

На правах рукописи



Гавриленко Михаил Алексеевич

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА СОРБЕНТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕЛАТНЫМИ
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Томск – 2016

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Официальные оппоненты: Лосев Владимир Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (г.Красноярск), старший научный сотрудник

Смагин Владимир Петрович,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» (г.Барнаул), кафедра техносферной безопасности и аналитической химии, профессор

Тарханова Ирина Геннадиевна,
доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится « 20 » января 2016 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д.212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в Научно–технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>

Автореферат разослан « 21 » октября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.212.269.04



Т. М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Определение микропримесей в смесях органических веществ, особенно природного происхождения, является сложной аналитической задачей ввиду многокомпонентности анализируемых объектов и их низких концентраций. Ограничения чувствительности и селективности инструментальных методов предполагают проведение концентрирования перед аналитическим определением, либо предварительное разделение на группы, селективные по требуемому исследователем признаку. Избирательность группового и индивидуального концентрирования для последующего аналитического определения может быть достигнута путем комплексообразования определяемых веществ с хелатными комплексами переходных металлов. Хелаты металлов способны к внешнесферному комплексообразованию с целевыми нуклеофильными веществами, последовательному образованию и разрушению нестойких комплексов и высвобождению накопленного сорбата. Импрегнированные в виде адсорбционных слоев на минеральные и полимерные носители, хелатные комплексы металлов характеризуются отсутствием растворения и набухания в большинстве водных и органических растворителей, химической стойкостью и механической прочностью. Варьирование природы и взаимного расположения атома металла и лигандов обеспечивает широкие возможности регулирования как скорости установления сорбционного равновесия, так параметров десорбции и элюирования веществ. Для концентрирования и разделения нуклеофильных органических веществ наиболее целесообразно использовать бидентатные хелатные комплексы переходных металлов вследствие образования хелатного цикла, усиливающего селективность комплексообразования.

Координационная сфера иона металла, в зависимости от насыщения, позволяет активно влиять на структуру сопряженных лигандов на поверхности носителя, что позволяет создавать многофункциональные материалы с широким варьированием диапазона сорбционных свойств. Сочетание нескольких механизмов удерживания и избирательность реакций комплексообразования дают преимущества перед неспецифичными сорбентами при разделении смесей нуклеофильных органических веществ, вплоть до таутомеров, структурных изомеров и энантиомеров. Многие хелаты металлов обладают способностью к изменению структуры сопряженных лигандов под воздействием неидеальных элюентов, что особенно интересно для разделения веществ методом газовой хроматографии.

Актуальность исследований аналитического применения хелатсодержащих сорбентов связана с импортозамещением в областях медицинской, газоочистной, биоинженерной техники, где требуются недорогие селективные сорбционные материалы. Также необходимы систематизация и обобщение экспериментального материала и поиск общих закономерностей, определяющих избирательность сорбции на хелатсодержащих сорбентах. Большинство известных закономерностей хроматографического разделения органических веществ на комплексах и солях металлов построено на изучении нескольких соединений и анализе малых выборок сорбатов. Для создания методологии сорбционного концентрирования на хелатсодержащих материалах необходимо установление взаимосвязи между строением, свойствами и условиями сорбции нуклеофильных органических веществ.

Цель работы: Изучение особенностей и аналитических возможностей концентрирования и разделения нуклеофильных веществ на сорбентах, модифицированных хелатными комплексами переходных металлов.

Задачи.

1. Установить аналитические возможности, особенности и ограничения использования сорбентов на основе хелатных комплексов переходных металлов в области разделения и селективной сорбции органических веществ.
2. Разработать новые аналитические приемы повышения селективности хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ за счет модифицирования поверхности сорбентов хелатсодержащими слоями и фазами.
3. Исследовать особенности сорбционного концентрирования органических веществ на хелатсодержащих сорбентах в варианте твердофазной экстракции.
4. Разработать методологию управления селективной сорбцией и предложить хелатсодержащие сорбенты для твердофазной экстракции и разделения таутомеров, энантиомеров и индивидуальных органических веществ в составе сложных смесей.
5. Создать комплекс методик для хроматографического анализа нуклеофильных органических веществ с использованием хелатсодержащих сорбентов.

Новизна.

1. Созданы новые хелатсодержащие сорбенты с широким диапазоном свойств в области хроматографического разделения и твердофазного сорбционного концентрирования органических нуклеофильных веществ.
2. Впервые рассчитан ряд термодинамических параметров сорбции тестовых веществ для 56 хелатсодержащих сорбентов. Значения этих величин позволяют прогнозировать способность хелатных комплексов переходных металлов к сорбции и разделению различных классов органических веществ.
3. Усовершенствованы алгоритмы пробоподготовки объектов сложной органической матрицы с использованием твердофазной экстракции для хроматографического определения.
4. Экспериментально подтверждены теоретические представления об эффективности пробоподготовки с использованием хелатсодержащих сорбентов. Впервые показана возможность комбинации хелатсодержащих сорбентов при концентрировании и последующем хроматографическом определении.
5. Сформулированы условия хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ на хелатсодержащих сорбентах в зависимости от способа модифицирования поверхности, элюента, варьирования иона металла, лигандов, полимера в комбинированной фазе, на основе которых решены практические задачи.
6. Впервые предложена схема использования хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования при определении микроколичеств нуклеофильных органических веществ в водных средах, и обоснованы преимущества этих материалов для пробоподготовки по сравнению с известными аналогами.

Практическая значимость.

Предложены новые сорбенты для решения задач селективного разделения и твердофазной экстракции нуклеофильных органических веществ. Разработаны условия получения хелатсодержащих сорбционных материалов для газовой хроматографии, твердофазной экстракции и сорбционного концентрирования. Ряд сорбентов внедрен в практику аналитического контроля на предприятиях инжиниринговой компании ОАО «СИАМ», ОАО «ТомскНИПИнефть» (г. Томск). Осуществлено препаративное выделение витаминов из растительного сырья и энантиомеров аминокислот из рацематов.

Предложены простые и эффективные методики очистки и концентрирования веществ на разработанных сорбентах. Способы апробированы в условиях пробоподготовки для спектрофотометрии, газовой и жидкостной хроматографии. Сорбенты для селективного концентрирования выпускаются с 2012 г. ООО «Ингас» (Томск).

Разработаны методики:

- хроматографического разделения кислородсодержащих соединений на хелатных комплексах металлов, в том числе с непосредственной групповой идентификацией нуклеофильных веществ;
- сорбционного концентрирования витамина Е из природного сырья, витамина К1 из растительного сырья;
- разделения D, L-энантиомеров аминокислот на ацетилацетонатных комплексах металлов с привитыми фрагментами аминокислот;
- экспрессного хроматографического определения алкилбензолов за счет использования фазового перехода диэтилдитиокарбаматного комплекса металла;
- групповой твердофазной экстракции фенолов, аминов на полимерном сорбенте, модифицированном комплексами переходных металлов;
- групповой твердофазной экстракции фторбензойных кислот в водных растворах и водно-углеводородных эмульсиях для последующего ВЭЖХ определения.

Диссертационная работа проведена при финансовой поддержке ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы»: «Синтез и исследование замещенных дикетонатов металлов как компонентов высокоселективных наноструктур на поверхности промышленных сорбционных материалов» (2005), «Изучение селективности ацетилацетоната никеля нанесенного на силикагель к сложным органическим молекулам» (2005), Минобразования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № П990, грантом Минобразования РФ Е02-12.6-66, грантами РФФИ 03-03-42502, 11-03-90900-моб_снг_ст, 12-03-90906-моб_снг_ст, грантом РНФ 14-19-00926.

Утверждение темы диссертации.

Тема утверждена протоколом заседания Ученого совета Томского государственного университета №9 от 28.12.2007.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

Экспериментальные исследования по теме диссертации, написание научных статей, подготовка и представление научных докладов на конференциях разного уровня выполнялись автором лично, или при его непосредственном участии. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, и включенные в диссертацию, состоял в формировании направления и общей постановки задач в области создания новых сорбционных материалов на основе хелатных комплексов переходных металлов, а также в планировании эксперимента, обосновании условий и методологии исследования, обработке, анализе и обобщении результатов, формулировке научных положений.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Все исследования проведены на современном оборудовании, интерпретация данных проведена корректно и достоверно. Полученные результаты подтверждаются использованием в работе государственных стандартных образцов, обработкой экспериментальных данных с определением правильности и повторяемости результатов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: серии международных конгрессов по аналитической химии Euroanalysis 11, 12, 13 (Лиссабон, Португалия, 2000; Дортмунд, Германия, 2002; Саламанка, Испания, 2004), Congress on Analytical Sciences ICAS (Токио, 2001, Москва, 2006, Kyoto, 2011); серии Всероссийских конференций по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика», 1998, 2000, 2003; серии конференций по аналитической химии ИМА «Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications», 2001, 2003. Также результаты представлены на Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза, 1998, Москва; Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 1998, 2006, 2010; 22nd Symposium on chromatography, 1998. Roma; Всерос. Симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, 1999, Москва; Int. Symp. "Balaton-99", 1999, Siofok, Hungary; Int. Symp. OMCOS-10, 1999, Paris, France; Third Russ.-Korean Int. Symp. "KORUS-99", 1999, V.2; II Inter. conf. "Eswatech-98", S.-Peterburg, 1998; European research conf. "Chemistry and Physics of Multifunctional Materials". San Feliu de Guixols, Spain, 1999; I Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология», Санкт-Петербург, 1999; Тез. Всерос. конф. «Химический анализ веществ и материалов», 2000, Москва; XXX Int. conf. of scientific group of chromatography and related techniques, 2001, Valencia, Spain; 7th Russian-German-Ukrainian Analytical Symposium ARGUS-2001, Байкальск; 11th Int. Symp. "Advances and applications of chromatography in industry", 2001, Bratislava, Slovak Republic; 6th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry. 2002. Erperheide. Belgium; 3rd Int. symposium on separations in the biosciences, Moscow, 2003; VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2004 г., Новосибирск; Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России», 2004, Москва; Всерос. конф. «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии», Самара, 2005; Int. Conf. "Chemistry, Chemical engineering and Biotechnology". Tomsk, Russia, 2006; VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск. 2008; Съезде аналитиков России, Москва, 2010; Всерос. конф. Аналитическая хроматография. Краснодар, 2010; IUPAC International Congress on Analytical Sciences, 2011, Kyoto, Japan; XIV Всеукраинская научно-практическая конференция «Технология-2011»; XII Всероссийская научно-практической конференции с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск,

2012; Международная конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии», Томск, 2011, 2013, 2015; Всерос.конф. «Теория и практика хроматографии», Самара, 2015.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 монографии, 1 обзор, 41 статья, получено 9 патентов РФ.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования и выявленные закономерности сорбционного концентрирования и хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ на хелатных комплексах переходных металлов.
2. Зависимости между сорбционными свойствами и составом комплекса металла, способом модифицирования поверхности носителя, состава элюента, варьирования иона металла, лигандов, полимера в комбинированной фазе.
3. Новые сорбционные материалы для аналитического определения и концентрирования нуклеофильных органических веществ.
4. Рекомендации по применению хелатсодержащих комплексов переходных металлов для твердофазной экстракции и хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ из растворов.
5. Алгоритмы хроматографического разделения и твердофазной экстракции нуклеофильных веществ с использованием хелатсодержащих сорбентов.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа изложена на 301 странице, состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов и списка литературы, включающего 299 наименования, и содержит 99 рисунков и 80 таблиц.

Во введении обоснована актуальность изучаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов.

В *первой главе* литературный обзор содержит сведения о применении комплексов металлов в аналитической химии, прежде всего, в хроматографии и сорбционном концентрировании в процессе пробоподготовки. В настоящее время накоплен экспериментальный материал по изучению возможности хроматографического разделения и предварительного концентрирования соединений различной природы на сорбентах, включающих в свой состав соли, комплексы и хелатные соединения металлов. Развитие методологии применения хелатсодержащих сорбентов в аналитической химии началось с использования летучих комплексов металлов. Затем было отмечено, что при осаждении летучих хелатных комплексов на поверхность сорбентов возрастает селективность разделения по отношению к соединениям с кратной связью. Впоследствии это свойство было расширено на процессы разделения кислород- и азотсодержащих органических веществ. Сложность повышения селективности за счет комплексообразования в хроматографических методах и сорбционном концентрировании заключается в особенности последовательного создания-разрушения нестойких комплексов.

Это отличает ситуацию от проблемы повышения избирательности комплексообразования в фотометрических методах или реакциях образования окрашенных комплексов металлов в растворах, где преимущественная форма соединения соответствует наиболее устойчивому комплексу. Принципиальной

является возможность быстрого и полного разрушения ассоциата хелата с сорбатом при сохранении базовой структуры исходного комплекса металла. Наиболее полно этому условию соответствуют бидентатные хелатные комплексы переходных металлов. Сделанные ранее эпизодические попытки их изучения в аналитических целях показали эффективность таких сорбентов в газовой хроматографии, однако, препятствием стала летучесть использованных ацетилацетонатов металлов. Тем не менее, для невысоких температур до 150 °С или для сорбционного концентрирования это не является серьезной проблемой, и в этом случае целесообразно использование сорбентов, модифицированных хелатами, для улучшения аналитических характеристик разделения и концентрирования.

Селективная сорбция веществ и целенаправленный синтез сорбентов для этой цели, способных эффективно работать на границе фаз, являются проблемами, актуальными как в теоретическом, так и в практическом плане. Отличительными чертами хелатсодержащих сорбентов являются воспроизводимость параметров удерживания и повышенная селективность разделения, обусловленная специфическими взаимодействиями по донорно-акцепторному механизму. Длительное время подбор комплексов металлов и способа формирования геометрии адсорбционного слоя и неподвижной фазы на поверхности сорбента осуществлялся спонтанно и не носил предсказательного характера, что затрудняло целенаправленный синтез модифицированных сорбентов с заданными свойствами. В настоящее время, благодаря накопленному экспериментальному материалу, становится возможным выявить основные закономерности конкурентного механизма комплексообразования в многокомпонентных системах. При этом очевидно, что в качестве основной концепции межмолекулярных взаимодействий в гетерогенной системе необходимо рассматривать соответствие геометрии и природы функциональных групп сорбатов и хелатов металлов.

Варьируя природу модифицирующего комплекса за счет центральных атомов металла с различным электронным строением или смены лигандов, выбирая носители с различной геометрической структурой поверхности, возможно управление скоростью и порядком элюирования компонентов разделяемой смеси. Такое сочетание открывает широкие возможности для целенаправленного синтеза новых сорбционных материалов с заданным набором аналитических свойств.

Кроме аналитических целей, их возможности используются при изучении физико-химических процессов, структурных характеристик и каталитической активности, межмолекулярных взаимодействий различного рода, а также препаративного выделения веществ. Сорбционные материалы, содержащие соединения металлов, могут быть разделены на две группы:

1. Комбинированные неподвижные жидкие фазы, в которых комплекс металла или неорганическая соль растворены в полимере.
2. Адсорбенты, в которых металлы представлены в виде солей, оксидов, комплексных соединений, металлоорганических полимеров.

Интерес к новым металлосодержащим сорбентам и фазам для газовой хроматографии подтолкнул к использованию комплексных соединений в качестве адсорбционных слоев и компонентов неподвижных жидких фаз. Началось активное исследование способности хелатов металлов к селективному разделению за счет межмолекулярных взаимодействий. В первую очередь, реализованы попытки по применению β -дикетонатов Be, Al, Ni, Zn; глиоксиматных комплексов Ni, Pt и Pd;

комплексов Pd, Al и Cu с серусодержащими органическими лигандами; фталоциановые комплексы Co и Cu (таблица 1).

Таблица 1. Комплексы металлов, применяемые в аналитической химии для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования

Лиганд	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	Eu ³⁺
Ацетилацетон	б	б	+	+	б	б	б	+	+
Диметилглиоксим	б	-	-	+	+	-	-	+	-
Ализарин	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фталоцианин	+	+	б	+	б	-	-	+	-
8-Оксихинолин	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Диалкилдитиокарбамат	+	+	+	-	б	-	-	-	-
Фенантролин	+	-	-	+	+	-	-	-	+

б – синтезированы и исследованы ранее

+ – синтезированы и исследованы в настоящей работе

- – не показали применимости в ГХ и ТФЭ вследствие неустойчивости или низкой селективности разделения

Основные направления исследования аналитического применения хелатных комплексов связаны с разработкой методов направленного синтеза адсорбентов с заданным набором сорбционных свойств, а также методов модифицирования поверхности адсорбентов. Первое направление связано с разработкой синтезов однородных органических полимерных адсорбентов, распространение которых в практике хроматографического анализа связано с возможностью регулирования их химической природы, структурных характеристик. Целенаправленный синтез из мономеров с различными функциональными группами, а также многочисленные методы модифицирования уже готовых полимерных сорбентов позволяют получать хроматографические материалы с заданным набором структурно-сорбционных свойств. Второе направление развивается, в основном, в отношении сорбентов на неорганических матрицах и включает различные методы геометрического, адсорбционного (физического) и химического модифицирования поверхности. Модифицирование таких носителей комплексами переходных металлов, химически связанных с поверхностью минеральных носителей, например, кремнезёмов или силикагелей, как наиболее часто используемых, позволяют разделять многие органические соединения, проявляющие донорно-акцепторные свойства.

Несмотря на несколько меньшую селективность по сравнению с НЖФ, применение адсорбентов имеет ряд преимуществ, например, значительной сорбционной емкостью, что благоприятным образом сказывается на разделении газообразных веществ, а также на процессе сорбционного концентрирования. Высокая термостойкость, присущая многим из них позволяет разделять высококипящие жидкости при температурах до 300 °С и выше.

Анализ современного состояния использования в аналитической химии сорбционных материалов на основе соединений и комплексов металлов показывает, что в мире активно проводятся работы по исследованию их аналитических и физико-химических свойств, по установлению влияния природы металлов, лигандов, способа модифицирования на характеристики разделения сложных смесей, а также для сорбционного концентрирования микропримесей.

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет центрального атома металла или смены лигандов, а также использование носителей с различными структурными и сорбционными свойствами поверхности позволяет изменять сорбционную емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг возможностей аналитического разделения сложных смесей органических соединений и сорбционного концентрирования микропримесей. Использование свойств избирательного комплексообразования в сорбционных процессах открывает возможности целенаправленного синтеза новых селективных материалов для разделения смесей нуклеофильных органических соединений, в том числе их структурных и оптических изомеров.

Во второй главе проведено изучение структуры слоев хелатных комплексов металлов на поверхности неорганических и полимерных сорбционных материалов. В целях получения специфических, селективных в отношении широкого круга органических соединений, сорбентов в качестве модификаторов выбраны внутрикомплексные соединения хелатов переходных металлов. Использование соединений данного типа, в силу особенностей их химической природы, позволяет вносить существенные направленные изменения в свойства сорбционных материалов, направленные на улучшение характеристик сорбции и разделения. Исследование проведено с использованием ацетилацетонатов Fe^{3+} , Eu^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , диметилглиоксиматов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , ализариновых комплексов Fe^{3+} , Al^{3+} , 8-оксихинолинов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , фталоцианинов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Синтезированные сорбенты на носителях силикагеля, хроматона, силохрома и поливинилбензола, с привитыми различными способами комплексами металлов, обладают достаточной термической стабильностью, способны к твердофазной экстракции (ТФЭ) и хроматографическому разделению смесей органических соединений. Результаты исследования закономерностей сорбции и физико-химических характеристик новых сорбционных материалов показали перспективность хелатсодержащих сорбентов для использования в научных и прикладных аналитических целях.

Сорбционные и хроматографические свойства материалов, модифицированных комплексами металлов, существенно зависят от способа нанесения. Проведено сравнение сорбционных свойств слоев хелатов металлов, синтезированных химическим путем, при котором хлорид металла закрепляли на поверхности носителя через гидроксильные группы, затем проводили реакцию комплексообразования с лигандом. В другой группе сорбентов слой хелата формировали путем смешивания носителя с раствором хелата металла и последующим испарением растворителя.

При адгезионном закреплении на поверхности носителя образуются конгломераты, что не позволяет в полной мере реализовать специфические взаимодействия с сорбатом, но увеличивает время элюирования за счет неспецифичных взаимодействий. Вследствие этого селективность разделения компонентов внутри одного гомологического ряда различается для сорбентов, нанесенных химической прививкой и адгезионным закреплением. Адгезионное закрепление повышает полярность к ароматическим соединениям, спиртам и кетонам, что связано с плоской ориентацией хелата при расположении комплекса металла на значительной удельной поверхности. Плоские молекулы MePhC связаны с поверхностью так, что атом металла и неподеленные электронные пары азота доступны для донорно-акцепторного взаимодействия нуклеофильных фрагментов

молекулы сорбата с ионом металла. В качестве общей меры селективности полученных адсорбционных слоев и НЖФ использован коэффициент σ_n , определенный из расстояния между линиями логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов. Наибольшая селективность разделения между классами органических соединений достигается на колонках с максимальным расстоянием между зависимостями, что подтверждено выводами регрессионного анализа.

Селективность некоторых синтезированных сорбентов по отношению к некоторым классам органических соединений оценена в таблице 2.

Таблица 2. Возрастание коэффициента селективности хелатсодержащих сорбентов по отношению к некоторым классам органических соединений ($n = 4$; $P = 0,95$)

Способ модификации	Хелат	Алкены	Арены	Спирты	Кетоны	Пиридин
Синтез	Me(acac) _n	1.2-1.5	1.4-1.6	1.8-2.1	1.3-1.6	1.6-1.9
	MePhC	1.3-1.6	1.4-1.6	1.3-1.6	1.3-1.5	1.3-1.5
	Me(alz) _n	1.3-1.5	1.3-1.5	1.1-1.3	1.2-1.6	1.2-1.3
	Me(oxhl) _n	1.3-1.6	1.2-1.4	1.1-1.3	1.2-1.5	1.2-1.4
	Me(dmgl) _n	1.3-1.6	1.2-1.5	1.2-1.5	1.2-1.5	1.2-1.5
Адсорбция	Me(acac) _n	1.4-1.8	1.7-1.9	1.9-2.2	1.4-1.8	1.9-2.1
	MePhC	1.4-1.5	1.6-1.9	1.6-1.8	1.4-1.5	1.2-1.5
	Me(alz) _n	1.2-1.4	1.3-1.5	1.1-1.3	1.2-1.4	1.2-1.6
	Me(oxhl) _n	1.1-1.3	1.2-1.4	1.1-1.2	1.1-1.3	1.2-1.3
	Me(dmgl) _n	1.1-1.4	1.2-1.4	1.1-1.4	1.1-1.4	1.2-1.4

Слой Me(acac)_n удерживает соединения, имеющие возможность специфического взаимодействия, практически равным образом на носителях с различающейся удельной поверхностью (хроматон, силипор, полисорб) при условии создания плотного монослоя. Поверхностные слои с импрегнированным и синтезированным Me(acac)_n не проявляют значительного различия в удерживании алкенов, ароматических соединений, однако время элюирования спиртов и пиридина существенно возрастает. По-видимому, удерживание этих классов соединений больше зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции, на что указывает резкое падение времени элюирования с повышением температуры эксперимента, что может быть реализовано при небольшом угле наклона лиганда к поверхности сорбента.

Адсорбционный слой Me(alz)_n проявляет умеренную склонность к специфическим взаимодействиям, также как Me(oxhl)_n и Me(dmgl)_n, что проявляется в незначительном увеличении удерживания алкенов, аренов и спиртов. Увеличение селективности разделения на носителях со значительной удельной поверхностью можно отнести скорее к свойствам носителя, чем к влиянию модифицирующего поверхностно-привитого слоя.

Для сорбентов с MePhC отмечено возрастание удерживания алканов и аренов, что связано со строением иммобилизованного комплекса, в котором плоская ориентация лигандов существенно усиливает дисперсионные взаимодействия и

экранирует специфическое взаимодействие сорбатов с активным центром комплекса. При этом молекулы сорбата имеют возможность диффундировать через поверхностно-привитой слой и взаимодействовать непосредственно с поверхностью носителя, на что указывает необратимая сорбция спиртов C_1-C_2 . Этот эффект существенно ниже на импрегнированных фазах с $MePhC$.

Изменения способности сорбентов к селективному удерживанию углеводородов предельного, непредельного, ароматического ряда в зависимости от типа хелата, наиболее выражены при синтетическом способе нанесения хелатных комплексов металлов.

Строение сорбционных слоев. Для характеристики взаимодействий на границе раздела фаз изучены изменения удельной поверхности и пористости адсорбентов. Текстуру исходных носителей и модифицированных образцов изучали адсорбционными методами. На рисунках 1,2 представлены изотермы адсорбции паров бензола на Хроматоне NAW и образцах, модифицированных $Ni(acac)_2$ и $Fe(acac)_3$.

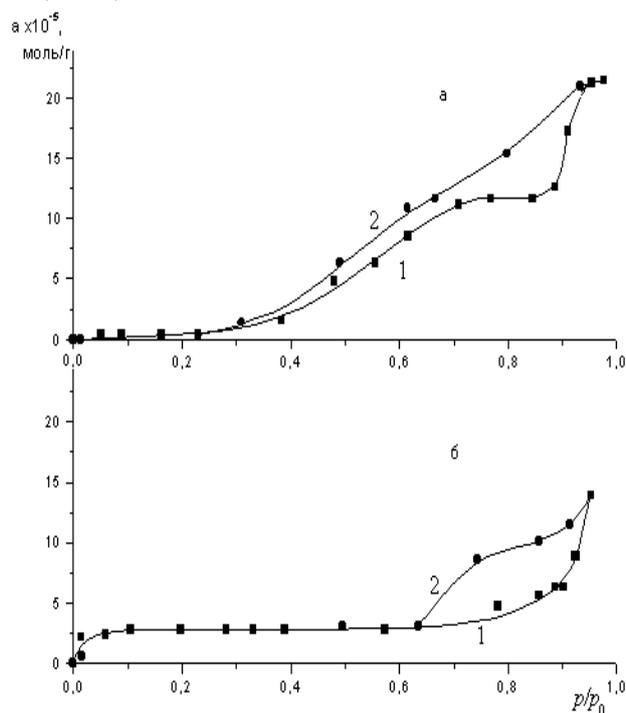


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на Хроматоне NAW с комбинированной неподвижной фазой, содержащей 5% ПЭГ и 5 % $Ni(acac)_2$; а – исходный образец; б – прогретый при 150 °С.

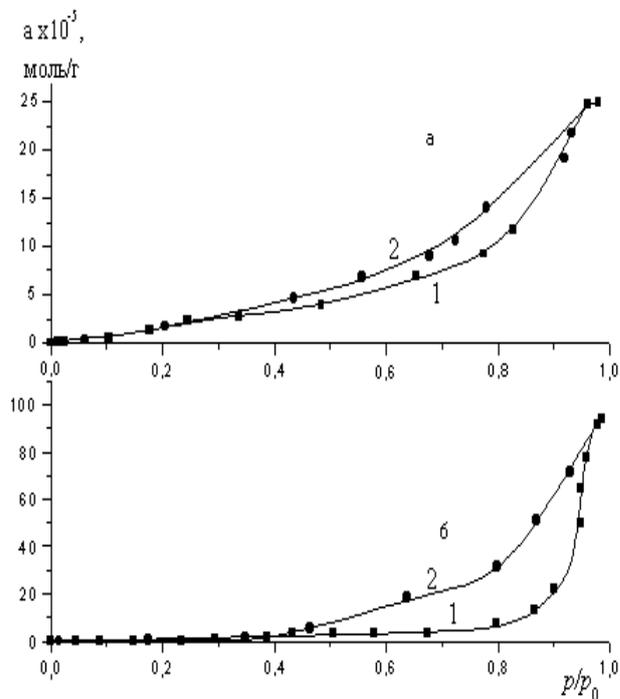


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на Хроматоне NAW с комбинированной неподвижной фазой, содержащей 5 % ПЭГ и $Fe(acac)_3$; а – 2,5 % $Fe(acac)_3$; б – 5 % $Fe(acac)_3$.

Величины удельных поверхностей и ход изотерм адсорбции/десорбции, наличие гистерезисных петель указывают на наличие микро- и мезопор. Как и ожидалось, модифицированные сорбенты имеют меньшую удельную поверхность по сравнению с исходными (таблица 3).

Таблица 3. Морфология поверхности модифицированного Полисорба

Сорбент	$S_{уд}$, (м ² /г)	$d_{пор}$ (нм)	Термическая устойчивость, °С
Полисорб 1	274	12,5	299
Полисорб 1 - $Eu(acac)_3$	213	4,7	315
Полисорб 2	90	7,5	285
Полисорб 2 - $Eu(acac)_3$	76	5,4	300

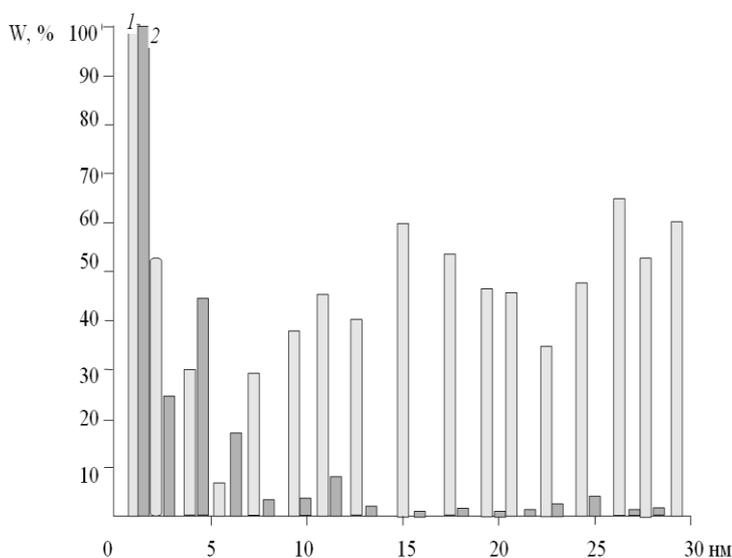


Рисунок 3 – Гистограмма распределения размера пор по радиусу в Полисорбе 2, модифицированном $Eu(acac)_3$ по объему (1) и поверхности (2).

Уменьшение поверхности в первую очередь связано с заполнением мелких и сокращением диаметра крупных пор, что улучшает геометрические характеристики поверхности.

Анализ полных изотерм адсорбции и гистограмм порометрии исходных и модифицированных сорбентов (рис. 3, на примере полидивинилбензольного сорбента Полисорб, модифицированного $Eu(acac)_3$) показал, что $Eu(acac)_3$ преимущественно закрепляется в порах с большим диаметром, которые в исходном сорбенте вносят большой вклад в объем, но незначительный в площадь

поверхности. При этом модифицирование приводит к уменьшению вклада крупных пор $r=8,0-30,0$ нм в характеристики сорбента.

Способность сорбента к удерживанию соединений обусловлена уровнем развитости поверхности, а также наличием центров адсорбции, активных в проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий. Нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа, будь то в виде компонента комбинированной фазы или же, как индивидуальное соединение, приводит к уменьшению удельной поверхности и, соответственно, пористости. Наряду с этим, на поверхности полученных сорбентов образуются центры, способные специфически взаимодействовать с молекулами сорбата. Хроматографическая полярность является одним из основополагающих факторов при выборе сорбента, как для целей аналитического разделения, так и сорбционного концентрирования.

Результаты, полученные в ходе эксперимента по исследованию закономерностей удерживания и физико-химических характеристик новых хроматографических материалов, показали перспективность нового типа сорбентов для использования в научных и прикладных целях. Установлено, что сорбенты с нанесенными на поверхность слоями внутрикомплексных соединений можно успешно применять для селективного разделения алифатических спиртов, углеводов и карбонильных соединений за счет специфического донорно-акцепторного взаимодействия в системе сорбат-сорбент.

Применение комплексов в качестве модификаторов хроматографических материалов позволяет направленно изменять свойства сорбентов в целях улучшения качества аналитического разделения или сорбционного концентрирования, сообразно конкретной решаемой задаче исследователя. Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов в зависимости от конкретной решаемой аналитической задачи. Причем это относится не только к сорбентам на основе минеральных носителей, но и к полимерным сорбентам.

В третьей главе изучено селективное комплексообразование с участием хелатных комплексов металлов на границах фаз газ – жидкость и газ – твердое тело. В зависимости от степени упорядоченности структуры хелатсодержащей НЖФ установлено изменение вкладов адсорбции, абсорбции и хемосорбции в удерживание сорбатов, а также изменение параметров элюирования, что связано с изменением доступности поверхностей сорбции твердый носитель – жидкая фаза, наличия и числа активных центров, находящихся в глубине бинарной стационарной фазы, которые не участвуют в хемосорбции.

Строение хелатсодержащих НЖФ индивидуально и зависит от ряда факторов: природы хелатного комплекса, лиганда, наличия нуклеофильных групп в окружающем полимере, строения поверхности носителя, особенно его пористости, и присутствия функциональных групп поверхности. Немаловажным фактором является внутренняя структура НЖФ, которая способна облегчить или затруднить сорбционные процессы. Как показывают эксперименты, доля адсорбционных взаимодействий составляет 10–40 %, абсорбционных (для случая газо-жидко-твердофазной хроматографии) 30–50 % и хемосорбции 20–50 %. Особенно велика роль строения фазы при избирательной сорбции, поскольку именно в этом случае необходимо соответствие расположения нуклеофильных групп сорбата и активного центра фазы, в том числе с учетом электронной плотности в функциональных группах.

Результаты исследований позволяют объединить исследованные фазы в несколько групп по механизмам смешивания. Первая, смешанные фазы со слабым взаимодействием между компонентами, которое позволяет проявить локальную структурированность фаз. Сюда относятся фазы ПЭГ 4М, модифицированные ализаринатами металлов и Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} диметилглиоксиматами. Максимум энергии смешения у фазы с ПМС достигается медленнее, чем для ПЭГ 400 и ПЭГ 4М. Максимум является показателем соотношения компонентов фазы, при котором возможно структурирование фазы в процессе смешивания и взаимного растворения. Таким образом, наличие максимума свидетельствует о существовании в НЖФ локальных или более крупных упорядоченных структур, а его высота характеризует их устойчивость. В первой группе наблюдаются несимметричные размытые максимумы, что свидетельствует о существовании упорядоченных структур, характерных для коллоидных систем. Структуры НЖФ второй группы с ПМС показывают соответствие аддитивному смешиванию компонентов. Энергия смешения остается небольшой и практически постоянной, что указывает на отсутствие координационных взаимодействий между компонентами.

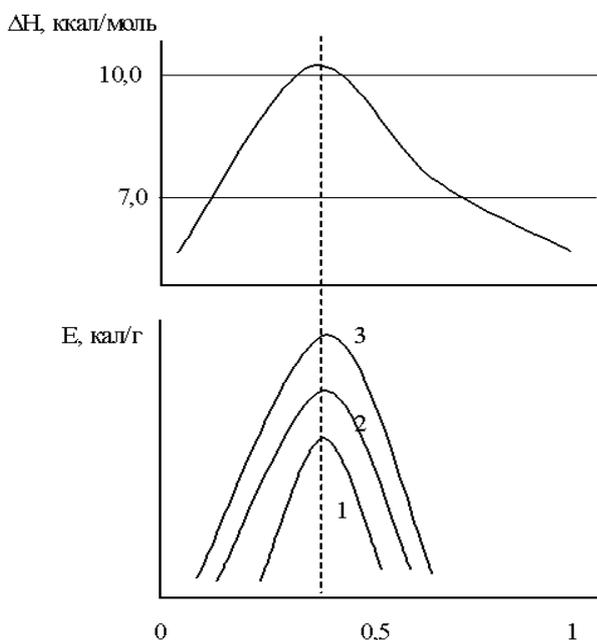


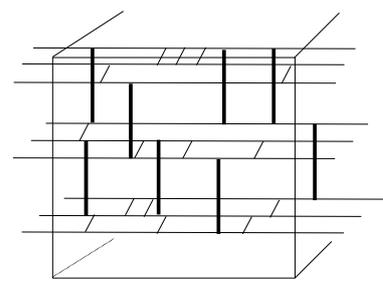
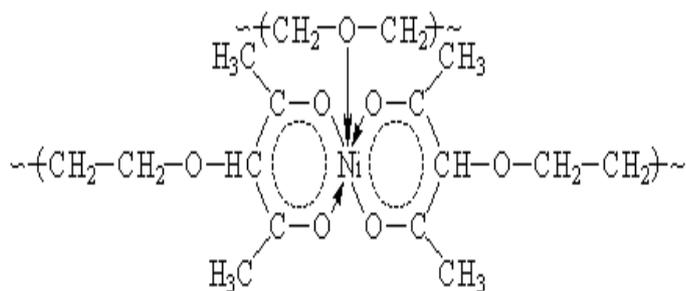
Рисунок 4 – Теплоты смешения и энергии комплексообразования от состава бинарных систем ПЭГ 20 М и $Me(acac)_n$: 1 – бензол; 2 – этанол; 3 – гептен-1

Энергия сорбции возрастает с увеличением доли комплекса металла и не имеет максимума. Наиболее структурированными представляются фазы с ПЭГ 20М и ПММА. Графики энергии смешения $Me(acac)_n$ и ПЭГ имеют ярко выраженные максимумы в области содержаний 27–40 % масс. комплекса в полимере (рисунок 4). Выявлено, что такое соотношение позволяет достигать стабильности структуры в фазе. Дальнейшее увеличение содержания комплекса в фазе заполняет ее дополнительными сшивками внутри абсорбционного слоя, что приводит к локальным неоднородностям в структуре.

Влияние термической обработки на структурные характеристики НЖФ.

Проведено исследование изменения структурных характеристик и сорбционных свойств НЖФ, содержащих хелатные комплексы металлов, после термической обработки. Влияние термической обработки подробно рассмотрено на примере сорбента с 5 % масс. комбинированной НЖФ (содержащей 3,5 масс.% ПЭГ 20М и 1,5 % масс. $Ni(acac)_2$), то есть в соотношении компонентов 7:3), как наиболее типичной фазы.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что термообработка приводит к координации между ионом металла в хелатном комплексе и кислородом ПЭГ, в результате чего происходит изменение структуры НЖФ. После термообработки преобладающими являются поры с диаметром более 7 нм, суммарный объем пор уменьшается с 0,019 $см^3/г$ до 0,012 $см^3/г$. Изотерма адсорбции для термомодифицированного образца в начальной области имеет резкий подъем с последующим обширным плато (вплоть до $p/p_0 = 0,8$). Значительное (относительно не термомодифицированных образцов) количество бензола, адсорбированного на начальном этапе, указывает на более развитую поверхность и пористость. Однако, короткая петля гистерезиса и результаты проведенных расчетов диаметров пор, свидетельствуют об уменьшении пористости по сравнению с исходным сорбентом. Наиболее вероятным объяснением отклонения изотермы в области малых относительных давлений в сторону больших величин адсорбции является специфическое взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью образца, что подтверждено возросшим значением чистой теплоты адсорбции. Схема полученной в результате термомодифицирования структуры, содержащей $Ni(acac)_2$ и ПЭГ, показано на рисунке 5.



а) б)
 Рисунок 5 – Схема строения (а) и структуры (б) комбинированной фазы $Ni(acac)_2$ – ПЭГ 20М после термической обработки.

Первый этап термического модифицирования приводит к координации цепей ПЭГ вокруг ионов металла. Упорядочение полимерных молекул и образование центров ассоциации обуславливает изменение структуры фазы, и, следовательно, хроматографических свойств. Дальнейшая термическая обработка позволяет увеличить количество координированных молекул ПЭГ с образованием сетчатой полимер-хелатной структуры. Бинарная комбинированная фаза, обладающая способностью к дальнейшему изменению структуры при определенных воздействиях: термической обработке, старении, остаточной полимеризации. Температурный режим формирования НЖФ оказывает существенное влияние на термодинамические характеристики хроматографического процесса, что отражается на элюировании сорбатов вплоть до изменения порядка выхода компонентов смеси.

Термическая обработка увеличивает полярность к донорам электронов, что является следствием сшивания макромолекул полимера между собой. Соответственно после уплотнения фазы снижается абсорбция веществ, не склонных к донорно-акцепторным взаимодействиям. Для нуклеофильных сорбатов при увеличении удельной плотности стационарной фазы возрастает роль адсорбции на поверхности раздела НЖФ – подвижная фаза, увеличивая их удерживание.

После термообработки модифицированная фаза увеличивает селективность по отношению к нуклеофильным соединениям с кислородсодержащими функциональными группами. Коэффициент селективности разделения внутри гомологического ряда спиртов увеличивается от 1,8 до 2,3. Изменение этой же величины для кетонов нормального строения составляет от 1,4 до 1,9. На хроматограммах разделения спиртов и кетонов нормального строения заметно улучшение качества разделения гомологов при использовании модифицированных фаз.

Влияние количества хелата на формирование бинарной фазы. Изменение полярности комбинированных НЖФ в зависимости от количества хелата, включенного в их состав, рассчитано по коэффициентам Роршнайдера (таблица 4, на примере). Полученные данные указывают на общую тенденцию увеличения суммарной полярности для хелатсодержащих фаз и возможности получения разнополярных НЖФ. При этом некоторые из них (5 масс.% ПЭГ + 2,5 масс.% $Ni(acac)_2$, 5 масс.% ПЭГ + 5 масс.% $Ni(acac)_2$, 5 масс.% ПЭГ + 10 масс.% $Ni(acac)_2$, 5 масс.% ПЭГ + 5 масс.% $Fe(acac)_3$) можно отнести к высокополярным, остальные к среднеполярным НЖФ. НЖФ, модифицированные

Me(acac)_n, обладают повышенной селективностью и способностью к специфическим взаимодействиям, причем наиболее удерживаемыми из тестовых соединений являются этанол, 1-нитропропан и пиридин.

Таблица 4. Коэффициенты Роршайдера относительно сквалана и суммарная хроматографическая полярность $\Sigma\Delta I$ бинарных фаз и слоев на хроматоне NAW при 100 °С

Сорбент, 5 % ПЭГ	Бензол	Эта- нол	Бута- нон-2	Нитро- пропан	Пиридин	$\Sigma\Delta I$
-	2.22	4.47	2.95	4.10	3.90	17.64
+2,5 % Ni(acac) ₂	2.85	5.52	3.36	4.96	4.38	21.07
+5% Ni(acac) ₂	2.60	4.71	2.83	4.38	4.74	19.26
+10% Ni(acac) ₂	2.04	4.69	2.62	4.48	5.02	18.85
+2,5% Fe(acac) ₃	2.98	5.45	3.87	5.15	3.95	21.40
+ 5 % Fe(acac) ₃	3.04	5.63	4.10	4.88	4.22	21.87
+ 10 % Fe(acac) ₃	3.12	5.88	4.37	4.91	4.43	25.66

Изменение хроматографической полярности ($\Sigma\Delta I$) для НЖФ с Ni(acac)₂ и Fe(acac)₃ имеет разнонаправленный характер. Суммарная хроматографическая полярность НЖФ с Ni(acac)₂ снижается с увеличением количества хелата, при этом наблюдается уменьшение коэффициентов Роршайдера практически для всех тестовых соединений, за исключением пиридина. Это указывает на ослабление способности к проявлению специфических взаимодействий, моделируемых использованными тестовыми соединениями. Данная особенность объясняется более равномерным распределением по поверхности носителя при малом содержании Ni(acac)₂ (2,5 – 5,0 масс.%), что приводит к возрастанию вклада активных центров комплекса в удерживание анализируемых соединений.

При этом наиболее полное разделение смеси кислородсодержащих соединений наблюдается на фазах с 2,5 масс.% Ni(acac)₂. Все рассматриваемые фазы наименее склонны к проявлению дисперсионных взаимодействий, на что указывают низкие значения ΔG_{CH_2} (табл. 5).

Таблица 5. Дифференциальная мольная свободная энергия растворения органических веществ в бинарной фазе 5 масс.% ПЭГ при 100 °С

Сорбат	ΔG . кДж/моль				
	ПЭГ	Ni(acac) ₂		Fe(acac) ₃	
		2.5%	5%	2.5%	5%
Гексан	10.46	8.81	8.70	9.49	8.22
Циклогексан	23.30	20.87	19.79	18.64	18.79
Гексен-1	10.49	9.18	7.24	9.49	8.91
Бензол	15.32	13.41	12.11	12.79	11.06
Этанол	14.59	13.17	11.54	12.45	10.90
Бутанон-2	14.45	12.40	11.09	12.20	10.73
Этилацетат	14.26	11.92	10.78	12.07	10.90
1,4-Диоксан	17.54	15.21	14.81	14.57	13.21
1-Нитропропан	20.15	18.28	16.53	17.55	15.72
Пиридин	19.53	18.06	17.97	16.29	15.35
CH ₂	1.54	1.56	1.32	1.03	0.97

Близость значений ΔG_{CH_2} и ΔG для представителей предельных и этиленовых углеводородов, позволяет предположить, что удерживание последних осуществляется преимущественно за счет дисперсионных сил.

Снижение значений ΔG при модифицировании полимера хелатом характерно для ряда соединений, включающих бензол, этанол, бутанон-2, этилацетат. Высокие значения ΔG для 1-нитропропана и пиридина указывают на преобладание межмолекулярных взаимодействий с электроноакцепторными и электронодонорными сорбатами. При последовательном увеличении количества хелата в составе комбинированной НЖФ наблюдается уменьшение соответствующих значений ΔG для всех тестовых соединений, что в свою очередь указывает на снижение полярности.

Фазы на основе ПЭГ. Снижение времени удерживания сорбатов при увеличении содержания хелатов на комбинированных НЖФ обусловлено распределением в комбинированной фазе молекул ПЭГ и хелатных комплексов, степенью их взаимодействия последних. Лимитирующей стадией в этом случае является процесс растворения сорбатов, склонных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, которому предшествует адсорбция на соответствующих центрах поверхности. Селективность разделения между гомологическими рядами при этом существенно зависит от скорости абсорбции. Селективность разделения компонентов внутри гомологического ряда полностью соответствует закономерностям времени элюирования сорбатов, что свидетельствует о едином механизме удерживания.

Комбинированные НЖФ на основе ПЭГ различной молекулярной массы (400, 20М) показали максимальную эффективность разделения при содержании по 5% $Ni(acac)_2$ или $Fe(acac)_3$ при групповом анализе смесей предельных, непредельных, ароматических углеводородов. Анализ данных для комбинированных НЖФ, на примере ПЭГ с различным содержанием $Ni(acac)_2$, приведенных в таблице 5, позволяет оценить характер межмолекулярных взаимодействий и роль адсорбционных процессов в удерживании соединений.

Таблица 5. Влияние количества хелата на эффективность колонки с ПЭГ, содержащего различное количество $Ni(acac)_2$

Сорбат	Исходный		С, 2,5 %		С, 5%		С, 10%	
	<i>n</i>	<i>H</i> , см						
100 °С								
Гексан	62	1.95	385	0.31	339	0.35	89	1.35
Бензол	207	0.58	555	0.22	833	0.14	235	0.51
Этанол	151	0.79	430	0.30	450	0.27	272	0.44
Бутанон-2	147	0.82	555	0.22	780	0.15	227	0.53
Нитропропан	1780	0.07	712	0.10	624	0.19	826	0.15
Пиридин	1204	0.10	836	0.14	555	0.22	417	1.13
150 °С								
Гексан	71	1.68	382	0.31	248	0.48	178	0.67
Бензол	200	0.60	408	0.29	333	0.36	168	0.72
Этанол	82	1.47	292	0.41	217	0.55	89	1.35
Бутанон-2	139	0.87	555	0.22	435	0.28	168	0.72
Нитропропан	312	0.38	488	0.31	451	0.27	151	0.79
Пиридин	262	0.46	799	0.15	506	0.24	217	0.55

Указанные выше содержания хелатов металлов отнесены к массе носителя и в пересчете на состав НЖФ охватывают диапазон 25-70 % масс. содержания хелата в полимере. Кроме рекомендуемого диапазона содержания комплекса металла 30-40 масс.% в аналитических целях интересно удерживание ароматических углеводородов фазой с 5 масс.% Ni(acac)₂; спиртов и пиридина, – фазой с 10 масс.% Ni(acac)₂. Данная особенность связана с удерживанием сорбатов, особенно спиртов, непосредственно самим ПЭГ. Рассчитанные термодинамические величины согласуются с данными по полярности полученных НЖФ и указывают на преобладающую роль хемосорбции в процессе хроматографического удерживания нуклеофильных веществ.

Общей закономерностью является стабилизация времени элюирования при увеличении содержания хелатного комплекса свыше 2,5 % масс. хелата, что связано со структурированием ПЭГ. Кроме того, выявлены особенности использования НЖФ ПЭГ с Me(acac)_n, связанные с фазовым переходом. Поскольку НЖФ до 90 °С находится в твердом состоянии, а по превышении данного температурного порога переходит в жидкое, удерживание сорбатов в разных интервалах температур будет определяться способностью образовывать растворы с молекулами анализируемых веществ (таблица 6 на примере 5 масс.% ПЭГ + 5 масс.% Ni(acac)₂).

Таблица 6. Коэффициент селективности (σ_T) соединений на 5 масс.% ПЭГ + 5 масс.% Ni(acac)₂ при различных температурах

Вещество	Температура, °С				
	60	80	100	120	150
н-Алканы	1.97	1.82	1.80	1.87	1.71
н-Спирты	1.30	1.11	1.00	0.86	0.75
Альдегиды	2.07	2.03	1.77	1.72	1.60
Кетоны	3.04	2.06	1.92	1.91	1.46
Сложные эфиры	1.53	1.84	1.58	1.53	1.62

Удерживание сорбатов на комбинированных НЖФ имеет сложный характер, обусловленный распределением молекул ПЭГ и Me(acac)_n, степенью их взаимодействия друг с другом. Немаловажно распределение активных центров на поверхности НЖФ, поскольку процессу растворения соединений, склонных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, предшествует адсорбция на соответствующих центрах поверхности.

Хелатсодержащие фазы на основе ПМС. Показана возможность применения хелатов металлов в смеси с полиметилсилоксановыми НЖФ. Введение в состав неполярной фазы хелатного соединения позволяет добиться селективного хроматографического разделения карбонильных соединений, ароматических аминов и их производных. В частности, при полном разделении изомерных нитроанилинов, удается получить симметричные хроматографические пики (коэффициент асимметрии для *n*-нитроанилина составляет 0.90). Повышенная способность хелатсодержащей НЖФ к специфическим донорно-акцепторным взаимодействиям подтверждается значениями индексов удерживания для таких тестовых соединений Роршнайдера - Мак-Рейнольдса, как нитропропан-1, бутанол-1, пиридин и др. (таблица 7, на примере Eu(acac)₃).

Таблица 7. Индексы удерживания стандартных соединений для НЖФ, модифицированных $\text{Eu}(\text{acac})_3$

Соединения	SE-30		UCON LB-550X	
	Исходный	$\text{Eu}(\text{acac})_3$	Исходный	$\text{Eu}(\text{acac})_3$
Бензол	679	690	788	684
Бутанол-1	643	658	863	765
Бутанон-2	589	616	607	725
Нитрометан	538	564	765	709
Пиридин	745	838	808	904
Диоксан	697	695	839	735

При модификации полярной UCON LB-550 X, основой удерживания на которой является абсорбция в объем неподвижной жидкой фазы, молекулы $\text{Eu}(\text{acac})_3$ координируют вокруг себя полимерные цепи. При этом насыщение координационной сферы хелата компенсирует полярность исходной фазы и уменьшение ее способности к донорно-акцепторным взаимодействиям, а также способность к образованию водородной связи. Общий вклад хемосорбции в этом случае весьма низок, так как возможность специфического межмолекулярного взаимодействия проявляется на границе раздела «газ – неподвижная жидкая фаза». Таким образом, модифицирование хелатами металлов неполярных полиметилсилоксановых НЖФ позволяет снизить эффективность разделения по отношению к спиртам за счет блокирования части хелатных центров неполярным полимером. Одновременно возрастает удерживание ароматических веществ и пиридина, что позволяет проводить их газохроматографическое определение в спиртовых растворах, например, после жидкостной экстракции.

Фазы на основе полиметилметакрилата (ПММА). Изучены сорбционные и хроматографические свойства ПММА, содержащего $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Хелаты металлов вводили на стадии полимеризации, что позволило достичь равномерного распределения в объеме, а не только по поверхности носителя. В связи с особенностями выбранного носителя, использование ПММА, модифицированного хелатами металлов, в качестве НЖФ ограничено диапазоном рабочих температур от 140 до 170 °С, в котором разделение нуклеофильных веществ происходит быстро и эффективно. Следует отметить повышение верхней границы рабочей температуры фазы с $\text{Cu}(\text{acac})_2$ по сравнению с чистым ПММА или НЖФ, модифицированной $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Стабилизирующее влияние соединений Cu^{2+} на термодеструкцию сложных эфиров объясняется образованием устойчивых связей Cu^{2+} со сложноэфирной группой и взаимодействием радикалов с возникновением связи типа $-\text{R}-\text{CO}-\text{Cu}-\text{O}-\text{R}'$, что приводит к замедлению термического распада полимера. Кроме того, при деструкции наполненной системы соединения Cu^{2+} служит ингибитором окисления.

Исследование зависимости электропроводящих свойств ПММА от температуры позволило установить, что для аморфного модифицированного ПММА существует фазовый переход в области 60 – 70 °С. Эта температура низка для синдиотактического полимера (115 °С), и несколько выше точки фазового перехода для изотактической структуры (45 °С). Аморфный полиметилметакрилат, использованный нами в работе, согласно результатам ПМР, обладает преимущественно изотактической структурой строения, что объясняет указанный диапазон температур фазового перехода.

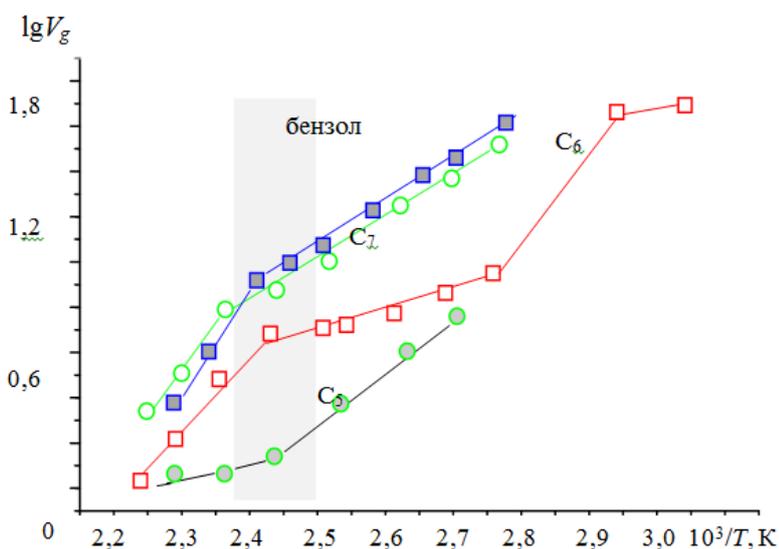


Рисунок 6 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры (штриховкой показана область перегиба).

На рис. 6 показаны зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры на примере *n*-алканов и бензола. Излом графика для C_6 в области 60–70 °С вызван фазовым переходом полимера в из кристаллического в высокоэластичное состояние. При этом уменьшается роль адсорбционных процессов на поверхности сорбента и возрастает диффузия сорбата внутрь НЖФ. Кроме того, для нуклеофильных соединений наблюдается

перегиб в области 110–130 °С, который характеризуется изменением угла наклона линейной зависимости и связан с процессом холодной кристаллизации. При дальнейшем повышении температуры хроматографические свойства НЖФ сохраняют стабильность и не изменяются до 160 °С. Таким образом, удерживание сорбатов в газовой хроматографии на ПММА с распределенным в объеме ацетилацетонатом металла, обусловлено не только хемосорбционными межмолекулярными взаимодействиями сорбатов с координационной сферой хелатов металлов, но и фазовыми переходами полимера, изменяющими скорость диффузии сорбатов.

В четвертой главе предложено аналитическое применение сорбентов на основе хелатных комплексов металлов. В газовой хроматографии хелаты металлов использованы в составе сорбентов для насадочных колонок и НЖФ для капиллярной хроматографии. Кроме существенного улучшения аналитических характеристик разделения, показана возможность идентификации некоторых соединений (например, алифатических спиртов и фенолов) в ходе хроматографического процесса. Рассмотрено применение хелатов металлов для варианта парофазной хроматографии, как промежуточного между газовой и газожидкостно-твердофазной хроматографией. Для парофазной хроматографии на хелатсодержащих сорбентах показана возможность идентификации алканов и ароматических соединений по отношениям коэффициентов емкости сорбатов, определяемых в двух и более условиях, одно из которых принято за стандартное. Использование хелатов металлов в качестве адсорбционных слоев позволяет расширить возможности идентификации за счет изменения коэффициентов емкости сорбентов вследствие варьирования толщины водной пленки.

В условиях парофазной газовой хроматографии изменение толщины водной пленки зависит от температуры и является фактором для дополнительного регулирования селективности разделения ароматических и алифатических углеводородов. На рис. 7 представлены зависимости логарифмов относительного времени удерживания алифатических и ароматических соединений при различных

температурах на колонке с $\text{Ni}(\text{acac})_2$, нанесенным на поверхность силипора 075 из раствора.

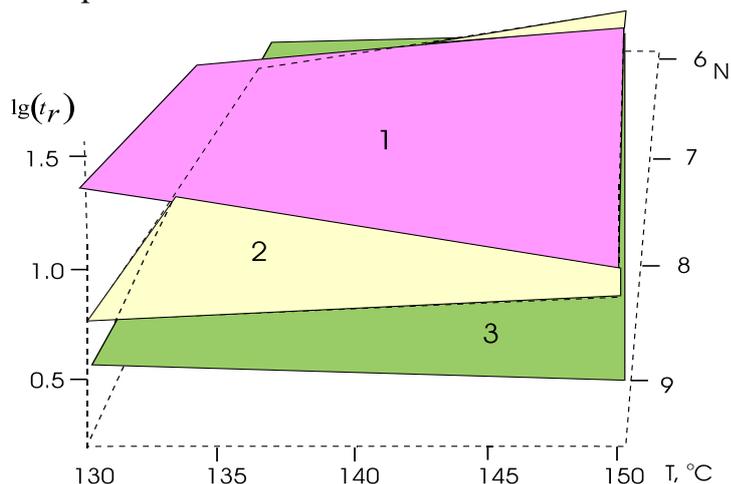


Рисунок 7 — Разделение ароматических углеводородов (1), алкенов (2) и алканов (3) при различных температурах (N - число атомов углерода в молекуле).

Плоскость, соответствующая элюированию алканов, отличается небольшим углом наклона и позволяет аппроксимировать данные в область углеводородов с числом атомов углерода 14-18. При этом наложение плоскостей, отвечающих аренам и алкенам, отсутствует, что указывает на селективность разделения. Плоскость алкенов ограничена с обеих сторон температурного интервала, т.е. выход за пределы рабочих температур не позволяет провести их элюирование отдельно от алканов и ароматических углеводородов.

Однако на хелатсодержащих сорбентах разделение становится возможным даже при увеличении числа углеродных атомов в молекулах, поскольку в этом направлении плоскость данных для алкенов не пересекается с соседними. Наибольшая селективность, характеризуемая углом наклона, отмечена для ароматических углеводородов, причем максимальный градиент находится в области низких температур и наличия заместителей с разветвленными углеводородными фрагментами. Исходя из графических данных установлено, что наиболее селективное разделение наблюдается в области температур 130 – 135 $^\circ\text{C}$, так как расстояние между плоскостями здесь максимальное.

Различие в хроматографических свойствах между синтезированными и импрегнированными адсорбционными слоями хелатов металлов на поверхности минерального носителя связано с доступностью для сорбатов активных центров хелата и возможностью их блокирования молекулами воды. При расположении импрегнированных слоев в виде монослойного покрытия, молекулы воды занимают наиболее выгодное энергетическое положение во внешней сфере комплекса металла, что приводит к блокировке активного центра. Наличие спейсера при закреплении синтезированных адсорбционных слоев позволяет снизить количество блокированных сорбционных центров и сохранить эффективность разделения нуклеофильных соединений с одновременным увеличением скорости элюирования молекул со значительными алифатическими фрагментами.

Определение микропримесей анилина и его производных в водных объектах. Разработана схема применения предварительного концентрирования анилина из водных объектов на хелатсодержащих сорбентах и последующего газохроматографического определения на хелатсодержащей НЖФ, в том числе в присутствии мешающих компонентов. Концентрирование анилина проводили барботированием воздуха через анализируемую пробу и улавливанием веществ на адсорбционный слой хелатов металлов, из которых лучший результат показал

$\text{Eu}(\text{acac})_3$. Газохроматографическое определение также проводили на сорбенте с 5 масс.% $\text{Eu}(\text{acac})_3$.

По результатам эксперимента построены зависимости эффективности сорбции от времени барботирования и скорости воздуха. Поверхности отклика, соответствующие оптимизированным зависимостям сорбции анилина для $\text{Eu}(\text{acac})_3$ на поверхности силипора 075 и тенакса GC, выбранного в качестве эталона сравнения, представлены на рисунке 8. Поверхность отклика для случая тенакса GC обладает большей кривизной и приводит к существенному снижению площади хроматографического пика анилина при небольших отклонениях от оптимальных времени экстракции и объемной скорости воздуха.

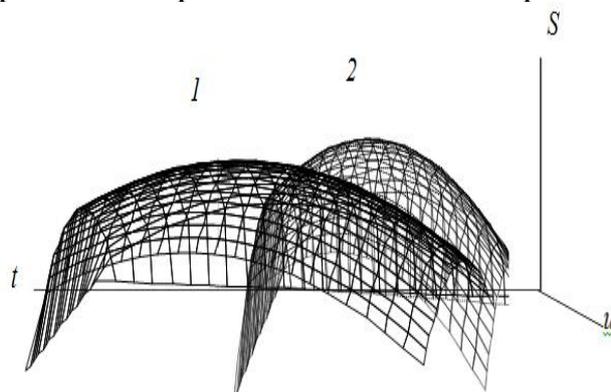


Рисунок 8 – Оптимизационная поверхность при концентрировании на модифицированном силипоре (1) и тенаксе GC (2).

Концентрирование на адсорбционном слое $\text{Eu}(\text{acac})_3$ менее чувствительно к изменению скорости газа-носителя и времени концентрирования, что делает использование данного сорбента более выгодным с точки зрения воспроизводимости результатов анализа и снижает вероятность появления систематической погрешности. Полноту извлечения определяли методом «введено-найдено» в сочетании с повторной экстракцией анилина из модельного раствора. Потери анилина при таком концентрировании минимальны и составляют $9,3 \pm 0,7\%$.

Для оценки селективности и величины предела обнаружения анилина при концентрировании адсорбционном слое $\text{Eu}(\text{acac})_3$, в присутствии других соединений, в модельные растворы вносили соизмеримые количества *n*-спиртов, ароматических соединений и *n*-алканов. Наибольшее влияние на точность определения анилина оказывает присутствие спиртов (таблица 8). Заниженный результат связан с протеканием реакций между соответствующим компонентами смеси и анилином. Предельные углеводороды и ароматические соединения не оказывают существенного влияния на точность хроматографического определения, несколько завышая результаты анализа.

Таблица 8. Результаты определения 25 мг/л анилина в модельных смесях с предварительной ТФЭ на $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (1) и тенаксе (2) ($n = 5$; $P = 0,95$)

Мешающее вещества	Введено, мг/л	Найдено, $x \pm \Delta x$, мг/л	
		1	2
Спирты (C_1 - C_4)	1000,0	$24,7 \pm 0,7$	$23,7 \pm 0,5$
Алканы (C_5 - C_9)	2000,0	$23,6 \pm 0,6$	$24,8 \pm 0,5$
Ароматические соединения*	500,0	$25,7 \pm 0,5$	$20,2 \pm 0,6$

* смесь бензола, толуола, нитробензола.

Сорбенты с диэтилдитиокарбатами металлов. Применение металлсодержащих НЖФ, обладающих собственным фазовым переходом, позволяет анализировать смеси веществ с большим диапазоном температур кипения без усложнения состава НЖФ. Исследовано разделение алкилзамещенных бензола и толуола на адсорбционных слоях диалкилдитиокарбаматных комплексов

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} с различными заместителями и температурами плавления (рисунок 9, таблица 9, на примере комплексов Ni^{2+}).

Таблица 9. Константы комплексообразования алкилбензолов с комплексами Ni^{2+} до и после температуры фазового перехода

Вещество	ДБДТК-Ni		ДПДТК-Ni	
	до	после	до	после
Метилбензол	2.17	7.22	3.44	5.97
Этилбензол	1.65	4.94	2.12	5.11
<i>n</i> -Пропилбензол	0.96	3.52	1.68	4.20
<i>n</i> -Бутилбензол	0.53	1.83	1.23	2.73

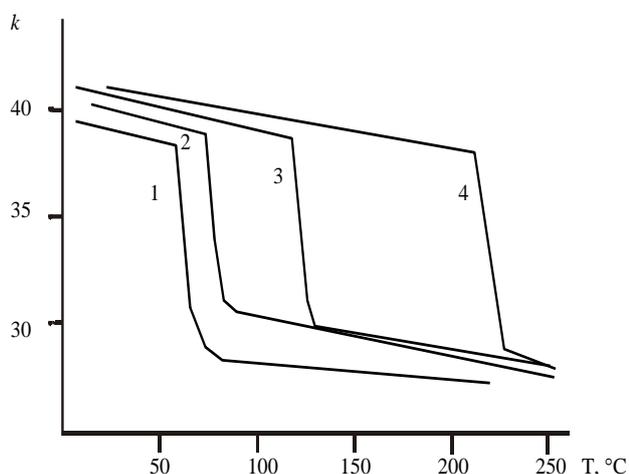


Рисунок 9 – Влияние температуры колонки на удерживание *o*-метилтолуола на стационарных фазах: 1 – ДПнДТК-Ni; 2 – ДБДТК-Ni; 3 – ДПДТК-Ni; 4 – ДЭДТК-Ni

Составлен ряд последовательных фаз диэтилдитиокарбамата (ДЭДТК), дипропилдитиокарбамата (ДПДТК), дибутилдитиокарбамата (ДБДТК) и дипентилдитиокарбамата (ДПнДТК) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . Диалкилдитиокарбаматы Ni^{2+} переходят в жидкое состояние с изменением хроматографических свойств системы, причем изомерные метилтолуолы разделяются на диалкилдитиокарбаматах как в твердом, так и в жидком состоянии, но с различной селективностью.

Применение регрессионного анализа для оценивания селективности между гомологическими рядами спирт / альдегид / кетон на сорбентах, содержащих диалкилдитиокарбаматы металлов, получены следующие минимальные относительные расстояния: Ni^{2+} – 1,82; Cu^{2+} – 1,34; Sn^{2+} – 1,45; Zn^{2+} – 1,64. Таким образом, сорбент с ДЭДТК-Ni может быть рекомендован для анализа групповой смеси ароматических соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением коэффициента σ_n до и после фазового перехода.

Сорбенты с ализаринатами и диметилглиоксиматами металлов. Разделительная способность синтезированных сорбентов с ализаринатами металлов внутри гомологических рядов по отношению к альдегидам, спиртам и кетонам оценена путем расчета коэффициента селективности σ_r (таблица 10).

Таблица 10. Селективность разделения внутри гомологических рядов на слоях ализаринатов металлов

Вещество	$\text{Ni}(\text{alz})_2$	$\text{Cu}(\text{alz})_2$	$\text{Zn}(\text{alz})_2$
<i>n</i> -Спирты	1.3–1.5	1.3–1.6	1.5–1.7
Альдегиды	1.4–1.5	1.5–1.6	1.3–1.4
Кетоны	1.3–1.5	1.3–1.5	1.5–1.6
Ароматические соединения	1.3–1.6	1.5–1.6	1.4–1.5

Для веществ с равным количеством атомов углерода в зависимостях спирт/альдегид/кетон на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие минимальные относительные расстояния: Ni^{2+} – 1,64; Cu^{2+} – 1,82; Zn^{2+} – 1,42. Таким образом, сорбент с $Cu(alz)_2$ может быть рекомендован для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных слоев ализаринатов металлов значением σ_n .

Таблица 11. Селективность разделения внутри гомологических рядов на слоях диметилглиоксиматов металлов

	$Ni(dmgl)_2$	$Cu(dmgl)_2$	$Zn(dmgl)_2$	$Sn(dmgl)_2$
<i>n</i> -Спирты	1.6–1.7	1.4–1.5	1.3–1.4	1.2–1.7
Альдегиды	1.5–1.6	1.4–1.5	1.3–1.4	1.4–1.5
Кетоны	1.4–1.5	1.3–1.4	1.4–1.5	1.5–1.6
Ароматические соединения	1.4–1.5	1.3–1.4	1.4–1.5	1.3–1.4

Для сорбентов с $Cu(dmgl)_2$ и $Ni(dmgl)_2$ селективность σ_r внутри гомологического ряда, рассчитанная для *n*-спиртов, альдегидов и кетонов, является постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения. Некоторая нестабильность при разделении гомологов *n*-спиртов наблюдается на $Sn(dmgl)_2$, что указывает на возможность образования более устойчивых комплексов, и связана с постепенным увеличением σ_r спиртов от C_2 к C_5 .

Для веществ с равным количеством атомов углерода в зависимостях спирт/альдегид/кетон на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие минимальные относительные расстояния: Ni^{2+} – 1,76; Cu^{2+} – 1,64; Sn^{2+} – 1,32; Zn^{2+} – 1,27. Таким образом, при одинаковой эффективности колонок сорбент с $Ni(dmgl)_2$ наиболее подходит для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных слоев диметилглиоксиматов металлов значением σ_n .

Сорбенты с фталоцианинами металлов. Установлено различие в хроматографических свойствах поверхностного слоя фталоцианина меди ($CuPhC$), полученного адсорбционным нанесением готового комплекса и химическим синтезом непосредственно на поверхности носителя методом молекулярного наслаивания. Определенная методом полярографии доля закрепленного комплекса составила 3,4 масс.%. Образование на поверхности носителя $CuPhC$ подтверждено сравнением ИК-спектров синтезированного комплекса и эталонного $CuPhC$ (рис. 10). Полученные сорбенты использованы для анализа смеси кислородсодержащих соединений, включающей альдегиды, эфиры, спирты и кетоны. Результаты показали возможность применения $CuPhC$ для анализа наиболее широко распространенных примесных компонентов спиртов. На синтезированном $CuPhC$ проведено реакционное вычитание и, как следствие, идентификация низших алифатических спиртов в сложных смесях (рис. 11).

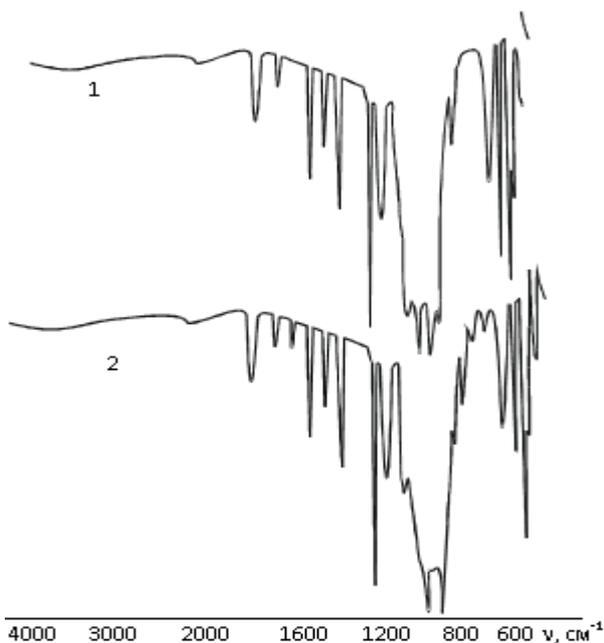


Рисунок 10 – ИК-спектры на поверхности Силипора 075: 1 – синтезированного CuPhC; 2 – адсорбционного CuPhC

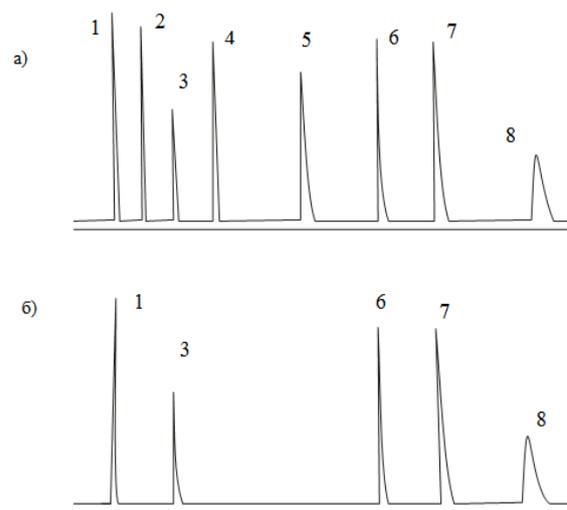


Рисунок 11 – Хроматограммы модельной смеси до (а) и после (б) пропускания ее через сорбент с CuPhC: 1 – пропеналь; 2 – этанол; 3 – бутаналь; 4 – пропанол; 5 – бутанол; 6 – этилизобутират; 7 – изобутилацетат; 8 – бутилацетат

Вычитание спиртов на синтезированном CuPhC связано с разрушением связи между ионом металла в хелатном комплексе и кислородом силанольной группы. Сорбенты обладают значительной термической стабильностью, их использование возможно до 350 °С без разрушения комплекса. Показана их способность к селективному разделению смесей углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в интервале 110–250 °С.

Разделение энантиомеров аминокислот. На основе данных о сорбционной способности $Me(acac)_n$ и возможности создания трехточечного межмолекулярного взаимодействия путем прививки в C_3 положении энантиомера аминокислоты решена задача получения нового энантиоселективного сорбента (рис. 12, 13).

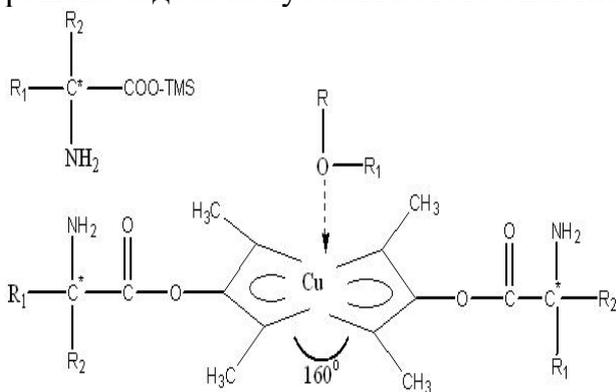


Рисунок 12 – Схема γ -замещенного β -дикетоната Cu^{2+}

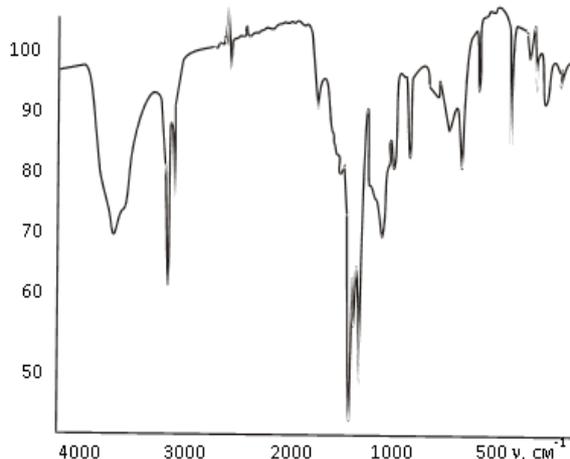


Рисунок 13 – ИК-спектр γ -замещенного валином $Cu(acac)_2$

Таблица 12. Селективности разделения (α) рацематов на хиральных фазах

Рацемат	Cu(acac-L-Pro) ₂		Cu(acac-L-Phe) ₂		Cu(acac-L-Arg) ₂	
	353 К	373 К	353 К	373 К	353 К	373 К
Аргинин	1.05	1.04	1.06	1.06	1.06	1.04
Триптофан	1.04	1.04	1.03	1.03	1.04	1.03
Пролин	1.06	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

Из таблицы 12 видно достаточное различие в селективности разделения *D,L*-энантиомеров производных аминокислот. Максимальная термостойкость Zr(acac-L-Arg)₄ позволяет осуществлять разделение энантиомеров в диапазоне температур от 20 до 60 °С. Поскольку энантиоселективный вклад в удержание сорбата обусловлен как наличием фрагмента аминокислоты, так и внешнесферным комплексообразованием хелата металла, сорбент также подходит для разделения относительно неполярных соединений с π - или неподеленными парами электронов, такими, как циклические алкены, сложные эфиры, тиоэфиры и кетоны.

В пятой главе рассмотрено использование хелатсодержащих сорбционных материалов для ТФЭ и сорбционного концентрирования (СК) нуклеофильных органических веществ, преимущественно природного происхождения. Исследовано избирательное выделение фракции органических веществ с антиоксидантной активностью из растительного сырья на поверхностном слое фталоциановых комплексах металлов с последующим ВЭЖХ определением. Показана возможность СК суммы антиоксидантных веществ, преимущественно витаминов, на слое фталоцианина меди на полимерном сорбенте полисорб-2. В качестве объектов исследования использованы соки ягод, хвоя пихты, семена подсолнечника. Результаты ГХ/МС определения веществ после СК на адсорбционном слое CuPhC показали возрастание количества извлеченного вещества в 1,2–2,6 раз (таблица 13).

Таблица 13. Результаты ХМС экстракта антиоксидантов из ягодных соков на адсорбционном слое CuPhC, С (%)

Вещество	После	До
Бензойная к-та	4.08±0.70	3.99±0.62
Катехол	1.77±0.31	4.61±0.65
Салегенин	1.14±0.20	1.17±0.18
Изоэвгенол (транс)	0.46±0.06	0.53±0.06
Евгенол	2.84±0.46	5.47±0.83
Изоэвгенол (цис)	-	0.06±0.01
Ацетованилон	2.01±0.34	2.09±0.36
Реозмин	0.21±0.02	0.16±0.02
Мегастигматриенон	-	0.06±0.01
Тетрадекановая к-та	0.22±0.02	0.36±0.04
Лолиолид	0.59±0.07	0.81±0.10
Неофитодиен (цис)	1.07±0.12	2.19±0.35
Фитол (цис)	0.41±0.05	0.77±0.09
Неофитодиен (транс)	0.74±0.09	0.95±0.11
Фитол (транс)	0.84±0.10	1.16±0.13
Этиллинаот	0.07±0.01	0.15±0.02
Стеариновая к-та	0.68±0.08	0.97±0.11

Продолжение таблицы 13.

Кверцетин	1.81±0.33	2.48±0.40
Арахниевая к-та	0.44±0.04	0.52±0.05
Хлорогеновая к-та	0.97±0.11	0.80±0.10
Кумаровая к-та	2.13±0.36	2.33±0.39
Докозановая к-та	0.09±0.01	0.75±0.09
Гептакозан	0.32±0.03	0.57±0.07
Астрагалин	1.21±0.20	1.39±0.22
Тиамин	0.24±0.03	3.80±0.65
Генэйкозановая к-та	0.14±0.02	0.28±0.03
Катехин	0.40±0.05	0.31±0.03
Галловая к-та	-	0.19±0.02
Гинолутон	0.39±0.05	0.71±0.08
β - Токоферол	-	0.19±0.02
α - Токоферол	-	0.83±0.08
Эпикатехин	0.13±0.02	0.79±0.08
Токоферол ацетат	0.11±0.02	0.10±0.01
Кофейная к-та	0.15±0.02	1.27±0.20
Гепатофлавин	1.17±0.20	1.57±0.25
Фукостерол	0.08±0.01	0.29±0.03
Циклоартебол	-	0.07±0.01

Обнаружено, что тиамин и токоферол сорбируются практически полностью, кроме того, извлекаются катехол, кофейная кислота и эпикатехин. Другие вещества сорбируются частично или незначительно, за счет физической адсорбции на поверхности носителя. В конечном продукте возрастает содержание катехина и хлорогеновой кислоты, что может быть обусловлено каталитическим действием CuPhC. Общее содержание фенольных соединений и флавоноидов было определено до и после применения CuPhC титрованием с использованием реактива Фолина-Чокальтеу (таблица 14).

Таблица 14. Суммарное содержание фенольных соединений и флавоноидов в соке.

Сок	Σ фенольных соединений, г. танина/ 100 мл сока		Σ флавоноидов, г. кверцетина/ 100 мл сока	
	До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции
Жимолость (коммерческий)	0.112±0.011	0.034±0.008	0.093±0.004	0.028±0.003
Жимолость (свежевыжатый)	0.414±0.015	0.060±0.004	0.345±0.012	0.062±0.004
Брусника (свежевыжатый)	0.473±0.020	0.050±0.004	0.394±0.016	0.080±0.004
Черника (свежевыжатый)	0.290±0.010	0.052±0.008	0.242±0.009	0.070±0.005

Применение для СК адсорбционного слоя CuPhC, позволяет на 37-65 % увеличить количество извлекаемых витаминов и антиоксидантов, а также усилить сорбцию остальных компонентов экстракта. Также концентрирование антиоксидантов

проведено из хвои пихты, как важного полуфабриката для приготовления кормов в сельском хозяйстве (таблица 15).

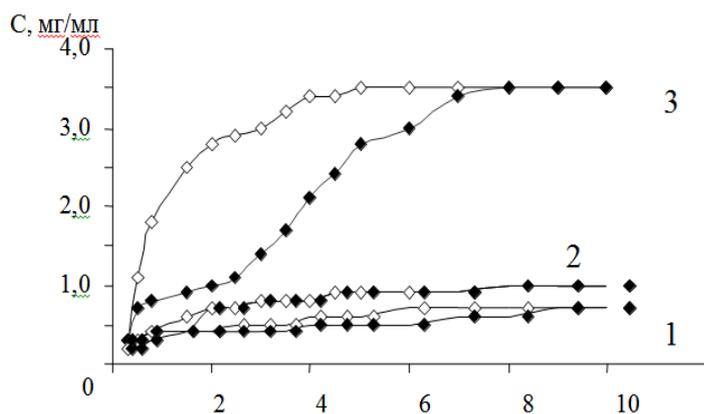
Таблица 15. Экстракция суммы антиоксидантов и сопутствующих веществ при ЖЭ этилацетатом и СК на адсорбционном слое CuPhC.

Вид сырья	ЖЭ, %	СК, %
Свежая хвоя	4,8-5,5	16,4-16,9
Сухая хвоя	2,5-2,8	13,0-13,4

После первичной экстракции этилацетатом или третбутилметиловым эфиром, экстракт пропускали через концентраторы с CuPhC. Сорбированные вещества смывали 96 % этанола, что одновременно позволяет регенерировать сорбент. Полученный этиловый концентрат антиоксидантов высушивали до вязкого или твердого состояния на роторном испарителе.

Применение различных типов сорбционных материалов в отдельности, а также их комбинаций в варианте последовательного концентрирования позволило более детально изучить состав анализируемых веществ. В частности, при использовании в качестве сорбента с $\text{Eu}(\text{acac})_3$ удалось отделить органические кислоты и, частично, их сложные эфиры, а оставшиеся компоненты сконцентрировать на НЖФ 5 масс.% $\text{Ni}(\text{dmgl})_2 + 5$ масс.% ПМС 100.

Концентрирование токоферола ацетата на $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Сорбционное концентрирование α -токоферола ацетата (ТА) на адсорбционном слое $\text{Ni}(\text{acac})_2$ исследовано как функция равновесной концентрации (рис. 14). Модифицированный сорбент показал возрастание эффективности концентрирования, вследствие формирования поверхностных комплексов, в которых каждая молекула α -токоферола взаимодействует с одним или несколькими сорбционными центрами.



Максимум адсорбции наблюдается для химически модифицированного сорбента (ХМС) вследствие структурирования поверхностного слоя, что позволяет эффективно реализовать взаимодействия иона металла в $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с ТА. Контроль полноты десорбции проводили по ИК-спектрам. Полученный результат показывает возможность использования химически привитого слоя $\text{Ni}(\text{acac})_2$ для экстракции ТА из жидких сред в присутствии других органических

Рисунок 14 – Изотермы адсорбции-десорбции ТА на поверхности исходного хроматона (1), АМС (2) и ХМС (3) при 22 °С

веществ. Полная десорбция ТА достигается после промывания сорбента 2 мл гексана (табл. 16). В качестве объектов исследования использованы фармацевтические препараты, содержащие комплекс витаминов. Независимый контроль осуществляли с пробоподготовкой жидкостной экстракцией ТА (таблица 17).

По результатам определения ТА в витаминных препаратах показано, что химически привитый поверхностный слой $\text{Ni}(\text{acac})_2$ может быть эффективно

использован для СК в пробоподготовке. Установлено, что применение силикагеля с поверхностным слоем $Ni(acac)_2$ позволяет извлекать до 94 % ТА.

Таблица 16. Количественные данные сорбции и десорбции кислот на адсорбционном слое $Ni(acac)_2$, мг/мл

Силипор	Сорбция			
	ТА	Пальметиновая кислота	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота
Исходный	7.0±0.2	6.3±0.1	6.8±0.1	7.1±0.2
ХМС	7.0±0.1	2.2±0.1	1.9±0.2	3.3±0.1
АМС	5.3±0.2	3.7±0.1	5.0±0.3	5.1±0.1
Десорбция				
Исходный	6.4±0.1	6.0±0.3	6.0±0.3	6.5±0.1
ХМС	7.0±0.3	1.9±0.2	2.0±0.3	3.1±0.2
АМС	5.2±0.1	3.0±0.3	4.6±0.1	3.4±0.2

Таблица 17. Определение содержания ТА в витаминных препаратах (n=6, P=0,95)

Препарат	Содержание ТА, мг/г		
	Заявленное	СК	ЖЭ
Юникап М	10.0	9.4±0.1	9.1±0.1
Мульти-Табс	10.0	9.5±0.1	9.5±0.1
Триовит	40.0	41.2±0.4	38.3±0.5
Animal Pak	300.0	310±5	308±4
Spa Pak	300.0	315±8	308±5
Vitrum	400.0	409±6	414±4
Антиоксикапс	30.0	28.9±0.5	28.5±0.5

Проведено определение остаточного ТА в экстракте семян подсолнечника. Водный экстракт и экстракт органического растворителя после отжима семян подсолнечника последовательно пропускали через сорбент со слоем $Ni(acac)_2$ с последующей десорбцией гексаном. Общее содержание извлеченных веществ определяли взвешиванием сухого остатка после высушивания. Содержание ТА определяли методом газовой хроматографии (таблица 18).

Таблица 18. Результаты определения ТА в экстракте семян подсолнечника после концентрирования на сорбент с $Ni(acac)_2$ ($S_r=0,12\div0,16$)

Экстракт	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	
		СК	ЖЭ
Сырой	0	6.0±0.1	6.0±0.1
	15	21.0±0.3	22.0±0.3
	30	36.0±0.7	38.0±0.6
Нейтрализованный до pH 7	0	7.0±0.1	7.0±0.1
	15	24.0±0.2	24.0±0.3
	30	38.0±0.6	38.0±0.5

При сходных результатах использования СК и ЖЭ, во втором случае экстрагируется большое количество сопутствующих веществ. ТФЭ позволяет получить 18 масс.% ТА в высушенной после сорбции органической массе, для ЖЭ результат не превышает 7 масс.%.

Твердофазная экстракция аминов. Рассмотрена ТФЭ диметиламина (ДМА), этиламина (ЭА), диэтиламина (ДЭА), триэтиламина (ТЭА), пропиламина (ПА), дипропиламина (ДПА) и трипропиламина (ТПА) из водных растворов на полярный гидрофобный полиметакрилатный (ПМ) полимер, модифицированный диэтилдитиокарбаматом меди $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ с последующим определением аминов капиллярной газовой хроматографией. Эффективность твердофазной экстракции аминов зависит от скорости пропускания исследуемого образца через сорбент (рис. 15). Предложенная методика твердофазной экстракции аминов применена для анализа образцов речной воды. В аликвоту добавлен модельный раствор вышеперечисленных аминов. Хроматограмма полученного образца воды с концентрацией каждого амина 5 ppb приведена на рис. 16. Для сравнения использован сорбент Хромосорб 103, представляющий собой сшитый полимер полистирол. Завышенные данные для Хромосорба 103 связаны с неизбирательной сорбцией органических веществ, неразделяемых с аминами, что характерно для силикагелей при работе с водными объектами (табл. 19).

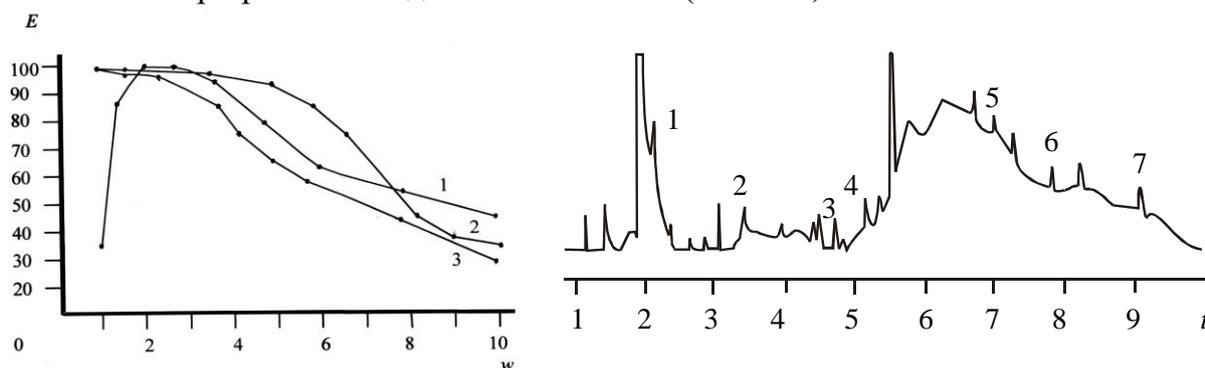


Рисунок 15 – Влияние скорости потока аналита через сорбент на полноту экстракции ДЭА (1), ДПА (2) и ДМА (3) из водного раствора; w – скорость потока аналита, мл/мин, E – экстракция, %

Рисунок 16 – Хроматограмма образца речной воды с концентрацией аминов 5 мкг/л: 1 – ДМА; 2 – ЭА; 3 – ПА; 4 – ДЭА; 5 – ТЭА; 6 – ДПА; 7 – ТПА

Таблица 19. Результаты определения аминов после концентрирования на сорбент с $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ ($S_r=0,15 \div 0,20$)

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л		
		ПМ	ПМ+ $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$	Хромосорб 103
ДМА	150	125 ± 25	138 ± 30	162 ± 38
ЭА	40	37 ± 5	38 ± 5	44 ± 6
ДЭА	5	4.2 ± 0.8	4.6 ± 0.8	5.8 ± 0.9
ПА	20	17 ± 2	18 ± 2	24 ± 3

Лучший результат для группового концентрирования аминов получен при скорости элюирования 2 мл/мин. Индивидуальные параметры скорости для большинства аминов и легколетучего ДМА составляют 2–4 мл/мин и 1–2 мл/мин соответственно. Небольшой интервал скорости для экстракции аминов связан с особенностью двухстадийного концентрирования полярных веществ на гидрофобных полярных сорбентах. На первом этапе концентрирование проходит на $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$, затем полярные вещества диффундируют в объем полимерного сорбента. Это не позволяет повышать скорость элюирования при определении

аминов выше 2 мл/мин. Однако, достигнутый эффект позволяет использовать ПМ сорбент для твердофазной экстракции летучих полярных соединений при низких скоростях элюирования и десорбции.

Предел обнаружения аминов с предварительной экстракцией данным методом с использованием ПМ сорбента и последующим детектированием капиллярной газовой хроматографией рассчитан как минимальная детектируемая концентрация при соотношении сигнал/шум как 3:1, величина которого составляет 0,5–1,0 мкг/л для использованных в работе аминов. При увеличении массы сорбента до 600–800 мг и объема пробы до 400 мл предел обнаружения соответствует 0,4–0,6 мкг/л.

Твердофазная экстракция эфиров фталевой кислоты. Получены результаты по концентрированию эфиров фталевой кислоты на гидрофобную полиметакрилатную матрицу (ПМ), импрегнированную $Fe(acac)_3$, с последующей десорбцией и хроматографическим определением. Для определения условий концентрирования фталатов из водных растворов изучены зависимости полноты сорбции от времени и массы сорбционного материала. Графики зависимости полноты сорбции от времени и массы сорбента приведены на рис. 17, 18.

Концентрация раствора фталатов при ТФЭ уменьшается с течением времени, причем наибольшее снижение наблюдается в начальный момент. Сорбционное равновесие достигается за 20 мин для ДБФ и за 1,5 ч для ДЭФ с достижением 75 % сорбции ДЭФ и 90 % сорбции ДБФ. Для сравнения использован сорбент Амберит ХАД-4, представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола (таблица 20).

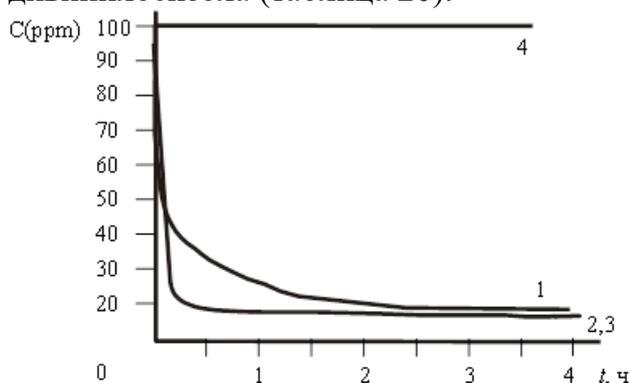


Рисунок 17 – Концентрация растворов ДЭФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3) с сорбцией на ПМ блоки массой 3 г и раствора сравнения (4) при 25 °C

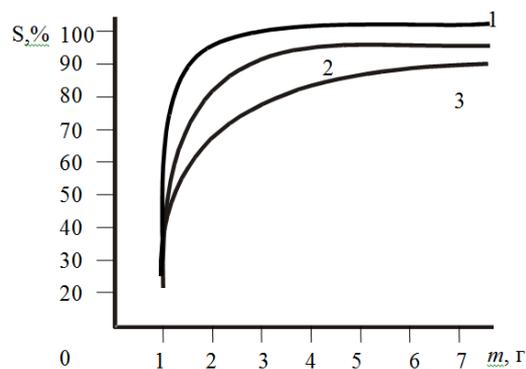


Рисунок 18 – Зависимость величины сорбции из 100 мл раствора 100 ppm ДЭФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3) от массы ПМ блоков. Время сорбции 3 ч, температура 25 °C

Таблица 20. Результаты определения фталатов после концентрирования на сорбент с $Fe(acac)_3$ ($S_r=0,13 \div 0,20$)

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л		
		ПМ	ПМ+ $Fe(acac)_3$	Амберит ХАД-4
ДЭФ	350	470 ± 90	380 ± 60	437 ± 80
ДБФ	70	79 ± 7	72 ± 8	78 ± 7
ДОФ	35	29 ± 5	37 ± 5	20 ± 5

Изучена возможность очистки воды от эфиров фталевой кислоты с помощью ПМ блоков. Для этого использовали модельные растворы с

концентрацией веществ 100 ppb каждого, длительное время экстракции и увеличенную массу сорбента. Пики ДБФ и ДОФ полностью удалены после 3 ч сорбции. Для ДЭФ после сорбции в этих же условиях наблюдали остаточную концентрацию порядка 5 ppb (95% извлечения).

Метод ТФЭ фталатов применен для концентрирования ДБФ и ДОФ из минеральной воды в пластиковой упаковке. После соответствующей пробоподготовки проведен анализ 4 сортов минеральной воды (таблица 21). Для сравнения использована жидкостная экстракция (ЖЭ) гексаном

Таблица 21. Содержание ДОФ и ДБФ в образцах минеральной воды

Образец	С _{ДОФ} , ppb		С _{ДБФ} , ppb	
	ТФЭ	ЖЭ	ТФЭ	ЖЭ
Стандарт, 100 ppb	99.7±1.7	100.4±2.7	-	-
Altmuhltaler	3±1	3±1	-	-
Krumbach	6±2	5±2	1.5±0.5	1.5±0.5
Muhringer	3±1	4±1	-	-
Serena	5±2	5±1	-	-

Различия при определении фталатов в минеральной воде при пробоподготовке ТФЭ и ЖЭ гексаном отсутствуют, таким образом, новый гидрофобный материал может быть использован для ТФЭ в пробоподготовке при определении фталатов в напитках и воде без применения токсичных растворителей.

Концентрирование филлохинона на дипропилдитиокарбамате меди.

Показана возможность сорбционного концентрирования филлохинона на слое дипропилдитиокарбамата меди, нанесенном на полимерный сорбент полисорб-2. Проведено исследование избирательной сорбции филлохинона в присутствии других кислородсодержащих соединений на слое $\text{Cu}(\text{dpdte})_2$ с последующим газохроматографическим определением. Для твердофазной экстракции филлохинона апробирована серия диалкилдидитиокарбаматных комплексов меди, поскольку ранее показана возможность сорбции веществ с фрагментами хинона на комплексах металлов подобного строения. В качестве эталонного вещества использован раствор 1,4-нафтохинона в этаноле. Из серии исследованных сорбентов с различной длиной углеводородной цепи в составе диалкилдидитиокарбаматного комплекса меди наибольшей селективностью сорбции филлохинона обладает дипропилдитиокарбамат (CuDpDTC). Раствор смеси кислородсодержащих веществ с различными концентрациями использовали в качестве модельного для сравнения эффективности сорбционного концентрирования (таблица 22).

Для диалкилкарбаматных комплексов меди наблюдается склонность к сорбции нуклеофильных веществ, причем модельному 1,1-нафтохинону соответствует комплекс меди с пропильным фрагментом. Предложенная методика газохроматографического определения филлохинона с последовательными жидкостной экстракцией и сорбционным концентрированием апробирована на примере анализа товарных сортов зеленого чая (таблица 23). Достоверность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» с 1,4-нафтохиноном в качестве эталона.

Поверхностные слои CuDpDTC обладают заметной избирательностью в сорбции 1,4-нафтохинона и аналогичным соединениям, превосходящей по характеристикам ЖЭ спиртами. Превышение концентрации для ЖЭ связано с не избирательностью сорбции.

Таблица 22. Газохроматографическое определение кислородсодержащих органических веществ после концентрирования динамическим способом индивидуальных веществ и нафтохинона из полной смеси перечисленных веществ.

Вещество	Введено, мг/г	Найдено, мг/г			
		Tenax GC	CuDpDTC	CuDbDTC	CuDEtDTC
Ацетальдегид	0.16	0.12±0.05	0.15±0.05	0.13±0.06	0.11±0.05
Метилацетат	0.48	0.50±0.05	0.47±0.04	0.44±0.06	0.42±0.06
Этилацетат		0.49±0.05	0.44±0.05	0.44±0.07	0.45±0.05
Пропилацетат		0.48±0.07	0.50±0.05	0.45±0.07	0.40±0.06
Этилизовалериат		0.44±0.07	0.52±0.06	0.42±0.07	0.40±0.06
Изоамилацетат		0.44±0.07	0.47±0.07	0.42±0.08	0.40±0.05
Этаналь	0.16	0.11±0.05	0.17±0.05	0.14±0.05	0.12±0.07
Пропаналь		0.12±0.05	0.17±0.04	0.18±0.05	0.12±0.08
Бензальдегид		0.16±0.06	0.15±0.04	0.13±0.05	0.11±0.08
Пропанон-2	0.64	0.60±0.05	0.65±0.05	0.65±0.05	0.60±0.06
Бутанон-2		0.65±0.06	0.65±0.05	0.66±0.06	0.59±0.08
1,4-нафтохинон	1.02	0.87±0.22	0.99±0.12	0.85±0.15	0.52±0.22

Таблица 23. Определение филлохинона в чаях методом «введено-найденно»

Чай	Введено, мг/г	Найдено, мг/г	
		ТФЭ	ЖЭ
«Кертис»	0.0	6.0±0.2	7.0±0.1
	15.0	20±1	24±1
	30.0	36±2	42±6
«Ява Премиум»	0.0	5.0±0.1	6.0±0.1
	15.0	20±1	29±1
	30.0	36±3	35±4
«Ява Медиум»	0.0	1.0±0.1	1.0±0.1
	15.0	16±1	14±1
	30.0	31±2	38±4

Установлено, что существенное влияние на сорбцию оказывает рН, при концентрации водородных ионов до рН 3 витамин К практически полностью можно перевести в недиссоциированное состояние, следовательно, увеличить степень его извлечения органическими растворителями. Предложенный метод включает предварительную экстракцию горячей водой, затем экстракцию смесью изопропанола с гексаном в соотношении 2:1. Исследованы зависимости полноты экстракции витамина различными растворителями и их смесями, а также степень разрушения филлохинона под действием УФ-излучения. Предложена методика газохроматографического определения филлохинона в настоях листьев зеленого чая с предварительным сорбционным концентрированием. Предел обнаружения методики составляет 5 мг/л при использовании дипропилдитиокарбамата меди в концентрационном устройстве.

Концентрирование фторбензойных кислот на фталоцианидах металлов.

Использование в качестве модифицирующих компонентов фталоцианидов различных металлов изменяет кислотно-основные свойства исходного носителя. Для выяснения влияния модифицирующей добавки на кислотно-основные свойства сорбентов предварительно получены кинетические кривые фталоцианидов металлов. На основании полученных результатов установлено, что при сорбции

фторбензойных кислот (ФБК) наибольшее влияние оказывает кислотно-основная природа модифицированной поверхности. Анализ значений $\Delta pH_{10} = pH_{10} - pH_0$ показывает, что на поверхности сорбентов имеются кислотные центры Льюиса. Значения pH для CuPhC образцов колеблются в пределах значений 7,8 – 8,2, существенно не отличающихся от pH исходного носителя. В то же время, нанесение NiPhC или CoPhC изменяет pH поверхности более, чем на 1,5 единицы. Для сорбционного концентрирования применили хелатсодержащие сорбенты в сравнении со стандартным полимерным сорбентом «Oasis HLB» и жидкостной экстракцией, которую часто используют для подобной пробоподготовки (таблицы 24, 25).

Таблица 24. Результаты ВЭЖХ определения ФБК с различной концентрацией

Кислоты	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л			
		ЖЭ	Oasis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Фторбензойная	1.5	1.2±0.2	1.5±0.1	1.3±0.2	1.5±0.1
4-Фторбензойная		1.3±0.2	1.5±0.1	1.4±0.2	1.5±0.1
3-Фторбензойная	20.0	18±2	20±1	18±3	20±1
4-Фторбензойная		20±2	20±1	18±2	20±1
3-Фторбензойная	60.0	61±5	60±3	56±5	60±2
4-Фторбензойная		63±5	60±3	55±6	60±2

Таблица 25. Степень извлечения ФБК, %

Кислоты	ЖФЭ	Oasis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Фторбензойная	74±2	81±3	79±3	84±4
4-Фторбензойная	69±2	77±2	76±3	81±4

Сорбенты на основе фталоциановых комплексов переходных металлов позволяют сорбировать ФБК более эффективно, чем Oasis HLB, вследствие специфичных межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах. ZnPhC менее эффективно сорбирует ФБК, по сравнению с NiPhC, что объясняется частичной деструкцией связи комплекса с поверхностью при элюировании раствора через сорбент с частичным разрушением последнего. Минимальная концентрация ФБК, которую возможно определить в модельном солевом растворе и буровой жидкости при стандартной процедуре концентрирования составляет 0,3 мкг/л.

Обобщение полученных результатов по сорбционным свойствам хелатсодержащих сорбентов и возможности их использования в аналитической химии для разделения и концентрирования нуклеофильных органических веществ и определения их в природных и техногенных объектах представлено в виде таблиц 26, 27.

Таблица 26. Возможности использования хелатсодержащих сорбентов в хроматографическом анализе.

Хелатсодержащий материал	Аналитическое применение	Преимущества
Ацетилацетонаты Fe^{3+} , Eu^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , диметилглиоксиматы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , ализариновые комплексы Fe^{3+} , Al^{3+} , фталоцианины Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	Разделение смесей нуклеофильных соединений	Повышение селективности ГХ разделения между классами соединений
Ацетилацетонат Cu^{2+} 8-оксихинолинаты Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}	Парофазная хроматография	Повышение селективности при ГХ разделении
Фенантролинат Ni^{2+} , диметилглиоксимат Ni^{2+}	Определение фенола в природных и сточных водах	Идентификация при ГХ разделении
Ацетилацетонат Eu^{3+}	Определение анилина в водных объектах	Идентификация при ГХ разделении
Фталоцианин Cu^{2+}	Определение фторбензойных кислот в нефти	ГХ разделение
Диметилглиоксимат Cu^{2+} , ацетилацетонат Ni^{2+}	Разделение таутомеров кетамина	ГХ разделение таутомеров
Диэтилдитиокарбамат Ni^{2+}	Сорбент для газовой хроматографии	Повышение селективности ГХ за счет фазового перехода
γ -замещенные ацетилацетонаты Zr^{4+}	Разделение энантиомеров аминокислот	Новые сорбенты, разделение энантиомеров

Таблица 27. Возможности использования хелатсодержащих сорбентов для пробоподготовки.

Хелатсодержащий материал	Аналитическое применение	Преимущества
Ацетилацетонат Ni^{2+}	Сорбционное концентрирование токоферола	Избирательное концентрирование
Диэтилдитиокарбамат Cu^{2+}	Твердофазная экстракция аминов	Избирательное концентрирование
Ацетилацетонат Fe^{3+}	Твердофазная экстракция фталевых эфиров	Избирательное концентрирование
Диалкилдитиокарбаматы Cu^{2+}	Сорбционное концентрирование филохинона	Избирательное концентрирование
Фталоцианины Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	Сорбционное концентрирование фторбензойных кислот, суммы антиоксидантов	Избирательное концентрирование

Применение хелатсодержащих сорбентов и НЖФ на их основе для сорбционного концентрирования и хроматографического разделения дает возможность получить достоверное представление о составе смесей нуклеофильных органических веществ, что не может быть достигнуто на универсальных сорбентах. Варьирование селективности предложенных сорбционных материалов на основе хелатов металлов под конкретные аналитические задачи позволяет улучшить характеристики аналитического определения и концентрирования индивидуальных компонентов сложных смесей, включающих органические соединения различных классов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Синтезированы комплексы переходных металлов для различных вариантов количественного концентрирования и хроматографического разделения в зависимости от состава смеси органических веществ.
2. Установлены закономерности хроматографического разделения и сорбционного концентрирования кислород-, азотсодержащих соединений, ароматических и непредельных углеводородов, а также витаминов и энантиомеров аминокислот, на сорбентах с комплексами ацетилацетонатов Fe^{3+} , Eu^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , диметилглиоксиматов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , ализариновых комплексов Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , фталоцианинов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в виде поверхностных слоев и компонентов комбинированных фаз с полимерами различной полярности.
3. Выявлено различие в хроматографических и сорбционных взаимодействиях в зависимости от иона металла, способа нанесения комплекса металла на сорбент, основанное на электронных, геометрических и термодинамических соответствиях сорбата активному центру поверхности сорбента.
4. Изучен процесс модифицирования полимерных фаз различной природы комплексами металлов. Установлено, что модифицирование полимеров хелатами металлов приводит к образованию стабильных структур в диапазоне 30-40 % масс. хелата металла. Отдельные фрагменты этой структуры представляют собой макрохелаты, координированные между собой через атом металла.
5. Предложены способы сочетания сорбционного концентрирования и методик хроматографического определения с использованием хелатсодержащих сорбентов.
6. Разработаны методики:
 - хроматографического разделения кислородсодержащих соединений на хелатных комплексах металлов, в том числе с непосредственной групповой идентификацией нуклеофильных веществ;
 - сорбционного концентрирования витамина Е из природного сырья, витамина К1 из растительного сырья;
 - разделения D,L-энантиомеров аминокислот на ацетилацетонатных комплексах металлов с привитыми фрагментами аминокислот;
 - экспрессного хроматографического определения алкилбензолов за счет использования фазового перехода диэтилдитиокарбаматного комплекса металла;

- групповой твердофазной экстракции фенолов, аминов на полимерном сорбенте, модифицированном комплексами переходных металлов;
- групповой твердофазной экстракции фторбензойных кислот в водных растворах и водно-углеводородных эмульсиях для последующего ВЭЖХ определения.

Основное содержание работы изложено в **следующих публикациях:**

1. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – Санкт-Петербург: Изд-во СпецЛит, 2003, 140 с.
2. Гавриленко М.А. Аналитическое применение сорбентов с хелатными комплексами переходных металлов. –Томск: Изд-во ТГУ, 2008, 229 с.
3. Гавриленко М.А. Специфическое концентрирование на хелатсодержащих сорбентах. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012, 192 с.

Обзорная статья

1. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журнал координационной химии. 2002. Т.28, №10. С. 783-800.

Статьи

2. Слизов Ю. Г., Гавриленко М. А., Гавриленко Н. А. Особенности использования модифицированного полиметилметакрилата в качестве неподвижной фазы на силипоре 075 // Журнал физической химии. 1998. Т.72, №5. С.958-961.
3. Слизов Ю. Г., Гавриленко М. А., Матвеева Т. Н. Сорбционное концентрирование анилина из водного раствора для газохроматографического определения // Химия и технология воды. 1998. Т.20, №5. С. 467-471.
4. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A., Matveeva T.N., Mizin P.A. Gas chromatography analysis ketamine on chelate containing phases // J. Pharmacie de Belgique. 1998. V.53, №3. P. 251-252.
5. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н., Чулынина Н.А., Мальцева О.А. Изучение хроматографических свойств комбинированных фаз на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов // Журнал физической химии. 1999, т.73, №9, с. 1650-1653
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н., Пожидаева Н.В., Чулынина Н.А. Применение полиэтиленгликолевой жидкой фазы, модифицированной хелатами металлов, для газохроматографического определения кислородсодержащих соединений // Журнал прикладной химии. 1999. Т.72, №10. С.1648-1651.
7. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Корреляция коэффициентов емкости n-алканов в условиях перехода к парофазной хроматографии на сорбентах, модифицированных внутрикомплексными соединениями // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, №6. с. 630-632.
8. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Борболин А.А. Хроматографические свойства силикагеля, модифицированного некоторыми хелатными соединениями // Журнал физической химии. 1999, т.73, №11, с.2032-2036.
9. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н., Мизин П.А. Новые комбинированные стационарные фазы для определения некоторых фенолов // Экологическая химия, 1999, т.8, №2, с. 88-90.

10. Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А., Куряева Т.Т. Стирол-дивинилбензолные сорбенты с привитым хелатным слоем // Известия ВУЗов, Химия и химическая технология, 1999, т.42, №5. С. 72-74.
11. Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А., Куряева Т.Т., Ян Г.Ю. Сорбция на полисорбе с радиационно-привитым хелатным слоем // Журнал физической химии. 2000, т. 74, №5, с. 844-845.
12. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. Хроматографическое разделение углеводов в потоке водяного пара на силипоре с поверхностно-привитыми слоями ацетилацетонатов металлов // Нефтехимия, 2001, т.41, №2, с. 134-137.
13. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. Применение ацетилацетонатов металлов как нанесенной фазы на сорбентах силипор и хроматон // Журнал прикладной химии. 2000, т.73, №8, с. 1286-1291.
14. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Влияние термической обработки на хроматографические свойства полиэтиленгликоля, модифицированного ацетилацетонатом европия / // Журнал физической химии. 2001, т.75, №6, с. 1125-1126.
15. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Газохроматографические свойства силохрома со слоями диметилглиоксимата и ацетилацетоната никеля на поверхности // Журнал аналитической химии. 2001, т.56, №6, с. 638-642.
16. Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А. Изменение хроматографических свойств полиметилсилоксана, модифицированного ацетилацетонатом европия под действием температуры и радиационного облучения // Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология, 2001, т.44, №4. с. 109-110.
17. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Изменение хроматографических свойств поверхностно-привитых слоев хелатов металлов при использовании паров воды как элюента // Журнал физической химии. 2001, т.75, №10, с. 1864-1866.
18. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Новые сорбционные материалы для концентрирования фенола из водных объектов // Химия в интересах устойчивого развития, 2001, Т.9. №5. с. 695-697.
19. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Лосев А.Г. Разделение триметилсилильных производных аминокислот методом газовой хроматографии на хелатсодержащей неподвижной фазе // Журнал физической химии. 2004, т.78, №2. С. 378-379.
20. Гавриленко М.А. Разделение кислородсодержащих соединений на слоях диэтилдитиокарбаматов металлов // Аналитика и контроль, 2004, Т.8. №4. С. 342-345.
21. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Газохроматографические свойства слоев комплексов никеля // Журнал физической химии. 2005. т.79, №12. С. 2300-2302.
22. Гавриленко М.А., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Твердофазная экстракция алифатических аминов из водной фазы на полиметакрилатный полимер // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78. №9. с.1433-1435
23. Гавриленко М.А. Использование фазового перехода диалкилдитиокарбаматов никеля для разделения замещенных бензолов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2005. Т.5. №5. с. 690-695
24. Гавриленко М.А., Боев А.С. Сравнение теплот сорбции спиртов различного строения на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем модифицированным

- ацетилацетонатом меди // Сорбционные и хроматографические процессы, 2005. Т.5. №6. С. 824-826.
25. Гавриленко М.А., Гавриленко Н.А. Твердофазная сорбция фталатов из водных растворов на полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль, 2005, Т.9. №1. с.86-88
 26. Slizhov Y.G., Gavrilenko M.A. Chromatographic properties of sorbents based on acetylacetonate metal complexes under steam chromatography condition // Mendeleev Communication, 2005. №4. p. 261-262
 27. Гавриленко М.А., Боев А.С. Комплексообразование при модифицировании полиэтиленгликолевых хроматографических фаз ацетилацетонатами металлов // Известия Томского политехнического университета, №6, 2005. с. 108-112.
 28. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Газохроматографическое разделение фенолов, спиртов и алкибензолов на адсорбционных слоях ализаринатов меди и никеля // Журнал физической химии. 2006. Т.80 №3, с. 574-576
 29. Гавриленко М.А. Использование адсорбционного слоя фталоцианина меди для вычитания спиртов в газохроматографическом анализе // Известия Томского политехнического университета. Т.309. №4, 2006. с. 98-101.
 30. Гавриленко М.А., Гавриленко М.А., Мокроусов Г.М. Концентрирование фенолов на полиметакрилатном сорбенте для газохроматографического определения в воде // Журнал аналитической химии. 2006. Т.61. №3. с. 234-237
 31. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. Polymethacrylate sorbent for solid phase extraction of amines // Mendeleev Communication. 2006. №2. P. 117-119.
 32. Gavrilenko M.A., Boev A.S., Kuzmina A.G. Gas-chromatographic separation of phenols on nickel, copper and zinc diethyldithiocarbamates / // Mendeleev Communication. 2006. №4. P.121-122.
 33. Кузьмина А.Г., Малышева Ж.В., Гавриленко М.А., Устименко И.И. Твердофазная экстракция токоферола ацетата на силикагель, модифицированный ацетилацетонатом никеля // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т.312, №3. С. 61-64.
 34. Кузьмина А.Г., Малышева Ж.В., Гавриленко М.А., Устименко И.И. Диссоциативная сорбция этанола на химически синтезированном слое ацетилацетоната никеля // Известия Томского политехнического университета 2008. Т.312, №3. С. 65-67.
 35. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // Журнал аналитической химии. 2009. Т.64, №6. С. 571-573
 36. Гавриленко М.А., Слижов Ю.Г., Бурметьева М.С., Билялов А.А., Гавриленко Н.А. Концентрирование филохинона на дипропилдитиокарбамате меди // Фундаментальные исследования. 2013, №8/3. С. 17-20.
 37. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Gavrilenko N.A. Solid phase sorption of phenols on metals acetylacetonates // Procedia Chemistry, 2014. V. 10. Pp. 103 – 107.
 38. Гавриленко М.А., Бурметьева М.С., Гавриленко Н.А., Егошина А.В., Кирсанова И.В. Концентрирование фторбензойных кислот на фталоциановых комплексах переходных металлов // Известия вузов, Химия и химическая технология, 2014, Т.57. №11. С.18-20
 39. Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V., Kasymova T.A. Gavrilenko N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography // Advanced Materials Research, 2014. Vol. 1040. pp 448-452.

40. Bilyalov A.A., Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. 2-NSA, 1,5-NDSA application and sodium naphthionate as fluorescent indicators at oil field // Advanced Materials Research, 2014. Vol. 1040. pp 259-262
41. Гавриленко М.А., Шумар С.В., Газиева Е.А., Кирсанова И.В., Егошина А.В., Гавриленко М.М. Газохроматографическое определение спиртов как трассеров при мониторинге нефтяных месторождений на полиметилсилоксановой фазе с ацетилацетонатом кобальта // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326, № 8: Инжиниринг георесурсов. С. 23-28.
42. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. Fluorobenzene acids solid phase extraction for chromatographic analysis of oil tracer agents // Mendeleev Communication. 2015. №25. P. 159-160.

Патенты

1. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Способ получения композитного сорбента. Патент РФ 2314153 от 10.01.2008
2. Гавриленко М.А. Способ получения энантиоселективного сорбента. Патент РФ 2363538 от 10.08.2009
3. Гавриленко М.А., Паромов А.Э., Ветрова О.В. Способ получения металлорганического сорбента. Патент РФ 2393013 от 27.06.2010
4. Гавриленко М.А., Малышева Ж.В., Кузьмина А.Г. Способ получения сорбента. Патент РФ 2384363 от 20.03.2010
5. Гавриленко М.А., Ветрова О.В. Способ получения сорбента для очистки воды от органических веществ. Патент РФ № 2404850 от 2010.11.27
6. Гавриленко М.А., Ветрова О.В. Способ получения впитывающего сорбента. Патент РФ № 2401161 от 10.10.2010
7. Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Дучко М.А. Способ получения сорбента для экстракции антиоксидантов. Патент РФ № 2415705 от 10.04.2011.
8. Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Дучко М.А. Способ получения витаминной части растительного сырья. Патент РФ 2402369 от 27.10.2010.
9. Гавриленко М.А., Дучко М.А., Бурметьева М.С., Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. Способ очистки воды от эфиров фталевой кислоты. Патент РФ №2465210 от 27.10.2012

Автор выражает глубокую признательность декану ХФ ТГУ Слижову Ю.Г. за оказанную научно-методическую помощь и д.х.н, профессору Слепченко Г.Б. (ТПУ) за активное участие в оценке содержания работы.