

*На правах рукописи*

**Кузякин Станислав Вадимович**

**Прямая сверхкритическая флюидная экстракция из  
водных растворов полярных органических соединений  
и их газохроматографическое определение**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**



**Москва – 2005**

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

*Научный руководитель:*

доктор химических наук, профессор Ревельский Игорь Александрович

*Официальные оппоненты:*

доктор химических наук, профессор Белякова Любовь Дмитриевна

доктор химических наук, профессор Чурагулов Булат Рахметович

*Ведущая организация:*

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова (ИОНХ) РАН

Защита состоится 22 декабря в 16:15 в ауд. 344 на заседании  
диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском  
государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу:  
119992, Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 18 ноября

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

2006-4  
27002

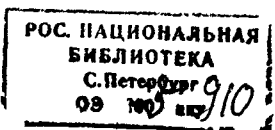
2248314

### Общая характеристика работы

Актуальность темы. Анализ водных образцов на содержание следовых количества полярных органических соединений является не только одной из основных проблем контроля за загрязнением окружающей среды, но и также ключевым моментом в биохимических и микробиологических исследованиях. Многие средне- и сильнополярные соединения обладают сильным канцерогенным эффектом и их содержание в питьевой воде очень жестко нормируется государственными организациями на ультранизком уровне. Определение умеренноопасных и неопасных полярных соединений, таких как спирты, диолы, кислоты, позволяет осуществлять количественную оценку и мониторинг развития многих микроорганизмов, а также проводить их идентификацию по продуктам метаболизма и строению липидных оболочек.

Современные высокочувствительные системы детектирования, используемые в капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии (различные универсальные и селективные детекторы, включая масс-спектрометрический), обладают абсолютным пределом детектирования вплоть до  $10^{-14}$  -  $10^{-12}$  г. При объеме пробы воды 10 мл и определении всего количества присутствующих в пробе целевых компонентов на таком уровне предел обнаружения мог бы составить в этом случае  $10^{-13}$  -  $10^{-11}$  %. Таким образом, могла бы быть обеспечена возможность обнаружения всех нормируемых соединений, в том числе и самых опасных из них. Существующие на данный момент общепринятые подходы к концентрированию и выделению, которые обеспечивают требуемый уровень концентрирования, достаточно трудоемки и требуют больших временных затрат. Наиболее широко используемыми в настоящий момент являются методы жидкостной и твердофазной экстракции. Основные ограничения классических методов определения органических соединений в воде связаны с использованием на стадии пробоподготовки органического растворителя и использованием для анализа лишь малой части (0.001-0.01) конечного экстракта. Это приводит к искажению состава анализируемой пробы за счет потери части определяемых соединений и внесения присущих растворителям примесей, невозможности работы с ультранизкими количествами определяемых соединений ( $10^{-11}$  -  $10^{-9}$  г), низкой величине коэффициента концентрирования, необходимости

Автор выражает глубокую признательность Игорю Николаевичу Глазкову за помощь, оказанную при выполнении работы



работы с большими пробами воды (до нескольких литров), а также резкому увеличению времени анализа. Существенным недостатком также является использование токсичных органических растворителей (дихлорметан, гексан), влекущее за собой загрязнение окружающей среды (вода, воздух).

В связи с этим актуальным является разработка способов анализа водных образцов, более экспрессных, производительных и более правильных по сравнению с общепринятыми методами. Особенно актуальным является сокращение времени анализа в связи с необходимостью обеспечения возможности быстрого скрининга поступающих на анализ водных проб

Одним из возможных путей устранения указанных ограничений является использование такого метода выделения и концентрирования органических соединений из воды, как прямая сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ). Авторы существующих работ по СФЭ преимущественно имеют дело с достаточно высокими концентрациями определяемых соединений, причем сами соединения чаще всего неполярны и гидрофобны. Прямая СФЭ из водного образца используется редко, чаще проводят извлечение с сорбента с предварительно сконцентрированными целевыми соединениями. Извлечение полярных соединений проводили либо с помощью техники дериватизации, либо модификацией экстрактанта-флюида метанолом и другими органическими растворителями

Возможность прямой СФЭ из воды ультраследовых количеств полярных органических соединений (в том числе экотоксикантов) без использования органических растворителей и их определения в воде на уровне ПДК и ниже в литературе не рассматривалась.

**Цели и задачи исследования.** Целью настоящей работы являлось изучение прямой сверхкритической флюидной экстракции из вод следовых количеств различных полярных органических соединений без использования органических растворителей и возможности их последующего газохроматографического определения на ультрамикроровне.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. выбрать условия количественной термодесорбции следовых количеств полярных соединений, принадлежащих к различным классам, из картриджа, заполненного специальными сорбентами и переноса в газовый хроматограф;
2. выбрать условия количественного сорбционного выделения из газового потока на выходе из экстрактора экстрагируемых из водных проб методом СФЭ

ультрамалых количеств полярных органических соединений; обеспечить возможность перевода в газовый хроматограф всего количества определяемых соединений, присутствующих в экстракте без использования органического растворителя в процессе СФЭ и выделения экстрагируемых соединений из газового потока и последующего их определения;

3. исследовать прямую СФЭ из водных растворов следов полярных органических соединений различных классов в зависимости от давления, температуры, природы флюида, а также от времени экстракции;
4. изучить зависимости распределения следовых количеств полярных органических соединений между водой и флюидной фазой от физических свойств флюида, и рассчитать соответствующие коэффициенты распределения;
5. разработать способы определения изученных полярных органических соединений в водных образцах на уровне ПДК и ниже, основанные на их прямой СФЭ и последующем газохроматографическом и ГХ/МС анализе всего экстракта.

#### Научная новизна.

1. выбраны условия количественной термодесорбции следовых количеств полярных соединений, принадлежащих к различным классам (хлорфенолы, жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот, эфиры фталевых кислот, нормальные спирты, двухатомные спирты, нитрозоамины и амины – всего 55 соединений) из сорбционного картриджа и переноса в газовый хроматограф;
2. исследована зависимость степени сорбционного улавливания из газового потока на выходе из флюидного экстрактора полярных органических соединений, принадлежащих к различным классам без использования органического растворителя в процессе СФЭ и улавливания экстракта; на основании этих исследований выбраны условия количественного выделения следовых количеств изученных органических соединений из газового потока, и последующего переноса этих соединений в инжектор хроматографа термодесорбцией;
3. исследованы зависимости степени извлечения прямой СФЭ из водных растворов 55 полярных органических соединений, принадлежащих к различным классам от времени экстракции, температуры и давления, природы сверхкритической фазы и экстрагируемого соединения; показано, что эти зависимости имеют общий характер для всех изученных соединений;
4. изучены зависимости распределения следовых количеств полярных органических соединений некоторых классов между водой и флюидом при различной его плотности, и получены соответствующие коэффициенты

распределения;

5. разработан экспрессный способ прямой СФЭ из вод следовых количеств полярных органических соединений, принадлежащих к различным классам, исключая использование органических растворителей, и способ определения таких соединений в воде, основанный на сочетании этого способа с газохроматографическим либо хромато-масс-спектрометрическим анализом всего экстракта; предел обнаружения составляет  $10^{-10}$  -  $10^{-7}$  % в зависимости от соединения и метода детектирования.

**Практическая значимость.** С использованием разработанного способа прямой СФЭ из воды полярных органических соединений и последующего хроматографического или ГХ/МС анализа всего экстракта были предложены способы анализа питьевых вод. Предложенный способ можно применять и для других водных образцов. Предложенные способы могут быть использованы в эко-аналитическом и санитарно-гигиеническом контроле соответствующих экотоксикантов, а также в биоисследованиях. Результаты работы использованы на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и при исследовании состава примесей в образцах вод Рублевской станции водоподготовки г. Москвы, подвергнутых озонированию и ультразвуковой обработке в рамках договора с Московским Комитетом по Науке и Технологии (МКНТ).

**На защиту выносятся:**

1. условия количественной термодесорбции следовых количеств полярных соединений, принадлежащих к различным классам (хлорфенолов, жирных кислот, метиловых эфиров жирных кислот, эфиров фталевых кислот, нормальных спиртов, двухатомных спиртов, нитрозоаминов и аминов) из сорбционного картриджа и переноса в газовый хроматограф;
2. условия количественного сорбционного выделения следовых количеств ( $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  г) органических соединений, принадлежащих к различным классам из газового потока на выходе из экстрактора, исключая использование органического растворителя;
3. условия прямой СФЭ из водных растворов следовых количеств этих же соединений с высокой степенью извлечения;
4. зависимости распределения следовых количеств полярных органических соединений между водой и флюидом от свойств флюида;
5. способы определения в воде следовых количеств полярных органических соединений, принадлежащих к различным классам, основанный на сочетании

способа прямой СФЭ из воды с газохроматографическим либо хромато-масс-спектрометрическим анализом всего экстракта без использования органического растворителя.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены в виде стендовых докладов на 3-ем международном симпозиуме по сверхкритической флюидной технологии для применения в области энергетики и охраны окружающей среды «Super Green 2004» (Тяньдзинь, Китай, 2004 г) и на 7-ом международном симпозиуме по гибридным методам в хроматографии и хроматографическим приборам (Брюгге, Бельгия, 2002 г.). Разработанные способы были использованы для определения органических микропримесей в воде Рублевской станции водоподготовки г Москвы до и после озоновой и ультразвуковой обработки в рамках договора с МКНТ.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 работ в виде статей и тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы.

Материал диссертации изложен на 145 страницах, содержит 60 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 120 наименований

## Основное содержание работы

### Исходные вещества, аппаратура, техника эксперимента

В качестве модельных смесей были использованы смеси 7 нормальных спиртов, 7 двухатомных спиртов, 6 хлорированных фенолов, 9 эфиров фталевой кислоты, 4 жирных кислоты, 13 метиловых эфиров жирных кислот, 3 нитрозоамина и 6 аминов. В качестве растворителей использовали метанол, гексан и деионизованную воду. В качестве сверхкритического флюида использовали  $\text{CO}_2$  (особой чистоты 99.995%, баллон) и  $\text{N}_2\text{O}$  (медицинский, баллон), дополнительно очищенные с помощью активированного угля и молекулярных сит. В качестве газоносителя для проведения газохроматографического анализа использовали водород (генератор).

При выполнении данной работы использовали следующее оборудование:

- насос для сверхкритической флюидной экстракции модели «SFE 300» (Carlo Erba Instruments, Италия), оснащенный системой охлаждения до  $-15^\circ\text{C}$ ;
- установку для сверхкритической флюидной экстракции модели «SFE 30», оборудованную металлическим обогреваемым рестриктором с возможностью регулировки потока (Carlo Erba Instruments, Италия);
- ячейки из нержавеющей стали для проведения СФЭ объемом 0.4, 5 и 12 мл;
- капиллярный газовый хроматограф модели «4160» (Carlo Erba Instruments, Италия), оборудованный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с блоком управления EL-480 (Carlo Erba Instruments, Италия), детектором по захвату электронов (ЭЗД) модели ECD-40 (источник  $^{63}\text{Ni}$  активностью 10 мКи с энергией частиц 66 кэВ) с блоком управления ECD-400 (Carlo Erba Instruments, Италия),
- капиллярные колонки Mega DAI 20 м × 0.32 мм × 5 мкм, Mega SE-54 25 м × 0.32 мм × 0.25 мкм, Restek Stabilwax® 30 м × 0.52 мм × 5 мкм;
- систему для сбора и обработки хроматографических данных модели «Chrom-Card», включающую персональный компьютер IBM PC AT 486, блок оцифровки данных и соответствующее программное обеспечение (Carlo Erba Instruments, Италия),
- сорбционный картридж, заполненный БАУ, Тенаксом и стеклянными шариками с 5% SE-30

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили в статическом и динамическом режимах. Статический режим использовали для расчета



коэффициентов распределения Ячейку на 5 мл заполняли бидистиллированной водой на 2,5 мл Известное количество раствора сравнения исследуемых соединений вводили с помощью микрошприца в водную фазу. Оставшийся объем (2,5 мл) заполняли сверхкритическим углекислым газом при контролируемых давлении и температуре. Контакт фаз продолжался до достижения равновесия. После достижения равновесия флюидную фазу выпускали через рестриктор на сорбционное устройство-картридж В динамическом режиме экстракцию проводили сверхкритическим флюидом (CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O) при контролируемых давлении и температуре Непрерывный поток сверхкритического флюида через ячейку контролировали, изменяя выходное отверстие рестриктора Сбор экстракта также осуществляли на картридже Поступающий поток экстрагента подавали со дна ячейки таким образом, что происходило перемешивание пробы и осуществлялось разделение фаз вода/флюид

Сорбционное устройство-картридж представлял собой небольшую металлическую трубку длиной 6 см и внутренним диаметром 3 мм, наполненную сорбентами БАУ, Тенакс и стеклянными шариками с 5% SE-30. Картридж присоединяли к рестриктору, который нагревали для предотвращения закупорки выходного отверстия рестриктора

Газохроматографический анализ экстрактов после СФЭ проводили с использованием специальной газохроматографической системы, собранной нами для решения поставленных задач С использованием данной системы обеспечивали перевод в газовый хроматограф всего количества исследуемых соединений, содержащихся в экстракте

### **Условия переноса всего экстракта в газовый хроматограф без использования растворителей**

Для количественного переноса всего экстракта было предложено следующее решение: а) сбор экстракта осуществлять при помощи специально изготовленного сорбционного устройства-картриджа, установленного на выходе из экстракционной системы, улавливающего определяемые соединения из газового потока; б) перенос экстракта с картриджа проводить напрямую в инжектор газового хроматографа при помощи термодесорбции. Для прямого ввода определяемых соединений с картриджа в инжектор хроматографа использовали иглу, присоединенную к картриджу, а термодесорбировали соединения обдувая картридж потоком горячего

воздуха.

Для осуществления работ по намеченной схеме выбирали условия газохроматографического определения исследуемых соединений, т.е. выбор оптимального режима термодесорбции, условий разделения на колонке и оценка пределов детектирования; а также надо было выбрать оптимальные условия улавливания экстрагируемых соединений из потока газа на выходе из рестриктора. Показателями эффективности выбранного способа сбора и переноса экстракта служат степени термодесорбции определяемых соединений и степени их улавливания из потока газа.

Для определения эффективности термодесорбции определяемых соединений, 1 мкл модельной смеси с помощью микрошприца вводили непосредственно в картридж и, после присоединения картриджа к инжектору хроматографа, проводили термодесорбцию исследуемых соединений. Температуру термодесорбции подбирали таким образом, чтобы она была максимальной, но недостаточной для разложения сорбента или модельных соединений. В большинстве случаев, температура, при которой проводили термодесорбцию, составляла 270 – 290°C.

Оптимальное время термодесорбции для каждого класса модельных соединений определяли индивидуально. Под оптимальным временем термодесорбции мы понимали минимальное время, необходимое для термодесорбции максимального количества нанесенных на картридж соединений. Оптимальное время термодесорбции для всех модельных соединений составило от 5 до 9 минут.

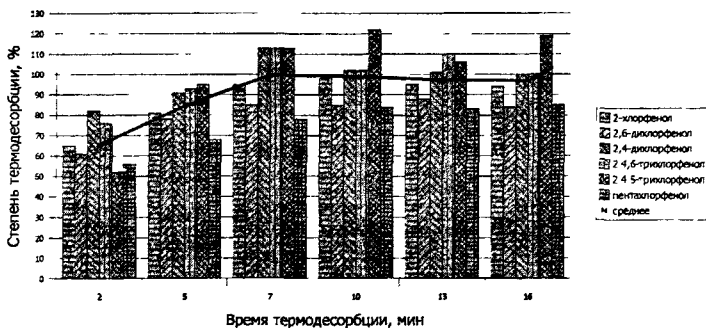


Рис.1. Зависимость степени термодесорбции хлорфенолов от времени термодесорбции ( $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$ )

Степень термодесорбции  $R_{тд}$  рассчитывали по формуле:  $R_{тд}(\%) = \frac{S_1}{S_2} \cdot 100$ ,

где  $S_1$  и  $S_2$  – соответственно, площади пиков модельного соединения, полученные при термодесорбции известного количества модельного соединения и при вводе такого же количества в газовый хроматограф в виде раствора.

Кинетика термодесорбции для хлорфенолов представлена в виде диаграммы на рис. 1. Остальные классы соединений имеют такой же тип зависимости.

Степени термодесорбции для всех изученных соединений составили 70-100%.

Степень улавливания соединений на картридж при сверхкритической флюидной экстракции соединений из пустой ячейки рассчитывали по формуле:

$R_{улавн}(\%) = \frac{S_1}{S_2} \cdot 100$ , где  $S_1$  и  $S_2$ , соответственно, площади пиков, полученных при

анализе экстракта после экстракции известного количества модельных соединений из пустой ячейки и вводе в хроматограф такого же количества модельных соединений, внесенного непосредственно в сорбционный картридж.

Исследовали зависимость степени улавливания от величины газового потока экстрагента на выходе из экстрактора, пропорционально связанного с потоком сверхкритической фазы через экстрактор на примере хлорфенолов. Наиболее приемлемой с точки зрения величины степени улавливания и скорости экстракции является область, соответствующая потоку газообразного экстрагента на выходе из системы 500 - 1200 мл/мин (это соответствует расходу 1 - 2 мл/мин экстрагента по жидкости). Уменьшение потока экстрагирующей фазы приводит к снижению степени улавливания и снижению скорости экстракции из ячейки. Дальнейшее увеличение потока экстрагента (более 1200 мл/мин) может привести к проскоку улавливаемых соединений через картридж или даже к выбросу сорбента из картриджа за счет существенного повышения давления на выходе из рестриктора.

Изучали зависимость величины степени улавливания от температуры выходного рестриктора экстракционной системы. Оптимальное значение данного параметра лежит в области 140 - 170°C. При оптимизации данного параметра исходили из того, что степень улавливания должна быть максимальной, и температура выходного рестриктора должна быть максимальной для предотвращения замораживания газа-экстрагента и конденсации экстрагируемых соединений в рестрикторе. Сильное увеличение температуры рестриктора приводит

к существенному разогреву картриджа и проскоку улавливаемых соединений через него. Значение степени улавливания для всех изучаемых соединений составило 80-100%.

Таким образом, в результате проведенных исследований выбраны условия эффективного выделения ультраследовых количеств полярных органических соединений из потока сверхкритического флюида, исключаящие необходимость использования органического растворителя и обеспечивающие возможность проведения быстрой СФЭ и перевода всего количества экстрагируемых соединений в газовый хроматограф.

### **Условия прямой СФЭ следовых количеств полярных органических соединений из водных растворов**

Для обеспечения возможности разработки способа определения низких концентраций полярных органических соединений в воде необходимо было изучить условия прямой сверхкритической флюидной экстракции таких соединений из воды. Изучение этих условий проводили с использованием разработанного варианта сочетания прямой СФЭ с капиллярной газовой хроматографией, основанного на улавливании экстрагируемых соединений из потока сверхкритического флюида и последующей термодесорбции в хроматограф.

Характер поведения органических соединений в системе вода-сверхкритический флюид определяется помимо прочих параметров коэффициентом распределения, который выражается как отношение концентраций искомого соединения, соответственно, во флюиде и воде в условиях равновесия.

Величина концентрации в пробе воды 10 мл составляла  $10^8 - 10^6$  % в зависимости от класса соединений. Исследовали зависимость степени извлечения модельных соединений от таких параметров как время экстракции, температура и давление в экстракционной ячейке, природа сверхкритической фазы и экстрагируемого соединения. Степень извлечения модельных соединений  $R_{извл}$  (%)

рассчитывали по следующей формуле:  $R_{извл}(\%) = \frac{S_1/S_2}{R_{улавл} \cdot R_{м/д}} \cdot 100$ , где  $S_1$  и  $S_2$  –

соответственно, площади пиков модельных соединений, полученные при газохроматографическом анализе всего экстракта после прямой СФЭ и непосредственном вводе раствора сравнения в хроматограф,  $R_{улавл}$  – степень

улавливания из потока сверхкритической фазы экстрагируемых соединений,  $R_{тд}$  – степень термодесорбции.

#### **Определение коэффициентов распределения**

Для выяснения зависимостей распределения следовых количеств полярных органических соединений между водной и флюидной фазами и расчета коэффициентов распределения в различных условиях эксперимента (различные температура и давление флюида), была предложена схема эксперимента, которая заключалась в проведении СФЭ в статическом режиме до момента установления равновесия для известных объемов водной и флюидной фазы и с известной концентрацией модельных соединений. После СФЭ флюидную фазу выпускали через рестриктор и улавливали соединения на картридж. Осуществляли термодесорбцию с картриджа в инжектор хроматографа и проводили разделение и определение.

Для отработки предложенной схемы эксперимента необходимо было определить время достижения равновесия и время для количественного переноса соединений из флюидной фазы в ячейку на картридж.

Для определения времени, необходимого для количественного переноса соединений из флюидной фазы в ячейку на картридж, был поставлен ряд экспериментов, в которых варьировали время сдува флюида в диапазоне 0.3 - 4 мин. Для экспериментов в качестве модельных соединений использовали нормальные спирты. Ячейку с раствором модельных соединений, предварительно помещенную в термостат, заполняли сверхкритическим углекислым газом при температуре 40°C и давлении 15.0 МПа. Контакт фаз выдерживали в течение 10 мин, после чего при помощи шестиходового крана открывали выход на рестриктор с присоединенным сорбционным картриджем на определенный промежуток времени. Сдув флюида из ячейки проводили с перекрытым потоком флюида в ячейку. Условия улавливания на картридж были оптимальными. После сдува проводили определение соединений с картриджа. Степень переноса оценивали по площади пика соединения. Оказалось, что количественный перенос соединений на картридж достигается уже через 1 мин.

Проведя серию таких же экспериментов, но при температуре сверхкритического углекислого газа 80°C и давлении 25.0 МПа (время контакта фаз – 30 мин), было показано, что время, необходимое для количественного переноса соединений на картридж, одинаково для всего диапазона варьируемых параметров эксперимента.

Время достижения равновесия определяли путем последовательного увеличения времени контакта фаз и определения количества перешедших во флюид соединений. Ячейку с раствором модельных соединений, предварительно помещенную в термостат, заполняли сверхкритическим углекислым газом при температуре 40°C и давлении 15.0 МПа. Контакт фаз выдерживали в течение определенного времени и проводили сдвиг соединений на картридж в течение минуты. Условия улавливания на картридж были оптимальными. После сдвиг проводили определение соединений с картриджа. Равновесие в выбранных условиях достигается за 30 мин для спиртов и за 60 мин для нитрозоаминов. Условия были выбраны как предположительно наилучшие условия экстракции, поэтому можно сделать вывод о том, что указанные выше времена достижения равновесия являются максимальными для всего диапазона варьирования температуры и давления флюида. Это было подтверждено экспериментально для давления 25.0 МПа и температуры 80°C.

Используя полученные значения оптимальных времени сдвига на картридж и времени достижения равновесия, проводили эксперименты для вычисления коэффициентов распределения спиртов и нитрозоаминов в зависимости от температуры, давления и природы экстрагента. Эксперименты проводили при температуре флюида 40°C, 60°C и 80°C, и давлении 15.0 МПа, 20.0 МПа, 25.0 МПа и

30.0 МПа. Коэффициент распределения  $D$  вычисляли по формуле:  $D = \frac{1}{\frac{S_2}{S_1} - 1}$ , где

$S_1$  и  $S_2$ , соответственно, площади пиков, полученных при анализе экстракта после распределения известного количества модельных соединений между водной и флюидной фазами равного объема и при анализе экстракта после экстракции такого же количества модельных соединений из пустой ячейки.

Как видно из рис.2, коэффициент распределения увеличивается при увеличении давления. Такой эффект объясним увеличением растворяющей силы флюида с увеличением давления, благодаря чему увеличивается его плотность. Форма полученных кривых схожа по форме с изотермой «давление - плотность чистого углекислого газа».

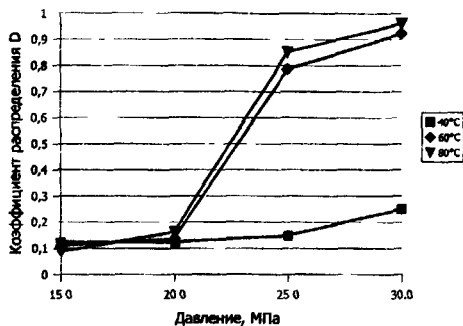


Рис.2. Зависимость коэффициента распределения от давления для тетрадеканола ( $n=3$ )

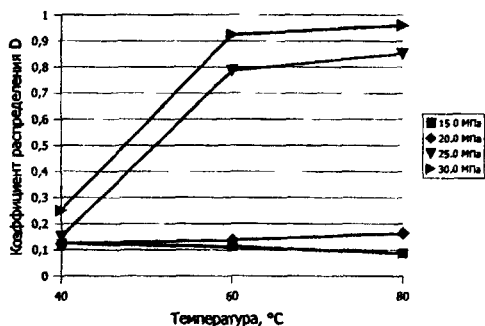


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения от температуры для тетрадеканола ( $n=3$ )

Зависимость от температуры при постоянном давлении представлена на рис. 3. Приведенные зависимости показывают, что температура в ячейке играет две роли. Во-первых, летучесть органических соединений с повышением температуры растет, а с другой стороны, плотность, а значит и растворяющая способность флюида, падает. При низких давлениях уменьшение плотности имеет преобладающий характер, так как небольшие изменения температуры приводят к существенному изменению плотности. В области больших давлений изменения плотности менее значительны, и, следовательно, это приводит к увеличению коэффициента распределения.

В результате экспериментов были рассчитаны коэффициенты распределения для спиртов и нитрозоаминов, которые составили 0.005 – 0.1 в зависимости от соединения и в зависимости от давления и температуры флюида.

Надо отметить, что предложенный способ определения коэффициентов распределения обладает такими преимуществами, как: возможность работы с низкими количествами соединений и возможность определения коэффициентов распределения сразу для всех соединений смеси, так как при таких малых концентрациях можно пренебречь взаимным влиянием веществ смеси.

#### Влияние температуры и давления на скорость экстракции

Температура и давление являются параметрами, определяющими конкретное состояние сверхкритической фазы (ее плотность, растворяющую способность и т.д.). В связи с этим необходимо было исследовать влияние температуры и давления в экстракционной системе на величину степени извлечения модельных соединений и скорость экстракции. При изучении рассматриваемой зависимости давление и температуру варьировали в диапазоне 15.0 – 25.0 МПа и 40 - 90°C, соответственно. Для приготовления водного раствора 1 мкл модельной смеси прибавляли к 10 мл деионизированной воды. Далее проводили экстракцию в динамическом режиме и улавливали соединения на картридж. Соединения термодесорбировали с картриджа в хроматограф и проводили хроматографическое разделение.

Рис. 4 - 5 иллюстрируют влияние давления в экстракционной системе на скорость извлечения модельных соединений из воды сверхкритическим флюидом.

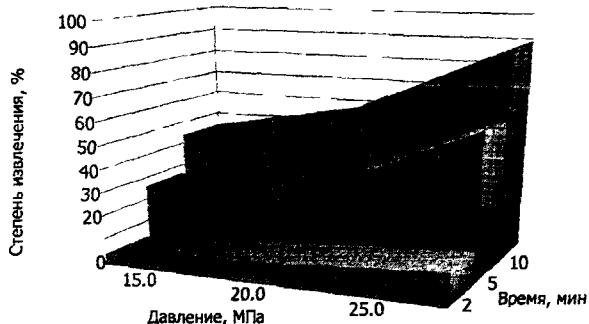


Рис 4 Влияние давления на скорость экстракции хлорфенолов ( $C_{\text{соед}}=5 \cdot 10^{-8}-2 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $N_2O$ ,  $T=60^\circ C$ ,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$ )



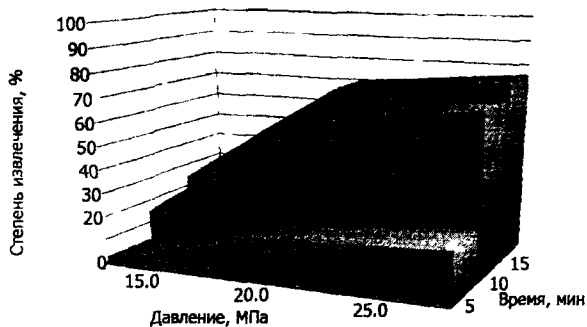


Рис.5 Влияние давления на скорость экстракции спиртов ( $C_{\text{жидк}}=1 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$ )

Из приведенных на рис. 4-5 зависимостей видно, что повышение давления при постоянной температуре приводит к увеличению скорости экстракции. Такой характер зависимости связан с увеличением коэффициента распределения при повышении давления флюида.

Зависимости, представленные на рис. 6-7 дают представление о влиянии температуры в экстракционной системе, т.е. температуры флюида, на скорость сверхкритической флюидной экстракции модельных смесей. Проведенные эксперименты показали, что скорость экстракции с ростом температуры меняется неоднозначно. В некоторых случаях эта зависимость проходит через максимум, в других случаях она равномерно возрастает. Это также можно объяснить двояким влиянием температурного фактора на величину коэффициента распределения, который был рассмотрен ранее.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные значения параметров процесса прямой СФЭ из воды (давление, температуру), обеспечивающие высокую степень извлечения.

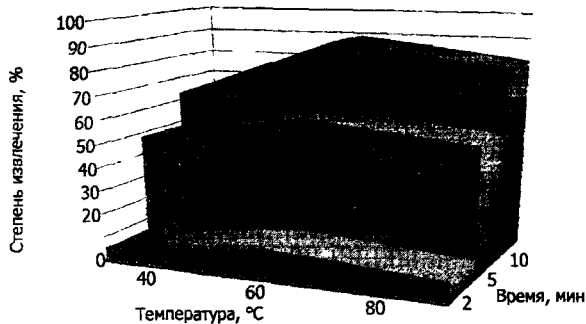


Рис 6. Влияние температуры на скорость экстракции хлорфенолов ( $C_{\text{комп}}=5 \cdot 10^{-8}-2 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $N_2O$ ,  $P=25.0$  МПа,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$  )

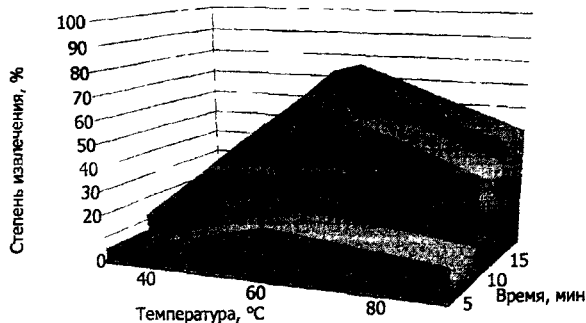


Рис 7 Влияние температуры на скорость экстракции спиртов ( $C_{\text{комп}}=1 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $CO_2$ ,  $P=25.0$  МПа,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$  )

### Влияние природы флюида на скорость экстракции

Для определения влияния природы флюида на скорость экстракции исследование проводили с использованием диоксида углерода и закиси азота в качестве сверхкритических фаз. Модификацию сверхкритической фазы органическим растворителем не проводили с целью исключения попадания растворителя и примесей из него в выделяемый экстракт.

На рис. 8-9 представлены зависимости степени извлечения от времени для

прямой сверхкритической флюидной экстракции из воды модельных смесей, полученные с использованием сверхкритических фаз  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Указанные степени извлечения являются усредненными по всем соединениям смеси.

Наличие у молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  дипольного момента, отличного от нуля (0.16 D), в отличие от молекулы диоксида углерода (0.0 D), вероятно объясняет то, что сверхкритический флюид закиси азота обеспечивает несколько большую скорость извлечения большинства модельных соединений из воды, чем неполярный диоксид углерода.

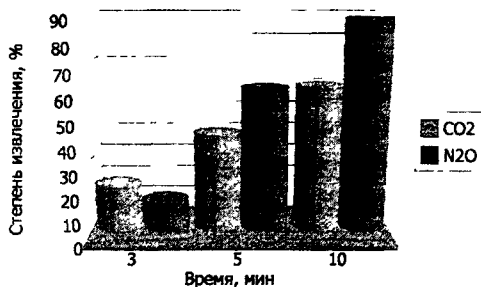


Рис.8 Влияние природы флюида на скорость экстракции хлорфенолов ( $S_{\text{холл}}=5 \cdot 10^{-8}-2 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $P=25.0$  МПа,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$ )

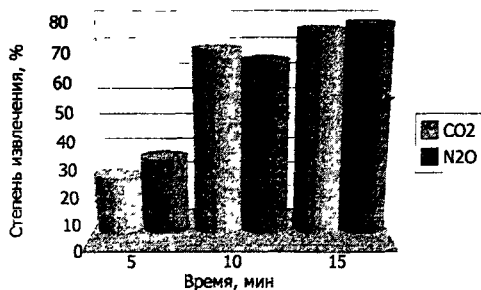


Рис.9. Влияние природы флюида на скорость экстракции спиртов ( $S_{\text{холл}}=1 \cdot 10^{-7}\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $P=25.0$  МПа,  $n=3$ ,  $S_r \leq 0.25$ )

Следует отметить, что общее время экстракции для всех исследуемых соединений до достижения максимальной степени извлечения достаточно мало (не превышает 10-15 мин), и эффект изменения скорости экстракции с изменением молекулярной массы и летучести экстрагируемых соединений внутри класса носит незначительный характер.

Как уже отмечалось ранее, одной из целей нашей работы являлась разработка способа определения ультрамалых концентраций органических соединений в воде. В связи с этим необходимо было исследовать зависимость степени извлечения (при прямой СФЭ) модельных органических соединений, принадлежащих к различным классам, из воды от количества последних в пробе. Особое внимание необходимо было уделить исследованию этой зависимости для ультрамалых количеств органических соединений. Исследование проводили с использованием смеси хлорированных фенолов и эфиров фталевых кислот. Экстракцию проводили сверхкритическим флюидом  $N_2O$  при давлении 25.0 МПа и температуре 60°C из пробы воды объемом 10 мл. Время экстракции составляло 10 мин. Количество вещества в пробе варьировали в диапазоне  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  г на компонент.

Полученные данные свидетельствуют о том, что степень извлечения при прямой СФЭ из воды практически не зависит от количества вещества в пробе даже в области ультранизких концентраций.

Полученные данные показали принципиальную возможность использования прямой СФЭ из воды для практически количественного извлечения ультрамалых количеств органических соединений, близких к пределу обнаружения наиболее высокочувствительных детекторов, применяемых в газовой хроматографии.

### **Анализ реальных образцов воды**

Полученные результаты исследования условий СФЭ из водных растворов для хлорфенолов, жирных кислот, метиловых эфиров жирных кислот, эфиров фталевых кислот, нормальных спиртов, двухатомных спиртов, нитрозоаминов и аминов позволили предложить способ определения этих классов соединений в воде. В основе этого способа лежит прямая СФЭ из воды, улавливание экстракта на картридж и анализ экстракта при помощи ГХ/МС (в режиме электронного удара).

В качестве образцов вод были использованы образцы с Рублевской станции водоподготовки. Пробы воды были отобраны до и после проведения озонирования. Часть проб подвергли ультразвуковой обработке.

Извлечение органических примесей проводили в следующих условиях:

- Экстрактант - сверхкритический диоксид углерода;
- Давление – 25.0 МПа;
- Температура – 70°C;
- Время экстракции – 15 мин;
- Режим экстракции – динамический;
- Скорость потока флюида – 0.7 мл/мин;
- Температура рестриктора – 150°C;
- Объем пробы воды – 10 мл.

Хроматографический анализ экстрактов осуществляли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5973N. Разделение проводили на капиллярной колонке SE-54 (30 м×0.25 мм×0.25 мкм). В качестве газа-носителя использовали водород (генератор водорода Watman), поток газа-носителя составлял 1.2 мл/мин в режиме постоянного потока. Разделение проводили в режиме программирования температуры 40°C(5 мин)-10°C/мин-270°C(20 мин). Условия масс-спектрометрического анализа были следующие:

- Ионизация электронным ударом 70 эВ;
- Диапазон сканирования 50-500 а.е.м.;
- Температура источника – 230°C;
- Температура квадрупольного фильтра – 150°C;
- Скорость сканирования 3 скан/сек;
- Температура интерфейса – 270°C.

Идентификацию зарегистрированных примесей проводили с использованием библиотеки масс спектров национального института стандартов США (NIST). Оценку содержания проводили методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали: 1,4-дихлорбензол-d<sub>4</sub>, нафталин-d<sub>8</sub>, аценафтен-d<sub>10</sub>, фенантрен-d<sub>10</sub>, кризен-d<sub>12</sub>, перилен-d<sub>12</sub>. 1 мкл смеси внутренних стандартов (4 нг/мкл/компонент) наносили на сорбционный патрон перед термодесорбцией.

Контроль качества полученных результатов проводили с использованием веществ-имитаторов. 2-фторфенол, фенол-d<sub>6</sub>, нитробензол-d<sub>5</sub>, 2-фторбифенил, 2,4,6-трибромфенол, п-терфенил-d<sub>14</sub>. 1 мкл раствора веществ-имитаторов в метаноле (1 нг/мкл/компонент) вводили в каждую пробу перед проведением экстракции.

Состав органических примесей, найденных в пробах воды до и после озоновой обработки различается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что

озоновая обработка вносит изменения в органическую матрицу водной пробы. Содержание найденных примесей не превышает уровня ПДК для этих соединений или соединений данного класса, однако наличие большого количества неидентифицированных соединений свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований по исследованию состава органических микропримесей, использованию дополнительных подходов к извлечению соединений из водной матрицы и идентификации зарегистрированных примесей

Состав органических примесей, найденных в пробах воды до и после ультразвуковой обработки различается. Провести регистрацию и идентификацию всех пиков, выходящих на 25-35 мин хроматограммы, не удастся из-за недостаточного разрешения. Масс-спектр «горба» соответствует масс-спектру углеводородов. Появление такого количества углеводородов в пробе воды после ультразвуковой обработки может быть связано, с одной стороны, с разложением под действием УЗ поля высокомолекулярной составляющей гуминовых кислот, с другой, с выделением углеводородов из материала камеры для ультразвуковой обработки. Выяснение этого вопроса возможно при проведении дополнительного исследования, однако на данном этапе можно сделать вывод о том, что при использовании ультразвуковой обработки состав органических примесей меняется и, если такая обработка будет использоваться для питьевых вод, необходимо проведение аналитического контроля этого процесса.

Обобщенные данные анализа проб воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

Описание пробы	Экстрактант	Число идентифицированных примесей	Число неидентифицированных примесей	Оценка содержания примесей, %
До озонирования	CO <sub>2</sub>	27	21	$5 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-10}$
После озонирования	CO <sub>2</sub>	34	24	$2 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-10}$
После озонирования	N <sub>2</sub> O	14	24	$1 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-10}$
После УЗ обработки	CO <sub>2</sub>	29	24	$1 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-10}$

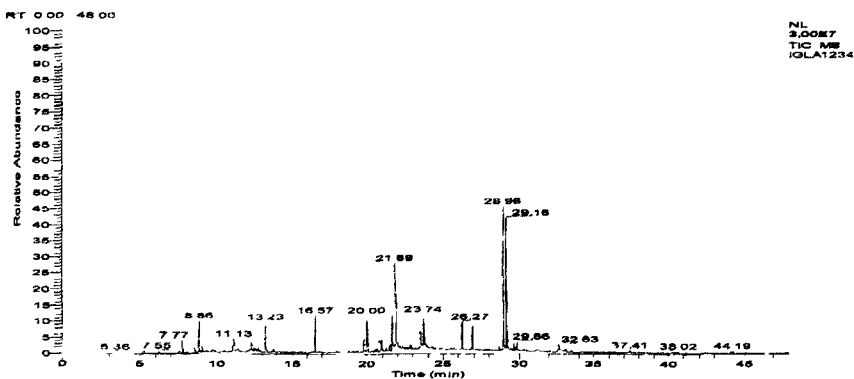


Рис.10. Хроматограмма экстракта из пробы воды до озоновой обработки

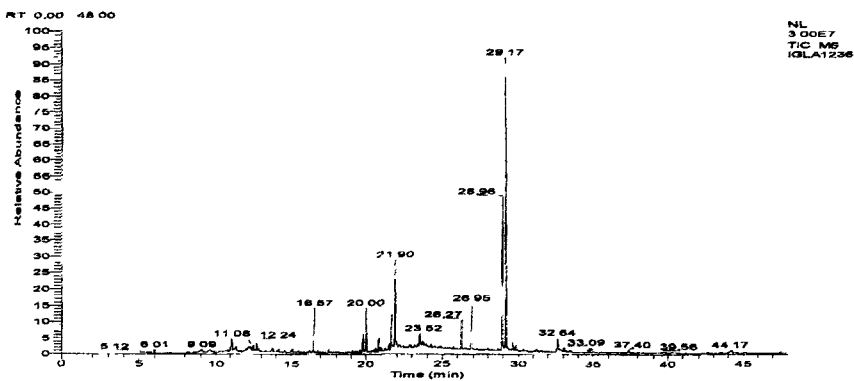


Рис.11. Хроматограмма экстракта из пробы воды после озоновой обработки

## Выводы

1. Изучены зависимости степени термодесорбции следовых количеств полярных соединений, принадлежащих к различным классам (хлорфенолы, жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот, эфиры фталевых кислот, нормальные спирты, двухатомные спирты, нитрозоамины и амины – всего 55 соединений) из сорбционного картриджа от времени термодесорбции; выбраны оптимальные условия для количественной термодесорбции.
2. Изучены зависимости степени сорбционного улавливания из газового потока на выходе из экстрактора ультраследовых количеств ( $10^9$  -  $10^7$  г) рассматриваемых полярных органических соединений от параметров эксперимента; выбраны условия количественного улавливания экстрагируемых соединений, исключающие использование органического растворителя и обеспечивающие возможность перевода в газовый хроматограф всего экстракта и последующего его анализа.
3. Изучены закономерности распределения следовых количеств полярных органических соединений некоторых классов между водой и флюидом при различной его плотности, определены соответствующие коэффициенты распределения
4. Исследованы зависимости прямой сверхкритической флюидной экстракции из воды следовых количеств ( $10^9$  -  $10^7$  г) полярных органических соединений от температуры, давления, природы флюида, природы соединения и времени экстракции; выбраны оптимальные условия, обеспечивающие высокую степень извлечения.
5. Разработан способ определения полярных органических соединений, принадлежащих к различным классам в воде, основанный на прямой сверхкритической флюидной экстракции из воды, сорбционном концентрировании экстрагированных соединений на выходе из экстрактора и переводе термодесорбцией в инжектор хроматографа всего экстракта без использования органического растворителя; предел обнаружения составил  $10^{-10}$  –  $10^{-7}$  %, в зависимости от соединения и метода детектирования.
6. С использованием разработанного способа в сочетании с хромато-масс-спектрометрией изучен состав органических примесей в ряде образцов вод, диапазон определяемых содержаний составил  $10^{-10}$  –  $10^{-7}$  %.



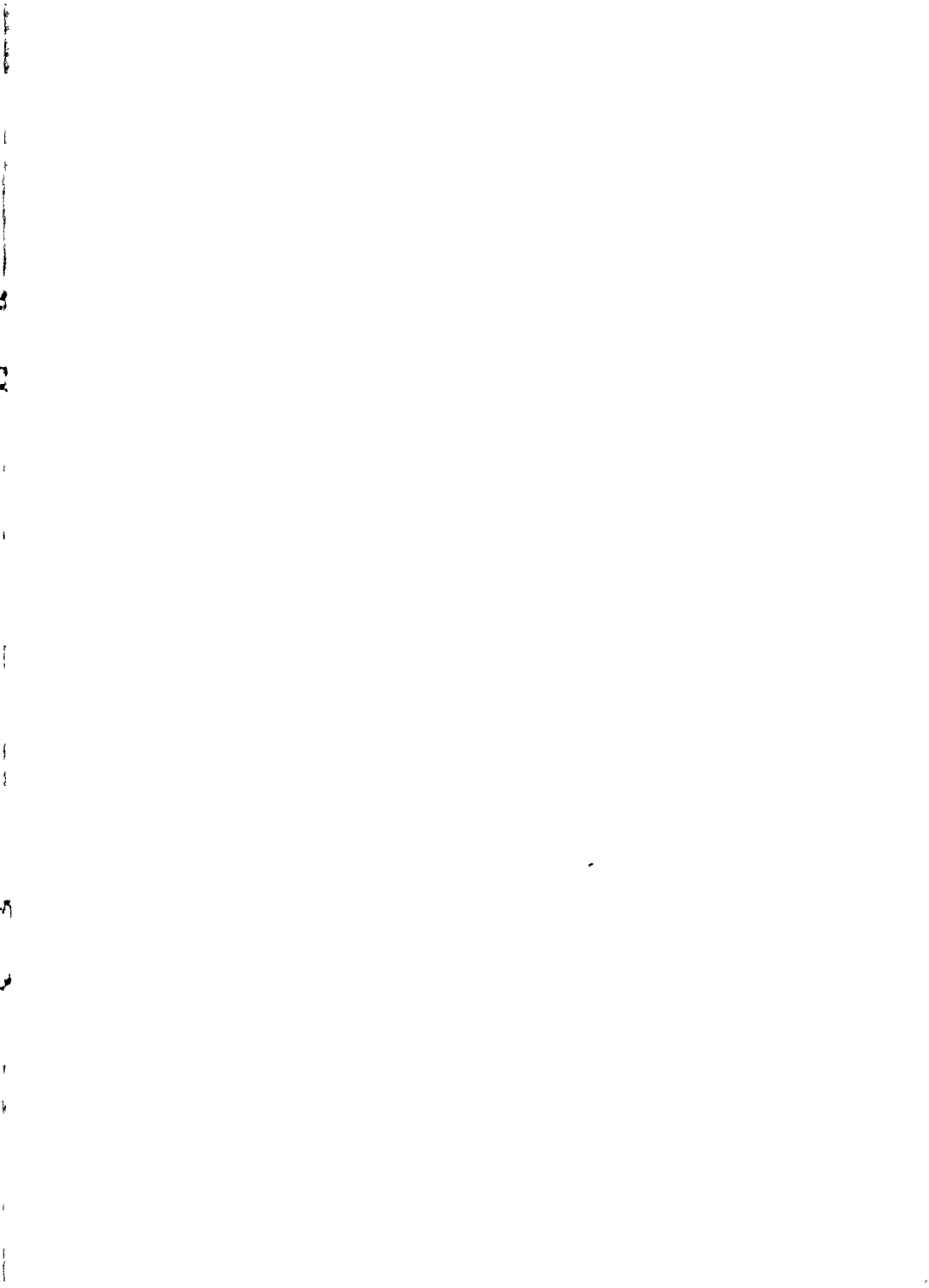
### Список публикаций по теме диссертации

1. И.Н. Глазков, И.А. Ревельский, С.В. Кузякин, Ю.А. Золотов. Газохроматографическое определение органических соединений в воде с использованием сверхкритической флюидной экстракции // Журн. аналит химии 2004. Т.59 №11. С.1200-1205.
- 2 С.В. Кузякин, И.Н. Глазков, И.А. Ревельский, И.П. Ефимов, Ю.А. Золотов Сверхкритическая флюидная экстракция хлорфенолов из водных растворов и их газохроматографическое определение // Заводская Лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т 69. №5. С 3-6
- 3 S V Kuzyakin, I.N Glazkov, A A Martynov, E D. Virus, I.A. Revelsky Direct SFE of phenols from water and their GC/ECD determination // 8<sup>th</sup> International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography, Брюгге, Бельгия, февраль 2002, P88.
4. S V. Kuzyakin, I N. Glazkov, I.A. Revelsky. Solventless supercritical fluid extraction of alcohols from aqueous solutions // 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications «Super Green 2004», Тяньдзинь, Китай, октябрь 2004. P77.
- 5 I N. Glazkov, S.V. Kuzyakin, A.V. Bogdanov, I A. Revelsky FAME determination in aqueous solutions using solventless SFE/GC coupling // 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications «Super Green 2004», Тяньдзинь, Китай, октябрь 2004. P88.

Подписано в печать 18.11 2005

Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООП МГУ



05 - 2 2 7 2 6

РНБ Русский фонд

2006-4

27002