

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВ МАКСИМ ПЕТРОВИЧ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ С ПОЛИСИЛОКСАНАМИ ДЛЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Специальность 05.11.11 — Хроматография и хроматографические приборы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

МОСКВА-2008

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Ларионов Олег Георгиевич

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук
Паренаго Ольга Олеговна
Институт общей и неорганической химии
РАН, заведующая редакцией журнала
«Сверхкритические флюиды. Теория и
практика»

доктор химических наук, профессор
Яшин Яков Иванович,
НПО «Химавтоматика»

Ведущая организация:

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «25» марта 2008 г. в 15 часов 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.259.04 при ИФХЭ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

Автореферат размещен на сайте Института: <http://phyche.ac.ru>

Отзывы на автореферат (заверенные печатью) просим высылать по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4, ИФХЭ РАН
ученому секретарю Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.259.04

Автореферат разослан «22» февраля 2008 г.

Ученый секретарь Совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04 кандидат химических наук



Коломиец Л.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современная методология анализа на органические примеси основывается на предварительной пробоподготовке, включающей выделение примесей и их концентрирование, а также селективном высокочувствительном их определении. Используемые в настоящее время методы высокочувствительного и селективного детектирования для газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии такие, как масс-спектрометрические, обладают абсолютным пределом детектирования вплоть до 10^{-14} - 10^{-12} г. Таким образом, при работе с приемлемыми объемами проб и определении всего количества присутствующих в пробах целевых компонентов на таком уровне, существует возможность достижения предела обнаружения вплоть до 10^{-14} - 10^{-12} %. Следовательно, могла бы быть обеспечена возможность обнаружения всех нормируемых соединений, в том числе и самых опасных из них. Тем не менее, определение наиболее опасных органических соединений на уровне ПДК, основанное на общепринятых методах, требует колоссальных затрат времени и средств, обусловленных в основном особенностями пробоподготовки.

Наибольшее распространение в настоящий момент получили методы жидкостной, газовой и твердофазной экстракции. Использование для анализа лишь малой части полученного экстракта наряду с применением на стадии пробоподготовки органических растворителей вносит существенные ограничения в общепринятые методы определения органических веществ. А именно, приводит к искажению состава анализируемой пробы за счет потери части определяемых соединений и привнесения присущих растворителям примесей, что как следствие приводит к невозможности работы с ультрамалыми количествами определяемых органических соединений, низкой величине коэффициента концентрирования, необходимости работы с большими пробами, а также к серьезному увеличению трудозатрат и времени анализа. Существенным недостатком также является токсичность, взрыво- и огнеопасность органических растворителей (дихлорметан, гексан). Следует также отметить, что применение растворителей приводит к загрязнению рабочих помещений и окружающей среды (вода, воздух), увеличению риска при проведении анализа.

Поэтому актуальна разработка экспрессных, недорогих и безопасных методов пробоподготовки и концентрирования, позволяющих увеличить чувствительность определения при минимальном искажении состава пробы. Особенно актуальным является сокращение времени анализа в связи с необходимостью обеспечения возможности быстрого скрининга поступающих на анализ проб.

Одним из возможных путей устранения указанных ограничений является использование такого метода выделения и концентрирования органических соединений, как прямая сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) на сорбционное устройство с последующим термическим десорбированием (ТД) экстракта непосредственно в газохроматографическую систему. В высокочистом CO_2 содержание примесей на порядки меньше, чем в самых чистых органических растворителях. Если исключить использование органических растворителей в случае применения СФЭ возможно значительное снижение предела обнаружения. В связи с тем, что на выходе из СФЭ системы экстрагирующая фаза становится газовым потоком, лимитирующими факторами являются выбор метода улавливания экстракта и способ перевода экстрагированных соединений в хроматографическую систему.

Опубликованные работы в большинстве своем, касающиеся прямой СФЭ, проводились с большими концентрациями исследуемых соединений и не устраняют

перечисленных выше недостатков, так как авторы на этапе выделения экстракта используют органический растворитель, а также проводят последующий анализ малой части органического экстракта. Авторы исследуют только определенные группы органических соединений и не рассматривают возможности одновременного определения широкого круга веществ. Возможность комбинации прямой одновременной сверхкритической флюидной экстракции ультраследовых количеств различных органических соединений и их перенос в аналитическую систему методом сорбционного улавливания с последующей термодесорбцией практически не рассматривалась. Необходимо сказать, что ранее в работе¹ также были предприняты попытки применения СФЭ с последующей термодесорбцией ряда органических соединений в газохроматографическую систему. Однако следует отметить, что в качестве сорбента использовалось только кварцевая вата, что приводило к жесткой зависимости степени извлечения исследуемых соединений от условий эксперимента таких, как время экстракции, температура и давление сверхкритического флюида. В результате были подобраны условия для количественного анализа соединений, принадлежащих различным группам, но не было предложено способа одновременного их определения.

Основным недостатком метода термодесорбции является ограниченность круга соединений, которые можно количественно переносить с сорбентов в анализатор. Существующие данные по термической десорбции органических веществ с твердых сорбентов показали, что, в основном, метод применяется для концентрирования неполярных, летучих и среднелетучих соединений. Из анализа проведенных ранее исследований² можно заключить, что одним из возможных способов решения этой проблемы является использование многослойных сорбционных патронов с сорбентами небольшой емкости применявшимися в ГХ с набивными колонками с нанесенной на твердый носитель неподвижной фазой.

Целью настоящей работы являлась разработка системы улавливания органических соединений из потока флюида и количественного переноса их в газохроматографическую систему методом термодесорбции (без использования органических растворителей).

Для достижения поставленной цели, следовало решить следующие задачи:

1. На основе существующих методик получить ряд сорбентов с газохроматографическими неподвижными жидкими фазами на поверхности носителя. Исследовать воспроизводимость свойств сорбентов в зависимости от методов и условий их получения. Изучить устойчивость полученных сорбентов в условиях термодесорбции, а также устойчивость к действию растворителя.
2. Оценить сорбционные свойства полученных сорбентов с точки зрения термодесорбции малых количеств органических соединений различной летучести, а также способность улавливания из потока сверхкритического флюида экстрагируемых веществ.
3. На основании полученных данных разработать систему улавливания экстрагируемых соединений из газового потока на выходе из сверхкритического флюидного экстрактора, обеспечивающую улавливание следовых количеств (до 10^{-10} г) органических соединений различной полярности и летучести и количественный перенос этих соединений в газохроматографическую систему.

1 1. Глазков И.Н. Дисс. канд. хим. наук. Москва: Хим. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998. 126 с.

2 1. Головкин И.В., Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Зирко Б.И., Ефимов И.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1996. Т.37. №2. С. 137-143.

Научная новизна работы:

1. Исследована возможность использования различных методов стабилизации неподвижной фазы на поверхности носителя. Были изучены следующие способы стабилизации полимера: стабилизация неподвижной фазы за счет модификации поверхности сорбента – триметилсилирование, свободнорадикальная сшивка-прививка полисилоксана, сшивка-прививка полимера с концевыми силанольными группами в процессе золь-гель синтеза и синтез неподвижной фазы из мономеров непосредственно на поверхности носителя в процессе золь-гель синтеза. Показана возможность использования этих подходов для получения сорбентов с требуемыми свойствами. Было показано, что наиболее подходящим методом стабилизации неподвижной фазы на поверхности носителя является синтез по золь-гель технологии.
2. Изучены зависимости свойств получаемого сорбента от условий синтезов для всех методов стабилизации. На основании полученных результатов установлены оптимальные условия стабилизации для каждого из подходов.
3. Исследованы свойства полученных сорбентов методами сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа. Изучена термическая стабильность и устойчивость неподвижной фазы сорбента к действию органических растворителей. Найдены сорбенты, соответствующие поставленным целям. Отработана методика синтеза выбранных сорбентов.
4. Была изучена возможность использования полученных сорбентов для термического десорбирования ультрамалых количеств (10^{-10} - 10^{-9} г) органических соединений различной летучести и природы.
5. Была изучена возможность использования полученных сорбентов для улавливания экстрагируемых ультрамалых количеств (10^{-10} - 10^{-9} г) органических соединений различной летучести и природы из потока сверхкритического флюида. Изучена зависимость степени извлечения модельных соединений методом сверхкритической флюидной экстракции с последующей термодесорбцией для полученных сорбентов от температуры кипения исследуемых органических соединений. Выявлена зависимость, показывающая успешную работу полученного сорбента для соединений с температурой кипения от 250°C до 400°C.
6. Предложен экспрессный метод прямой СФЭ без использования органических растворителей, основанный на применении многослойных картриджей-ловушек и термическом десорбировании экстракта в ГХ-систему. Полученные сорбенты обеспечивают количественное улавливание/десорбцию 10^{-10} г среднелетучих соединений с температурой кипения от 170°C до 400°C, а использование многослойных сорбционных патронов с полученными и коммерческими сорбентами, такими как активированные угли, Tenax GC и кварцевая вата позволяет количественно улавливать органические соединения более широкого круга температур кипения после СФЭ и количественно термодесорбировать их в газохроматографическую систему без использования растворителей.

Практическая значимость работы:

Предложенный подход может быть использован в эко-аналитическом, санитарно-гигиеническом контроле широкого круга нормируемых органических соединений. Результаты работы активно используются на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования различных подходов для стабилизации неподвижной фазы на поверхности хроматографического сорбента малой емкости (носитель).
2. Способ получения стабилизированных сорбентов для количественного улавливания экстракта из потока сверхкритического флюида и перевода экстрагированных соединений в газовый хроматограф методом термической десорбции. Оптимизация условий синтеза. Результаты исследования полученных сорбентов и подходы к выбору сорбента для использования его в качестве основы сорбционного устройства.
3. Закономерности использования полученных сорбентов для улавливания/термодесорбции органических соединений и подходы для анализа широкого круга органических соединений различной летучести.
4. Способ экспрессного определения ультрамалых количеств органических соединений методом прямой сверхкритической флюидной экстракции с последующей термодесорбцией экстракта в ГХ-систему без использования органических растворителей, основанный на применении многослойных сорбционных ловушек.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 7 работ в том числе 4 статьи и 3 тезиса докладов на международных конференциях.

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 4-ой Международной конференции Инструментальных методов анализа, IMA-05 (Ираклион, Греция, 2005), 4-ом Международном симпозиуме по Сверхкритическим флюидным технологиям для Энергетики, Окружающей среды и Электроники, Super Green 2005 (Тайпей, Тайвань, 2005), Международном конгрессе по аналитической химии, ICAS-2006 (Москва, Россия, 2006).

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов четырех приложений и списка литературы. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 34 рисунка, 14 таблиц, 4 приложения и список литературы из 143 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор современной методологии анализа на содержание следовых количеств органических соединений. Основное внимание уделено рассмотрению общепринятых методов пробоподготовки, используемых при химическом анализе, их возможностям и ограничениям с точки зрения определения ультраследовых концентраций органических соединений. Рассмотрены ключевые источники существующих ограничений общепринятых методов пробоподготовки, предлагается путь их устранения.

В этой же главе рассматривается состояние одного из перспективных вариантов пробоподготовки, развивающихся сегодня – сверхкритической флюидной экстракции. Особое внимание уделяется использованию данного метода в

хроматографии, рассматриваются его достоинства и недостатки. Рассмотрены возможные пути решения существующих ограничений при определении ультраследовых количеств органических соединений. В качестве решения предложено использование сорбционных устройств, заполненных сорбентами низкой емкости со стабилизированной неподвижной фазой, для улавливания экстракта после СФЭ с последующим термодесорбированием всего экстракта в испаритель газового хроматографа. В последней части главы рассмотрены подходы к стабилизации неподвижной фазы на поверхности носителя.

Во второй главе описывается оборудование и методика эксперимента.

Исходные вещества. Аппаратура. Техника эксперимента

Для выполнения данной работы использовали следующее оборудование:

- В качестве реакторов для получения сорбентов на основе золь-гель синтеза специально собранные системы на основе емкостей с пористым стеклянным дном (фильтры) (Рис. 1);
- Для отдувки и термостатирования при синтезе сорбентов использовали газовые хроматографы Dani 6500 (Dani, Италия), Varian 3400 (Varian, США), а также специально изготовленные реакторы из кварца и стали с окварцованной внутренней поверхностью (Рис. 2);
- Определение содержания углерода выполнялось на CHNOS-анализаторе Carlo Erba 1106 (Carlo Erba Instruments, Италия);
- Изучение поверхности сорбентов осуществляли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Camscan 44 (Cameca, Франция) с энергодисперсионным детектором Link LZ5 (Oxford Instruments, Великобритания); S-3400N (Hitachi, Япония) со встроенными детекторами вторичных и обратно-рассеянных электронов (SE secondary electrons; BSE backscattered electrons; ESED Environmental Secondary Electron Detector) и настольном СЭМ TM-1000 (Hitachi, Япония);
- Для отмывки неподвижных фаз применяли ультразвуковую ванну модели "BRANSON 2510" (Германия);
- Отмывку сорбентов сверхкритическим флюидом и сверхкритическую флюидную экстракцию осуществляли на приборе SFC300 PUMP (Cargo Erba, Италия), оборудованном системой охлаждения до -15°C и металлическим обогреваемым рестриктором с возможностью регулировки потока, в ячейках из нержавеющей стали объемом 2 мл;
- Изучение термодесорбции с сорбентов проводили с использованием специального картриджа - металлической трубки с окварцованной внутренней поверхностью (рис. 3), а также квадрупольного хромато-масс-спектрометра 6890/5973N (Agilent, США), оснащенного инжектором с/без деления потока, капиллярной кварцевой колонкой RTX200 (30м*0.32мм*0.25мкм), капиллярного газового хроматографа Dani 6500 (Dani, Италия) с пламенно-ионизационным детектором, для изучения термодесорбции модельной смеси хлорфенолов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) использовался капиллярный газовый хроматограф Carlo Erba 4160 (Carlo Erba Instruments, Италия) с детектором по захвату электронов модели ECD 400 (Carlo Erba Instruments, Италия);
- Нагрев картриджей для термодесорбции осуществляли потоком горячего воздуха температурой 270°C с помощью воздуходувки GHG 650 LCE (Bosch, Швейцария);

- Для получения водорода применяли генератор ГВ-1 (Россия);
- Шприцы для приготовления растворов и ввода пробы в газовый хроматограф объемом 1-1000 мкл (компания HAMILTON, США);
- Стекланную лабораторную посуду.

Для приготовления сорбентов и картриджей использовали:

- Диатомитовый носитель Cromosorb G 80/100 (John-Manville Products, США);
- Стекланные шарики GLC-110 DMCS 100/120 (Applied Scientific Laboratories Inc, США);
- Кварцевую вату для фильтров и силанизированную кварцевую вату (Alltech Associates Inc, Бельгия);
- Полимерный сорбент Tenax GC 60/80 (Alltech Associates Inc, Бельгия);
- Уголь «БАУ» (Йодное число 1100; $C_{Cl}=1,2 \times 10^{-4}\%$; $C_S=3,3 \times 10^{-3}\%$) (Россия);
- Полидиметилсилоксановые неподвижные фазы OV-1 и OV-101 (JJ's chromatography, Англия);
- Полиэтиленгликоль (ПЭГ) Carbowax 20M (Varian aerograph, США);
- Полидиметилсилоксановые неподвижные фазы DMS-S32 и DMS-S45 (ABCRC, Германия) с концевыми силанольными группами;
- 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан (ГМДС), марки «осч» (Экос-1, Россия);
- Метилтриметоксисилан (МТМОС) ($M = 136,23$, $T_{кип} = 144^\circ C$; $d = 0,8948$; Lancaster, Англия);
- Диметилдиметоксисилан (ДМДМОС) ($M = 120,23$, $T_{кип} = 81,4^\circ C$; $d = 0,880$, Lancaster, Англия);
- Тетраэтоксисилан (ТЭОС) ($M = 208,33$, $T_{кип} = 168^\circ C$; $d = 0,934$, Lancaster, Англия);
- Концентрированную трифторуксусную кислоту 99,9% ($M = 114,02$, $d = 1,480$ Lancaster, Англия)
- Концентрированную соляную кислоту, марки «хч» (Экрос, Россия).

Органические растворители:

- н-Пентан ($M=72,15$; $T_{пл} = -130^\circ C$; $T_{кип} = 35-36^\circ C$; $d=0,626$) марка «хч» (Россия);
- н-Гексан ($M=86,18$; $T_{пл} = -95^\circ C$; $T_{кип}=69^\circ C$; $d=0,659$) марка «хч» (Россия);
- Дихлорметан ($M=84,93$; $T_{пл} = -97^\circ C$; $T_{кип}=40^\circ C$; $d=1,325$) марка «хч» (Россия);
- Ацетон ($M=58,08$; $T_{пл} = -94^\circ C$; $T_{кип}=56^\circ C$; $d=0,791$) марка «осч» (Россия);
- Этанол, марки «хч», (Россия).
- Метанол, марки «хч», (Россия).

Газами-носителями служили гелий (марки А, баллон), водород (генератор) и азот (особой чистоты, баллон, дополнительная очистка кислородным фильтром и молекулярными ситами), воздух. Водород и азот применяли также в качестве вспомогательных газов.

В качестве сверхкритического флюида использовали CO_2 (99,995%, баллон, дополнительно очищенный с помощью активированного угля и молекулярных сит)

В качестве модельных соединений использовали:

- Смесь полихлорированных бифенилов RPCM-525 100мкг/мл в ацетоне для EPA метода 525 (ULTRA Scientific, США);
- Смесь полихлорированных фенолов 5×10^{-7} г/мкл в метаноле (Экрос, Россия).
- А также модельную смесь среднелетучих соединений, содержащую по 1×10^{-10} г/мкл вещества в метаноле (Absolute Standards, США).

Модельные смеси ПХБ и хлорфенолов готовили разбавлением стандартных смесей очищенным метанолом до концентраций 10^{-10} г/мкл и 5×10^{-9} г/мкл, соответственно.

Методика эксперимента

Стабилизация НФ модификацией поверхности носителя

В качестве носителей для нанесения и стабилизации неподвижной фазы модификацией поверхности носителя были выбраны: кварцевая вата, стеклянные шарики и диатомитовый носитель Chromosorb G. Перед процедурой нанесения неподвижной жидкой фазы все сорбенты пятикратно промывали кипящей концентрированной соляной кислотой, затем водой до нейтральной реакции раствора над носителем, отфильтровали на воронке Бюхнера и высушивали в термостате при 150°C 2 часа. На все три носителя фазу наносили как с предварительной модификацией поверхности сорбента, так и без нее. После нанесения фазы все сорбенты отмывали сверхкритическим флюидом.

Неподвижную фазу наносили из растворов в пентане и дихлорметане. Растворы готовили растворением навески в растворителе с использованием ультразвуковой ванны и разбавляли до заданного объема. Таким образом, были приготовлены растворы, содержащие 10 мг/мл OV-1, 30 мг/мл OV-101, 50 мг/мл OV-101.

К навескам стеклянных шариков, кварцевой ваты или Chromosorb, для нанесения заданного количества неподвижной фазы (заданный массовый процент), приливали раствор, содержащий расчетное количество полидиметилсилоксана. После чего при постоянном перемешивании упаривали растворитель. Полученные таким образом сорбенты загружали в специально изготовленные кварцевые реакторы (рис.1) и отдували потоком гелия 30 мл/мин.

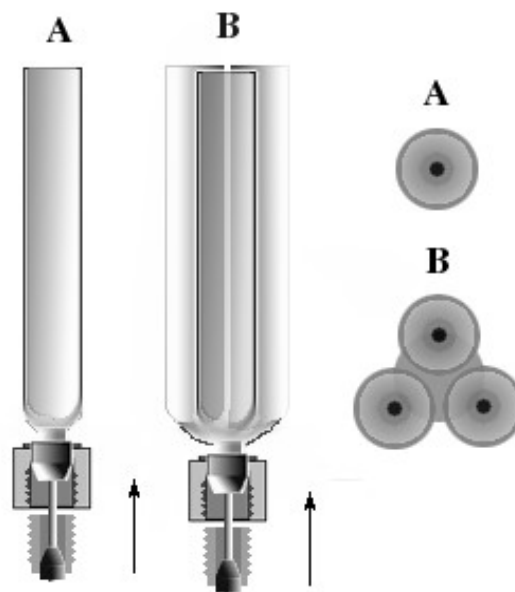


Рис. 1. Схемы кварцевых реакторов

При этом температура програм-мировалась следующим образом: 60 минут при 50°C , потом нагрев до 270°C со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали 10 часов при 270°C .

Для получения стабилизированных сорбентов на основе стеклянных шариков и

кварцевой ваты действовали по аналогичной схеме, но в раствор фазы вводили равное по массе неподвижной фазы количество силирующего агента (ГМДС), а в процессе отдувки через инжектор хроматографа в реактор вводили по 4-6 мкл ГМДС каждый час.

В случае диатомитового носителя предварительно готовили насадку путем термической прививки полиэтиленгликоля. Для этого к 10 г Chromosorb G добавляли 10 мл 2%-ного раствора ПЭГ в хлористом метиле, выдерживали пять минут и при постоянном перемешивании упаривали растворитель. Раствор ПЭГ готовили растворением навески полиэтиленгликоля (Carbowax 20M) в рассчитанном объеме растворителя.

Полученную насадку помещали в кварцевый реактор, через который пропускали гелий. Реактор выдерживали два часа при 50°C, затем повышали температуру до 280°C со скоростью 1°C/мин, выдерживали 6-8 часов и постепенно охлаждали.

Затем полученный носитель отмывали либо хлористым метилом в ультразвуковой ванне, порциями 20-30 мл пять раз. Промытый дихлорметаном носитель сушили при 150°C в течение 1,5-2 часов. Далее поступали аналогично описанной выше процедуре для нанесения неподвижной фазы на стеклянные шарики или кварцевую вату.

В процессе проведения реакции прививки неподвижной фазы в реакционном сосуде выделялся аммиак.

Стабилизация НФ методом радикальной сшивки-прививки

Для стабилизации неподвижной фазы на сорбенте методом свободно радикальной сшивки-прививки использовали стеклянные шарики в качестве носителя и полидиметилсилоксановую неподвижную фазу OV-101.

Перед процедурой нанесения неподвижной жидкой фазы стеклянные шарики трехкратно промывали кипящей концентрированной соляной кислотой, затем водой до нейтральной реакции раствора над носителем и высушивали в термостате при 150 °C два часа. Для создания на поверхности носителя реакционно-активных групп, поверхность носителя предварительно триметилсилировали. Стеклянные шарики заливали раствором ГМДС в гексане и упаривали жидкость при 50°C, постоянно перемешивая. Влажные шарики помещали в реактор и кондиционировали инертным газом 1 мин. при 50°C, далее нагревали до 150°C со скоростью 25°/мин, выдерживали 5 минут и повышали температуру до 280°C, выдерживали 3-4 часа, периодически через инжектор хроматографа в реактор вводили по 4-6 мкл ГМДС каждые 30 минут. Неподвижную фазу наносили из раствора в пентане. Раствор готовили растворением навески полисилоксана в заданном объеме растворителя под действием ультразвука. В качестве инициатора свободно-радикальной реакции (СРР) использовали перекись дикумила. Навеску перекиси растворяли в 50 мл гексана, рабочий раствор хранили при 4°C.

Для приготовления сорбента с заданными исходными параметрами к навеске носителя приливали расчетный объем растворов неподвижной фазы и перекиси дикумила. Избыток жидкости упаривали при 50°C, постоянно перемешивая реакционную смесь. Влажный сорбент помещали в реактор для кондиционирования и проведения реакции сшивки-прививки. Реакцию вели при температуре 180°C в течение одного часа.

Стабилизация НФ в процессе золь-гель синтеза с использованием исходного полимера

В качестве носителя для нанесения и прививки неподвижной фазы были

выбраны стеклянные шарики. Перед синтезами шарики кипятили в концентрированной соляной кислоте 3 раза по 20 – 25 минут, а затем промывали водой до нейтральной реакции (pH 6-8) промывного раствора. В качестве исходного полимера использовали полидиметилсилоксановые неподвижные фазы DMS-S32 и DMS-S45 с концевыми силанольными группами. Полимеры растворяли в гексане с использованием ультразвуковой ванны и доводили растворы растворителем до заданного объема. Для инициирования реакции использовали метилтриметоксисилан. Катализатором реакции выступала трифторуксусная кислота. В реактор (рис. 2) при постоянном перемешивании потоком воздуха вводили рассчитанное количество катализатора (ТФУК), воды, инициатора (МТМОС), раствора фазы и доводили реакционную смесь до объема 20 мл гексаном. Смесь оставляли на 15 – 20 минут при постоянном перемешивании воздухом. Затем в реактор всыпали шарики. Реакцию проводили около одного часа. Помимо воздушного перемешивания каждые 20 минут производилось механическое перемешивание. По мере испарения гексана его количество восполнялось до постоянного объема. По завершению реакции растворитель упаривали.

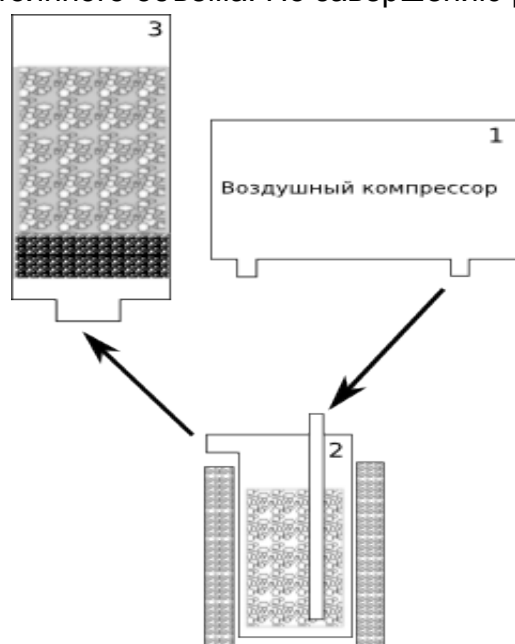


Рис. 2. Принципиальная схема реакционной системы

- 1 – Воздушный компрессор с регулятором потока;
2 – Обогреваемая промывалка с водой; 3 – Реактор, воздух подается через стеклянное пористое дно, закрывается крышкой с бумажным фильтром.

Воду в систему вводили тремя различными способами. Расчетное количество воды вводилось в реакцию с 90% раствором катализатора, реакция велась с заранее увлажненными стеклянными шариками (избыток воды), а также подавалась в виде пара с током перемешивающего воздуха (рис. 2).

Если вода вводилась непосредственно в реакционную смесь (с катализатором или на увлажненном носителе), обогреваемая промывалка с водой не использовалась.

Также была исследована возможность проведения реакции в атмосфере сверхкритического флюида. Реакцию проводили в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 50°C, давлении 250 атм. в статическом режиме. Расчетное количество реагентов вводили в ячейку в начале реакции после чего всыпали навеску стеклянных шариков.

По окончании синтеза шарики с нанесенной фазой сушили один час при температуре 270°C. Все полученные сорбенты отмывали от возможных остатков непривитой или плохо связанной с носителем фазы гексаном в ультра звуковой ванне. Полученные сорбенты загружали в специально приготовленные кварцевые реакторы (рис. 1) и отдували потоком азота 30 мл/мин 10 часов при 270°C. Каждые 30 минут в поток газа вводились 100 мкл гексаметилендисилазана для реакции с остаточными силанольными группами. Дополнительно для очистки сорбента от олигомеров проводили отмывку сверхкритическим диоксидом углерода при температуре 50°C и давлении 250 атм. После чего, непосредственно перед использованием, кондиционировали азотом 10 часов.

Таблица 1. Изменяемые параметры эксперимента по стабилизации НФ в процессе золь-гель синтеза с использованием исходного полимера.

Параметры оптимизации	Пределы/варианты варьирования
Количество катализатора	Необходимое для введения расчетного количества воды в реакцию в виде 90% р-ра ТФУК или 200 мкл
Исходный полимер	DMS-S32, DMS-S45
Способ введения воды в систему	В раствор, с воздухом, на носителе
Количество воды	1х, 1,5х по реакции
Матрица	Органический раствор, сверхкритический CO ₂
Порядок ввода реагентов	

Стабилизация НФ в процессе золь-гель синтеза из исходных мономеров

В качестве носителей для нанесения и прививки неподвижной фазы были выбраны стеклянные шарики и молотый кварц. Перед процедурой нанесения неподвижной жидкой фазы все носители троекратно промывали кипящей концентрированной соляной кислотой, затем водой до нейтральной реакции раствора над носителем, раствор декантировали и высушивали в термостате при 150 °С два часа.

Готовили реакционную смесь (инициатор, мономер, вода, катализатор) в соответствии с планируемым экспериментом и оставляли на определенное время. В качестве инициаторов/мономеров были использованы тетраэтоксисилан (ТЭОС), метилтриметоксисилан (МТМОС) и диметилдиметоксисилан (ДМДМОС). Мономеры использовали как индивидуально, так и в смесях ТЭОС:МТМОС и ТЭОС:ДМДМОС, в этом случае ТЭОС выступал в роли инициатора реакции. Для катализа использовали 90% раствор ТФУК, приготовленный разбавлением водой 99,9% раствора кислоты. После чего полученный раствор приливали к заготовленной навеске (~1/3 по объему) стеклянных шариков. Раствор перемешивали в течение 30 мин. Затем раствор декантировали, шарики промывали этанолом для остановки реакции.

Таблица 2. Изменяемые параметры эксперимента по стабилизации НФ в процессе золь-гель синтеза из исходных мономеров

Параметры оптимизации	Пределы/варианты варьирования
Тип инициатора	Тетраэтоксисилан, Метилтриметоксисилан, Диметилдиметоксисилан (ТЭОС, МТМОС, ДМДМОС) и их смеси
Количество инициатора-мономера в смесях ТЭОС:МТМОС и ТЭОС:ДМДМОС	1:9, 2:8, 3:7, 5:5
Количество воды	0,5х, 1х, 2х по реакции
Время старения раствора	3-7 минут
Способ перемешивания	с/без мешалки
Порядок ввода компонентов	

Шарики переносили в реактор и высушивали в токе азота при 150-200°C 1,5-2 часа.

Отбирали небольшую часть для элементного анализа. Остальную часть трехкратно промывали гексаном в ультразвуковой ванне по 15 минут.

Промытые шарики помещали в раствор ГМДС на 20-30 мин. ГМДС декантировали, приливали небольшое количество гексана для переноса в реактор. Влажные шарики загружали в реактор для кондиционирования азотом. Шарики продували газом 2-3 часа при 250°C. Каждые полчаса в систему вводили 6-8 мкл ГМДС с потоком газа. После этого температуру повышали до 280°C и кондиционировали еще 2-3 часа.

Отмывка и кондиционирование сорбентов

Для проверки устойчивости неподвижной фазы, а также для удаления остаточных продуктов реакций, все полученные сорбенты трехкратно отмывались органическим растворителем (гексан) в ультразвуковой ванне и/или сверхкритическим диоксидом углерода при температуре 50°C и давлении 250 атм. Для последующих исследований и сравнения оставляли образцы без отмывки, а также брали сорбент, прошедший эту стадию.

После отмывки, а также непосредственно перед использованием для газохроматографического эксперимента сорбенты кондиционировали током азота от 2 до 10 часов при 280°C.

Определение концентрации НФ с использованием CHNOS-анализатора

Анализ полученных сорбентов на содержание на них неподвижной фазы проводился на CHNOS-анализаторе, поскольку во всех использованных неподвижных фазах присутствует значительное количество углерода.

В основе анализа лежит каталитическое сжигание образца при температуре 900-1000°C в токе гелия с добавлением порции чистого кислорода. Количественное дожигание достигается с помощью катализатора - Cr₂O₃. Поглощение избыточного кислорода и восстановление окислов азота до азота происходит за счет взаимодействия с активной медью, которая помещена в нижнюю часть реактора.

Количественную оценку образовавшихся продуктов N₂-CO₂-H₂O проводили с помощью газовой хроматографии, с применением детектора по теплопроводности при температуре термостата 199°C на колонке Porapak QS длиной 2 метра.

При проведении анализа поддерживали условия:

- скорость газа-носителя 30 мл/мин (гелий);
- кислород для сжигания (20 мл) при скорости продувки петли 40 мл/мин.

Для повышения точности определений каждый образец анализировали три раза. В качестве стандарта использовали бензойную кислоту.

Для проведения анализа образец дозировали в оловянные капсулы. Вес образцов находился в интервале 8-20 мг. Взвешивание проводили с использованием микровесов Sartorius Micro XM1000P (до 200 мг, точность – 0,001 мг).

Изучение поверхности сорбента методом электронной сканирующей микроскопии

Исследование поверхности полученных сорбентов проводили методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии. Образцы исследовались без предварительной подготовки как при съемке в режиме высокого вакуума на микроскопе Camscan 44, так и в режиме изменяемого давления при низком вакууме на микроскопах Hitachi. Ускоряющее напряжение 10-15 кВ, съемка проводилась без

картирования во вторичных и обратно-рассеянных электронах, а также в условиях низкого вакуума с использованием ESED детектора (Environmental Secondary Electron Detector).

Сверхкритическая флюидная экстракция

Полученные по описанным методикам сорбенты отмывали от возможных остатков плохо связанной с носителем фазы сверхкритическим флюидом. Промывку осуществляли сверхкритическим углекислым газом при 50°C, давлении 250 атм в динамическом режиме при расходе CO₂ 0,1-0,2 мл/мин по жидкости.

Сверхкритическую флюидную экстракцию модельных соединений вели в динамическом режиме при 50°C и давлении 200 - 250 атм из ячейки объемом 0,4 мл заполненной кварцевой ватой в течение 5 минут. 1 мкл смеси исследуемых соединений с концентрацией 10⁻¹⁰-10⁻⁹ г/мкл вводили в ячейку для СФЭ. Затем проводили сверхкритическую флюидную экстракцию. Скорость потока флюида 1-1,5 мл/мин по жидкости. В качестве сверхкритического флюида использовали CO₂. Картридж с сорбентом устанавливался на выходе рестриктора. По завершении экстракции и улавливания проводили термодесорбцию с сорбента в газохромато-масс-спектрометрическую систему.

Газохроматографический анализ

Для изучения термической стабильности сорбентов термодесорбцию проводили с картриджа (рис. 3), изготовленного из нержавеющей стали, промытого растворителем (гексан/ацетон, 1/1 по объему) и прогретого при 270 °C в течение часа.

Картридж оснащен съемной иглой для ввода в инжектор газового хроматографа. С другой стороны подключен к линии газа-носителя (гелий), скорость потока 4 мл/мин. Для эксперимента картридж заполняли 200 мг исследуемого сорбента. Нагрев картриджа осуществляли с помощью потока горячего воздуха. Термодесорбцию проводили в течение 5 мин при температуре 270°C. Таким образом создавали экстремальные условия для оценки термической устойчивости приготовленных сорбентов. Температуру инжектора хроматографа устанавливали равной 270°C, температура капиллярной колонки 40°C, поток газа-носителя через колонку на время термодесорбции отключали, что обеспечивало фокусировку десорбированных соединений в начале колонки.

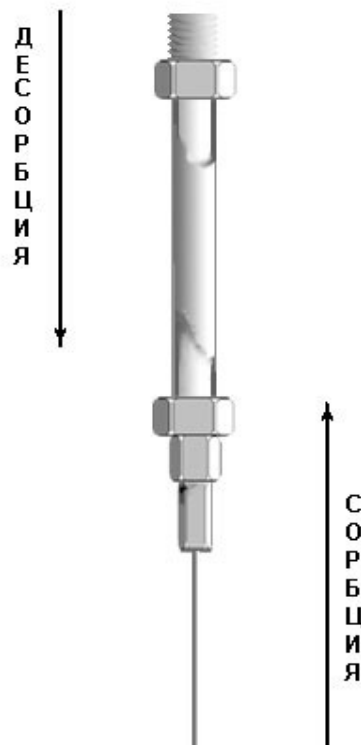


Рис. 3. Сорбционный картридж

Для газохроматографического разделения использовали капиллярную колонку длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной неподвижной фазы RTX-200 0.25 мкм или 20 метровую капиллярную колонку с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы DAI 5 мкм для ПХБ и хлорфенолов. Разделение проводили в условиях программирования температуры: 10 мин при 40°C, потом нагрев до 270 °С со скоростью 10 °С/мин и при 270 °С выдерживали 20 мин. Детектирование проводили с помощью масс-спектрометрического детектора или электронозахватного для ПХБ и хлорфенолов.

На рис. 4 показана схема анализа для изучения улавливания/десорбирования.

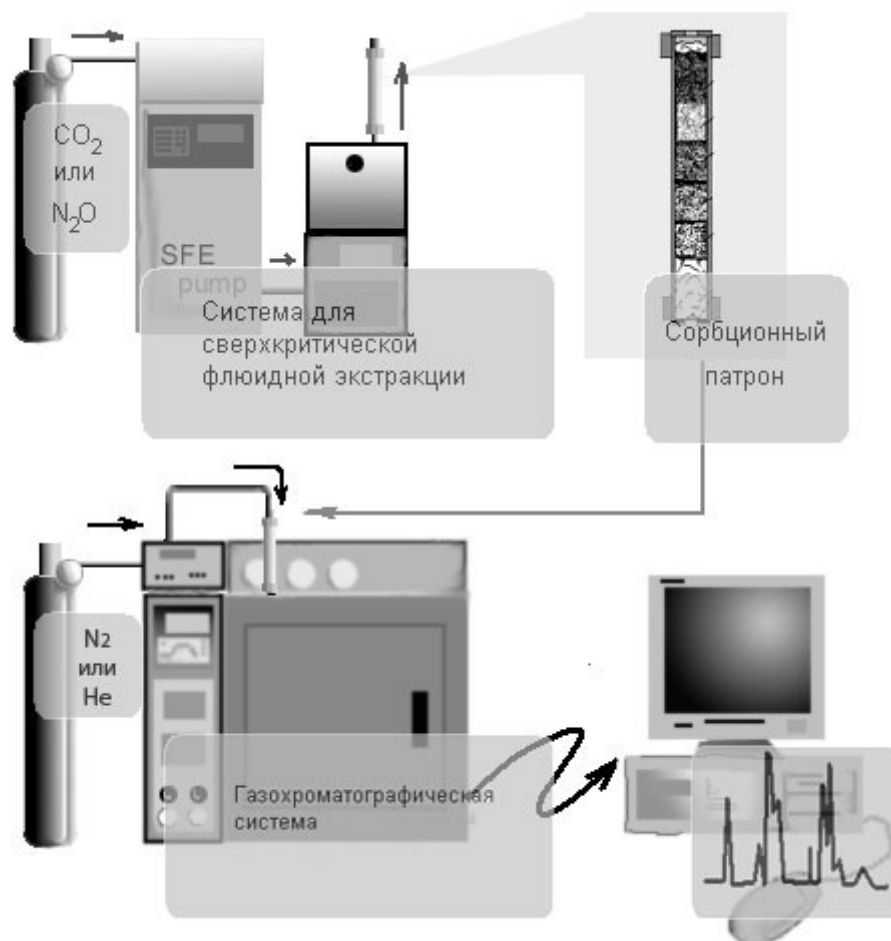


Рис. 4. Схема эксперимента по улавливанию модельных соединений на выходе из экстракционной системы

В третьей главе представлены результаты исследования подходов к стабилизации неподвижной фазы на поверхности носителя. Изучены свойства получаемых сорбентов от условий их синтеза. Исследована возможность их использования в качестве наполнения сорбционного устройства: проведена оценка улавливания на сорбент экстракта из потока СФ, а также термодесорбция модельных соединений в ГХ/МС систему.

Исследование полученных сорбентов

Изучение стабильности неподвижной фазы

Для оценки стабильности сорбентов была проведена отмывка всех полученных образцов сверхкритическим флюидом и (или) гексаном с использованием ультразвуковой ванны. После чего все полученные образцы анализировались на содержание углерода.

Из полученных данных было видно, что на диатомитовом носителе после триметилсилирования для содержания фазы 2-10% количество углерода после промывки сверхкритическим флюидом снижается незначительно. В то же время для носителя с 15% нанесенной фазы после промывки сверхкритическим флюидом наблюдается резкое падение содержания углерода.

Схожая картина наблюдается и для стеклянных шариков, но при более низком количестве неподвижной фазы. Это связано с меньшей емкостью данного носителя.

Нанесение неподвижной фазы на кварцевую вату не дало воспроизводимые результаты, и от использования ее в качестве носителя было решено отказаться.

Однако неподвижная фаза легко и полностью смывается гексаном с полученных после триметилсилирования сорбентов. Для контроля устойчивости химически стабилизированных сорбентов использовали только отмывку органическим растворителем. Отмывка сверхкритическим флюидом использовалась только для уменьшения фона сорбентов.

Для образцов полученных, с использованием золь-гель технологии как с использованием исходного полимера, так и для синтезированных из мономеров, следует отметить ряд наблюдений:

- В качестве инициатора реакции можно с одинаковой эффективностью использовать тетра- и метилтриалкоксисиланы, в то время как ДМДМОС показал невысокую реакционную активность в отсутствии дополнительного инициатора.

- В связи с высокой реакционной активностью МТМОС введение ТЭОС не оказывает существенного влияния на скорость и итоговый продукт реакции. В то же время для получения удовлетворительных результатов с использованием ДМДМОС в качестве мономера требуется присутствие дополнительного инициатора (ТЭОС, МТМОС). Наилучшие результаты получены для отношения ТЭОС:ДМДМОС 2:8 и 3:7 по молям, а также для соотношения МТМОС:ДМДМОС равным 1:1.

- В процессе эксперимента варьировали как количество вводимой в реакцию воды, так и способы ее введения. Наиболее приемлемые результаты были получены при введении строго расчетного количества воды, а самым удобным и результативным способом ввода воды оказался ввод непосредственно в раствор. Хорошие результаты также получены при вводе воды с перемешивающим воздухом, однако при таком подходе возникает необходимость частой замены реакторов.

- Сорбенты с максимальным содержанием фазы получены с временем старения раствора 10-15 мин. Через полчаса раствор начинает гелироваться, а через 40-50 становится малорастворимым гелем.

Получены сорбенты с высоким и воспроизводимым содержанием неподвижной фазы (1-3%) и устойчивые к действию растворителя с использованием более тяжелого исходного полимера DMS-S45 и при синтезе *in situ* с МТМОС и ДМДМОС в качестве мономеров.

В результате радикальной сшивки-прививки полисилоксановой неподвижной фазы OV-101 на триметилсилированные стеклянные шарики получены сорбенты, устойчивые к отмывке растворителем с содержанием фазы 1,23-1,85%.

Исследование поверхности сорбентов

Для исследования поверхности сорбентов методом сканирующей электронной микроскопии были взяты приготовленные сорбенты с достаточным содержанием неподвижной фазы.

Результаты для стеклянных шариков предварительно обработанных ГМДС и покрытых неподвижной фазой OV-1 представлены на рис. 5-7.

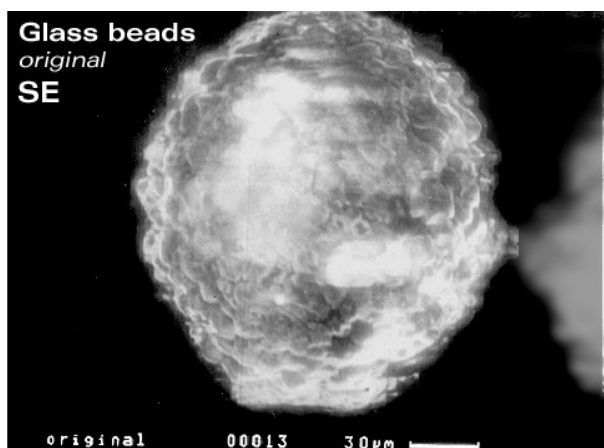


Рис. 5. Стеклянный шарик

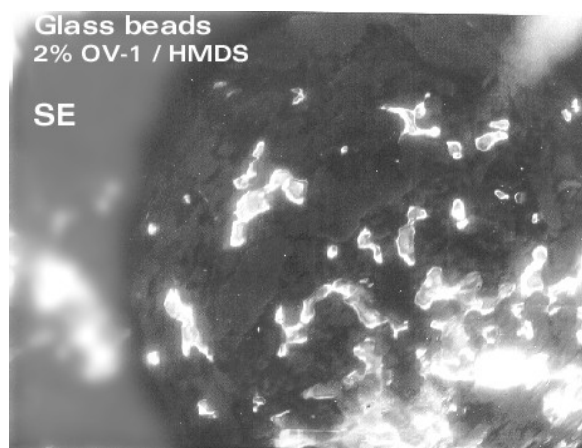


Рис. 6. Стеклянные шарики с нанесенной неподвижной фазой (2% OV-1) обработанные ГМДС



Рис. 7. Стеклянные шарики с нанесенной неподвижной фазой (2% OV-1) обработанные ГМДС

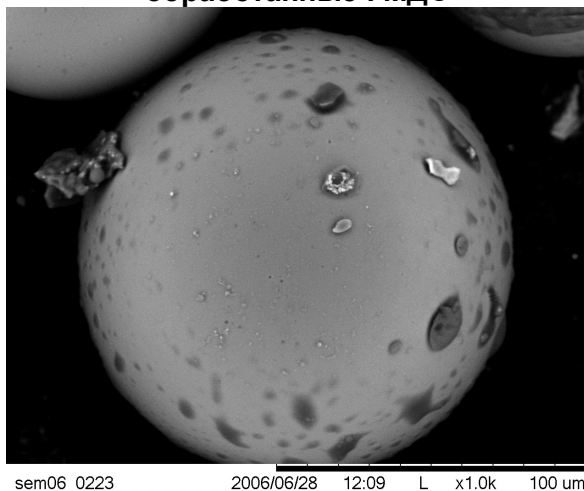


Рис. 8. Стеклянные шарики с нанесенной неподвижной фазой OV-101 в процессе СРР, отмытые гексаном

На основе полученных фотографий можно провести сравнительный анализ поверхностей сорбентов. На фотографиях отчетливо видны различия в характере и степени зарядки поверхности для образцов сорбента с неподвижной фазой и без нее.

Для кварцевой ваты и Chromosorb не удалось получить аналогичных визуальных результатов.

На рис. 8 показаны стеклянные шарики с нанесенной неподвижной фазой OV-101 после свободнорадикальной реакции сшивки-прививки, отмытые гексаном.

Видно, что неподвижная фаза распределена по поверхности шарика более равномерно, чем в случае золь-гель синтеза, но количество фазы заметно меньше.

На Рис. 9-14 представлены образцы, полученные в процессе золь-гель синтеза из исходных мономеров.

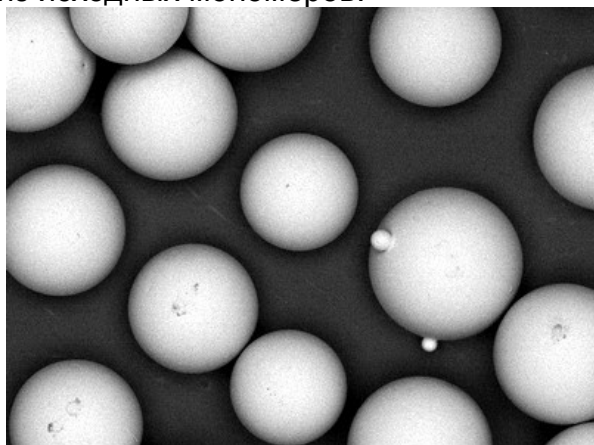


Рис. 9. Стекланный шарик



Рис. 10. Молотый кварц

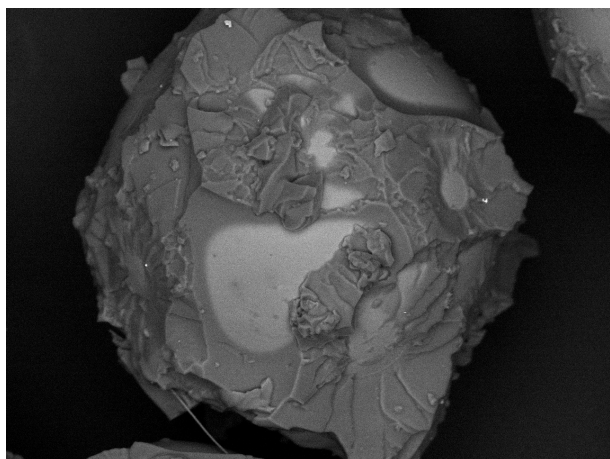


Рис. 11. Стеклянные шарики с синтезированной неподвижной фазой до отмывки

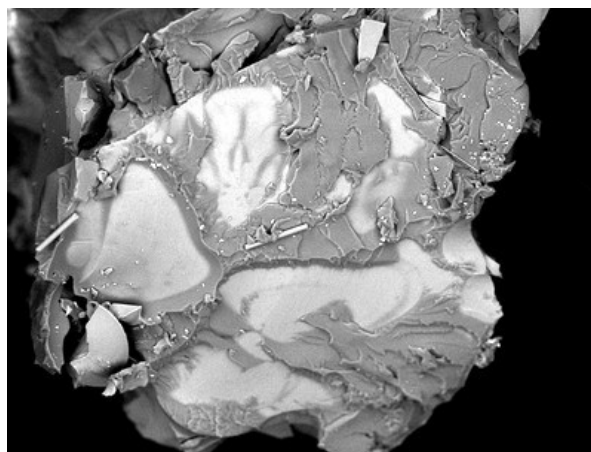


Рис. 12. Кварц с синтезированной неподвижной фазой до отмывки

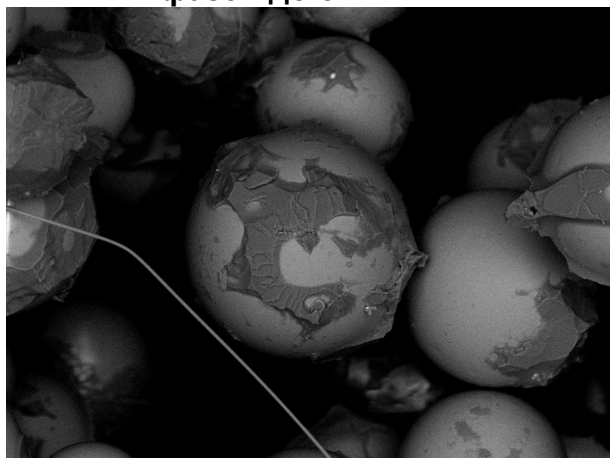


Рис. 13. Стеклянные шарики с синтезированной неподвижной фазой, отмывые гексаном

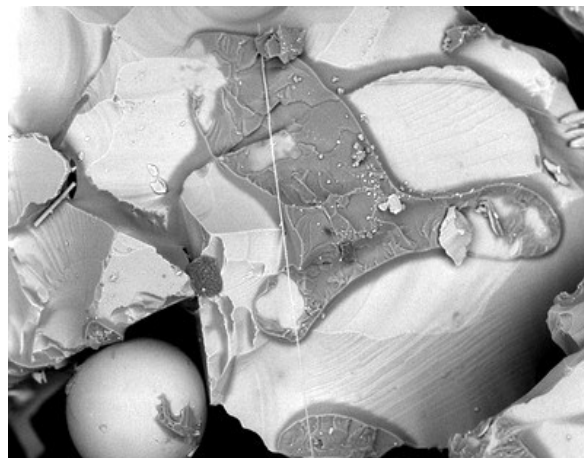


Рис. 14. Кварц с синтезированной неподвижной фазой, отмывый гексаном

На рис. 15-16 показан сорбент, получаемый в процессе золь-гель синтеза с использованием исходного полимера.

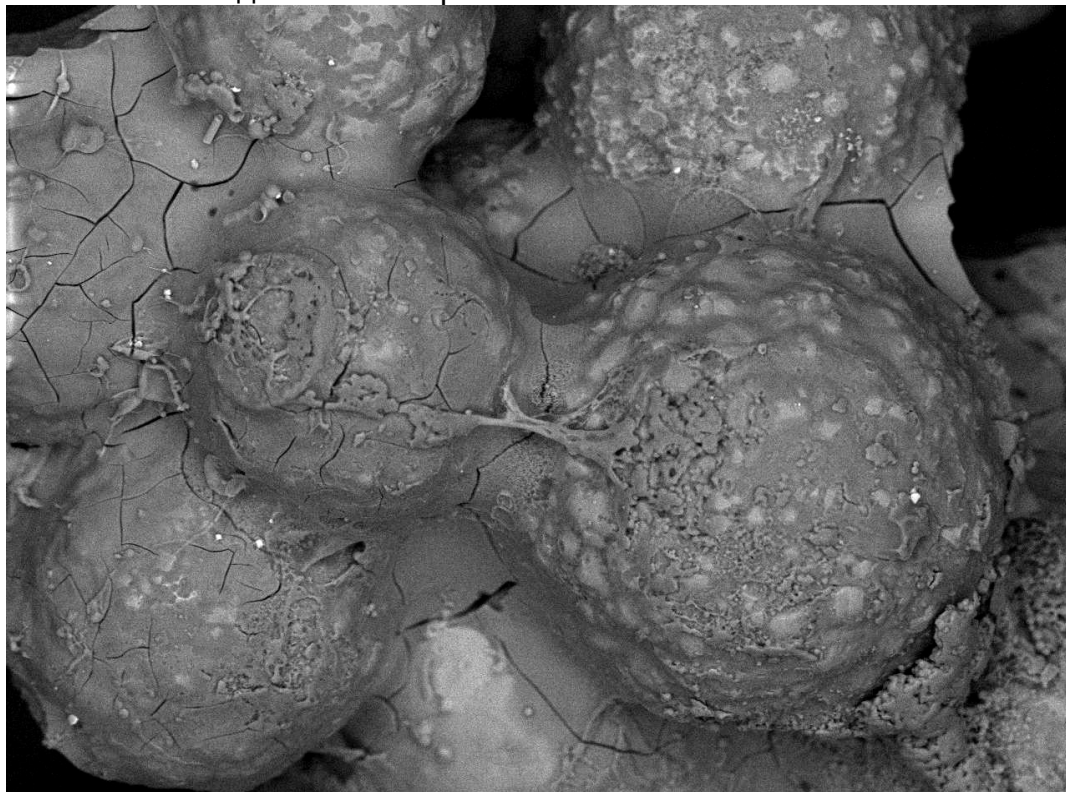


Рис. 15. Стекланные шарики с нанесенной неподвижной фазой DMS-S45 в процессе золь-гель синтеза после отмывки гексаном



Рис. 16. Трещина между шариками с нанесенной неподвижной фазой DMS-S45 в процессе золь-гель синтеза после отмывки гексаном и обработанные ГМДС

На фотографиях видно, что в процессе синтеза получается сорбент, состоящий из сцепленных между собой шариков. На рис. 16 показано пространство между шариков при увеличении 3000х. На фотографии видно, что между шариками образовалась пористая трехмерная структура.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в результате золь-гель синтеза получают сорбенты с необходимым количеством неподвижной фазы, устойчивой к действию органическим растворителем. В результате золь-гель синтеза образуется трехмерная силоксановая структура, которая химически связана с поверхностью носителя и может включать в себя полимерные части введенной в реакцию исходной неподвижной фазы с концевыми силанольными группами.

Исследование термической стабильности сорбентов

Для определения ультранизкого количества органических микрокомпонентов с использованием сорбционного патрона без применения растворителей важным моментом являются стабильные и низкие значения фонового сигнала. Поэтому важно было изучить фон, привносимый за счет остаточных олигомеров полимерной фазы, и термическую стабильность полученных сорбентов. На основе проведенного элементного анализа была выбрана группа сорбентов для изучения термической стабильности сорбентов в условиях термодесорбирования.

Для этого сорбционный патрон заполняли 200 мг исследуемого сорбента. Термодесорбцию проводили в течение 5 мин при температуре 270°C.

Полученные результаты показали (см. рис. 19-21), что влияние суммарного фонового сигнала на результаты определения целевой смеси незначительно и не будет препятствовать определению целевых соединений.

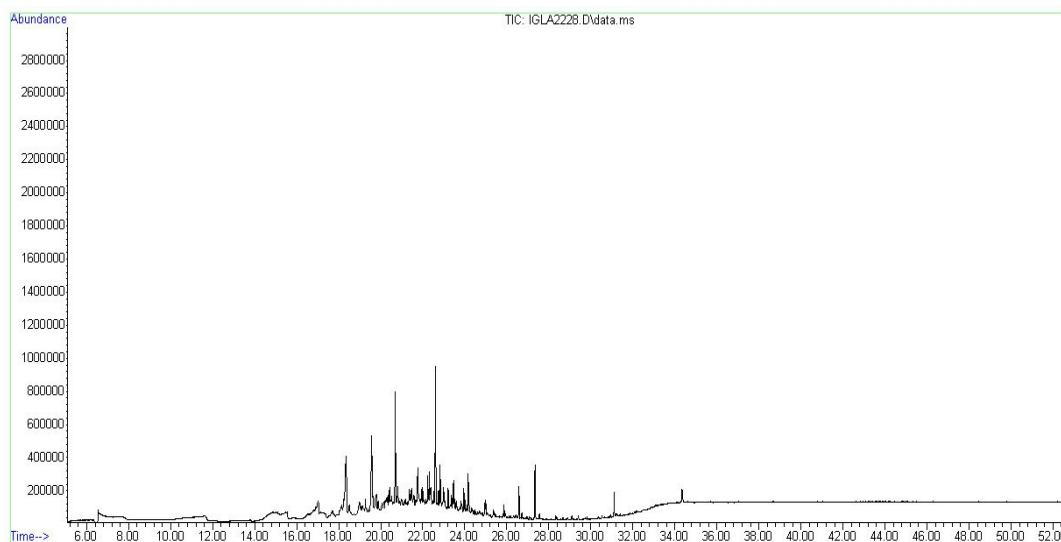


Рис. 19. Хроматограмма холостого опыта с картриджа, заполненного 200 мг стеклянных шариков

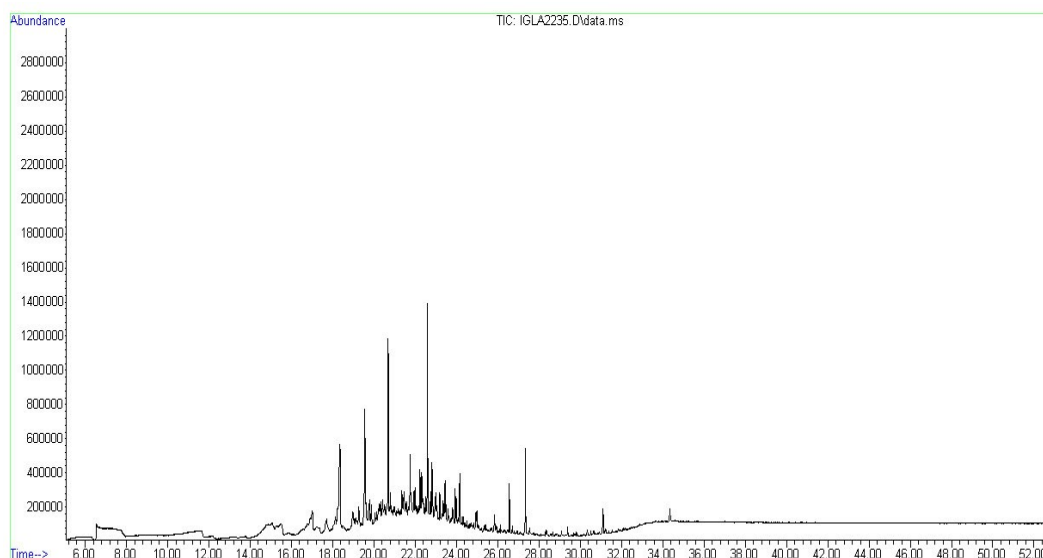


Рис. 20. Хроматограмма холостого опыта с картриджа, заполненного 200 мг шариков с 3% неподвижной фазы

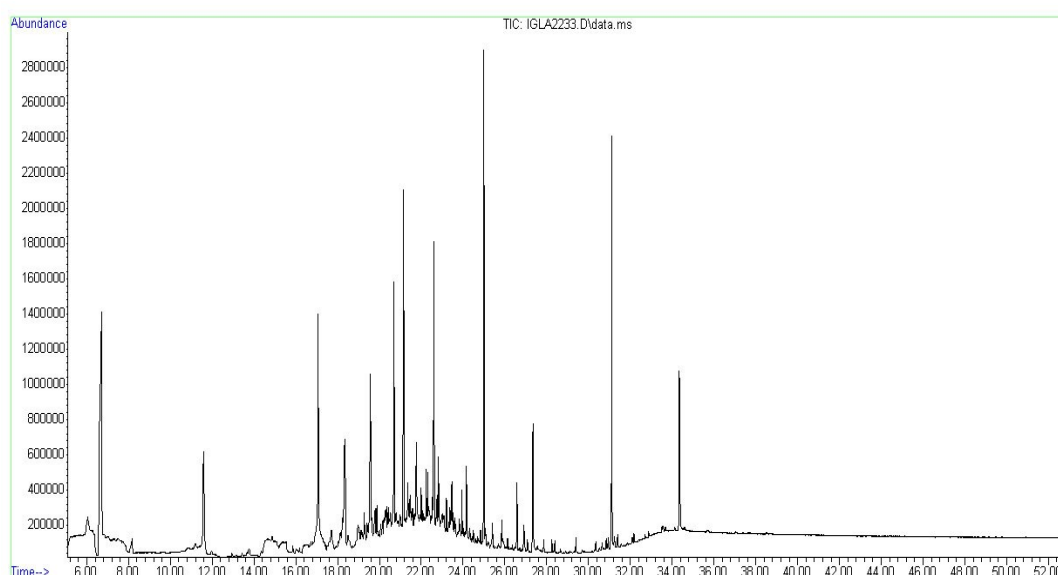


Рис. 21. Хроматограмма после термодесорбции модельной смеси с картриджа, заполненного 200 мг шариков с 3% неподвижной фазы.

Изучение возможности термодесорбции с исследуемых сорбентов

На сорбентах высокой емкости нелетучие вещества могут сорбироваться необратимо или не десорбироваться полностью, что приводит к искажению состава пробы и быстрому заполнению и загрязнению сорбента. Поэтому для полученного сорбента было важно изучить возможность количественного переноса целевых высококипящих соединений методом термодесорбции. Для этого в стальной картридж с окварцованной внутренней поверхностью, промытый водой и

растворителем (гексан/ацетон, 1:1 по объему) и высушенный при 250 °С в течение часа, поместили 200 мг исследуемого сорбента.

Для определения степени извлечения модельных соединений с картриджа методом термодесорбции поступили следующим образом: 1 мкл модельной смеси, содержащей по 10^{-10} г/мкл каждого компонента, вводили непосредственно в инжектор газового хроматографа. Результаты, полученные в этом эксперименте по вводимым соединениям, приняты за 100%. Такое же количество соединений вводили методом термодесорбции с картриджа, заполненного исследуемым сорбентом.

После этого провели расчет степени извлечения модельных компонентов по площадям пиков для исследуемого сорбента. На рис. 21 представлена типичная хроматограмма после термодесорбции.

Из полученных результатов (см. Табл. 3) было видно, что степень термодесорбции с чистого носителя (стеклянных шариков) для ряда соединений заметно ниже, чем для синтезированных сорбентов. Для сорбентов, полученных разными способами, результаты сравнимы. Однако для сорбентов, полученных методом золь-гель синтеза, в целом можно отметить более высокие значения степени термодесорбции.

Изучение возможности улавливания модельных соединений из потока сверхкритического флюида на сорбционный патрон с последующим переводом их в газохроматографическую систему путем термодесорбирования

На примере модельной смеси среднелетучих органических соединений исследовали улавливание экстрагируемых соединений на выходе экстракционной системы. 1 мкл модельной смеси (10^{-10} г/мкл) вводили в пустую ячейку. Экстракцию проводили сверхкритическим CO₂ в динамическом режиме. Поток составлял ~1-1.2 мл/мин, давление 250 атм, температура 40°C. Температура рестриктора – 150°C, поток газообразного CO₂ на выходе из системы ~1-1.2 л/мин. Картридж с 200 мг сорбента помещали на выходе экстракционной системы, экстракцию проводили в течение 5 мин, картридж отсоединяли, наносили 1 мкл раствора внутренних стандартов и проводили ГХ/МС определение.

Таблица 3. Результаты эксперимента по термодесорбции модельной смеси соединений со стеклянных шариков (СШ) и сорбентов, полученных методом золь-гель синтеза (ЗГС) и свободно-радикальной реакции (СРР), степень термодесорбции

Вещество	R СШ, %	R ЗГС, %	R СРР, %
1,2,4-Трихлорбензол	37 ± 5	128 ± 52	63 ± 10
1,2-Дихлорбензол	69 ± 11	53 ± 21	89 ± 15
1,3-Дихлорбензол	71 ± 12	73 ± 29	95 ± 16
1,4-Дихлорбензол (ССС)	66 ± 10	55 ± 22	86 ± 14
2,4,5-Трихлорфенол	26 ± 8	115 ± 47	50 ± 15
2,4,6 - Трихлорфенол (ССС)	152 ± 47	-	161 ± 50
2,4-Диметилфенол	55 ± 8	112 ± 45	101 ± 14
2,4-Динитротолуол	78 ± 19	137 ± 56	150 ± 37
2,4-Дихлорфенол (ССС)	-	162 ± 66	131 ± 31
2,6-Динитротолуол	168 ± 42	122 ± 50	122 ± 31
2-Нитрофенол (ССС)	20 ± 6	51 ± 20	-
2-Хлорнафталин	71 ± 16	160 ± 65	95 ± 22
2-Хлорфенол	18 ± 2	130 ± 53	98 ± 13
4-Бромфенилфениловый эфир	71 ± 19	147 ± 60	102 ± 27
4-Нитрофенол (SPCC)	115 ± 34	112 ± 45	106 ± 32
4-Хлор-3-метилфенол (ССС)	117 ± 29	147 ± 60	168 ± 42
4-Хлорфенилфениловый эфир	67 ± 14	134 ± 54	108 ± 23
N-Нитрозоди-н-пропиламин (SPCC)	-	-	-
N-Нитрозодифениламин	85 ± 16	96 ± 39	96 ± 18
Азобензол	91 ± 26	115 ± 47	97 ± 27
Антрацен	70 ± 14	99 ± 40	87 ± 18
Аценафтен (ССС)	73 ± 12	121 ± 49	69 ± 11
Аценафтилен	148 ± 33	118 ± 48	115 ± 25
Бензилбутилфталат	-	90 ± 36	60 ± 14
Бензо(а)антрацен	69 ± 21	113 ± 46	108 ± 34
Бензо(а)пирен (ССС)	73 ± 8	162 ± 66	93 ± 10
Бензо(г,и,к)перил	39 ± 6	44 ± 18	54 ± 8
Бензо(к)флуорантен	89 ± 21	166 ± 68	114 ± 27
Бис(2-Хлоризопропил) эфир	90 ± 22	-	115 ± 28
Бис(2-Хлорэтил) эфир	88 ± 19	-	116 ± 26
Бис(2-Хлорэтокси)метан	54 ± 10	52 ± 21	98 ± 18
Бис(2-Этилгексил)фталат	68 ± 16	104 ± 42	99 ± 23
Гексахлорбензол	-	109 ± 44	78 ± 22
Гексахлорбутадиен (ССС)	45 ± 6	79 ± 32	60 ± 9
Гексахлорэтан	-	70 ± 28	135 ± 38
Дибензо(а,и)антрацен	11 ± 2	22 ± 9	28 ± 5
Диметил фталат	177 ± 33	144 ± 59	193 ± 37
Ди-н-бутил фталат	173 ± 32	158 ± 64	168 ± 31
Ди-н-октил фталат (ССС)	54 ± 15	87 ± 35	116 ± 32
Диэтилфталат	113 ± 19	74 ± 30	153 ± 26
Изофорон	-	86 ± 35	130 ± 35
Индено(1,2,3-сд)пирен	13 ± 2	111 ± 45	28 ± 5
Кризен	61 ± 5	109 ± 44	82 ± 6
Нафталин	113 ± 17	133 ± 54	30 ± 4
Нитробензол	-	130 ± 53	70 ± 20
О-Крезол (2-Метилфенол)	63 ± 9	158 ± 64	94 ± 14
Пирен	143 ± 10	104 ± 42	102 ± 14
П-Крезол (4-Метилфенол)	67 ± 11	148 ± 60	144 ± 24
Фенантрен	75 ± 19	115 ± 47	91 ± 23
Фенол (ССС)	-	-	56 ± 10
Флуорантен (ССС)	63 ± 9	132 ± 54	84 ± 12
Флуорен	94 ± 19	131 ± 53	101 ± 21

На рис. 22 и рис. 23 представлены зависимость степени улавливания среднелетучих органических соединений на исследуемом сорбенте от температуры кипения экстрагируемых соединений для чистого носителя и сорбента с неподвижной фазой. Как видно из рисунков, степень извлечения большинства соединений для чистого носителя находится в районе 60%. Так же следует отметить, что вещества с температурой кипения ниже 200°C не улавливаются и недесорбируются чистым носителем. Для сорбента с неподвижной фазой степень извлечения большинства компонентов смеси находится в области 100%. Также важно отметить, что в отличие от чистого носителя круг соединений количественно улавливаемых и переносимых в хроматограф термодесорбцией заметно шире.

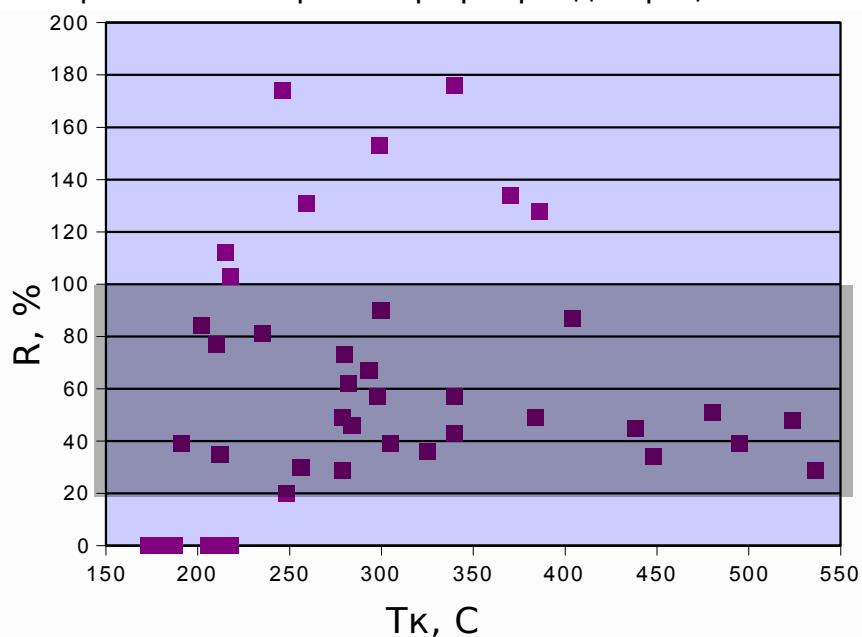


Рис. 22. Зависимость степени улавливания от температуры кипения исследуемых соединений для картриджа, заполненного 200 мг стеклянных шариков

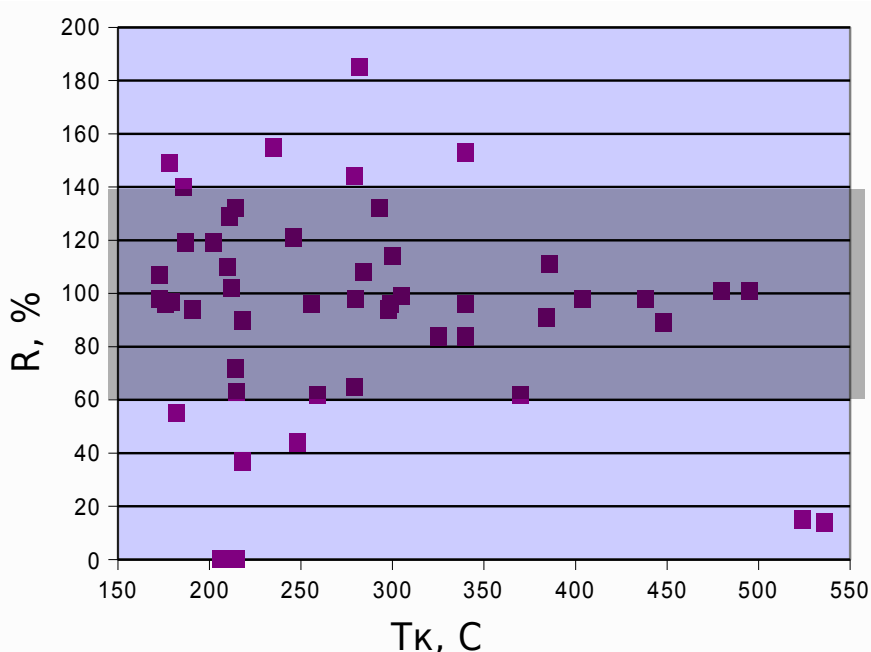


Рис. 23. Зависимость степени улавливания от температуры кипения исследуемых соединений для картриджа, заполненного 200 мг шариков с 3% неподвижной фазы

Как видно из полученных данных, синтезированные сорбенты обеспечивает улавливание и количественный перенос среднелетучих органических соединений с температурой кипения в диапазоне от 170 °С до 500 °С в ГХ систему.

Изучение возможности улавливания модельных соединений из потока сверхкритического флюида на сорбционный патрон с последующим переводом их в газохроматографическую систему путем термодесорбирования

Для достижения поставленной цели был сделан сорбционный патрон из нержавеющей стали с окварцованной внутренней поверхностью по образцу использовавшегося ранее картриджа, промыт растворителем и высушен, согласно описанной ранее процедуре. Заполнение картриджа осуществлялось слоями по 100-200 мг сорбента в порядке уменьшения емкости в соответствии со схемой рис. 24. Полученный таким образом патрон отдували в токе гелия 24 часа при 270°C.

Провели эксперимент, аналогичный описанному выше. Результаты показаны на рис. 25.

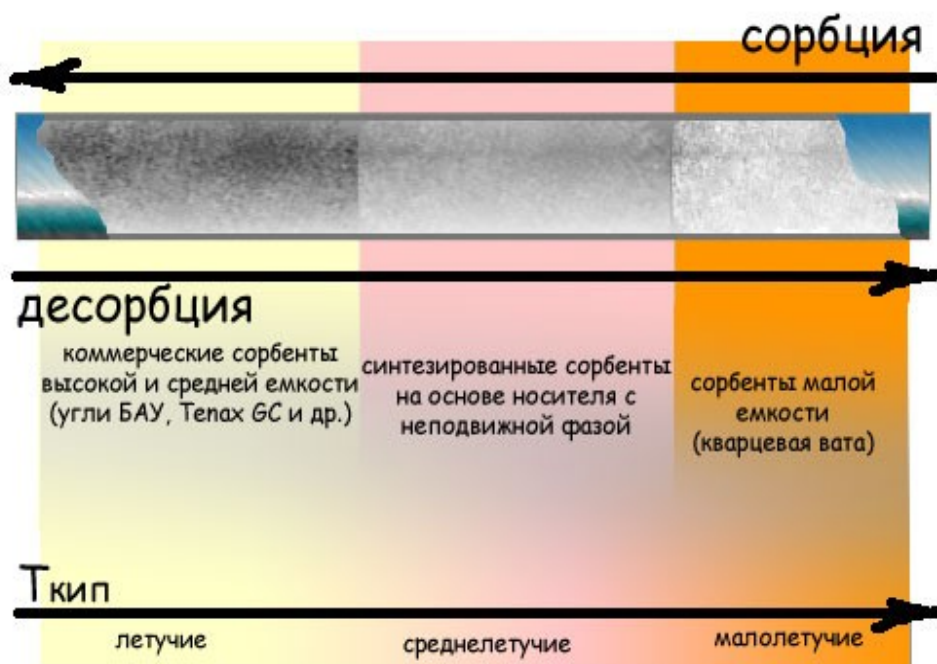


Рис. 24. Принципиальная схема сорбционного устройства

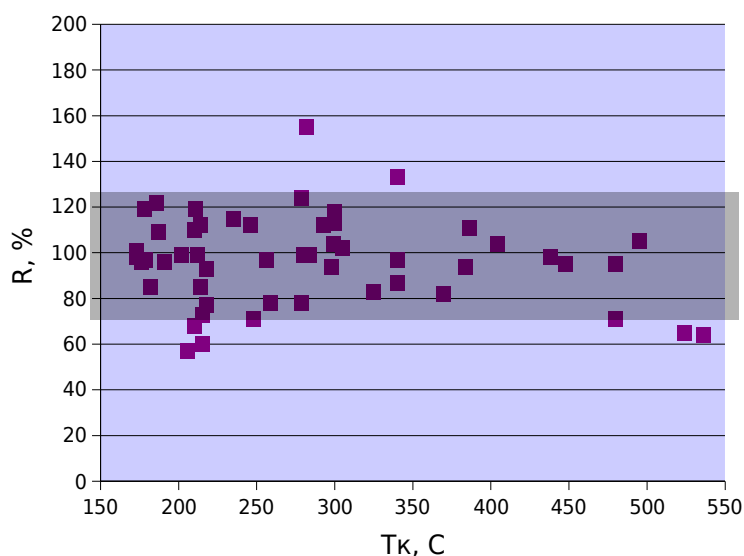


Рис. 25. Зависимость степени улавливания от температуры кипения исследуемых соединений для многослойного картриджа

Как видно из результатов, разработанная система улавливания из потока сверхкритического флюида обеспечивает количественное улавливание (около 100%) и перевод в газохроматографическую систему методом термодесорбции малых количеств (10^{-10} - 10^{-9} г) модельных соединений.

Заключение

В результате проделанной работы изучено состояние современной методологии анализа различных объектов на следовые количества органических соединений. Критически рассмотрены достоинства и недостатки существующей методологии и показаны ограниченные возможности последней при решении задач аналитического контроля. Предложен новый вариант решения данной проблемы, основанный на использовании прямой СФЭ ультраследовых количеств органических соединений с использованием ловушек, заполненных сорбентом с неподвижной фазой, и последующей термодесорбцией для газохроматографического анализа всего экстракта без применения органических растворителей. Предложенный подход обеспечивает количественное определение органических соединений, снижение пределов обнаружения, повышение персональной и экологической безопасности работы.

Исследованы различные подходы для получения сорбентов с нанесенной и стабилизированной неподвижной фазой для использования их в качестве одного из наполнителей сорбционных ловушек для сверхкритической флюидной экстракции. Оптимизированы способы получения таких сорбентов на основе реакций золь-гель синтеза и свободно-радикальной сшивки-прививки.

В результате проведенных исследований разработан метод прямой СФЭ без использования органического растворителя и общий метод определения ультранизких концентраций органических соединений. Способ основан на прямой сверхкритической флюидной экстракции соединений на сорбционные устройства, последующей термодесорбции всего экстракта и газохроматографическом определении соединений, присутствующих в пробе. Разработанный способ полностью исключает использование органического растворителя на стадии пробоподготовки. Разработанный нами способ улавливания может быть использован при сверхкритической флюидной экстракции из любых матриц.

Результаты проведенных исследований позволяют существенно расширить возможности определения органических микропримесей в различных твердых и жидких объектах исследования.

В перспективе существует возможность использовать данный подход не только для сверхкритической флюидной экстракции, но также и для различных видов газофазной экстракции, т.к. фактически в предложенном методе улавливание происходит из потока расширяющегося газа.

Выводы

1. Изучены различные подходы для получения сорбентов со стабилизированной неподвижной фазой на основе хроматографических сорбентов малой емкости таких, как стеклянные шарики и молотый кварц. Получены сорбенты со стабилизированными неподвижными фазами на стеклянных и кварцевых шариках в качестве носителей методами золь-гель синтеза и свободно-радикальной сшивки-прививки. Концентрация неподвижной фазы на полученных сорбентах варьировалась от 2 до 10 %. Полученные сорбенты исследованы методом термодесорбции в условиях экстремального температурного режима и дальнейшего газохроматографического определения с масс-спектрометрическим детектированием. Показано увеличение стабильности сорбентов с привитой неподвижной фазой.

2. Исследована возможность термодесорбции модельной смеси среднелетучих органических соединений с полученных сорбентов с использованием ГХ/МС. Показана возможность количественной термодесорбции малых количеств (10^{-9} – 10^{-10} г) модельных соединений с полученных сорбентов. Исследована возможность улавливания модельных смесей среднелетучих органических соединений на выходе из сверхкритического флюидного экстрактора на изготовленный сорбционный патрон. Показано количественное улавливание модельных соединений для 10^{-10} – 10^{-9} г.

3. На основе полученных данных предложена система улавливания экстрагируемых методом СФЭ соединений — многослойный сорбционный патрон, обеспечивающий улавливание малых количеств (10^{-10} – 10^{-9} г) органических соединений средней летучести и перенос этих соединений в газохроматографическую систему без использования растворителя.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Кузнецов М.П., Глазков И.Н., Ревельский И.А., Лузянин Б.П. // Завод. Лаб. Диагн. Матер. 2003. Т.69. №6. С.7-13.
2. Kuznetsov M.P., Glazkov I.N., Revel'skii I.A., Luzyanin B.P. // J. Anal. Chem. 2006. V.61. №12. P.1144-1148.
3. Глазков И. Н., Ревельский И. А., Кузнецов М. П., Мартынов А. А., Ефимов И. П. // Завод. Лаб. Диагн. Матер. 2003. Т.69. №6. С.13-16.
4. Глазков И.Н., Ревельский И.А., Кузякин С.В., Кузнецов М.П., Богданов А.А., Мартынов А.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А. // Сверхкрит. Флюиды: Теория и Практик. 2006. Т.1. №1. С.52-65.
5. 4-ая Международная конференция Инструментальных методов анализа, IMA-05 (Ираклион, Греция, 2005).
6. 4-ый Международный симпозиум по Сверхкритическим флюидным технологиям для энергетики, окружающей среды и электроники, Super Green 2005 (Тайпей, Тайвань, 2005).
7. Международный конгресс по аналитической химии, ICAS-2006 (Москва, Россия, 2006).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ГХ – газовая хроматография.
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография.
- МС – масс-спектрометрия.
- ПДК – предельно допустимая концентрация.
- СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция.
- ТД – термическая десорбция.
- ТФЭ – твердофазная экстракция.
- ЖЭ – жидкостная экстракция.
- ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция.
- НФ – неподвижная фаза.
- ПАУ – полиароматические углеводороды.
- ПХБ - полихлорированные бифенилы.
- ПХДД – полихлорированные дибензодиоксины.
- СРР – свободно-радикальная реакция.
- ЗГТ(С) – золь-гель технология (синтез).
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп.