  $(99\pm 3)\%$  ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ). При снижении концентрации аммиака увеличивается объем элюента, необходимый для количественной десорбции.

Уменьшение концентрации метанола в десорбирующем растворе до 70 % снижало степень десорбции глифосата до  $(79\pm 4)\%$ , а увеличение до 90 % – до  $(35\pm 3)\%$  ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ), в то время как на десорбцию глюфосината и аминометилфосфоновой кислоты концентрация метанола влияла слабо.

Таким образом, предложены способы концентрирования фенолов, фталатов, алкилфосфоновых кислот, О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина из водных растворов на сорбенте Nupercarb, в том числе с использованием субкритической воды.

Оригинальный градиентный режим элюирования предложен для увеличения удерживания полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбенте Nupercarb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы.

## **Глава 5. Гибридные и комбинированные способы определения веществ в растворах, включающие динамическое сорбционное концентрирование аналитов**

В предыдущих главах предложены оригинальные способы концентрирования неорганических и органических микрокомпонентов из водных растворов, основанные на особенностях динамического варианта сорбционного концентрирования. Разработанные способы концентрирования и разделения веществ легли в основу новых способов высокочувствительного определения аналитов в различных объектах, в том числе проточных и автоматизированных.

### **Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение элементов в водных растворах, включающее концентрирование ПДТК-комплексов на сорбционных фильтрах**

В оптимальных условиях извлечения элементов: скорости пропускания анализируемого раствора 3,2 мл/мин, реагента (0,1 %) 1,0 мл/мин, pH 5 для извлечения Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, V (V) и Zn или 2 М HCl для концентрирования As (III), Bi и Se (IV) построены градуировочные зависимости, рассчитаны метрологические характеристики определения (табл. 9). Пределы обнаружения элементов на фильтре составили 0,1–4 мкг, при концентрировании из 100 мл образца – 1–40 мкг/л,  $s_r$ – 0,07–0,09.

Правильность определения элементов в различных водных объектах подтверждали методом «введено-найдено» (примеры приведены в табл. 10).

### **Сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в природных водах**

В связи с тем, что в настоящей работе предложен способ получения устойчивого в динамических условиях сорбента с нековалентно иммобилизованным реагентом (ССПС-ФМБП), была открыта возможность разработки двух вариантов сорбционно-ИСП-МС определения – с концентрированием из большого объема раствора (в этом случае целесообразно off-line концентрирование) и из малого объема (on-line вариант).

Таблица 10. Результаты проверки правильности определения аналитов в реальных объектах (водах, почвенных вытяжках).

Элементы извлекали на парафинизированных фильтрах, определяли с помощью РФА. Объем образца 100 мл, скорость пропускания образца 3,3 мл/мин, концентрация ПДТК 0.1%, скорость пропускания реагента 0,9 мл/мин.

Объект	К*	Р**	Введено, мкг	Найдено, мкг					
				Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Речная вода (р. Москва)	-	-	0	1,5	<1,2	1,0	0,9	1,9	1,3
	+	-	0	1,5	<1,2	1,0	0,9	1,9	1,3
	-	+	0	1,5	1,8	5,2	1,2	2,4	1,2
	-	-	10	8,4	8,3	12,4	8,1	9,1	7,8
	+	-	10	8,5	8,3	13	8,3	9,5	10,4
	-	+	10	10,2	10,4	19,3	10,4	11,7	13,3
Морская вода (бухта Находка)	-	-	0	1,50	2,2	5,6	1,0	1,9	3,0
			10	9,9	9,8	19,2	9,9	11,3	13,3
			20	20,7	20,6	27	20,2	21	24
Болотная вода (Белгородская обл.)	-	+	0	1,6	2,2	12,7	1,2	2,9	0,7
			10	9,6	9,5	24,2	9,5	10,7	8,0
Почвенная вытяжка	-	-	0	1,7	2,1	4,3	1,4	6,7	69
			10	11,4	12	12	11,2	20	81

\*К – в образец вводили коллектор, 100 мкг Мо (VI)

\*\*Р – предварительно проводили процедуру «мокрого разложения» образца

Так, РЗЭ концентрировали из 500 мл образца на миниколонке (2×10 мм) с сорбентом, полученным в динамических условиях сорбцией реагента, десорбировали 2,5 мл 2 М HNO<sub>3</sub>, концентрат разбавляли в два раза деионизованной водой и определяли аналиты методом ИСП-МС. Пределы обнаружения элементов составили 0,2–0,8 нг/л, s<sub>r</sub> – 0,01–0,05.

Более экспрессный on-line способ определения РЗЭ предполагает получение модифицированного сорбента в потоке, концентрирование аналитов из небольших объемов образца (10 мл) и введение всего концентрата в распылитель спектрометра (рис. 14).

В этом случае пределы обнаружения РЗЭ составили 0,1–0,3 нг/л, s<sub>r</sub> – 0,01–0,05. Правильность определения РЗЭ в морской воде Карского и Белого морей подтверждена методом «введено-найденно», некоторые результаты приведены в табл. 11.

#### **Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение ПАУ и бифенила, включающее концентрирование на фторопластовых сорбентах и капиллярах**

Разработаны проточные автоматизированные сорбционно-ВЭЖХ способы определения ПАУ и бифенила в водах, включающие концентрирование аналитов на порошкообразном фторопластовом сорбенте Ф-2 М или в ПТФЭ капилляре (длиной 5 м, внутренним диаметром 0,5 мм); концентрирование проводили как в режиме количественного, так и «равновесного» извлечения. Полученный после десорбции

концентрат улавливали в дозирующую петлю хроматографа и разделяли / определяли аналиты методом ВЭЖХ в стандартных условиях.

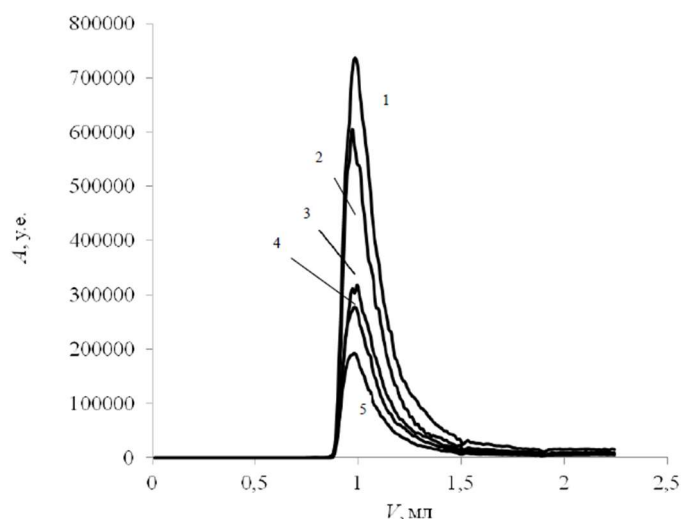


Рис. 14. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2 М  $\text{HNO}_3$ : 1 - тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций. Колонка  $2 \times 10$  мм. Сорбент ССПС, реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л. Время интегрирования 90 с. Скорость потока 1,5 мл/мин.

Таблица 11. Результаты on-line определения РЗЭ (мкг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 10 мл образца,  $K_{\text{конц}}=100$ .  $n=5$ .  $P=0,95$ ). Градуировка по площади.

Элемент	Введено	Найдено	$s_r$
Pr	0	$1,2 \pm 0,2$	0,07
	10	$11 \pm 2$	
Eu	0	$0,4 \pm 0,1$	0,06
	10	$10 \pm 2$	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,05
	10	$10 \pm 2$	
Tm	0	—*	0,06
	10	$10 \pm 2$	
Lu	0	—*	0,07
	10	$10 \pm 2$	

\*Ниже предела обнаружения

Построены градуировочные зависимости проточного определения при использовании набивной колонки и капилляра, рассчитаны пределы обнаружения, при концентрировании из 20 мл образца они составили 0,1–0,4 мкг/л,  $s_r$  – 0,01–0,06. Следует отметить, применение разных «форматов» фторопластовых сорбентов не приводит к существенным различиям рассчитанных пределов обнаружения. В любом случае, достигаемые значения пределов обнаружения существенно ниже, чем ПДК для нормируемых ПАУ и бифенила (в России эти значения для природных и питьевой воды составляют 10 и 1 мкг/л, соответственно).

Правильность определения добавок бифенила и некоторых ПАУ подтверждена способом «введено – найдено», идентификацию пиков на хроматограмме проводили по предварительно установленным временам удерживания веществ. Пример хроматограммы, полученной при анализе речной воды, приведен на рис. 15.

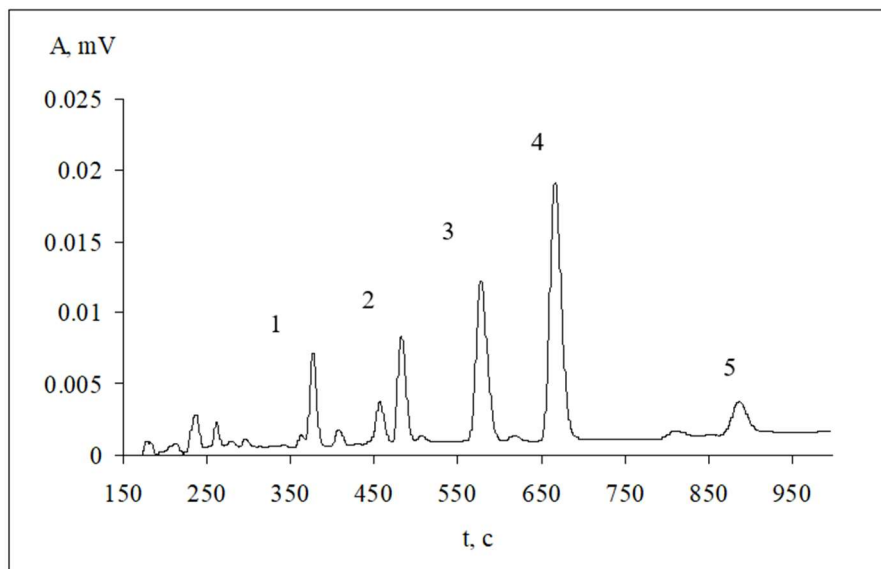


Рис. 15. Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием сорбента Ф-2 М для концентрирования. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Унжа). В образец введено по 0,5 мкг/л каждого ПАУ. Концентрат улавливали в петле инжектора объемом 0,2 мл. Использовали хроматографическую колонку 250×4,6 мм Synergi Hydro-RP. Скорость потоков 1 мл/мин. Соединения детектировали при 254 нм. Определяли нафталин (1), бифенил (2), аценафтен (3), антрацен (4), пирен (5).

### **Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов и фталатов с использованием пористого графитированного углерода и субкритической воды**

Разработаны способы проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов, включающие концентрирование аналитов на углеродном сорбенте Nurcarb и их десорбцию субкритической водой заданной температуры. В этом случае «горячий» концентрат охлаждается в потоке, улавливается в дозирующую петлю хроматографа и инжектируется в хроматографическую колонку, обеспечивая хроматофокусирование аналитов. Разделение/определение аналитов осуществляется в стандартных условиях. Благодаря хроматофокусированию пики на хроматограмме (пример на рис. 16) получают узкими, симметричными, достигается их хорошее разрешение.

Показано, что пределы обнаружения фенолов за счет концентрирования снижены примерно в 50 раз по сравнению с прямым определением и составили 0,6–2 мкг/л,  $s_r \sim 0,03$ . Пределы обнаружения фталевой кислоты, монометил-, моноэтил- и монобутилфталата находятся в пределах 10–35 мкг/л,  $s_r - 0,02-0,24$  (последнее значение характерно при определении аналитов вблизи предела обнаружения). Правильность определения добавок фенолов в водопроводной и минеральной воде подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 5.15). Результаты показали, что сопутствующие органические и неорганические компоненты таких вод не влияют на определение фенолов.

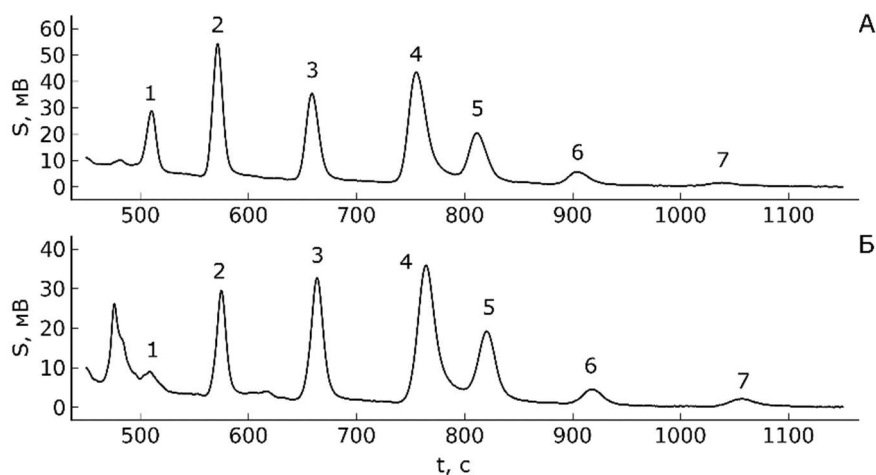


Рис. 16. Хроматограммы, полученные при on-line десорбции фенолов субкритической водой при 175 °С (А) и 200 °С (Б). Сорбент – Нурсарб.

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4-динитрофенол, 5 – 2,4-дихлорфенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 2-нитрофенол, 8 – 4-хлор-3-метилфенол, 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол. Пропускали 3 мл десорбирующего раствора, концентрат подавали в петлю-дозатор. Подвижная фаза «ацетонитрил – вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18. УФ-детектирование при длине волны 275 нм.

Таблица 12. Результаты определения фенолов (найдено, мкг/л) в водопроводной и минеральной воде при проведении десорбции в петлю (n = 3, P = 0,95).

Определяемое вещество	Водопроводная вода		Минеральная вода	
	Введено 0	Введено 10	Введено 0	Введено 10
Фенол	<1	8±3	<1	9±1
4-Нитрофенол	<0,6	10±1	<0,6	11±2
2-Хлорфенол	<0,9	9±1	<0,9	9±2
2,4-Дихлорфенол	<1	9±2	<1	12±2
2,4-Диметилфенол	<2	12±3	<2	10±2
2-Нитрофенол	<2	12±4	<2	11±2

### Жидкостно-хроматографическое и сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фосфорорганических веществ с использованием пористого графитированного углерода

С использованием предложенного оригинального приема градиентного элюирования гидрофильных фосфорорганических веществ, обеспечивающего увеличение удерживания этих веществ на сорбенте Нурсарб и улучшение их разделения разработаны несколько вариантов ВЭЖХ-МС определения аналитов в водных растворах – экспрессного раздельного определения АРА, AlkMPA и фосфорсодержащих пестицидов G1, G2, а также продукта их гидролиза АМРА с использованием колонки Нурсарб малого размера (30×2,1 мм), одновременного определения АРА и AlkMPA, включая разделение и определение изомеров пропилфосфоновых кислот, на «большой» колонке Нурсарб



(100×2,1 мм). Аналиты при этом детектировали моно- и трехквадрупольным масс-спектрометром. Установлено, что пределы обнаружения аналитов методом ВЭЖХ-МС находятся в пределах от 3 до 30 нг/мл, а в варианте ВЭЖХ-МС/МС от 0,05 до 0,3 нг/мл. При увеличении объема инжестируемой пробы с 10 мкл (обычно) до 5 мл пределы обнаружения МРА, ЕРА и n-РРА методом ВЭЖХ-МС снижены до диапазона 0,3–0,7 нг/мл.

Правильность определения фосфорсодержащих аналитов подтверждена методом «введено-найдено» при анализе речной и талой воды (АРА, АlkМРА), а также речной воды и растительного масла (фосфорсодержащие пестициды и их метаболит). Пробоподготовку при анализе растительного масла осуществляли согласно МУК 4.1.2048–4.1.2061-06.

Несмотря на то, что предложенные способы ВЭЖХ-МС определения фосфорсодержащих аналитов характеризуются низкими пределами обнаружения, особенно при использовании трехквадрупольного масс-детектора, а также при введении большого объема образца в хроматографическую колонку, несомненное улучшение метрологических характеристик определения может быть достигнуто за счет концентрирования. Так, разработан ряд комбинированных сорбционно-ВЭЖХ-МС способов определения АРА, АlkМРА, G1, G2 и АМРА в объектах. В этом случае пределы обнаружения аналитов сорбционно-ВЭЖХ методом составили 0,04–0,29 нг/мл. Как и при прямом ВЭЖХ-МС определении аналитов, правильность их определения устанавливали анализом образцов речной и талой воды с добавками алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот, а также речной воды и растительного масла с добавками глюфосината, глифосата и его метаболита – аминометилфосфоновой кислоты. Полученные результаты показали, что макросостав образцов не оказывает влияния на полученные результаты. Пример хроматограммы, полученной при анализе талой воды, приведен на рис. 17.

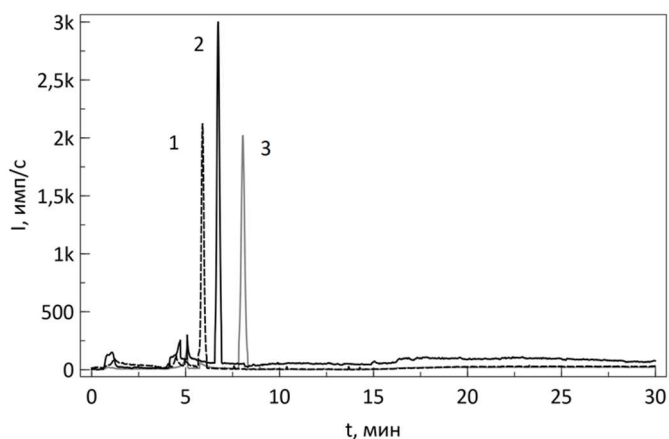


Рис. 17. Хроматограмма ВЭЖХ-МС определения АРА (введено 10 нг/мл) в талой воде, включающего концентрирование.

Подвижная фаза А – 100 % деионизованная вода; подвижная фаза Б — 0,5 % муравьиная кислота в депонированной воде (рН = 2,1). Градиент: 0–6 мин — 100 % фаза Б. Время предварительной промывки колонки фазой А перед инъекцией — 20 мин. Инжестируемый объем 10 мкл. Температура колонки 30 °С. Аналиты: 1 - МРА, 2 - ЕРА, 3 - n-РРА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в диссертационной работе представлен ряд разработок автора, которые основаны на использовании специфических особенностей динамического варианта сорбционного концентрирования органических и неорганических микрокомпонентов из растворов. Среди них – новые сорбенты для динамического концентрирования веществ из водных сред, способы получения жидких и твердых концентратов и высокочувствительного комбинированного/гибридного определения микрокомпонентов в различных объектах. По мнению автора, за каждым из этих направлений стоит перспективная область, открывающая возможность разработки многочисленных современных способов анализа разнообразных объектов.

Так, концентрирование веществ в виде неравновесных форм, реализованное автором на примере концентрирования пирролидиндитиокарбаминатных комплексов токсичных элементов на парафинизированных фильтрах, может быть использовано для концентрирования широкого круга органических и неорганических веществ, извлечение которых в виде равновесных форм осложнено по тем или иным причинам. Например, ранее в нашей группе аналогичный прием применен для эффективного концентрирования элементов платиновой группы из растворов сложного состава.

Исследования в направлении получения и применения сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами показали, что иммобилизацию реагентов однозначно следует проводить сорбцией реагента, а не импрегнированием, и использовать для этой цели реагенты «средней» гидрофобности. Этот вывод проясняет многие полученные ранее результаты и открывают широкие возможности для получения новых простых и эффективных сорбентов, устойчивых в условиях динамического концентрирования (что является общей проблемой таких сорбентов).

Результаты изучения сорбции гидрофобных аналитов на фторопластовых сорбентах показали простую возможность отделения гидрофильных веществ (даже макрокомпонентов) от гидрофобных аналитов, что весьма важно при ВЭЖХ анализе растворов сложного состава. Эти разработки могут быть расширены для концентрирования/определения многих других гидрофобных веществ.

Возможности пористого графитированного углерода для концентрирования и, особенно разделения, гидрофильных микрокомпонентов растворов могут быть расширены за счет использования градиентного элюирования, а также субкритической воды в качестве элюента. Эти разработки открывают перспективы разделения близких по составу веществ (например, изомеров), а также реализуют требования «зеленой» химии (субкритическая вода вместо органического растворителя).

Все перечисленные разработки в той или иной степени могут быть использованы не только для совершенствования способов и приемов химического анализа, но и при разработке новых технологических процессов. Например, эффективное извлечение компонентов в виде неравновесных форм может быть использовано для сорбционной очистки вод от радионуклидов, образующих трудноизвлекаемые инертные и полимерные формы в равновесных условиях. Устойчивые в динамических условиях нековалентно иммобилизованные сорбенты в силу их дешевизны и простоты получения также могут применяться в технологических процессах, например, в гидрометаллургии. Предложенные

схемы с использованием субкритической воды (в режиме нагрев/охлаждение), с нашей точки зрения, могут быть перспективны для очистки фармпрепаратов после их синтеза от следов компонентов реакционной смеси, например метанола и ацетонитрила.

## ВЫВОДЫ

1. Специфические особенности динамического сорбционного концентрирования органических и неорганических микрокомпонентов растворов положены в основу разработки оригинальных способов off-line и on-line извлечения аналитов из растворов, обеспечивающих улучшение метрологических характеристик анализа различных объектов. Показаны и реализованы возможности концентрирования аналитов в виде неравновесных форм, получения и использования модифицированных сорбентов непосредственно в ходе анализа, концентрирования гидрофобных веществ на стенках фторопластовых капилляров, использования воды в субкритическом состоянии в гибридных сорбционно-ВЭЖХ методах анализа.
2. Разработан способ концентрирования V(V), Fe(III), Co(II), Ni, Cu, Zn, As(III), Se(IV), Cd, Pb и Bi в виде ПДТК соединений, полученных в потоке, на целлюлозных фильтрах из водных растворов. Показано, что количественное извлечение всех аналитов из природных вод и почвенных вытяжек достигается при использовании фильтров, модифицированных парафином; в некоторых случаях требуется введение коллекторов-соосадителей и проведение «мокрого» разложения. Высказаны и обоснованы предположения о механизмах извлечения элементов на фильтрах. Так, малые количества элементов (0,1–0,5 мкг), вероятно, извлекаются за счет сорбции ПДТК комплексов на волокнах целлюлозы, тогда как большие количества (5–50 мкг) извлекаются по смешанному механизму – за счет фильтрации образующихся частиц и сорбции.
3. Для концентрирования РЗЭ из растворов предложены сорбенты с нековалентно иммобилизованными  $\beta$ -дикетонами. Сформулирована и экспериментально обоснована стратегия выбора матрицы, реагента, способа получения модифицированного сорбента и способа проведения концентрирования для эффективного извлечения лантана. Показано, что для получения устойчивого в динамических условиях сорбента перспективно использовать матрицу, структурные фрагменты которой способны к образованию с реагентом комплексов с переносом заряда, что обеспечивает прочное закрепление реагента. Установлено, что для извлечения РЗЭ из малых объемов растворов (менее 10 мл) эффективно извлекать аналит на неполярной матрице в виде комплексов с  $\beta$ -дикетонами, полученных в потоке.
4. Разработан способ динамического концентрирования гидрофобных органических соединений, в частности нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена, из водных растворов на фторопластовых порошкообразных сорбентах и во фторопластовых капиллярах. С использованием линейной модели динамики сорбции выбраны условия концентрирования аналитов. Показано, что использование капилляров для концентрирования аналитов в динамических условиях обеспечивает получение существенно меньших объемов концентрата, чем при использовании порошкообразных сорбентов.

5. Для десорбции аналитов в проточных сорбционно-хроматографических системах анализа вместо водно-органических смесей предложено использовать субкритическую воду, обеспечивающую как количественную десорбцию аналитов (фенолов и фталатов), так и их хроматофокусирование в хроматографической колонке. Установлено, что в среде субкритической воды наиболее устойчив пористый графитированный углеродный сорбент Hupercarb. Показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода».
6. Для увеличения удерживания и улучшения параметров разделения смесей полярных фосфорсодержащих веществ (алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) на сорбенте Hupercarb предложен оригинальный градиентный режим элюирования раствором муравьиной кислоты. Предложены способы концентрирования этих аналитов на том же сорбенте, включающие сорбцию и десорбцию.
7. Разработаны способы:
- сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в питьевой, природной и сточных водах, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах. При концентрировании элементов из 100 мл раствора пределы обнаружения составили 0,001–0,040 мг/л;
  - сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л;
  - проточного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающий концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO<sub>3</sub> составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л;
  - проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на фторопластовых сорбентах. Пределы обнаружения аналитов составили 0,2 (нафталин), 0,4 (бифенил), 0,3 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,2 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл раствора;
  - проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на внутренних стенках фторопластового капилляра. Пределы обнаружения аналитов составили 0,4 (нафталин), 0,3 (бифенил), 0,6 (аценафтен), 0,2 (антрацен) и 0,1 (пирен) мкг/л при концентрировании из 20 мл;
  - проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую

- петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При использовании дозирующей петли пределы обнаружения составили 0,6 – 2 мкг/л (при концентрировании из 10 мл). При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0 – 1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл);
- проточного определения фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При концентрировании из 10 мл пределы обнаружения аналитов составили 10 – 35 мкг/л.
  - ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС разделения/определения алкилфосфоновых, О-алкилметилфосфоновых кислот и некоторых фосфорсодержащих пестицидов, включающее градиентное элюирование аналитов растворами муравьиной кислоты, с пределами обнаружения 3–30 (моноквадруполь) и 0,05–0,20 нг/мл (тройной квадруполь), а также сорбционно-ВЭЖХ-МС способ определения тех же аналитов с пределами обнаружения 0,04–0,29 нг/мл (моноквадруполь)

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

**В научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»:**

1. Gordeeva V. P., **Statkus M. A.**, Tsysin G. I., Zolotov Y. A. // X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 315–329. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1). 40%
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. (Импакт фактор Web of Science – 6,558. Q1) 40%
3. 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. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%
4. Arkhipova A. A., Tsysin G. I., **Statkus M. A.**, Bol'shov M. A., Seregina I. F. Sorbents with non-covalently immobilized  $\beta$ -diketones for preconcentration of rare earth elements. *Talanta*. 2016. V. 161, P. 497–502. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 40%
5. **Statkus M. A.**, Goncharova E. N., Gorbacheva S. Yu, Tsysin G. I. Solvation characteristics of porous graphitic carbon Hypercarb in subcritical water chromatography. // *Talanta*. 2018. V. 188. P. 365–369. (Импакт фактор Web of Science – 6,057. Q1) 50%
6. E. N. Goncharova, **M. A. Statkus**, P. N. Nesterenko, G. I. Tsysin, and Yu A. Zolotov. Solid-phase extraction of alkylphosphonic and o-alkylalkylphosphonic acids followed by hplc separation using porous graphitic carbon sorbents. // *J. Chrom. A*. 2021. V. 1653. P. 462420. (Импакт фактор Web of Science – 4,601. Q1) 50%
7. Гордеева В. П., **Статкус М. А.**, Сорокина Н. М., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. // Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндителиокарбаминатных комплексов на

- целлюлозных фильтрах. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 834–841. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4). 30%
8. **Статкус М. А.**, Гордеева В. П., Майорова Е. Н., Крекнин Ю. С., Цизин Г. И. Формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах. // Заводская лаборатория. 2004. Т. 70. № 3. С. 3–9. (Импакт фактор Scopus – 0,239. Q4). 50%
  9. 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. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
  10. Олиферова Л. А., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Новые сорбенты для концентрирования гидрофобных органических веществ в проточных системах анализа. // Доклады Академии Наук. 2005. Т. 401. № 5. С. 639–642. (Импакт фактор Web of Science – 0,636. Q4). 40%
  11. Олиферова Л. А., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Ван Д., Золотов Ю. А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 5. С. 454–480. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4). 40%
  12. **Статкус М. А.**, Емельянов К. Б., Цизин Г. И. Взаимное влияние анионов при их проточном ионохроматографическом определении. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. № 1. С. 39–44. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 50%
  13. **Статкус М. А.**, Цизин Г. И. Математическое моделирование сорбционного концентрирования в проточных системах анализа. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50. № 4. С. 238–244. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 50%
  14. **Статкус М. А.**, Кадомцева Е. Н., Цизин Г. И. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах: выбор условий концентрирования. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 124–131. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
  15. Сохраняева А. С., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181–1189. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
  16. **Statkus M. A.**, Sokhranyaeva A. S., Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Subcritical water for the desorption of 2-chlorophenol in on-line solid-phase extraction–HPLC analysis. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. № 5. P. 270–271. (Импакт фактор Web of Science – 1,786. Q3) 40%
  17. Борисова Д. Р., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 224–231. (Импакт фактор Scopus – 0,9.) 40%
  18. Терещенкова А. А., **Статкус М. А.**, Тихомирова Т. И., Цизин Г. И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 203–209. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%

19. Архипова А. А., **Статкус М. А.**, Тихомирова Т. И., Цизин Г. И. Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в обращено-фазных системах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 65–74. (Импакт фактор РИНЦ – 0,373.) 30%
20. Arkhipova A. A., **Statkus M. A.**, Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. Different approaches to sorption extraction of lanthanum with low-polar sorbents: comparison of dynamic coating, impregnation and on-line mixing. // Separation Science and Technology. 2015. V. 50. № 5. P. 729–734. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%
21. Цизин Г. И., **Статкус М. А.**, Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123–1142. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
22. Архипова А. А., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов на малополярных сорбентах. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1235–1254. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
23. Борисова Д. Р., Гончарова Е. Н., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И. Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение моноэфиров фталевой кислоты, включающее десорбцию субкритической водой. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2015. Т. 56. № 5. С. 42–47. Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%
24. Borisova D. R., **Statkus M. A.**, Tsysin G. I., Zolotov Yu. A. On-line coupling of solid-phase extraction of phenols on porous graphitic carbon and LC separation on C18 silica gel column via subcritical water desorption. // Separation Science and Technology. V. 51, № 12, P. 1979–1985. (Импакт фактор Web of Science – 2,475. Q3) 40%
25. Борисова Д. Р., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 8. С. 699–713. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
26. Гончарова Е. Н., Семенова И. П., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И. Градиентное ВЭЖХ разделение алкилфосфоновых кислот на пористом графитированном сорбенте HYPERCARB с использованием водного раствора муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 6. С. 275–280. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%
27. Гончарова Е. Н., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Селимов Р. Н. ВЭЖХ-определение глифосата, аминотетилфосфоновой кислоты и глюфосината с использованием пористого графитированного сорбента HYPERCARB. // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2018. Т. 59. № 6. С. 395–403. (Импакт фактор RSCI – 0,695. Q4) 40%
28. Цизин Г. И., **Статкус М. А.**, Золотов Ю. А. Концентрирование органических веществ на малополярных сорбентах в проточных системах анализа. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 804–817. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%
29. Гончарова Е. Н., **Статкус М. А.**, Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 291–315. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%

30. Гончарова Е. Н., Статкус М. А., Цизин Г. И. Концентрирование гидрофильных фосфорорганических веществ на сорбенте Nupercarb. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 399–407. (Импакт фактор Web of Science – 1,069. Q4) 40%

**В иных публикациях:**

1. Цизин Г. И., Статкус М. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. Монография. 2016. Москва, ООО «ЛЕНАНД», ISBN 978–5–9710–3465–0, 448 с. 50%
2. Статкус М. А., Сохраняева А. С., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. Способ определения хлорфенолов в водных растворах, включающий сорбционное концентрирование и высокоэффективное жидкостно-хроматографическое определение. // Патент РФ № 2461821 по заявке № 2011118213. Приоритет от 10.05.2011 г. Опубликовано: 20.09.2012 Бюл. № 26.
3. Статкус М. А., Гончарова Е. Н., Цизин Г. И., Родин И. А., Рыбальченко И. В., Золотов Ю. А. «Способ высокоэффективного жидкостно-хроматографического определения концентрации алкилфосфоновых и/или О-алкилалкилфосфоновых кислот в водном растворе». // Патент РФ № 2653582 по заявке № 2017106631 от 28.02.2017. Опубликовано 11.05.2018 Бюл. № 14.
4. Терещенкова А. А., Статкус М. А., Тихомирова Т. И., Цизин Г. И. Новые сорбционные системы для концентрирования и определения редкоземельных элементов в растворах. В кн. Всероссийская научная школа по аналитической спектроскопии. Материалы научной школы. Издательство ООО «Альталюкс», Краснодар. 2012. ISBN 978-5-9903947-1-1. С. 266–270.
5. Цизин Г. И., Статкус М. А. Концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. / В кн. Проточные методы химического анализа. Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2014. С. 224–270.
6. Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Проточные методы анализа, включающие стадию концентрирования. В кн. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета. / под ред. Ю. А. Золотова. М.: ЛЕНАНД. 2015. С. 107–115.
7. Цизин Г. И., Тихомирова Т. И., Статкус М. А. Высокоэффективные гибридные методы анализа, включающие концентрирование микрокомпонентов. В кн. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета. / под ред. Ю. А. Золотова. М.: ЛЕНАНД. 2015. С. 116–127.

**Благодарности:**

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность д.х.н., профессору Григорию Ильичу Цизину за обсуждение материалов диссертации; д.х.н., академику РАН Золотову Юрию Александровичу, д.х.н., профессору Проскурнину Михаилу Алексеевичу, д.х.н., профессору Дмитриенко Станиславе Григорьевне, д.х.н., доценту Веселовой Ирине Анатольевне, д.х.н., профессору Пирогову Андрею Владимировичу, д.х.н., профессору Моросановой Елене Игоревне за ценные замечания и комментарии при подготовке диссертации; всем коллегам - сотрудникам кафедры аналитической химии.