

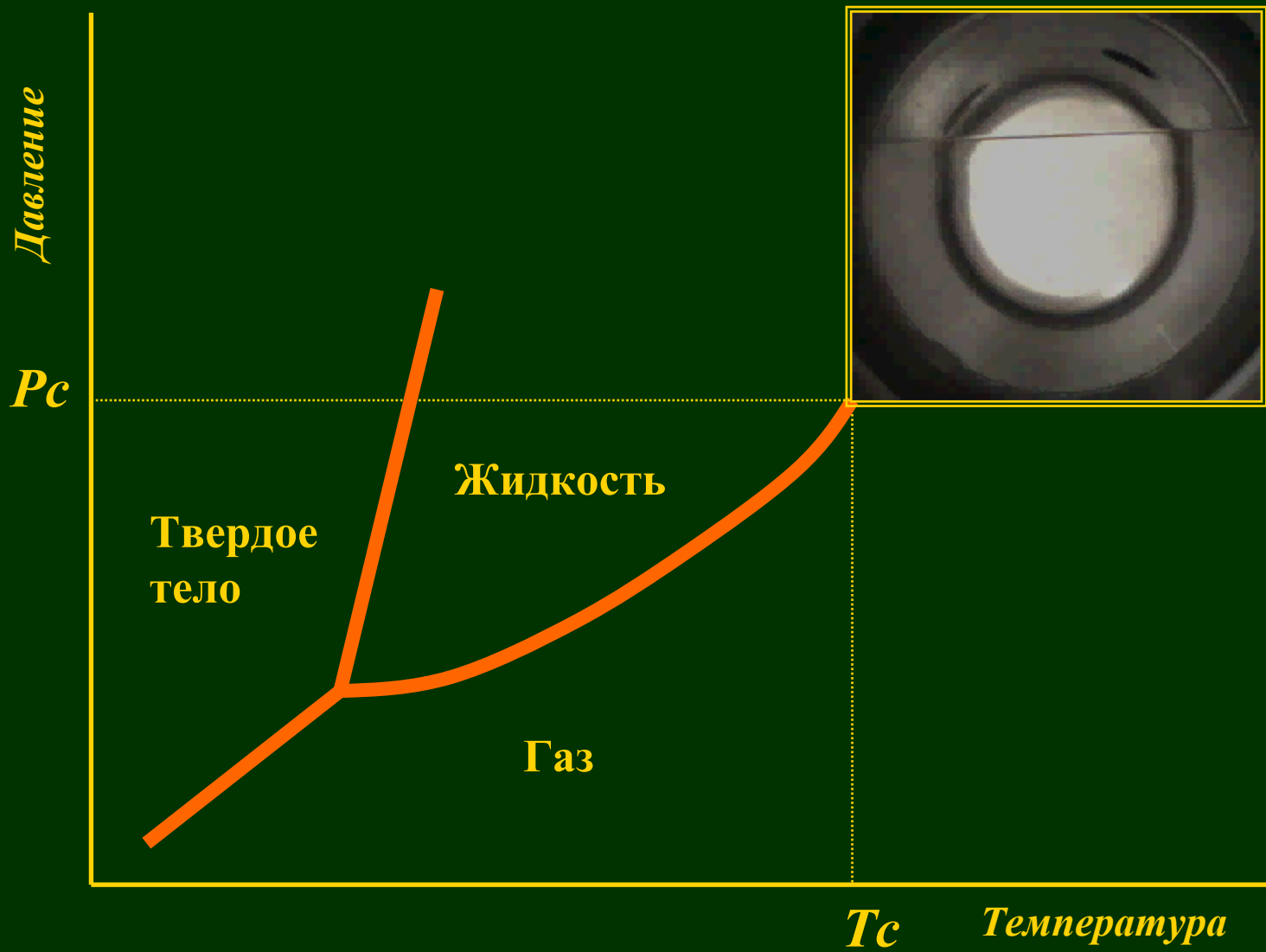
# Сочетание сверхкритической флюидной экстракции и хроматографии Определение органических соединений

*Глазков И.Н., Ревельский И.А., Кузякин С.В., Кузнецов М.П.,  
Богданов А.А., Мартынов А.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А.*



*Кафедра аналитической химии,  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

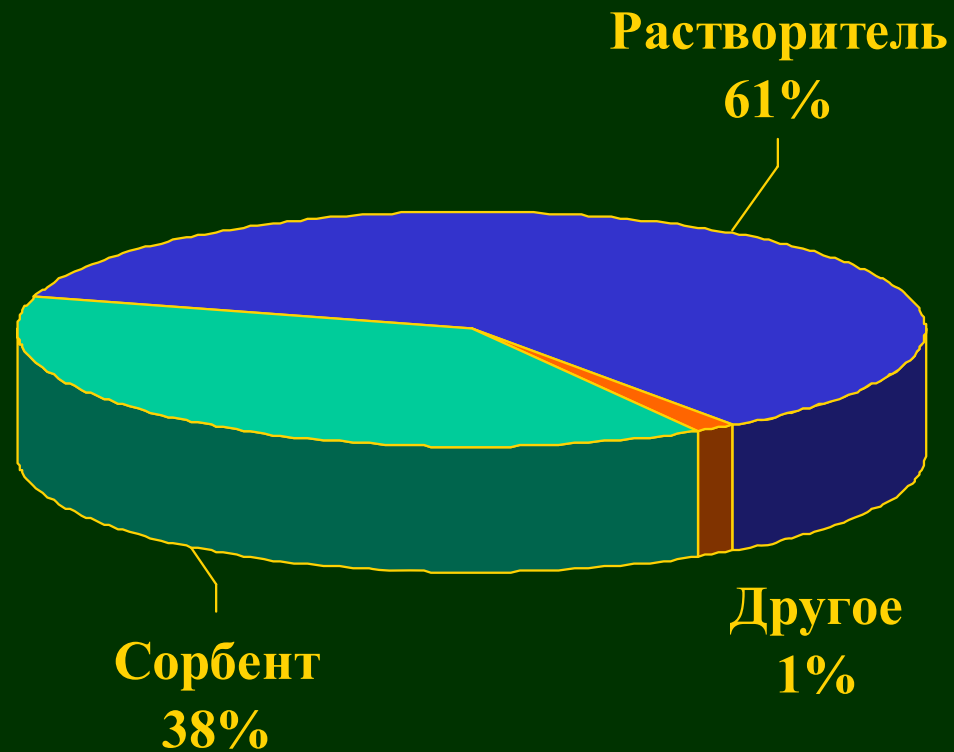
# Область сверхкритических флюидов



# Достоинства СФЭ

- **Высокая растворяющая способность**
- **Экономическая эффективность**
- **Экологическая безопасность**
- **Возможность селективной экстракции**
- **Уменьшение искажения состава пробы**
- **Упрощение стадии экстракции и извлечения определяемых соединений из экстракта**

# Сбор экстракта после СФЭ



# Ограничения

- **использование органического растворителя**
- **анализ малой части полученного экстракта**
- **высокий уровень определяемых концентраций**
- **малая скорость газового потока при улавливании примесей**
- **большие затраты времени на экстракцию (до 2 часов)**
- **загрязнение экстракта растворителями и их примесями**

# Требования к системе улавливания

- улавливание из газового потока (0.4-2.0 л/мин)  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$
- количественный перенос в газохроматографическую систему методом термодесорбции
- минимальный фон
- термическую устойчивость вплоть до  $300^\circ\text{C}$
- нечувствительность к присутствию воды в газовом потоке до 0.3%
- возможность многократного использования

# Система улавливания

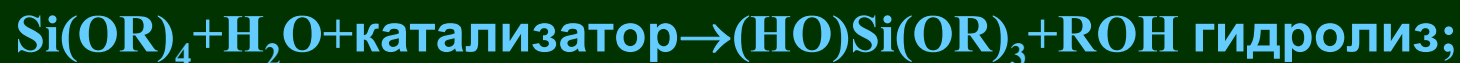


# Получение сорбента с НФ

- Модификацией поверхности носителя и полимера (НФ), для увеличения сродства между ними (связывание за счет физического взаимодействия)
- Химическое связывание полимера с поверхностью носителя в процессе золь-гель синтеза
- Радикальная сшивка и прививка



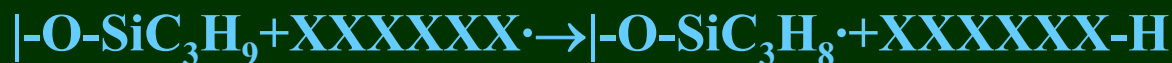
# Получение сорбента с НФ



конденсация (золь)



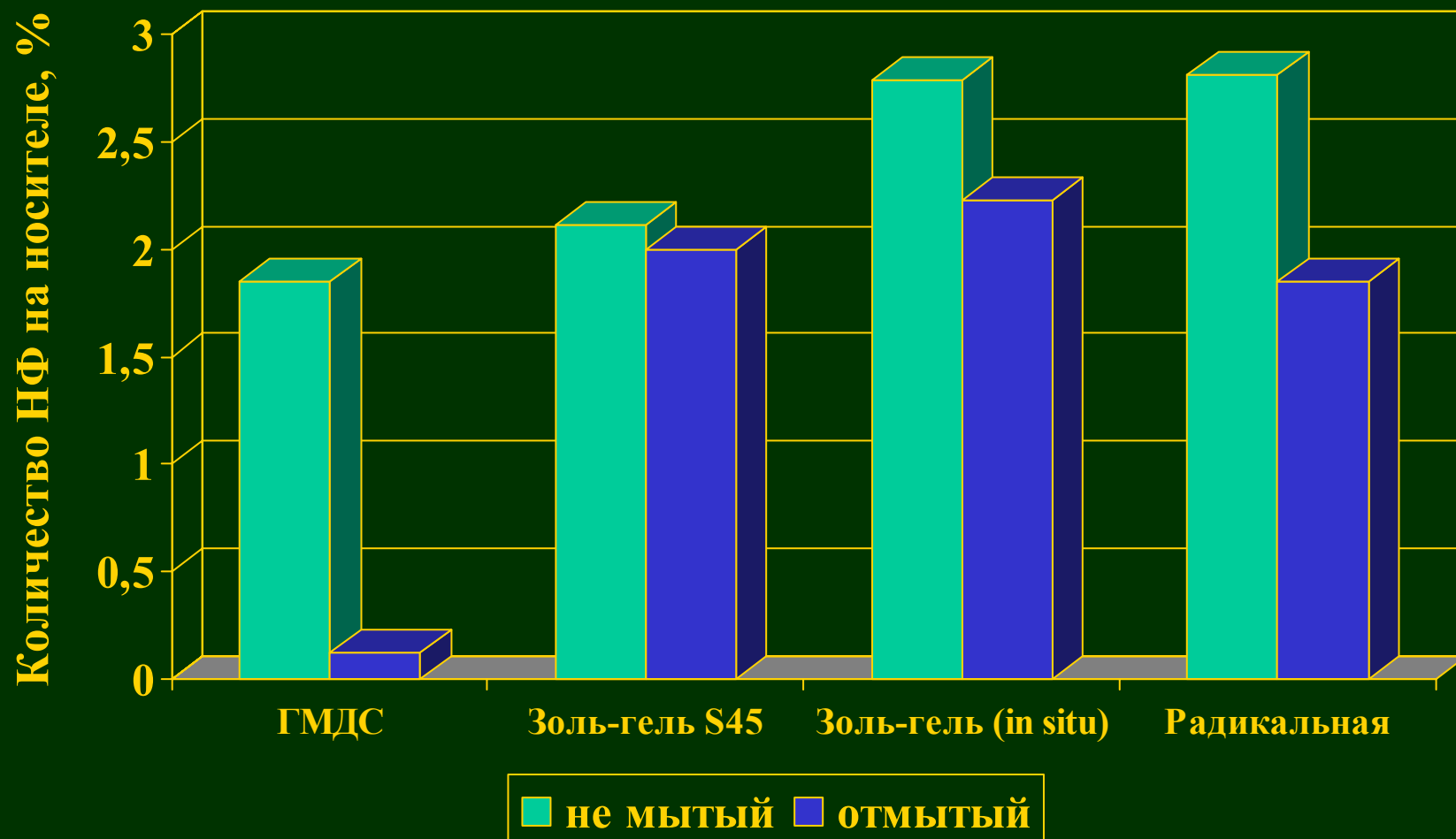
→сложная трехмерная матрица (гель)



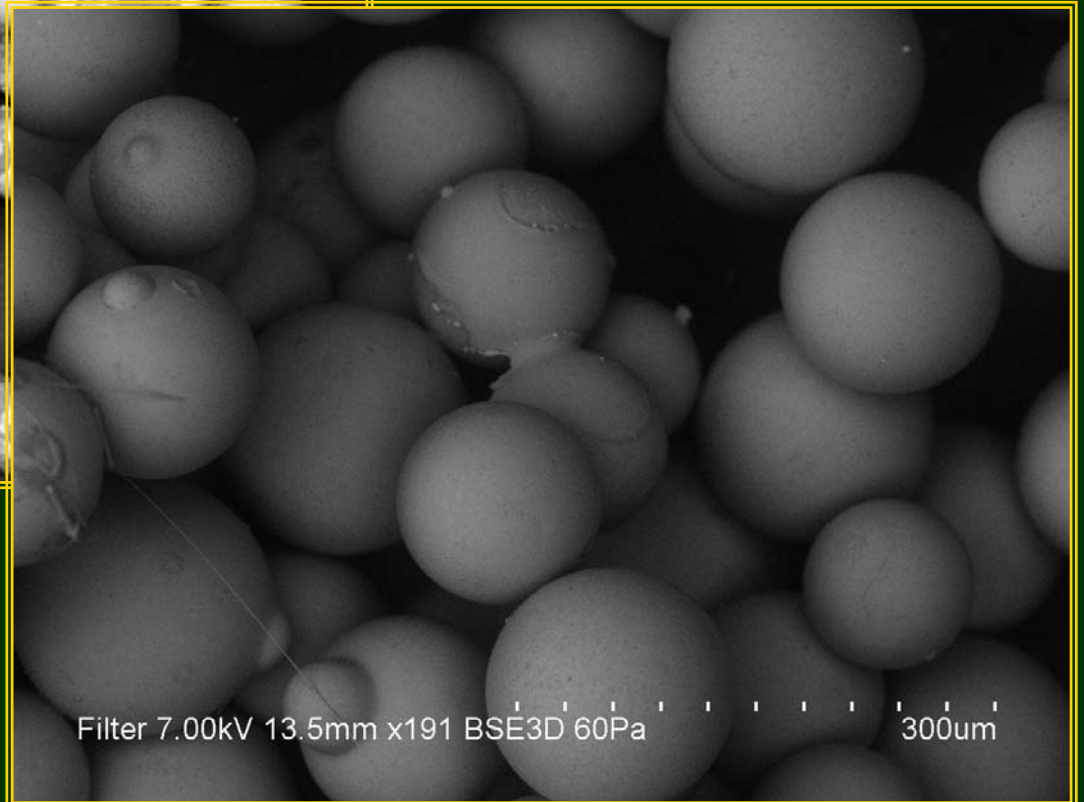
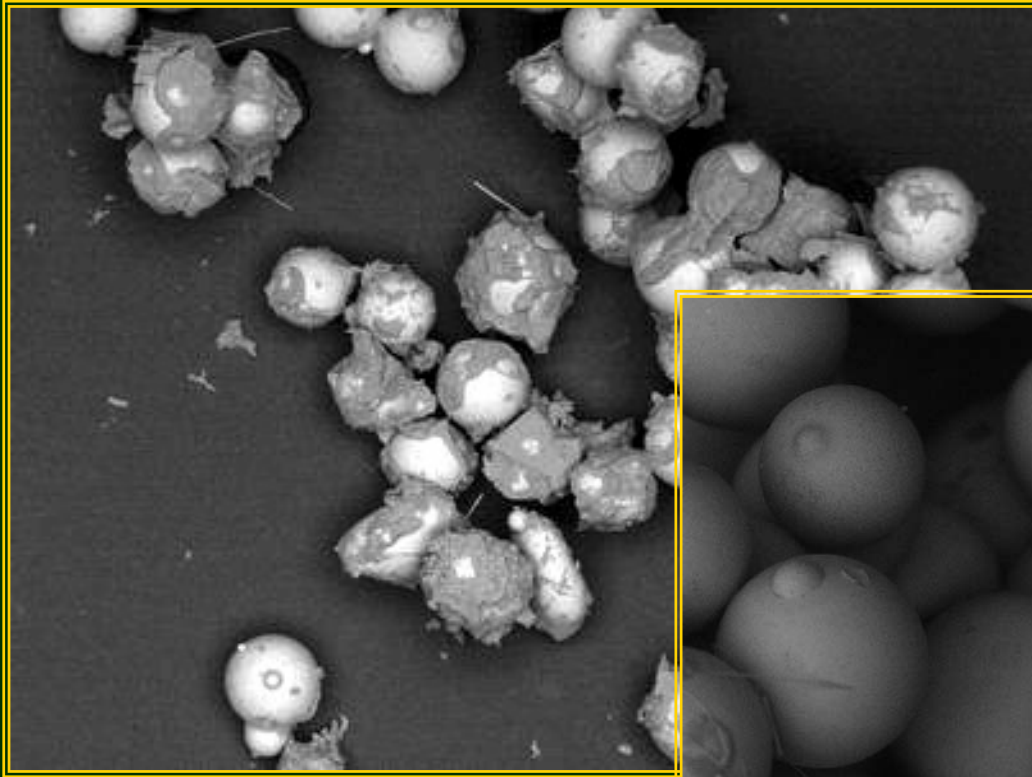
.....иные реакции.....



# Стабильность сорбента



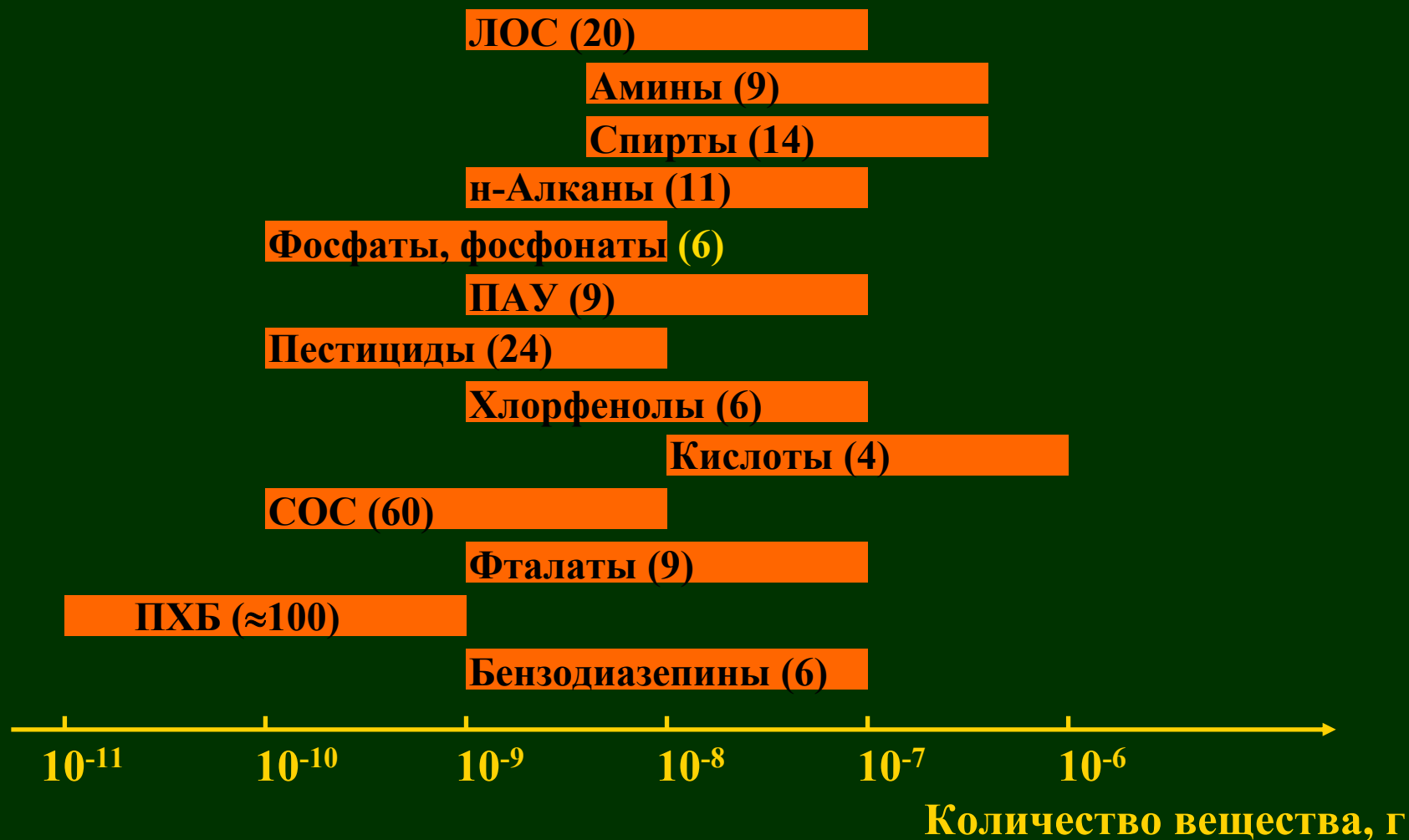
# Electron microscopy images



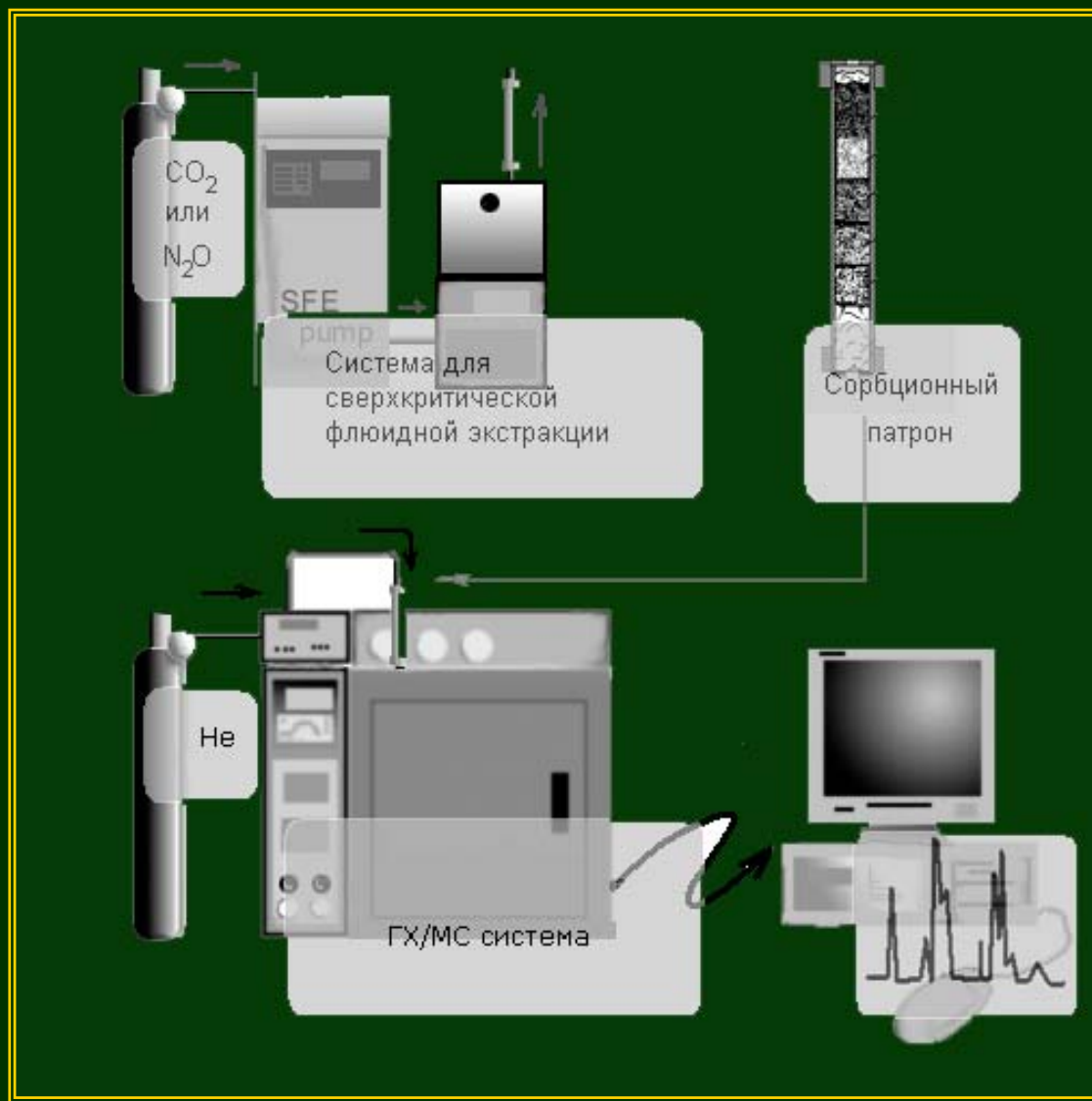
# Эффективность переноса (условия)

- скорость потока газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на выходе экстракционной системы (400-2000 мл/мин)
- температура рестриктора ( $40-250^\circ\text{C}$ )
- давление в экстракционной систем (8-30 МПа)
- температура в экстракционной системе ( $40-200^\circ\text{C}$ )

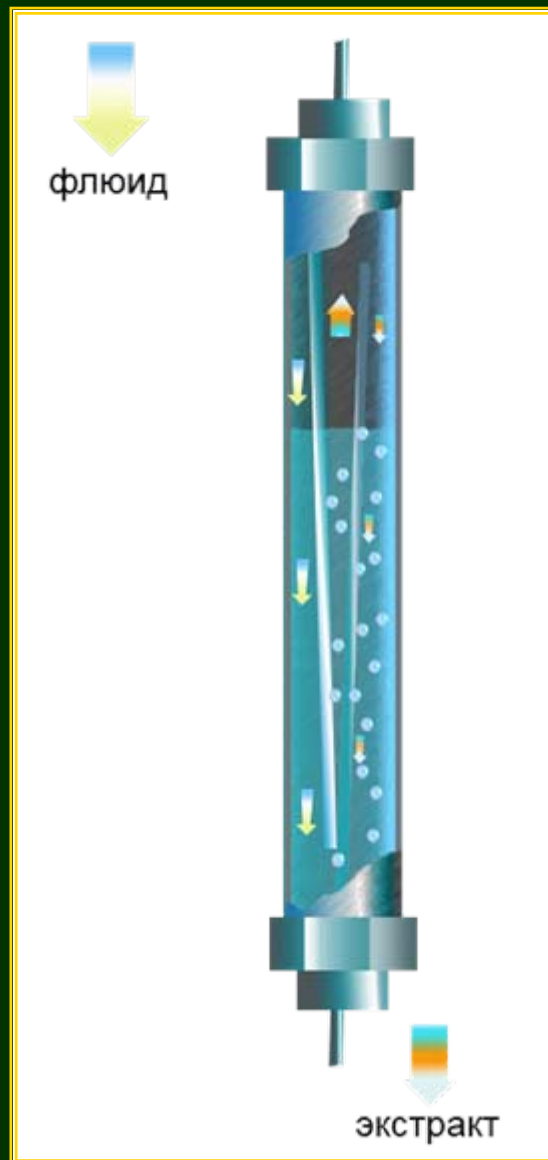
# Эффективность переноса (соединения)



# Схема проведения анализа



# Экстракция из водных растворов



# Экстракционные ячейки





# СФЭ заданных органических соединений

Соединения	Матрица	Диапазон концентраций $\times 10^7$ , %
ПАУ (9)	Водные растворы, почва	0.1-1
н-Углеводороды (11)	Водные растворы	0.1-1
Фталаты (9)	Водные растворы	0.1-1
ЛОС (20)	Водные растворы	0.1-1
ПХБ ( $\approx 100$ )	Водные растворы	0.0001-0.01
Сl-пестициды (15)	Водные растворы	0.001-0.1
P,N-пестициды (9)	Водные растворы	0.1-1
Хлорфенолы (6)	Водные растворы	0.1-1
Другие СОС (42)	Водные растворы, почва	0.1-1

# СФЭ заданных органических соединений

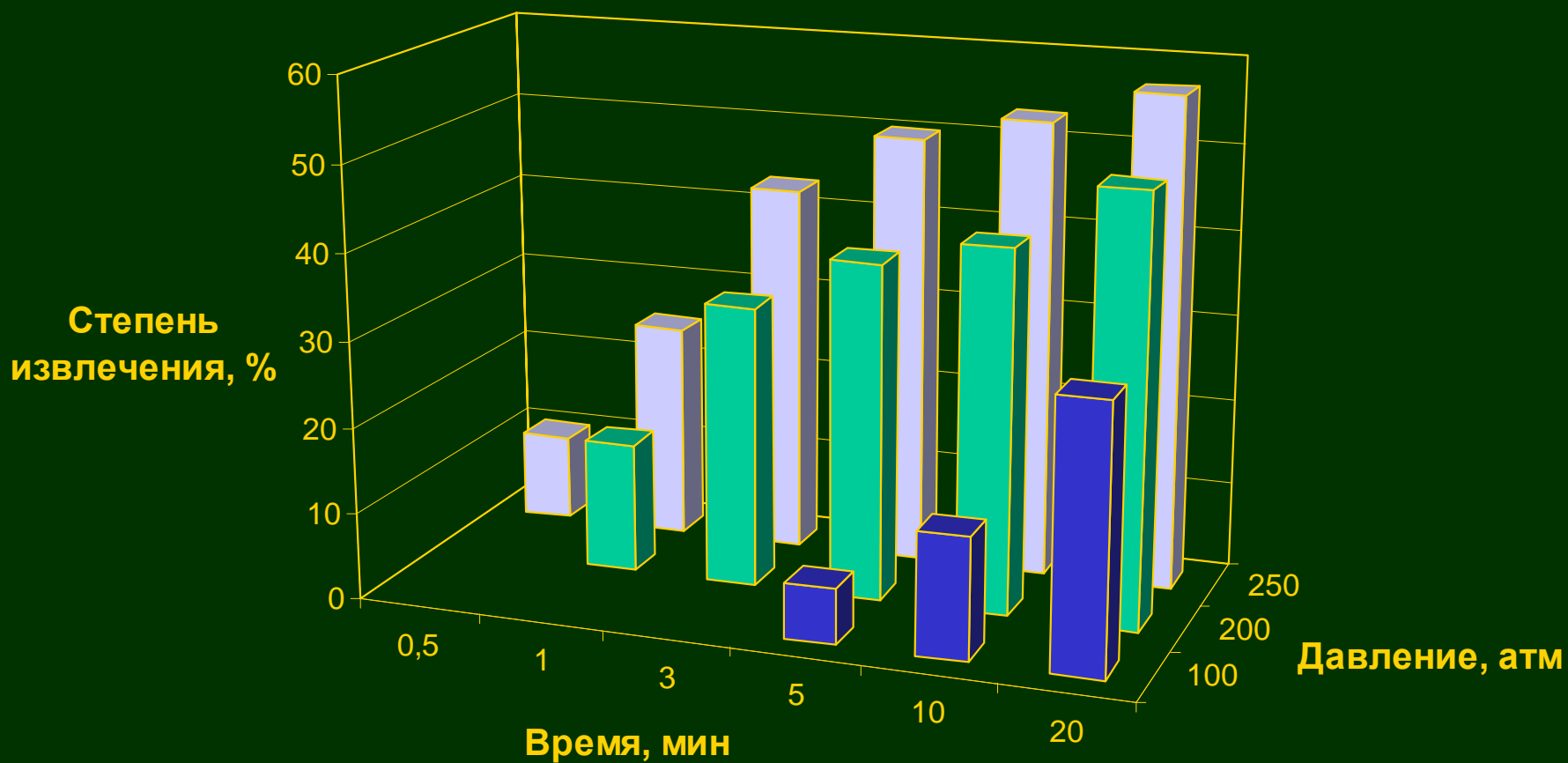
Соединения	Матрица	Диапазон концентраций $\times 10^7$ , %
Кислоты (4)	Водные растворы	0.1-1
Метилловые эфиры кислот (13)	Водные растворы	0.1-1
Фосфаты, фосфонаты (6)	Водные растворы	0.01-1
Одноатомные спирты (7)	Водные растворы	0.1-1
Диолы (7)	Водные растворы	0.1-1
Амины (6)	Водные растворы	0.1-1
Нитрозоамины (3)	Водные растворы	0.1-1

# Скорость экстракции

- Давление
- Температура
- Природа флюида и экстрагируемого соединения

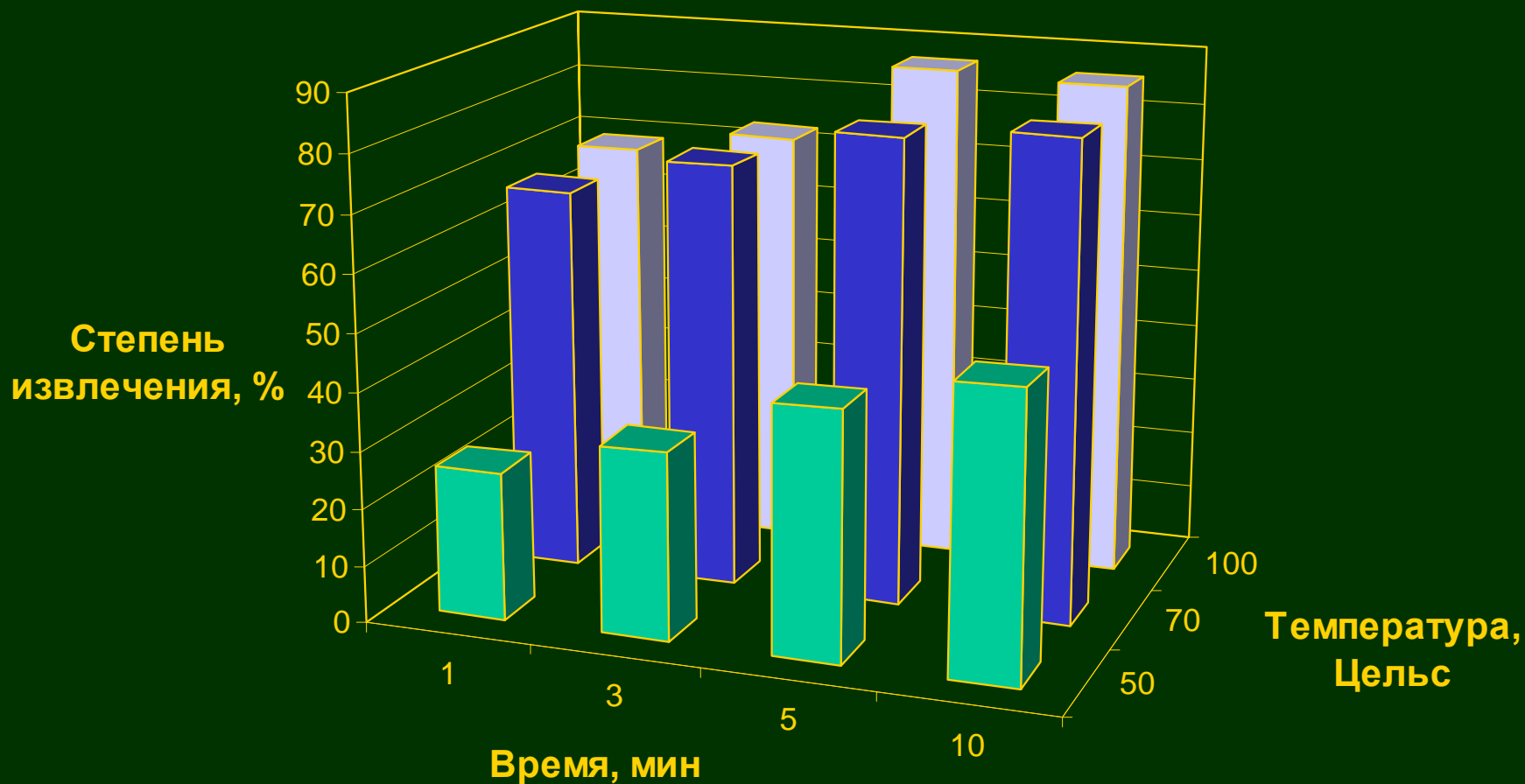
# СФЭ из почвы

(зависимость от давления)

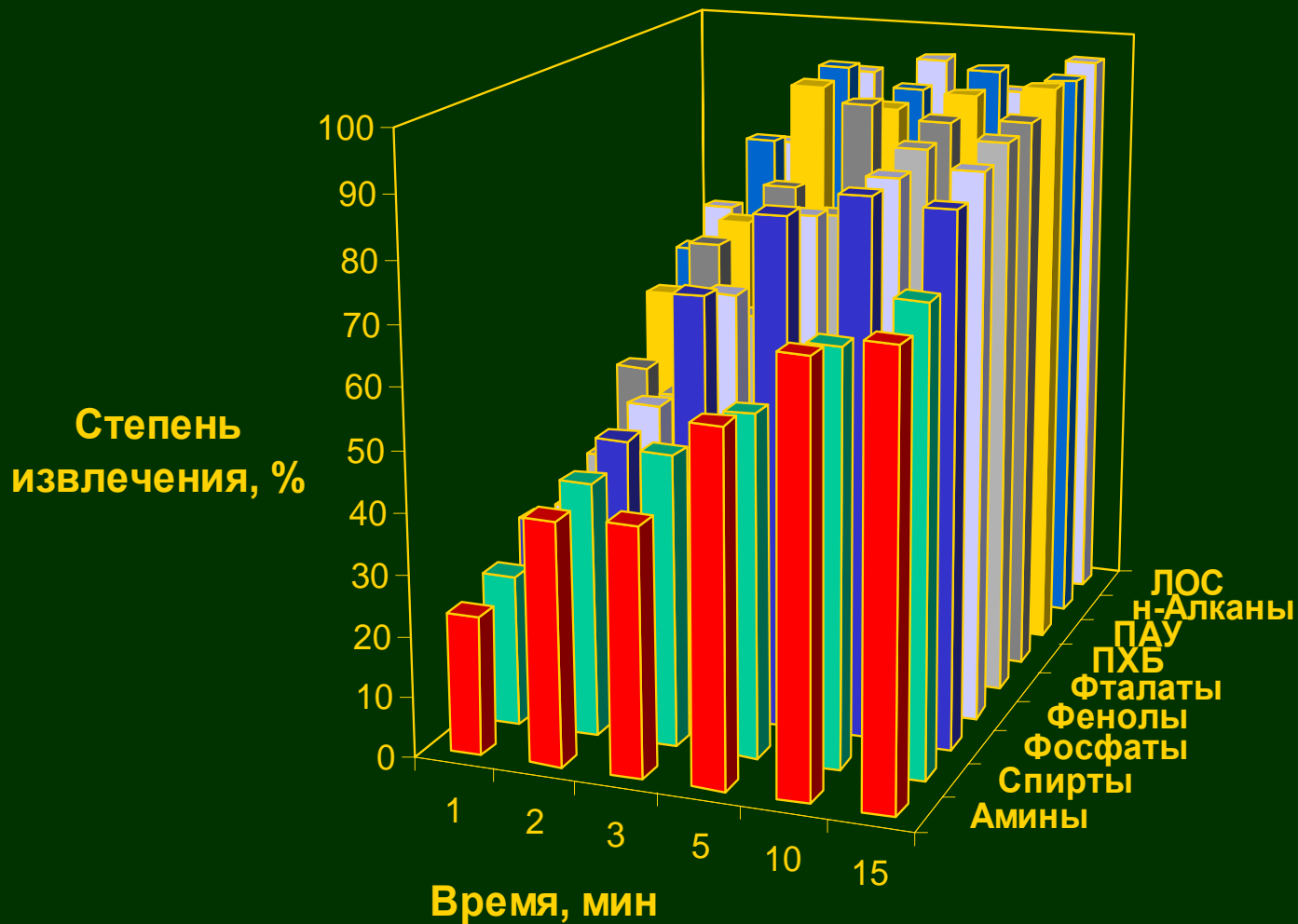


# СФЭ из почвы

(зависимость от температуры)



# СФЭ из водных растворов (природа соединения)



# Степень извлечения из водных растворов

Соединения	R, %	Время экстракции, мин
ПАУ	94±10	3
н-Углеводороды	95±12	3
Фталаты	90±10	5
ЛОС	92±11	3
ПХБ	92±14	4
Пестициды	93±13	4
Хлорфенолы	88±15	5-10
Другие СОС	96±13	5-10
Кислоты	67±17	10
Эфиры кислот	93±13	7
Фосфаты, фосфонаты	88±9	10
Спирты	76±18	15
Амины	73±15	15

## Степень извлечения из почв

Соединения	R, %	Время экстракции, мин
ПАУ	86±12	5-10
Другие СОС	84±11	5-10



# Определение органических соединений в воде

Соединения	Время анализа, мин	Диапазон линейности	$C_{\min}$ , %	Детектор
ПАУ	32	$10^3$	$10^{-9}$	ПИД
n-Алканы	28	$10^3$	$10^{-9}$	ПИД
Фталаты	46	$10^3$	$10^{-9}$ - $10^{-8}$	ПИД
Хлорфенолы	32	$10^1$ - $10^2$	$10^{-9}$ - $10^{-8}$	ЭЗД
ПХБ	37	$10^2$	$10^{-11}$	ЭЗД
Сl-пестициды	43	$10^2$	$10^{-10}$	ЭЗД
P,N-пестициды	35	$10^2$	$10^{-10}$	ПФД
Фосфаты и фосфонаты	30	$10^2$	$10^{-10}$	ППФД

# Определение органических соединений в воде

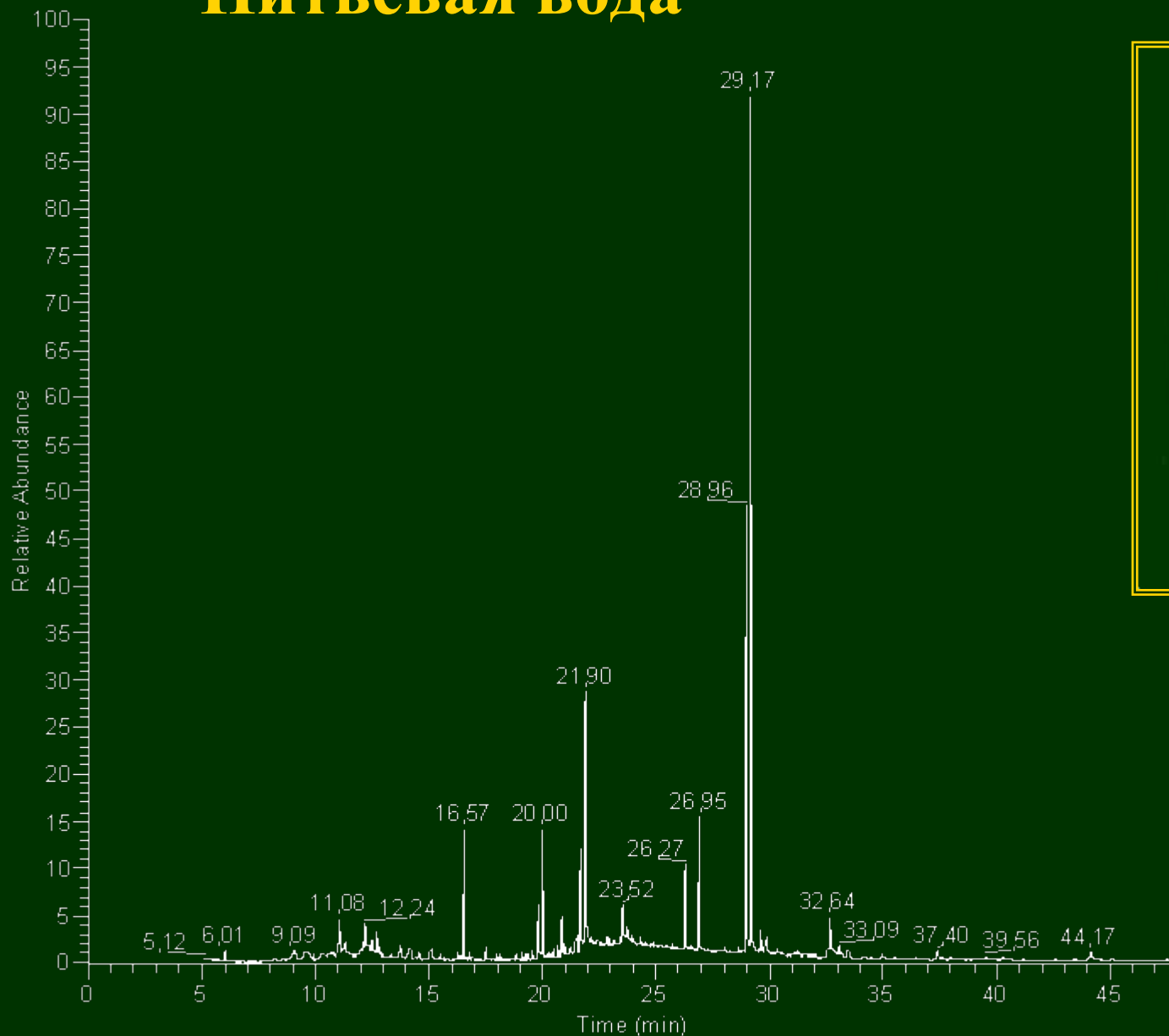
Соединения	Время анализа, мин	Диапазон линейности	$C_{\min}$ , %	Детектор
Алифатические кислоты	64	$10^3$	$10^{-8}$	ПИД
Эфиры алифатических кислот	63	$10^3$	$10^{-9}$	ПИД
Спирты	45	$10^3$	$10^{-8}$	ПИД
Амины	48	$10^3$	$10^{-8}$	ПИД
ЛОС	65	$10^2$	$10^{-10}$	МС
СОС	72	$10^2$	$10^{-10}$	МС

# Определение органических соединений в почве

Соединения	Время анализа, мин	Диапазон линейности	$C_{\min}$ , %	Детектор
ПАУ	35	$10^3$	$10^{-8}$	ПИД
СОС	60	$10^2$	$10^{-9}$ - $10^{-8}$	МС

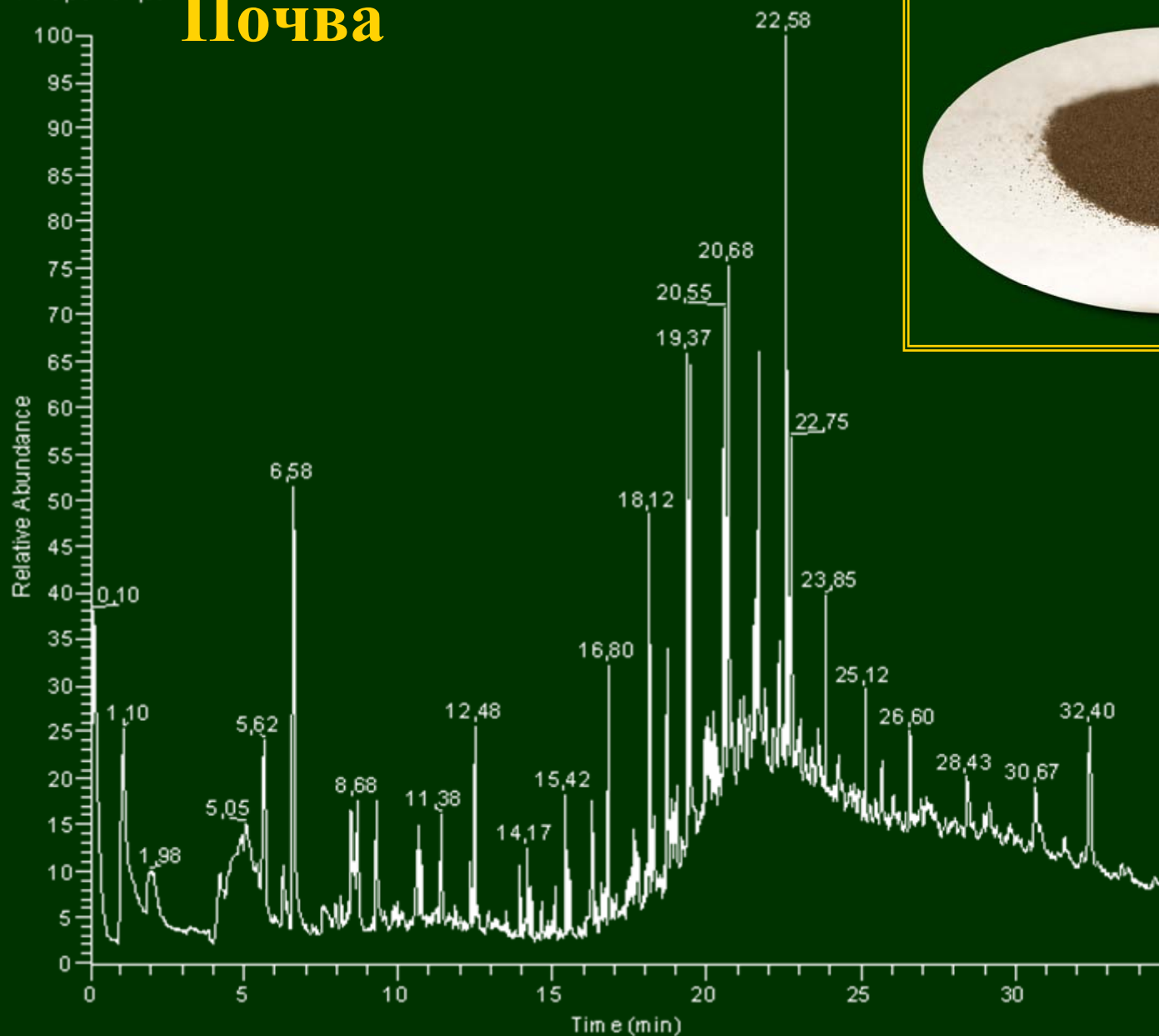
RT: 0,00 - 48,00

# Питьевая вода

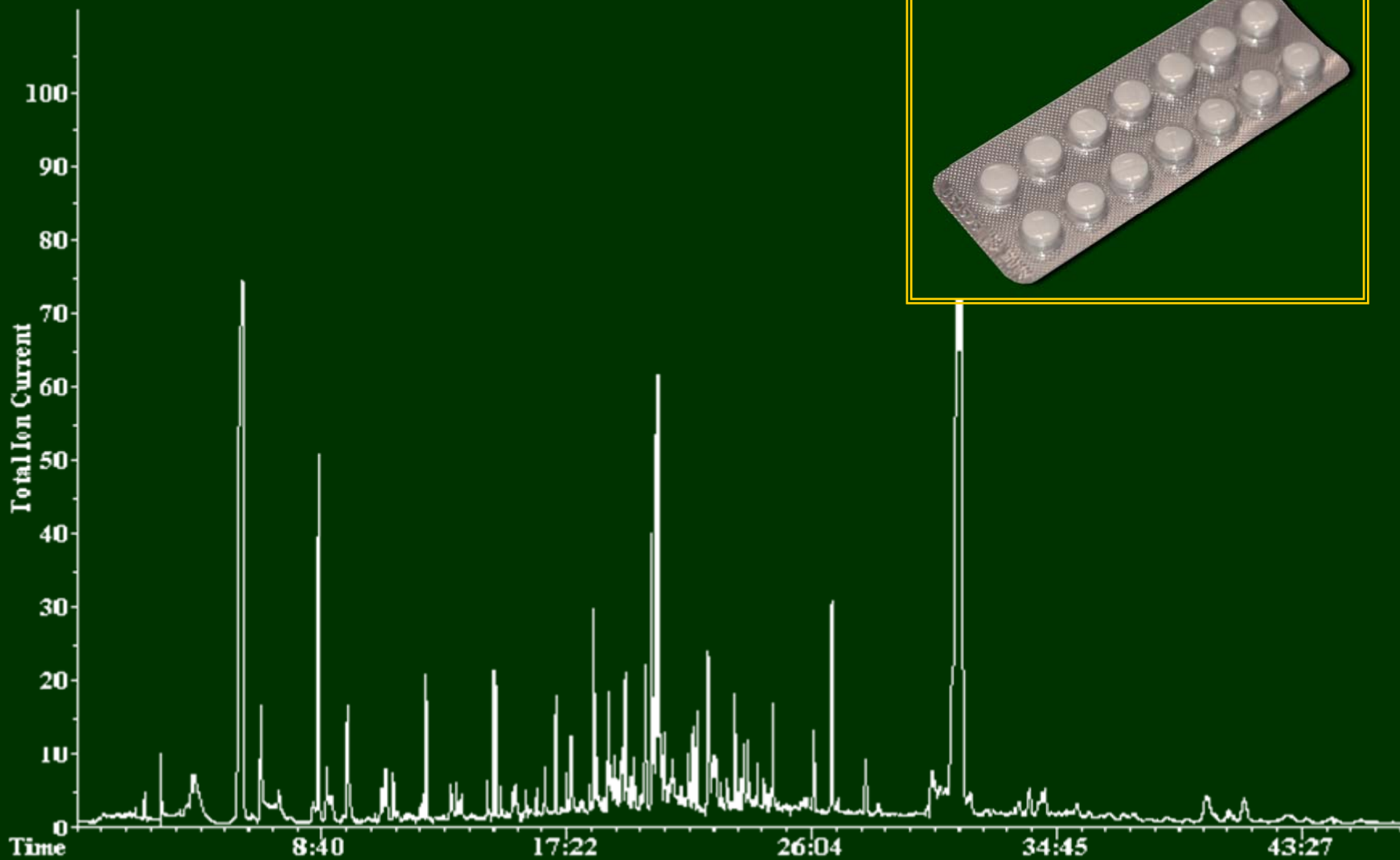


RT: 0,00 - 34,85

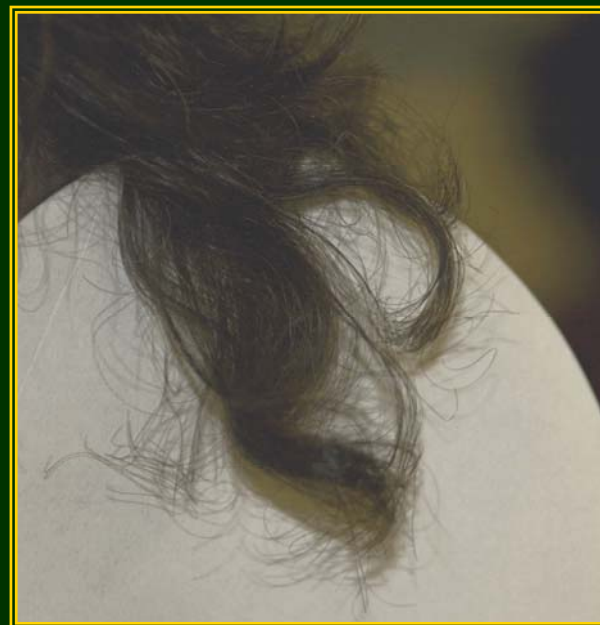
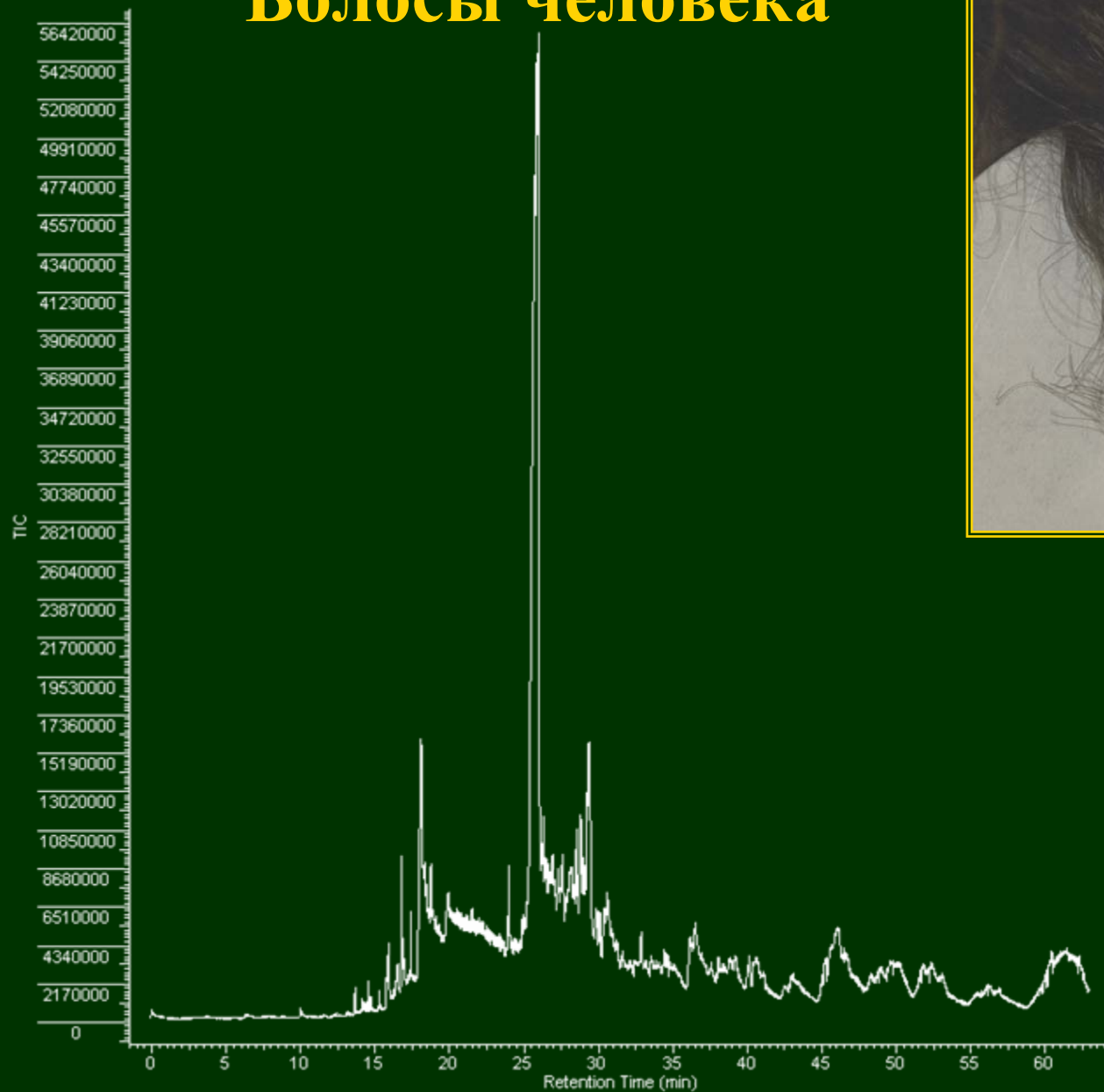
# Почва



# Фармпрепараты (октреотид)



# Волосы человека



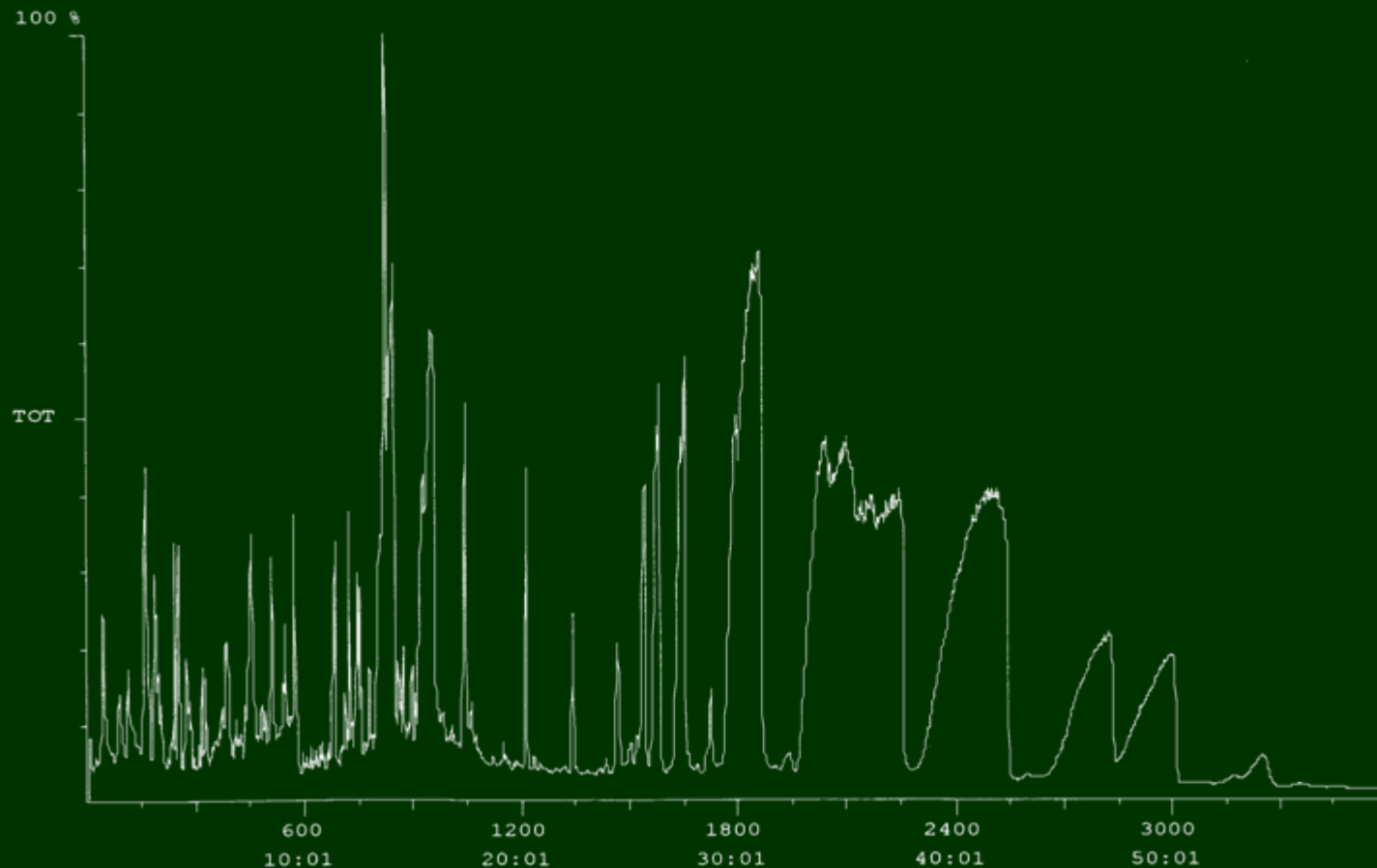
# Табачный лист (СОС)

Chromatogram Plot

Comment:

Scan No: 1799      Retention Time: 30:00      RIC: 2261043      Mass Range: 53 - 469

Plotted: 1 to 3597      Range: 1 to 3597      100% = 4946910





# ГХ/МС анализ экстрактов

Образец	Число зарегистрированных примесей (содержание, %)	
	ЖЭ	СФЭ
Питьевая вода	-	58 ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$ )
Почва	4 ( $10^{-7}$ )	39 ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$ )
Полиамид	20 ( $10^{-6}$ - $10^{-4}$ )	116 ( $10^{-7}$ - $10^{-3}$ )
Декстран	-	36 ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ )
Листья табака	39 ( $10^{-6}$ - $10^{-3}$ )	49 ( $10^{-7}$ - $10^{-3}$ )
Зеленый чай	-	50 ( $10^{-8}$ - $10^{-5}$ )
Волосы	-	111 ( $10^{-6}$ - $10^{-2}$ )
Оксид алюминия	9 ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$ )	27 ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$ )

# ГХ/МС анализ экстрактов

Препарат	Число зарегистрированных примесей (содержание, %)	
	ЖЭ	СФЭ
Диазепам	3 ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$ )	24 ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$ )
Феназепам	7 ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$ )	40 ( $10^{-6}$ – $10^{-1}$ )
Нитрозепам	6 ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ )	24 ( $10^{-6}$ – $10^{-3}$ )
Клоназепам	8 ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$ )	52 ( $10^{-6}$ – $10^{-3}$ )
Анальгин	9 ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ )	38 ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$ )
Аспирин	10 ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ )	16 ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$ )
Димедрол	7 ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ )	26 ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$ )
Октреотид	-	9 ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$ )

# Выводы

Разработан способ сочетания сверхкритической флюидной экстракции с капиллярной газовой хроматографией

Проведено исследование сверхкритической флюидной экстракции органических соединений из различных матриц в динамическом режиме

Метод использован для определения органических соединений в воде, почве, полимерных материалах, фармпрепаратах, растительных материалах и волосах человека на уровне  $10^{-10}$ - $10^{-2}\%$

**I.N., Glazkov, I.A. Revelsky, I.P. Efimov, Yu.A. Zolotov Journal of microcolumn separations, 11 (1999), №10, P.729-736**

**I.N., Glazkov, I.A. Revelsky, I.P. Efimov, Yu.A. Zolotov Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 365 (1999), №4, P.351-354**

**I.N., Glazkov, I.A. Rvevelsky, I.P. Efimov, Yu.A. Zolotov Chromatographia, 2000, V.52, #7/8, P.495-498**

**Вирюс Э.Д., И.Н. Глазков, Ревельский И.А., Мартынов А.А., Чепелянский Д.А. Вестн. Моск. Ун-та, 42 (2001), сер.2, №6, С. 418-422**

**А.А. Мартынов, И.Н. Глазков, И.А. Ревельский Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов, 2002, Т. 68, №8, С. 12-16**

**Н.Л. Бочкарева, И.Н. Глазков, И.А. Ревельский Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, 2003, Т. 69, № 1, С. 7-10**

**Кузякин С.В., И.Н. Глазков, Ревельский И.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А. Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, 2003, Т. 69, № 5, С. 3-6**

**И.Н. Глазков, Ревельский И.А., Кузнецов М.П., Мартынов А.А., Ефимов И.П. Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, 2003, Т. 69, № 6, С. 13-16**

**Кузнецов М.П., И.Н. Глазков, Ревельский И.А., Лузянин Б.П. Заводская Лаборатория. Диагностика материалов, 2003, Т. 69, № 6, С. 7-13**

**Бочкарева Н.Л., И.Н. Глазков, Ревельский И.А. Химико-фармацевтический журнал, 2003, Т. 37, № 7, С. 41-45**

**И.Н. Глазков, Ревельский И.А. Вестн. Моск. Ун-та, 44 (2003), сер.2, №4, С. 264-267**

**И.Н. Глазков, И.А. Ревельский, С.В. Кузякин, Ю.А. Золотов Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 11. С. 1200-1205.**

**И.Н. Глазков, И.А. Ревельский, Н.Л. Бочкарева Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 2. С. 124-136.**

**А.В. Богданов, И.Н. Глазков, Т.В. Поленова, И.В. Маруценко, И.А. Ревельский. Журн. аналит. хим. 2006. Т. 61. N. 10. С. 1014-1031**

**Н.Л. Бочкарева, И.Н. Глазков, И.А. Ревельский. Журн. аналит. хим. 2006. Т. 61. N. 11. С. 1173-1181**

- **Компания Neolab**
- **Московский комитет по науке и технологиям**
- **Международный научно-технический центр**
- **Химический ф-т МГУ**