

На правах рукописи



Борисова Дина Рашидовна

ПРОТОЧНОЕ СОРБЦИОННО-ЖИДКОСТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ И ФТАЛАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА И СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
(МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель: **Цизин Григорий Ильич**,
доктор химических наук, профессор, главный
научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Платонов Игорь Артемьевич**,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии ФГАУ ВО «Самарский
государственный аэрокосмический университет
имени академика С. П. Королёва (национальный
исследовательский университет)»

Чернобровкин Михаил Геннадьевич,
кандидат химических наук,
старший руководитель проектов
ООО «Технология лекарств»

Ведущая организация: **ФБГОУ ВО**
«Кубанский государственный университет»

Защита состоится 21 июня в 15 ч 00 мин в ауд. 446 на заседании
диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991,
Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета
МГУ и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>.
Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.88,
кандидат химических наук



О.В. Моногорова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – известный и широко применяемый метод анализа сложных смесей. Однако, несмотря на большое число предложенных решений в этой области, актуальна разработка способов анализа с улучшенными метрологическими характеристиками. Для этого варьируют и оптимизируют состав подвижной фазы, ведут поиск новых неподвижных фаз, разрабатывают все более совершенное оборудование и др. Одним из новых и относительно простых путей улучшения метрологических характеристик ВЭЖХ анализа является использование субкритической воды в качестве подвижной фазы. При повышении температуры снижаются вязкость и диэлектрическая проницаемость, улучшаются характеристики воды как элюента для обращено-фазной хроматографии. Возможна реализация температурного градиента, что технически проще проведения градиентного элюирования водно-органическими смесями.

Новые возможности могут быть реализованы и при использовании субкритической воды в качестве подвижной фазы в гибридных сорбционно-хроматографических методах. В таких системах для десорбции органических веществ с обращено-фазных сорбентов традиционно используют органические растворители, такие как метанол, ацетонитрил или водно-органические смеси, что приводит к уширению пиков при последующем хроматографическом разделении веществ, либо требует сложных процедур смены растворителя. Для преодоления данного недостатка перспективной видится замена органических растворителей на субкритическую воду, так как температурный градиент позволяет легко регулировать элюирующую силу подвижной фазы.

Фенол и его хлор- и нитропроизводные являются распространенными загрязнителями окружающей среды, поэтому их содержание строго нормируется. Диэфиры фталевой кислоты широко используют в промышленности в качестве пластификаторов, их влияние на здоровье человека и других живых организмов пока до конца не изучено. Чувствительность прямых методов анализа зачастую недостаточна для определения содержания токсичных веществ на уровне ПДК, поэтому необходимо предварительное концентрирование.

Цель работы состояла в разработке способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов, включающих сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой и хроматографическое разделение / определение.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- исследование устойчивости различных сорбентов в среде субкритической воды;
- выбор условий сорбционного концентрирования фенолов и фталатов на углеродном сорбенте, включающего десорбцию аналитов субкритической водой;
- изучение сорбционных равновесий в системе Нурсарб-субкритическая вода с использованием модели сольватационных параметров;

- разработка способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов в водах.

Научная новизна. Получены данные об устойчивости ряда сорбентов в среде субкритической воды, наиболее устойчивым показал себя пористый графитированный углерод (сорбент Нурегсарb). Предложен способ определения фенолов и фталатов, включающий десорбцию субкритической водой, охлаждение и хроматографическое разделение с хроматофокусированием. Показано, что десорбцию аналитов с углеродного сорбента необходимо проводить в компромиссных условиях; для фенолов выбрана температура субкритической воды 175 °С, а для фталатов 150 °С. При более высоких температурах происходит деградация незамещенного фенола и гидролиз диэтилфталата, моноциклогексилфталата и монобутилфталата. Показано, что модель сольватационных параметров Абрахама может быть использована для прогноза факторов удерживания аналитов в системе «углеродный сорбент Нурегсарb-субкритическая вода».

Практическая значимость. Предложен способ проточного сорбционно-ВЭЖХ определения веществ, обеспечивающий повышение эффективности разделения аналитов, основанный на использовании субкритической воды.

Разработан способ проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов с пределами обнаружения 0,6 – 2 мкг/л при концентрировании аналитов из 10 мл (десорбция субкритической водой при 175 °С). Разработан способ проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фталатов с пределами обнаружения 10 до 35 мкг/л при концентрировании аналитов из 10 мл (десорбция субкритической водой с добавлением 5% ацетонитрила при 150 °С).

На защиту выносятся следующие положения:

- способ проточного определения веществ, включающий концентрирование, десорбцию субкритической водой, хроматофокусирование и ВЭЖХ разделение/определение;
- результаты изучения влияния температуры субкритической воды на степень десорбции органических веществ;
- результаты изучения сорбционных равновесий системы субкритическая вода-углеродный сорбент Нурегсарb с использованием модели сольватационных параметров;
- способы проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов в питьевой и природных водах, основанные на использовании субкритической воды.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012» (Москва, 2012), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012), II Всероссийская конференция по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу (Краснодар, 2013), Euroanalysis 2013 (Польша, 2013), 16th international symposium of advances in extraction technologies (Греция, 2014), IX Всероссийской конференции по анализу

объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2014» (Калининград, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014), Всероссийской конференции по теории и практике хроматографии (Самара, 2015).

Вклад автора. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обсуждении и оформлении полученных результатов исследований.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ (3 статьи в журналах, соответствующих требованиям ВАК, и 9 тезисов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (124 наименования). Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 38 таблиц.

Основное содержание работы

В **первой главе** представлен обзор литературы, посвященный применению субкритической воды в химическом анализе. Показана перспективность использования субкритической воды вместо органических растворителей и водно-органических смесей на различных стадиях анализа. Субкритическую воду применяли для извлечения целевых соединений из таких природных объектов, как почвы, пески, растительное сырье. Использование субкритической воды расширяет возможности метода ВЭЖХ. Применение субкритической воды в качестве элюента в ВЭЖХ осложнено тем, что при повышенных температурах возможно разрушение сорбента и разложение определяемых веществ. В среде субкритической воды устойчивы сорбенты на основе оксидов циркония и титана, некоторые полимерные сорбенты и пористый графитированный углерод. Показано, что субкритическая вода может быть использована на нескольких стадиях анализа, например для экстрагирования и последующего хроматографического разделения аналитов.

Во **второй главе** описаны использованные в работе реагенты и сорбенты, оборудование, а также методики проведения экспериментов и расчетов. Ниже эти сведения приведены частично.

Исходные растворы фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола; 2,4-диметилфенола; 4-хлор-3-метилфенола; 2,4-дихлорфенола, фталевой кислоты, моноэтилфталата, монометилфталата, монобутилфталата, монобензилфталата, моно-циклогексилфталата, дигептилфталата, диметилфталата, диэтилфталата, дифенилфталата, дибутилфталата, бис(2-этилгексил)фталата, ди-*n*-октилфталата, моно-*s*-октилфталата концентрацией 2,00 – 2,20 мг/л, а также 2-хлорфенола, 2-нитроанилина, 2-нитрофенола, 3-бромфенола, 4-хлоранилина, 4-хлорфенола, 4-метилфенола, 4-нитроанилина, ацетанилида, ацетофенона, анилина, анизола, бензамида, бензимидазола, бензотиазола, бромбензола, *o*-толуидина и фенола концентрацией 1 мг/мл готовили растворением навесок этих веществ (степень чистоты >98%, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле.

Для концентрирования использовали колонки размером 30×2,1 мм с сорбентом Нуресгарб – пористым графитированным углеродом, размер частиц 5 мкм, средний диаметр пор 25 нм, удельная поверхность 120 м²/г (Thermo Electron Corp., США).

Использовали комплекс оборудования для проточного сорбционно-ВЭЖХ анализа, состоящий из узлов серийно выпускаемого оборудования (Аквилон, Россия). Комплекс включал два насоса высокого давления, автоматический двухинжекторный блок, спектрофотометрический детектор с аналоговым выходом (UVV 104). Сигнал детектора регистрировали с помощью внешнего аналого-цифрового преобразователя (E-18 AQU ADC). Управление узлами комплекса осуществляли с помощью персонального компьютера (МультиХром для Windows).

Использовали корпус печи (внутренние размеры 22×25×17 см, объем 9 дм³) от газового хроматографа ЛХМ-80 (ЗАО «Хроматограф», Россия), в который нами был установлен трубчатый электронагреватель (ТЭН) мощностью 1800 Вт. Нагрев и термостатирование осуществляли с помощью электронного термостата ТРМ 10 с термопарой ДТПК (ЗАО «ОВЕН», Россия), к которому было подключено твердотельное реле (PFE-240-D25, Crydom, США) для управления подачей напряжения сети (220 В) на ТЭН. Собранное устройство позволяло задавать и поддерживать температуру до 300 °С с точностью не хуже 0,5 °С. Время нагрева от 20 °С до 250 °С составляло не более 5 минут.

Использовали ограничитель давления P-455 (Upchurch Scientific, США), номинальное создаваемое противодавление 70 атм (при пропускании воды со скоростью 1,0 мл/мин при температуре 20° С).

Для определения аналитов также использовали жидкостной хромато-масс-спектрометр Shimadzu (Япония), состоящий из следующих модулей:

- квадрупольный масс-спектрометр LCMS-2020 с ионизацией аналитов электрораспылением (ESI), химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI) и приставкой DUIS для одновременной ионизации в режимах ESI и APCI;
- два ВЭЖХ насоса LC-20;
- спектрофотометрический детектор с диодной матрицей SPD-20;
- автосамплер SIL-20AC.

Третья глава посвящена выбору условий концентрирования фенолов и фталатов с использованием субкритической воды.

Выбор сорбентов, устойчивых в среде субкритической воды. Для проведения десорбции органических веществ субкритической водой с обращенно-фазных сорбентов собрана установка, представленная на рис. 1. Капилляры для предварительного нагрева и для охлаждения изготовлены из нержавеющей стали.

Изучали устойчивость распространенных обращенно-фазных сорбентов к действию субкритической воды при различных температурах. На стадии сорбции аналиты в деионизованную воду не вводили, регистрировали хроматограммы т.н. «контрольного» опыта. На рис. 2 представлены результаты, полученные

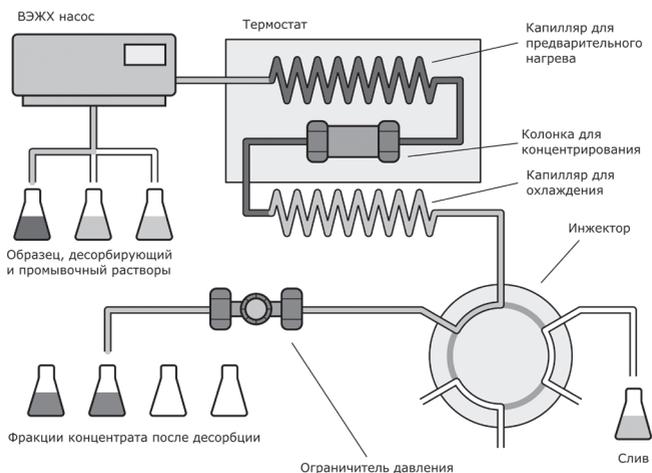


Рис. 1. Установка для проведения десорбции органических веществ субкритической водой с обращенно-фазных сорбентов.

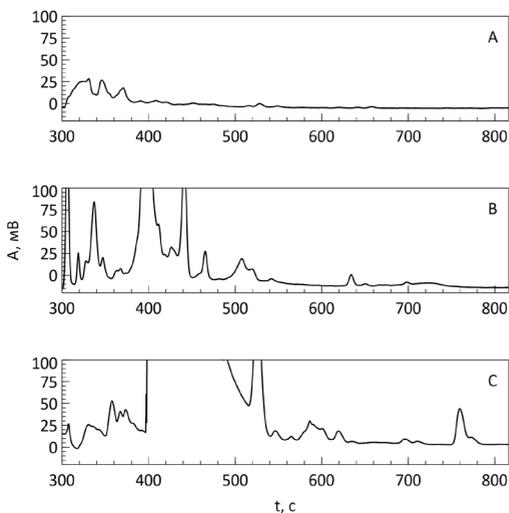


Рис. 2. Хроматограммы, полученные в ходе «контрольного» опыта при 200 °С при использовании для концентрирования (десорбция субкритической водой) сорбентов Нуперкарб (А), MN-200 (В), Strata-X (С). Длина волны детектирования 275 нм.

при 200 °С. Как видно, наименьшее число пиков на хроматограммах контрольного опыта наблюдается при использовании углеродного сорбента. Показано, что все исследованные сорбенты при температурах 150 – 200 °С частично разрушаются (по крайней мере, из них вымываются некие фрагменты), наиболее устойчив углеродный сорбент Нуперкарб.

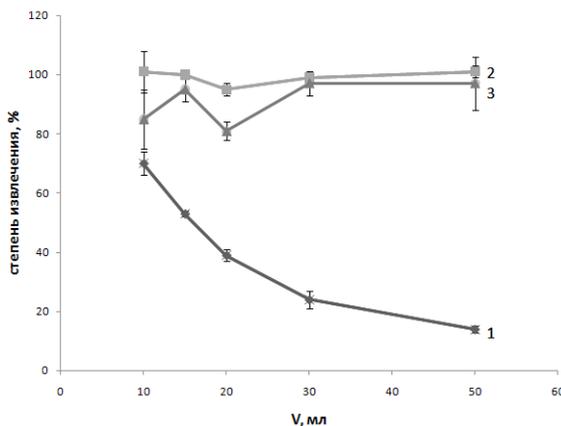


Рис. 3. Зависимость степени извлечения от объема пропускаемого образца.

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол. Содержание каждого фенола в растворах составляло 4 мкг. Скорость пропускаемого раствора аналитов 1 мл/мин. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нуперкарб. После сорбции из указанного объема аналиты десорбировали ацетонитрилом при комнатной температуре в off-line режиме.

Изучение сорбции фенолов на углеродном сорбенте. Известно[*], что фенолы эффективно извлекаются на полистирольных сорбентах с высокой степенью сшивки. Однако, как показано выше, эти сорбенты недостаточно устойчивы и не могут быть использованы для разработки сорбционно-ВЭЖХ методов, включающих десорбцию субкритической водой. Пористый графитированный углерод тоже может быть весьма перспективен для извлечения этих веществ. Так, считают, что полярные молекулы, находясь вблизи углеродной поверхности, поляризуют ее, после чего аналиты эффективно сорбируются. Мы исследовали извлечение некоторых фенолов на сорбенте Нуперкарб. Пример зависимости степени извлечения фенолов от объема пропущенного раствора приведен на рис. 3.

Показано, что все фенолы количественно (R=80 – 100%) сорбируются при объеме пробы до 50 мл, за исключением незамещенного фенола (R=50% при V=15 мл) и динитропроизводных (R=71% при V=30 мл для 2,4-динитрофенола и R=54% при V=30 мл для 2-метил-4,6-динитрофенола). Для дальнейшей работы выбрали объем раствора образца, равный 10 мл. При необходимости дополнительного увеличения чувствительности определения фенолов, этот объем может быть увеличен до 50 мл, несмотря на некоторое снижение степени извлечения аналитов. Так, в проточных системах анализа часто используют системы концентрирования, не обеспечивающие количественного извлечения аналитов (например, системы диализа). Основным требованием является воспроизводимость степени их извлечения.

* Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах. // Журн. аналит. химии. 2003.Т. 58. №5. С. 454 – 480.

ВЭЖХ определение фенолов без концентрирования. Для упрощения схемы анализа нами выбран изократический способ разделения. В связи с этим из первоначального списка одиннадцати фенолов исключили два наиболее гидрофобных, а именно: 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол, для элюирования которых требуется высокая концентрация органического компонента бинарного водно-органического элюента. Выбирали оптимальный состав водно-органической подвижной фазы. Для этого провели серию экспериментов по разделению фенола и восьми его производных (4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 2,4-дихлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола) подвижными фазами с разным соотношением «ацетонитрил:вода». Для подавления диссоциации фенолов в растворы вводили 0,1 об. % H_3PO_4 . Вводили 20 мкл раствора фенолов в ацетонитриле. Использовали спектрофотометрический детектор (детектирование проводили при длине волны 275 нм). Установлено, что оптимальное содержание воды в элюенте составляет 60 об. %. Типичная хроматограмма смеси фенолов приведена на рис. 4. Для разделения использовали колонку Luna C18, размер $150 \times 4,6$ мм.

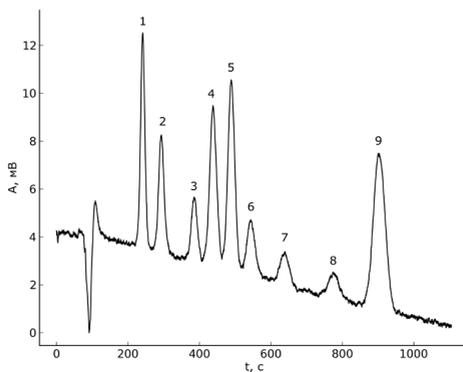


Рис. 4. Хроматограмма, полученная при прямом ВЭЖХ определении фенола (1), 4-нитро-фенола (2), 2-хлорфенола (3), 2,4 динитрофенола (4), 2-нитрофенола (5), 2,4-диметилфенола (6), 4-хлор-3-метилфенола (7), 2,4-дихлорметил-фенола (8), 2-метил-4,6-динитрофенола (9). Концентрация каждого аналита 1 мкг/мл, подвижная фаза «ацетонитрил:вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки $150 \times 4,6$ мм, сорбент Luna C18. УФ-детектирование при длине волны 275 нм.

Рассчитывали параметры градуировочных зависимостей, интервал определяемых концентраций фенолов составил от 0,1 до 10 мг/л. В качестве аналитического сигнала использовали площади пиков. Относительное стандартное отклонение результатов прямого ВЭЖХ определения фенолов находится в интервале 0,01 – 0,25. Пределы обнаружения фенолов составили 0,03 – 0,1 мг/л.

ВЭЖХ-МС определение фталатов (без концентрирования). Оптимизировали профиль градиента состава подвижной фазы для ВЭЖХ-МС разделения аналитов. Регистрацию ионов осуществляли в режиме SIM. Для разделения слабо- и среднеудерживаемых монофталатов и дифталатов с небольшими заместителями требуется средний по силе элюент (40 – 70% раствор ацетонитрила в воде), для элюирования сильноудерживаемых дифталатов с крупными заместителями (диоктил-, дигептил- и т.п.) необходим сильный элюент (100% ацетонитрил). Выбран следующий профиль градиента: два линейных участка: с нулевой по 7-ю минуту возрастание концентрации ACN с 40% до 50%, затем с 7-ой по 14 минуту – возрастание концентрации с 50% до 100% и изократический участок (100% ACN) длительностью 7 минут, см. рис. 5. В этом случае удалось достигнуть полного разделения всех аналитов, включая пару монобутилфталат и монобензилфталат.

По полученным хроматограммам рассчитывали параметры градуировочных зависимостей. Интервал определяемых содержаний фталатов составил от 0,5 до 50 мг/л. В качестве аналитического сигнала использовали площади пиков. Пределы обнаружения фталатов составили от 0,25 до 1,6 мг/л. Относительное стандартное отклонение результатов прямого ВЭЖХ определения находится в интервале 0,01 – 0,1.

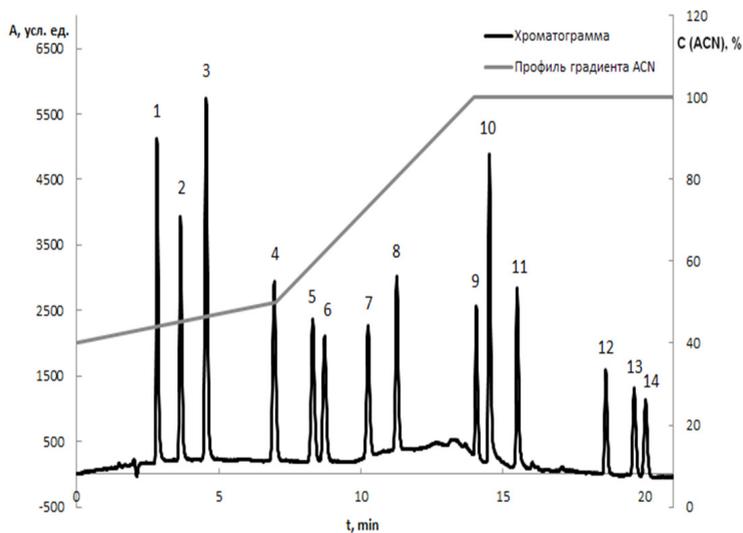


Рис. 5. Профиль градиента и хроматограмма при ВЭЖХ-МС определении фталевой кислоты (1); монометилфталата (2); моно-этилфталата (3); диметилфталата (4); монобутилфталата (5); моно-бензилфталата (6), моноцикло-гексилфталата (7); диэтилфталата (8); моно-*s*-октилфталата (9); ди-фенилфталата (10); дибутилфталата (11); дигептилфталата (12); бис(2-этилгексил)фталата (13); диоктилфталата (14). Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18. Проводили одновременно МС- и УФ-детектирование, на рисунке приведена хроматограмма при длине волны 275 нм.

ВЭЖХ определение фталатов. В момент проведения экспериментов не было технической возможности для реализации проточного сорбционно-ВЭЖХ-МС определения веществ. Поэтому для разработки on-line методики использовали более простой хроматограф с изократической системой элюирования и спектрофотометрическим детектором. Отказ от градиентного разделения привел к тому, что из первоначального набора анализов пришлось оставить только фталевую кислоту, монометилфталат, моноэтилфталат, монобутилфталат и монобензилфталат. Для элюирования этих веществ не требуется высокая концентрация органического компонента бинарного водно-органического элюента.

Для разделения фталатов использовали водно-ацетонитрильную фазу в соотношении 60:40 об. %. Типичная хроматограмма при прямом ВЭЖХ определении представлена на рис. 6.

По полученным хроматограммам рассчитывали параметры градуировочных зависимостей и пределы обнаружения фталатов (0,1 – 0,2 мг/л). Относительное стандартное отклонение результатов прямого ВЭЖХ определения фталатов находится в интервале 0,01 – 0,13.

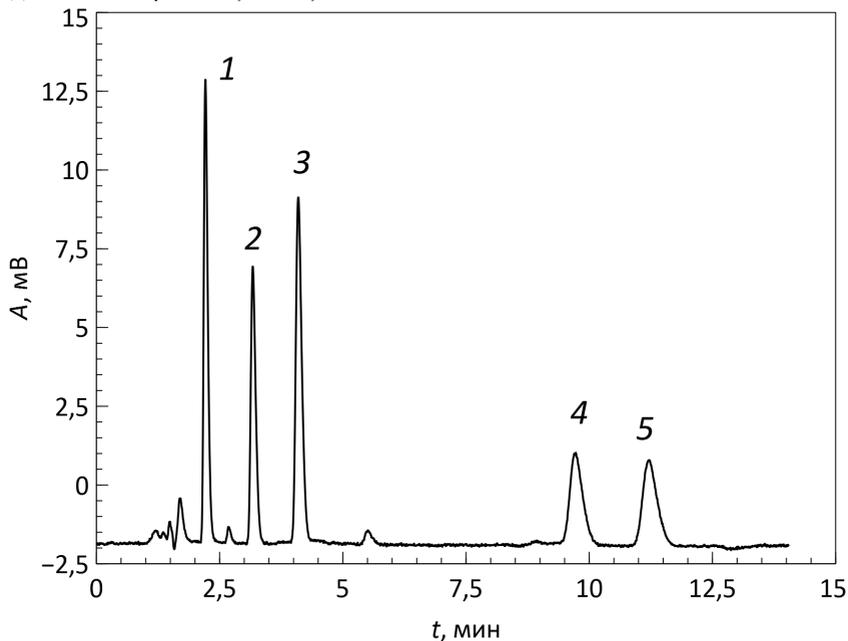


Рис. 6. Хроматограмма, полученная при прямом ВЭЖХ определении фталевой кислоты (1), монометилфталата (2), моноэтил-фталата (3), моноизобутилфталата (4), монобензилфталата (5). Концентрация каждого аналита 1 мг/л, подвижная фаза «ацетонитрил – вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18. УФ-детектирование при длине волны 226 нм.

Условия десорбции фенолов с углеродного сорбента с использованием субкритической воды. Для разработки способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения аналитов необходимо выбрать такие условия, которые обеспечат эффективную их десорбцию минимальным объемом десорбирующего раствора. Эффективность десорбции определяется температурой субкритической воды, скоростью ее пропускания, объемом десорбирующего раствора, а также временем выдерживания системы при заданной температуре до начала пропускания десорбирующего раствора.

Ранее в работе нашей группы было показано, что оптимальная скорость пропускания десорбирующего раствора – 0,5 мл/мин, время предварительного прогрева печи – 10 мин. Эти условия использовали и в настоящей работе.

Для изучения влияния температуры субкритической воды на эффективность десорбции строили зависимость: собирали фракции десорбирующего раствора на выходе из колонки и анализировали каждую фракцию отдельно. Использовали следующую процедуру для получения зависимости десорбции от объема пропущенного десорбирующего раствора:

- На стадии сорбции пропускали через колонку для концентрирования 10 мл раствора фенолов (концентрация каждого аналита 0,4 мг/л) в деионизованной воде с добавлением 0,1 об. % H_3PO_4 .
- После 10-минутного прогрева печи включали поток воды через колонку для концентрирования, раствор после десорбции собирали аликвотами по 0,5 мл.
- После десорбции колонку промывали 5 мл смеси изопропанол-ацетонитрил (75:25% об. /об.) в течение 10 минут, затем 5 мл ацетонитрила также в течение 10 минут.

В каждой аликвоте проводили прямое ВЭЖХ определение смеси фенолов. Строили зависимость количества фенолов в аликвоте от объема пропущенного десорбирующего раствора. Рассчитывали полную степень десорбции как отношение суммарного количества каждого фенола во всех аликвотах после десорбции к исходному сорбированному количеству.

Сравнивали эффективность процедуры десорбции с использованием субкритической воды, и традиционной процедуры десорбции с использованием в качестве десорбирующего раствора ацетонитрила при комнатной температуре. Для этого аналогичным образом (но без нагревания) получали данные по десорбции фенолов ацетонитрилом. Примеры полученных результатов приведены на рис. 7. Рассчитанные суммарные степени десорбции приведены в табл. 1.

Как видно из рисунков, в выбранных условиях ширина зоны концентрата при десорбции фенолов субкритической водой и ацетонитрилом отличается незначительно. Десорбция большинства фенолов (фенол, 4-нитрофенол, 2-хлорфенол, 2-нитрофенол, 2,4-диметилфенол) субкритической водой при 175°C требует такого же или меньшего объема десорбирующего раствора, как и десорбция ацетонитрилом при комнатной температуре. При повышении температуры субкритической воды снижается степень десорбции незамещенного

фенола, что говорит о его частичном разложении. Для эффективной десорбции 4-хлор-3-метилфенола и 2,4-дихлорфенола субкритической водой требуется температура 200 °С. Максимальный объем десорбирующего раствора составляет 2,5 мл.

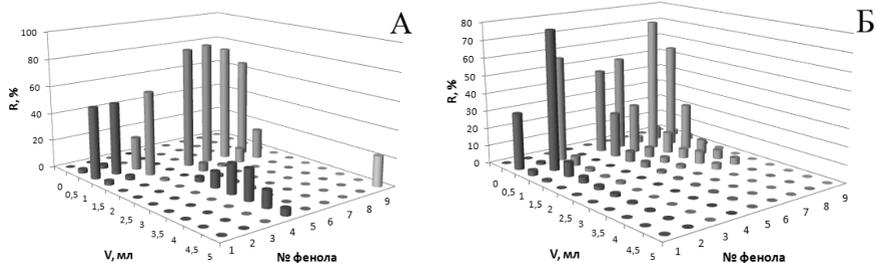


Рис. 7. Десорбция фенолов ацетонитрилом при 25 °С (А) и субкритической водой при 200 °С (Б).

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4 динитрофенол, 5 – 2-нитрофенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 4-хлор-3-метилфенол, 8 – 2,4-дихлорметилфенол, 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол. Фенолы концентрировали из 10 мл раствора, $c_{\text{фенолов}} = 0,4$ мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нурегсарб. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

Таблица 1. Степени десорбции фенолов, % ($n = 3, P = 0,95$)

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

*Десорбция с использованием субкритической воды.

Данные, полученные в настоящем разделе работы, позволили нам выбрать следующие условия десорбции фенолов с сорбента Нуресcarb: температура печи 175° С; скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин; объем десорбирующего раствора – 3 мл; предварительный прогрев печи в течение 10 минут перед началом пропускания десорбирующего раствора.

Условия десорбции фталатов с углеродного сорбента с использованием субкритической воды. Аналогично исследовали возможность десорбции фталатов, данные по десорбции ацетонитрилом и субкритической водой при 150°С приведены на рис. 8. Рассчитанные суммарные степени десорбции представлены в табл. 2.

Таблица 2. Степени десорбции фталатов, % ($n = 3, P = 0,95$).

Определяемое вещество	Десорбирующий раствор			
	ACN	CB, 150°С	CB, 175°С	CB, 200°С
Монометилфталат	92±5	40±5	20±5	15±5
Моноэтилфталат	95±2	75±2	50±5	15±5
Монобутилфталат	90±1	60±20	45±5	20±5
Моно- <i>s</i> -октилфталат	95±2	.*	.*	.*
Монобензилфталат	89±5	.*	.*	.*
Моно-циклогексилфталат	93±1	.*	40±20	45±5
Диметилфталат	91±1	93±10	95±5	94±10
Диэтилфталат	96±1	.*	80±15	100±15

* – не десорбируются.

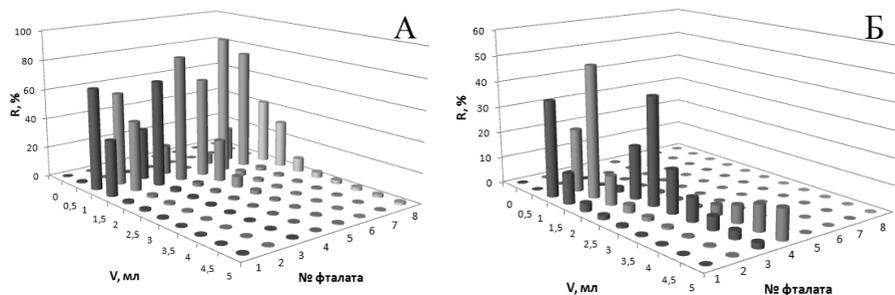


Рис. 8. Десорбция фталатов ацетонитрилом при 25 °С (А) и субкритической водой при 150 °С (Б).

1 – 4-монометилфталат, 2 – моноэтилфталат, 3 – диметилфталат, 4 – монобутилфталат, 5 – монобен-зилфталат, 6 – моно-цикло-гексилфталат, 7 – диэтилфталат, 8 – моно-*s*-октилфталат. Фталаты концентрировали из 10 мл раствора, сфталатов = 5 мг/л. Размер колонки 30×2,1 мм, сорбент Нуресcarb. Скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин.

После изучения десорбции фталатов, а также их устойчивости по отношению к гидролизу, показано, что изучаемые аналиты можно разделить на несколько групп в зависимости от их поведения на стадии десорбции.

В первую группу можно объединить монобутилфталат, моноциклогексилфталат, монометилфталат и моноэтилфталат. Для них характерна наибольшая десорбция при температуре 150°C. При увеличении температуры увеличивается степень гидролиза данных фталатов. Эти аналиты не десорбируются водой при комнатной температуре, добавление ацетонитрила не дало результатов, исключением стал моноэтилфталат, который при добавке 10% ацетонитрила десорбировался количественно, и монометилфталат, но в этих условиях для него десорбция проходила не количественно.

Во вторую группу можно условно отнести диметилфталат и диэтилфталат. Для данной группы фталатов характерна количественная десорбция уже при 150°C. Увеличение температуры не приводит к увеличению гидролиза.

К третьей группе аналитов следует отнести монобензилфталат. Для монобензилфталата температуры 150°C недостаточно для количественной десорбции, и уже при этой температуре идет гидролиз. При увеличении температуры монобензилфталат полностью разлагается. Также важно отметить, что отличить поведение монобензилфталата и моно-*s*-октилфталата на основании анализа off-line кривых десорбции невозможно, но при изучении устойчивости аналитов выяснилось, что моно-*s*-октилфталат не десорбируется, и лишь небольшая его часть гидролизуется, в то время как монобензилфталат полностью разлагается при температуре 200°C.

Данные, полученные в настоящем разделе работы, позволили выбрать следующие условия десорбции фталатов с сорбента Hupercarb:

- температура печи 150 °C;
- скорость пропускания десорбирующего раствора 0,5 мл/мин;
- объем десорбирующего раствора – 5 мл;
- добавка ацетонитрила в деионизованную воду – 5%;
- предварительный прогрев печи в течение 10 минут перед началом пропускания десорбирующего раствора.
-

В **четвертой главе** изучена возможность предсказания удерживания веществ в системе «субкритическая вода – пористый графитированный углерод (Hupercarb)» с использованием модели Абрахама. Эти сведения необходимы для выбора потенциальных аналитов, которые могут быть определены сорбционно-ВЭЖХ методами с использованием субкритической воды.

Одной из наиболее современных и широко используемых теорий для предсказания распределения аналита между двумя фазами в ходе хроматографического эксперимента является модель линейного соотношения энергии сольватации (LSER), полагающая, что логарифм константы удерживания может быть представлен как линейная комбинация различных величин, связанных с различными типами взаимодействий в системе подвижной и неподвижной фаз.

Эта модель описывается уравнением, предложенным Абрахамом[*]:

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV,$$

где SP может быть любой величиной, связанной с распределением растворенного вещества, a, c – системная константа. Параметры E, S, A, B, V является так называемыми дескрипторами веществ и связаны с его поляризуемостью, дипольностью, кислотностью водородных связей (донорной активностью), основностью водородных связей (акцепторной активностью) и молекулярным объемом. Каждый параметр преднамеренно включен в уравнение LSER для учета отдельных типов межмолекулярных взаимодействий. Коэффициенты e, s, a, b и v зависят от самой сорбционной системы и определяются путем измерения SP для широкого спектра различных растворенных веществ, после чего к полученным данным применяется метод линейной регрессии. Таким образом, исследования в рамках модели LSER могут позволить сравнить различные неподвижные фазы с химической точки зрения и изучить межмолекулярные процессы.

Для получения сольватационных параметров системы, содержащей в качестве сорбента пористый графитированный углерод (Huregcarb), мы провели ряд экспериментов по установлению времен удерживания различных веществ. Вещества были выбраны в соответствии с рекомендациями, приведенными в литературе, а их дескрипторы были взяты из электронной базы данных и приведены в табл. 3.

Времена удерживания определяли, используя в качестве подвижной фазы субкритическую воду при температурах 150, 175 и 200 °С. Инжектировали растворы индивидуальных веществ, регистрировали хроматограммы при определенной длине волны, выбранной на основании ранее проведенных в нашей группе измерений оптических спектров поглощения аналитов.

В качестве основного параметра, характеризующего удерживание, использовали логарифм фактора удерживания $\log k$; при этом k рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{t_R - t_m}{t_m - t_{excol}}$$

Для расчета величин $\log k$ определяли мертвое и внеколоночное время, используя раствор NaNO_3 концентрации 26 мг/мл. Рассчитанные значения $\log k$ при температуре 200 °С приведены в табл. 4.

$$t_m = 0,921 \pm 0,004 \text{ мин.}$$

$$t_{excol} = 0,591 \pm 0,001 \text{ мин.}$$

Методом множественной линейной регрессии рассчитаны сольватационные параметры системы «пористый графитированный углерод субкритическая вода» (при температурах 150, 175 и 200 °С) по уравнению:

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

где E, S, A, B и V – дескрипторы вещества, e, s, a, b и v – параметры системы.

* Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1037, № 1 – 2. P. 29 – 47.

Таблица 3. Значения дескрипторов «модельных» веществ

Вещество	λ , нм	E	S	A	B	V
2-Нитроанилин	287	1,180	1,370	0,300	0,360	0,990
2-Нитрофенол	275	1,015	1,050	0,050	0,370	0,949
2-Хлорфенол	275	0,853	0,880	0,320	0,310	0,898
2,4-Бензофуран	320	0,888	0,830	0	0,150	0,905
3-Бромфенол	275	1,060	1,130	0,700	0,160	0,950
4-Метилфенол	275	0,820	0,870	0,570	0,310	0,916
4-Нитроанилин	359	1,220	1,920	0,460	0,350	0,990
4-Хлоранилин	275	1,060	1,130	0,300	0,310	0,939
4-Хлорфенол	275	0,915	0,080	0,670	0,200	0,898
Анизол	275	0,708	0,750	0	0,290	0,916
Анилин	275	0,955	0,960	0,260	0,410	0,816
Ацетанилид	275	0,900	1,370	0,400	0,670	1,114
Ацетофенон	275	0,818	0,010	0	0,480	1,014
Бензамид	275	0,990	1,500	0,490	0,670	0,973
Бензимидазол	247	1,270	1,400	0,380	0,760	0,905
Бензотиазол	275	1,330	1,100	0	0,400	0,969
Индол	260	1,200	1,120	0,440	0,220	0,946
Коричный спирт	252	1,081	0,987	0,481	0,594	1,155
о-Толуидин	275	0,966	0,920	0,230	0,450	0,957
Фенол	275	0,805	0,890	0,600	0,300	0,775
Этилбензол	215	0,613	0,510	0	0,150	0,998

Рассчитанные параметры приведены в табл. 5. Как видно из полученных результатов, параметры e , s , a , b с ростом температуры изменяются незначительно по сравнению с параметром v . С ростом температуры он снижается, что означает увеличение элюирующей способности воды. Вклад в величину удерживания ($\log k$) вносит слагаемое vV . Таким образом, повышение температуры приводит к снижению величины удерживания.

Для проверки «качества» полученных параметров сравнивали значения предсказанных и экспериментально полученных $\log k$. После расчета параметров сорбционной системы вычислили $\log k$ для нескольких веществ, не включенных в предыдущий эксперимент. Затем определили $\log k$ экспериментально. Результаты представлены в таблице 6.

На основе полученных данных можно утверждать, что рассчитанные параметры системы ее описывают достаточно хорошо. Таким образом, показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 150, 175, 200 °С.

Таблица 4. Значения $\log k$ для аналитов при температуре субкритической воды 200 °С ($n = 3, P = 0,95$)

Вещество	t_R , мин	k	$\log k$
2-Нитроанилин	3,91±0,02	9,06	0,96
2-Нитрофенол	4,11±0,03	9,66	0,99
2-Хлорфенол	2,277±0,003	4,11	0,61
3-Бромфенол	2,833±0,007	5,79	0,76
4-Метилфенол	2,077±0,009	3,5	0,54
4-Нитроанилин	3,65±0,02	8,26	0,92
4-Хлоранилин	5,58±0,05	4,84	0,69
4-Хлорфенол	2,44±0,01	4,59	0,66
Анизол	4,07±0,03	2,88	0,46
Анилин	1,578±0,007	1,99	0,30
Ацетанилид	2,57±0,03	5,01	0,70
Ацетофенон	2,66±0,01	5,26	0,72
Бензамид	1,862±0,003	2,85	0,46
Бензимидазол	2,49±0,04	4,75	0,68
Бензотиазол	6,28±0,02	16,24	1,21
<i>o</i> -Толуидин	2,013±0,002	3,31	0,52
Фенол	1,58±0,01	1,98	0,30

Таблица 5. Рассчитанные сольватационные параметры системы «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 150, 175, 200 °С.

Сорбционная система	Параметры сорбционной системы				
	e	s	a	b	v
Hypercarb – субкритическая вода 150 °С	1,0±0,4	0,1±0,3	-0,4±0,2	-1,0±0,3	2,8±0,8
Hypercarb – субкритическая вода 175 °С	1,1±0,3	0±0,2	-0,3±0,2	-0,9±0,2	2,4±0,6
Hypercarb – субкритическая вода 200 °С	0,9±0,3	-0±0,2	-0,3±0,2	-0,7±0,2	1,8±0,5

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитанные $\log k$ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 175 °С ($n = 3, P = 0,95$)

Вещество	Предсказанный $\log k$	Экспериментальный $\log k$
2,3-Бензофуран	1,27	1,0±0,2
Индол	1,19	1,2±0,4
Коричный спирт	1,42	1,3±0,2
Этилбензол	0,91	1,0±0,1

Пятая глава диссертации посвящена разработке способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов с использованием субкритической воды.

При проточном сорбционно-ВЭЖХ определении веществ концентрат, полученный после десорбции, можно подавать в ВЭЖХ колонку двумя способами. Так, можно подавать весь концентрат с переменным профилем концентрации в ВЭЖХ колонку, или подавать его в дозирующую петлю, а затем из петли в ту же колонку. Второй вариант в англоязычной литературе носит название heart-cutting. Одним из достоинств этого приема является то, что можно «отрезать» часть раствора после десорбции (например, передний или задний фронт концентрата), что позволяет уменьшить вводимый в ВЭЖХ колонку объем раствора и «отрезать» часть сопутствующих компонентов, десорбирующихся до или после аналитов. Другим достоинством является снижение общего противодавления в системе при проведении стадии десорбции, так как отсутствует непосредственное последовательное гидравлическое соединение колонки для концентрирования и колонки для разделения. Существенный недостаток этого приема заключается в том, что в колонку для разделения попадает только часть концентрата, что снижает воспроизводимость и чувствительность анализа. Этот недостаток возможно преодолеть, используя петлю объемом более 3 мл.

На рис. 9 представлена схема установки для проточного сорбционно-ВЭЖХ определения веществ с улавливанием концентрата в петлю хроматографа.

Типичная хроматограмма, полученная при проведении десорбции в петлю, представлена на рис. 10. При десорбции субкритической водой происходит фокусирование фенолов на начальном участке хроматографической колонки. Следствием этого является небольшая ширина и хорошее разрешение пиков на хроматограмме.

Важным преимуществом проточных сорбционно-ВЭЖХ методов с использованием субкритической воды по сравнению с аналогичными в классическом варианте (десорбция и разделение/определение хроматографическим водно-органическим элюентом) и даже с прямым вводом в хроматограф является меньшая ширина пиков на хроматограмме (рис. 11, табл. 7) за счет хроматофокусирования.

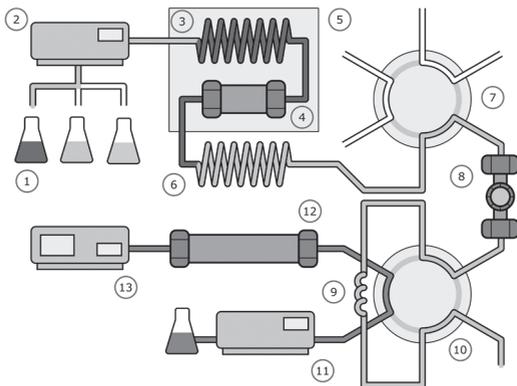


Рис. 9. Схема установки для сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов с использованием дозирующей петли.

Комбинированная процедура анализа включает в себя сорбцию фенолов, десорбцию субкритической водой в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение.

1 – образец, десорбирующий и промывочный растворы, 2 – насос 1, 3 – капилляр для предварительного нагрева, 4 – колонка для концентрирования, 5 – термостат, 6 – капилляр для охлаждения, 7 – инжектор 1, 8 – ограничитель давления, 9 – дозирующая петля, 10 – инжектор 2, 11 – насос 2, 12 – колонка для разделения, 13 – детектор.

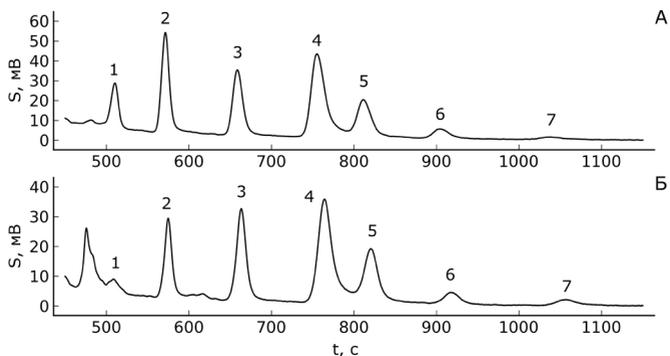


Рис. 10. Хроматограммы, полученные при on-line десорбции фенолов субкритической водой при 175 °С (А) и 200 °С (Б).

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4 динитрофенол, 5 – 2,4-дихлорфенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 2-нитрофенол, 8 – 4-хлор-3-метилфенол, 9 – 2-метил-4,6 динитрофенол.

Пропускали 3 мл десорбирующего раствора, концентрат подавали в петлю-дозатор. Подвижная фаза «ацетонитрил – вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18.

УФ-детектирование при длине волны 275 нм.

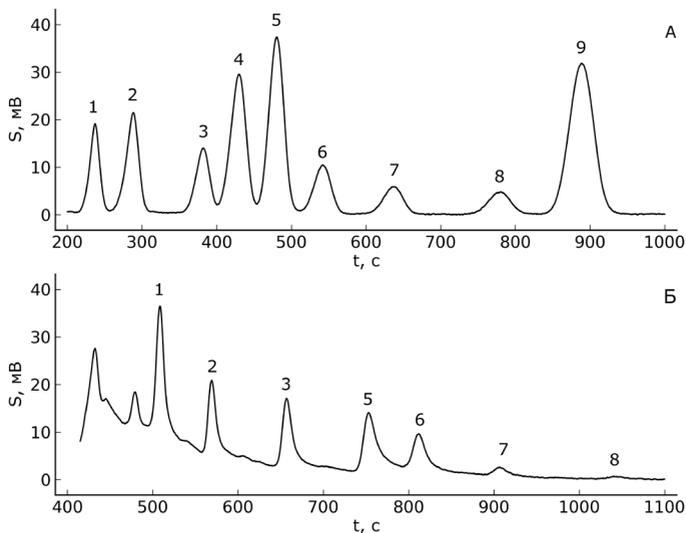


Рис. 11. Хроматограммы, полученные при прямом вводе 20 мкл раствора фенолов с концентрацией 5 мг/л (А) и процедуры с концентрированием из 10 мл раствора фенолов с концентрацией 10 мкг/л (Б).

1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол, 4 – 2,4 динитрофенол, 5 – 2,4-дихлорфенол, 6 – 2,4-диметилфенол, 7 – 2-нитрофенол, 8 – 4-хлор-3-метилфенол, 9 – 2-метил-4,6 динитрофенол.

Подвижная фаза «ацетонитрил – вода», содержание воды 60 об. %. Размер колонки 150×4,6 мм, сорбент Luna C18. УФ-детектирование при длине волны 275 нм.

Таблица 7. Ширины пиков при прямом вводе и проточном сорбционно-ВЭЖХ определении. ($n = 3$)

Определяемое вещество	$W_{1/2}$ при прямом определении, с	$W_{1/2}$ при сорбционно-ВЭЖХ определении, с
Фенол	15	10
4-Нитрофенол	18	10
2-Хлорфенол	21	11
2,4-Дихлорфенол	23	16
2,4-Диметилфенол	26	16
2-Нитрофенол	27	16
4-Хлор-3-метилфенол	30	20

Метрологические характеристики определения фенолов. В выбранных условиях построены градуировочные зависимости и рассчитаны метрологические характеристики определения (табл. 8). Как видно из табл. 8, благодаря проведению концентрирования пределы обнаружения снизились в 30 – 80 раз и составили 0,6 – 2 мкг/л. Относительное стандартное отклонение единичного определения фенолов увеличивается при снижении их концентрации и для большинства анализов составляет 0,03 – 0,18.

При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0 – 1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл) относительное стандартное отклонение составило 0,02 – 0,13. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 2 мкг/л подтверждена методом «введено-найденно». Ширины пиков при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов в 1,5 – 2 раза уже, чем при прямом определении, не включающем концентрирование.

Таблица 8. Параметры градуировочных зависимостей при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов.

Определяемое вещество	A, мВ×с×л/г	R ²	c _{min} , мкг/л, прямой ввод	c _{min} , мкг/л, для сорбционно-ВЭЖХ определения	Снижение c _{min} за счет концентрирования
Фенол	34 ± 4	0,96	60	1	60
4-Нитрофенол	23 ± 2	0,98	40	0,6	70
2-Хлорфенол	18 ± 2	0,95	70	0,9	80
2,4-Дихлорфенол	28 ± 3	0,93	30	1	30
2,4-Диметилфенол	17 ± 3	0,87	70	2	40
2-Нитрофенол	7 ± 1	0,94	100	2	50

Коэффициент В статистически незначим, использовали уравнение вида S = A×c.

Для подтверждения правильности определения фенолов анализировали водопроводную и минеральную воду по методу «введено-найденно» (табл. 9). Как видно из данных, макросостав выбранных образцов не мешает определению фенолов.

Метрологические характеристики определения фталатов. Как и при определении фенолов, пики на хроматограмме при десорбции субкритической водой в 2 – 3 раза уже, чем при десорбции водно-ацетонитрильной подвижной фазой, что объясняется фокусированием на начальном участке хроматографической колонки при подаче водного концентрата (табл. 10). Это демонстрирует потенциальную возможность использования субкритической воды для анализа сложных смесей с близкими индексами удерживания.

При десорбции субкритической водой пределы обнаружения аналитов составили 10 – 35 мкг/л, s_r находилось в пределах 0,02 – 0,24.

Таблица 9. Результаты определения фенолов (мкг/л) в водопроводной и минеральной воде при проведении десорбции в петлю ($n = 3, P = 0,95$).

Определяемое вещество	Водопроводная вода		Минеральная вода	
	Введено 0	Введено 10	Введено 0	Введено 10
Фенол	<1	7±3	<1	9±1
4-Нитрофенол	<0,6	10±1	<0,6	11±2
2-Хлорфенол	<0,9	9±1	<0,9	9±2
2,4-Дихлорфенол	<1	9±2	<1	12±2
2,4-Диметилфенол	<2	12±3	<2	10±2
2-Нитрофенол	<2	12±4	<2	11±2

Таблица 10. Ширины пиков при десорбции подвижной фазой, при десорбции субкритической водой и при прямом определении. ($n = 3$)

Определяемое вещество	$w_{1/2}, c$		
	При десорбции подвижной фазой	При десорбции субкритической водой, температура 150 °С	При прямом определении
Фталева кислота	24	8	5
Монометилфталат	15	6	7
Моноэтилфталат	14	7	8
Монобутилфталат	37	16	17

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен способ проточного сорбционно-ВЭЖХ определения веществ, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, охлаждение концентрата в потоке, хроматофокусирование аналитов в хроматографической колонке, их разделение и определение в изократических условиях.
2. Показано, что пористый графитированный углеродный сорбент Нурегcarb более устойчив в среде субкритической воды при температурах 175 и 200°С, чем органополимерные сорбенты MN-200 (сверхсшитый полистирол) и Strata-X.
3. Получены данные о сорбции фенолов из различных объемов раствора, в качестве оптимального выбран объем 10 мл. Получены данные о десорбции фенолов и фталатов субкритической водой с углеродного сорбента при температурах 150, 175 и 200°С. Показано, что возможна эффективная десорбция ряда фенолов (фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола,

2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола) с сорбента Нурегсарб при 175 и 200°C. Моноэтилфталат и диметилфталат эффективно десорбируются при 150°C, для десорбции диэтилфталата требуется 175–200°C. Показано, что эффективность десорбции 2,4-дихлорфенола, моноциклогексилфталата и монобутилфталата субкритической водой ниже, чем ацетонитрилом. Наибольшую степень десорбции монобутилфталата, моноциклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата наблюдали при 150°C. При увеличении температуры увеличивается степень гидролиза этих веществ.

4. Показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 150, 175 и 200°C. Рассчитаны параметры системы «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 150, 175 и 200°C. Показано, что поведение 2,3-бензофурана, индола, коричневого спирта и этилбензола, не использованных при расчете этих параметров, удовлетворительно описывается в рамках указанной модели. Предсказано поведение ряда анилинов при десорбции субкритической водой.
5. Разработан способ проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При использовании дозирующей петли пределы обнаружения составили 0,6 – 2 мкг/л (при концентрировании из 10 мл), относительное стандартное отклонение определения большинства аналитов составило 0,03 – 0,18. Правильность и селективность определения добавок в морской воде на уровне содержаний 10 мкг/л подтверждена методом «введено-найдено». При введении всего концентрата в ВЭЖХ колонку пределы обнаружения составили 1,0 – 1,8 мкг/л (при концентрировании из 10 мл) относительное стандартное отклонение составило 0,02 – 0,13. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 2 мкг/л подтверждена методом «введено-найдено». Ширины пиков при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов в 1,5 – 2 раза уже, чем при прямом определении, не включающем концентрирование.
6. Разработан способ проточного определения фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата, включающий сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При концентрировании из 10 мл пределы обнаружения аналитов составили 10 – 35 мкг/л, относительное стандартное отклонение составило 0,02 – 0,24. Ширины пиков при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фталатов сопоставимы с ширинами пиков при прямом определении, не включающем концентрирование.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи:

1. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 224 – 231.
2. Борисова Д.Р., Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение моноэфиров фталевой кислоты, включающее десорбцию субкритической водой. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2015. Т. 56. № 5. С. 42 – 47.
3. Borisova D.R., Statkus M.A., Tsyisin G.I., Zolotov Yu.A. On-line coupling of solid-phase extraction of phenols on porous graphitic carbon and LC separation on C18 silica gel column via subcritical water desorption. // Sep. Sci. Techn. 2016. V. 51. № 12, P. 1979 – 1985.

Тезисы докладов:

1. Борисова Д.Р. Сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов с использованием углеродных сорбентов и десорбции аналитов субкритической водой. Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2012» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2012. Секция Химия. С.13.
2. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И. Проточное спектрофотометрическое детектирование фенолов после их концентрирования и разделения с использованием субкритической воды. / В кн. «Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, Россия, 23 – 29 сентября 2012 г. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 218.
3. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И. Использование субкритической воды при сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов. / В кн. «II Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, Россия, 26 мая – 31 мая 2013 г. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 18.
4. Статкус М.А., Борисова Д.Р., Цизин Г.И., Большов М.А. Применение субкритической воды для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования веществ. / В кн. «II Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, Россия, 26 мая – 31 мая 2013 г. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 159.
5. Statkus M.A., Borisova D.R., Tsyisin G.I. On-line coupling of solid-phase

- extraction and HPLC separation via subcritical water desorption: application to the determination of phenols. / Euroanalysis 2013. Book of abstracts. Warsaw, Poland. P. 520.
6. Statkus M.A., Borisova D.R., Tsysin G.I. Subcritical water desorption for on-line coupling of solid-phase extraction and HPLC separation: application to the determination of phenols. / 16th international symposium of advances in extraction technologies. Chania, Greece, 25 – 28 May 2014. Book of abstracts. P. 59.
 7. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И. Автоматизированный проточный высокочувствительный метод определения фенолов в водах. / В кн. «IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». Калининград, 22 июня – 28 июня 2014 г. Тезисы докладов». Калининград: Издательство БГАРФ. С. 2
 8. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование фенолов в проточных системах анализа: моделирование процессов удерживания в среде субкритической воды. / В кн. «Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, Россия, 28 сентября – 04 октября 2014 г. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 27.
 9. Статкус М.А., Борисова Д.Р., Гончарова Е.Н., Васильева И.Д., Цизин Г.И. Применение субкритической воды для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования веществ. / В кн. «Всероссийская конференция с международным участием «Теория и практика хроматографии». Самара, Россия, 25 мая – 29 мая 2015 г. Тезисы докладов». Издательство ООО «Порто-принт». С. 93.

