

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л. Н. МОСКВИН, А. В. БУЛАТОВ,
А. Л. МОСКВИН

ПРОТОЧНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Санкт-Петербург,
ВВМ
2008

М82

*Утверждено на заседании Ученого совета
химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета*

Рецензент:

доктор хим. наук, проф. **А. А. Карцова**

Москвин Л. Н., Булатов А. В., Москвин А. Л.

М82 Проточные методы анализа. — СПб.: ВВМ, 2008. — 48 с.

ISBN 978-5-9651-0270-9

В руководстве изложены общие вопросы методологии проточных методов анализа: непрерывного проточного, проточно-инжекционного, последовательного инъекционного, перекрестного инъекционного, зонного флюидного проточного и циклического инъекционного анализа. Даются сведения об основных составных элементах систем проточных методов анализа. Рассматриваются способы детектирования и методы разделения и концентрирования, используемые в проточных методах анализа.

Руководство предназначено для химиков-аналитиков, работающих в научно-исследовательских и промышленных лабораториях, а также для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов и факультетов.

© Л. Н. Москвин, А. В. Булатов,
А. Л. Москвин, 2008

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2008

© Издательство «ВВМ», 2008

ISBN 978-5-9651-0270-9

СОДЕРЖАНИЕ

Условные сокращения	4
Введение	5
1. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ	7
2. ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	10
2.1. Контролируемая дисперсия пробы в проточно-инжекционном анализе	12
3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	18
3.1. Аналитический сигнал в последовательном инжекционном анализе	20
4. ПЕРЕКРЕСТНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	22
5. ЗОННЫЙ ФЛЮИДНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ	24
6. ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	26
6.1. Аналитический сигнал в циклическом инжекционном анализе	30
7. СОСТАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	32
8. СПОСОБЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ	36
9. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОТОЧНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	38
Литература	47

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- НПА — непрерывный проточный анализ
ПИА — проточно-инжекционный анализ
FIA — Flow Injection Analysis
SIA — последовательный инжекционный анализ (Sequential Injection Analysis)
CIA — перекрестный инжекционный анализ (Cross Injection Analysis)
ЗФА — зонный флюидный проточный анализ
ЦИА — циклический инжекционный анализ
SWIA — Stepwise Injection Analysis
ХМЯ — хроматомембранная ячейка
ПТФЭ — политетрафторэтилен
-

ВВЕДЕНИЕ

Общая схема выполнения химического анализа включает четыре стадии:

- пробоотбор;
- пробоподготовка;
- измерение аналитического сигнала;
- обработка и представление результатов анализа.

Важнейшими стадиями практически любой методики химического анализа, определяющими ее метрологические характеристики, являются стадии пробоотбора и пробоподготовки. При этом традиционная схема химического анализа (анализ «off-line») предполагает отдельные операции предварительного пробоотбора и доставки проб в лабораторию с последующим проведением их анализа. Развитие аналитической химии до недавнего времени преимущественно шло по пути создания новых методов определения и разделения веществ, т.е. по пути совершенствования только третьей стадии химического анализа и одного из этапов пробоподготовки — концентрирования и (или) выделения аналитов. Определенным прорывом в методологии химического анализа явились проточные методы анализа, в которых основной акцент сделан на замену ручных рутинных процедур, составляющих основу стадии пробоподготовки, простыми легко автоматизируемыми операциями объединения и смешения потоков пробы и растворов реагентов. Существует два лингвистически близких понятия: «Flow Analysis» и «Analysis in Flow». Обобщающим понятием по отношению к группе рассматриваемых в этом руководстве методов является первое, подразумевающее создание специального потока раствора-носителя, в который последовательно вводятся порции пробы, или создание потока непосредствен-

но анализируемого раствора. В обоих случаях гидравлические схемы проточных анализаторов обычно предусматривают в дальнейшем смешение этих потоков с потоком раствора реагента и детектирование образовавшихся аналитических форм определяемых веществ.

Проточные методы анализа нашли широкое применение для автоматизации методик химического анализа, выполняемых как по традиционной схеме анализа предварительно отобранных проб (анализ «off-line»), так и для создания автоматизированных систем контроля с непрерывным отбором проб (анализ «on-line»). Оба подхода широко используются при анализе объектов окружающей среды, биологических объектов, продуктов фармацевтической, пищевой и химической промышленности. Проточные анализаторы характеризуются высокой производительностью, а в зависимости от специфики проточного метода позволяют в той или иной степени минимизировать расход пробы и растворов реагентов по сравнению со стационарными аналогами тех же методик. Принцип строгого постоянства всех физических параметров проточных систем: диаметра каналов гидравлической схемы, скоростей потоков и температуры обеспечивает высокую воспроизводимость результатов анализа. Отмеченные достоинства проточных методов анализа привели к их широкому внедрению в аналитическую практику. Общим вопросам методологии проточных методов анализа и их отдельным приложениям посвящено несколько монографий и обзоров. Им посвящено более 9000 оригинальных статей, опубликованных к настоящему времени. Ежегодно проводится международная конференция «Flow Injection Analysis» и регулярно издается международный специализированный журнал «Journal of Flow Injection Analysis».

1. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ

Первой разновидностью проточных методов анализа явился непрерывный проточный анализ (НПА). Этот вариант проточного анализа разрабатывался с ориентацией на создание автоматизированных систем контроля «on-line». Схема НПА представлена на рис. 1, *А*. Потоки пробы и раствора реагента, способного образовывать с аналитом регистрируемую проточным детектором аналитическую форму, постоянно подаются перистальтическим насосом, смешиваются в смесительной спирали и направляются в детектор. Смешение потока пробы с потоком раствора реагентов необходимо для образования аналитической формы для последующего ее детектирования в проточном детекторе любого из возможных типов. Так, в случае ионометрического детектора, достаточным оказывается введение фоновое электролита. В случае фото- и флуориметрических детекторов обычно необходимо введение реагентов, обеспечивающих перевод аналитов в форму окрашенных или способных к флуоресценции соединений.

Для автоматизации методик анализа «off-line» в 1957 г. Скеггсом был предложен вариант НПА с сегментированными потоками. В этом варианте НПА (рис 1, *Б*) создаваемый с помощью перистальтического насоса непрерывный поток пробы делится пузырьками газа на сегменты, после чего смешивается с потоком реагентов в смесительной (реакционной) спирали и следует в проточный детектор, перед которым производится удаление пузырьков газа. Сегментация проб пузырьками воздуха необходима для предотвращения их смешения в гидравлической схеме НПА.

Форма аналитического сигнала, регистрируемого проточным детектором непрерывного проточного анализатора, представлена на рис. 1, *В*.

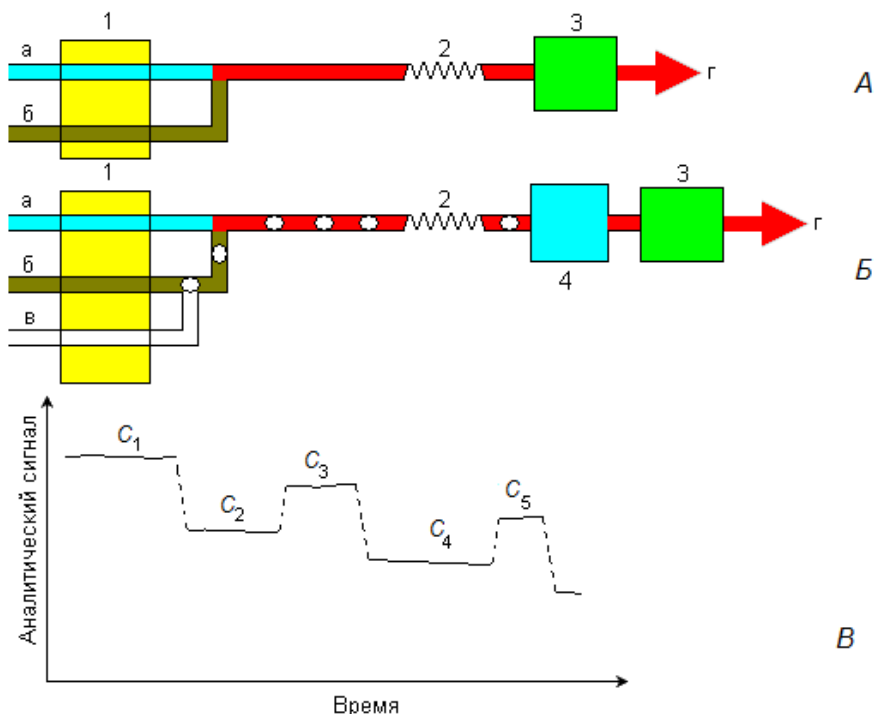


Рис. 1. *A* — принципиальная схема НПА. *B* — принципиальная схема НПА с сегментированными потоками: 1 — перистальтический насос; 2 — смешительная спираль; 3 — проточный детектор; 4 — сепаратор для отделения пузырьков воздуха; а, б, в — потоки раствора реагентов, пробы и воздуха, соответственно; г — сброс смешанного раствора. *B* — форма аналитического сигнала в НПА (C_i — концентрация аналита)

Достоинством НПА является получение непрерывной информации о содержании аналитов в пробе в масштабе времени близком к реальному. Отставание от реального времени практически определяется только суммой времени доставки пробы от объекта анализа до проточного детектора и времени образования аналитической формы. Это достоинство является существенным в довольно редком случае наблюдения за процессами со спонтанными изменениями состава пробы, происходящими с большой частотой, когда важно не пропустить ни одну флуктуацию состава контролируемой среды. В то же время НПА имеет целый ряд ограничений. Во-первых, схема

НПА исключает возможность контроля правильности показаний детектора в процессе выполнения анализа. Во-вторых, непрерывная схема требует большого расхода реагентов, который может быть оправдан только важностью информации, получаемой в адекватных этому методу случаях контроля потенциально опасных процессов или получения научной информации о быстро протекающих процессах.

2. ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

В 1975 г. Ружичка и Хансен предложили вторую разновидность проточных методов — проточно-инжекционный анализ (ПИА) (Flow Injection Analysis — FIA), схема которого предполагает периодическое введение дискретных порций пробы в непрерывный ламинарный несегментированный поток носителя (рис. 2, *А*). Поток носителя с введенной в него зоной пробы объединяется с потоком раствора реагентов и смешивается с ним в смесительной спирали и далее направляется в детектор, который непрерывно регистрирует аналитический сигнал, величина которого функционально связана с концентрацией определяемого вещества в пробе. Перемещение потоков по коммуникациям схемы ПИА обычно осуществляется с помощью перистальтического насоса, а введение дискретных порций пробы в поток носителя производится с помощью крана-дозатора. Перемешивание растворов реагентов и пробы в смесительной спирали происходит под действием конвекции и диффузии. При этом регистрируемый аналитический сигнал после прохождения пробы по каналам гидравлической схемы приобретает форму пика.

Основными характеристиками профиля пика ПИА (рис. 2, *Б*) являются: t — время движения пробы от момента ее ввода в поток носителя до поступления в проточный детектор и h — высота пика. Как правило, время t составляет от десятков секунд до единиц минут в зависимости от скорости реакции образования аналитической формы. При этом химические реакции в проточной системе могут проходить не до конца. Обычно аналитический сигнал в ПИА измеряется в неравновесных условиях. Воспроизводимость результатов обеспечивается за счет строгого постоянства t и скорости всех потоков в гидравлической схеме. Концентрацию аналита определяют по

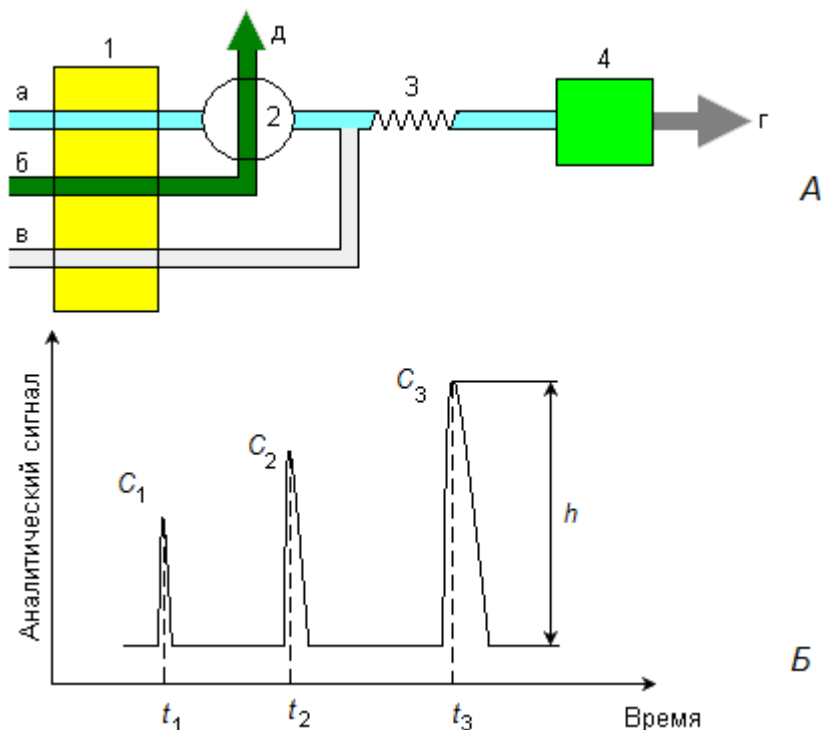


Рис. 2. А — принципиальная схема ПИА: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — смешивательная (термостатируемая) спираль; 4 — проточный детектор; а, б, в — потоки носителя, пробы и раствора реагентов, соответственно; г, д — сброс смешанного раствора (носителя) и пробы. Б — форма аналитического сигнала в ПИА (C_i — концентрация аналита; t_i — время движения пробы от момента ее ввода в поток носителя до поступления ее в проточный детектор; h — высота пика)

градуировочному графику, который строится по амплитудам или площадям пиков, полученных при введении в систему вместо потока пробы стандартных растворов аналита.

Достоинствами ПИА являются:

- высокая воспроизводимость результатов анализа;
- большая производительность по числу анализов, выполняемых в единицу времени;
- осуществление химико-аналитических реакций в закрытой в техническом смысле слова проточной системе при отсутствии

контакта растворов с атмосферой, что обеспечивает возможность анализа химически неустойчивых аналитов и возможность использования неустойчивых реагентов и их генерирования непосредственно в потоке.

Однако метод ПИА не лишен и недостатков. Решая проблему автоматизации лабораторных анализов, он ограниченно применим при создании систем автоматизированного контроля «on-line». По мнению автора метода Ружички, в первую очередь из-за необходимости ручной перекомпоновки гидравлических схем при переходе от одной методики анализа к другой, большого потребления реагентов, частого обслуживания анализаторов и других подобных недостатков метод приемлем в приборах, предназначенных для лабораторного применения, но ограниченно пригоден в технологическом контроле с точки зрения сложности эксплуатации и затрат человеческого труда.

2.1. Контролируемая дисперсия пробы в проточно-инжекционном анализе

При перемещении порции пробы в потоке носителя происходит ее физическая дисперсия — частичное размытие зоны пробы по мере ее продвижения через систему ПИА (рис. 3).

Форма пика в ПИА определяется общей дисперсией σ , которая складывается из трех слагаемых:

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{и}}^2 + \sigma_{\text{т}}^2 + \sigma_{\text{д}}^2,$$

где $\sigma_{\text{и}}$ — дисперсия пробы при вводе в систему; $\sigma_{\text{т}}$ — дисперсия пробы в процессе транспортирования по каналу системы; $\sigma_{\text{д}}$ — дисперсия пробы в детекторе.

При введении малых объемов пробы $\sigma_{\text{и}}$ и $\sigma_{\text{д}}$ незначительны, поэтому общая дисперсия преимущественно определяется дисперсией пробы в процессе ее транспортировки по каналу системы.

В центре канала жидкость движется с максимальной линейной скоростью, в то время как слои, прилегающие к стенкам канала, остаются практически неподвижными, все это приводит к тому, что концентрационный профиль пробы изменяет свою форму по мере продвижения пробы от крана-переключателя к детектору. При этом происходит снижение высоты пика и соответствующее снижение чувствительности метода.

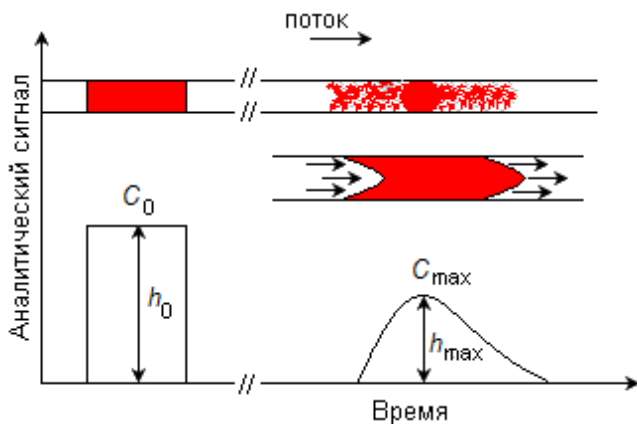


Рис. 3. Характер изменения концентрационного профиля аналитического сигнала по мере продвижения пробы в системе ПИА: C_0 (h_0) и C_{\max} (h_{\max}) — концентрация аналита (высота пика) в момент ввода пробы и в результате дисперсии

Таким образом, регистрируемый в ПИА сигнал является функцией дисперсии пробы в движущемся потоке. Для количественной оценки степени дисперсии пробы в потоке используется коэффициент дисперсии D :

$$D = \frac{C_0}{C_{\max}},$$

где C_0 — концентрация аналита в момент ввода пробы в поток носителя ($\sigma \approx 0$); C_{\max} — концентрация аналита, соответствующая максимуму регистрируемого пика.

Экспериментально коэффициент дисперсии рассчитывается по уравнению:

$$D = \frac{h_0}{h_{\max}},$$

где h_0 — высота пика в момент ввода пробы в поток носителя ($\sigma \approx 0$); h_{\max} — высота пика, соответствующая максимуму концентрационного пика.

Коэффициент дисперсии больше или равен 1. В зависимости от значения D проточно-инжекционные системы делятся на три группы:

1. системы с ограниченной дисперсией: $1 < D \leq 2$;
2. системы со средней дисперсией: $2 < D \leq 10$;
3. системы с высокой дисперсией: $D > 10$.

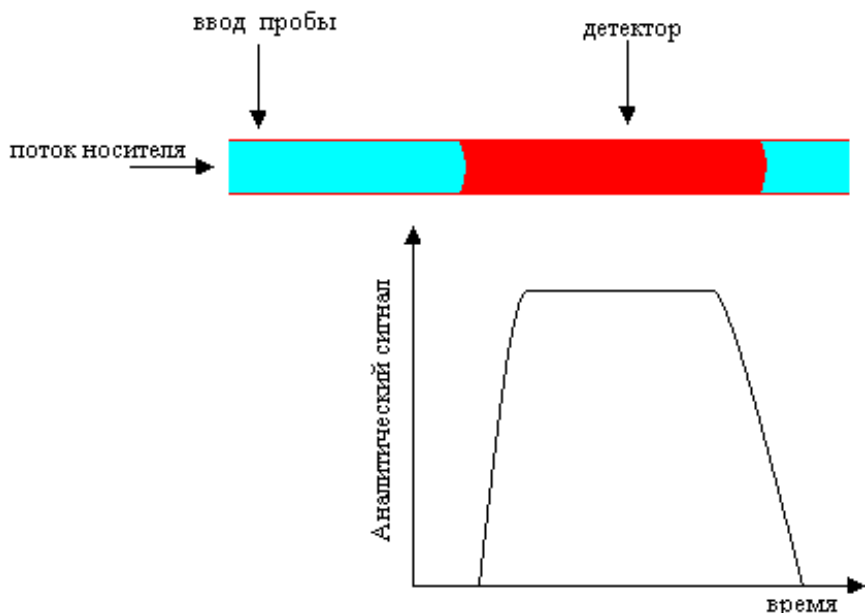


Рис. 4. Характер изменения концентрационного профиля аналитического сигнала по мере продвижения пробы в системе ПИА с ограниченной дисперсией

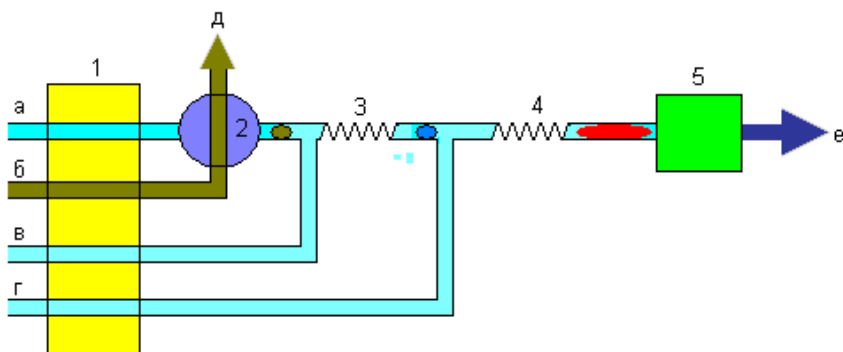


Рис. 5. Схема ПИА для определения фосфат-ионов в водных средах: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 и 4 — смешительные (термостатируемые) спирали; 5 — проточный детектор; а, б, в, г — потоки раствора винной кислоты, пробы, растворов молибдата аммония и аскорбиновой кислоты, соответственно; д, е — сброс пробы и смешанного раствора

Дисперсия зависит как от физических параметров системы (объема инжектируемой пробы, скорости потока, длины и диаметра трубок и смесительных спиралей, конструкции крана-дозатора и детектора), так и от физико-химических свойств текущих растворов (вязкости, коэффициентов молекулярной диффузии).

Предпочтительными являются системы с ограниченной дисперсией, что достигается минимизацией диаметра шлангов, образующих гидравлическую схему и оптимизацией конфигурации смесительных спиралей.

Характерный вид аналитического сигнала в случае системы с ограниченной дисперсией представлен на рис. 4.

Наиболее широкое распространение получили системы со средней дисперсией пробы, которые рассчитаны на проведение нескольких химических реакций. В качестве примера можно привести схему ПИА для фотометрического определения фосфат-ионов в водных средах (рис. 5). Схема предполагает предварительное образование «желтой формы» молибдофосфорной гетерополикислоты с последующим ее восстановлением до «синей формы». Согласно данной схеме с

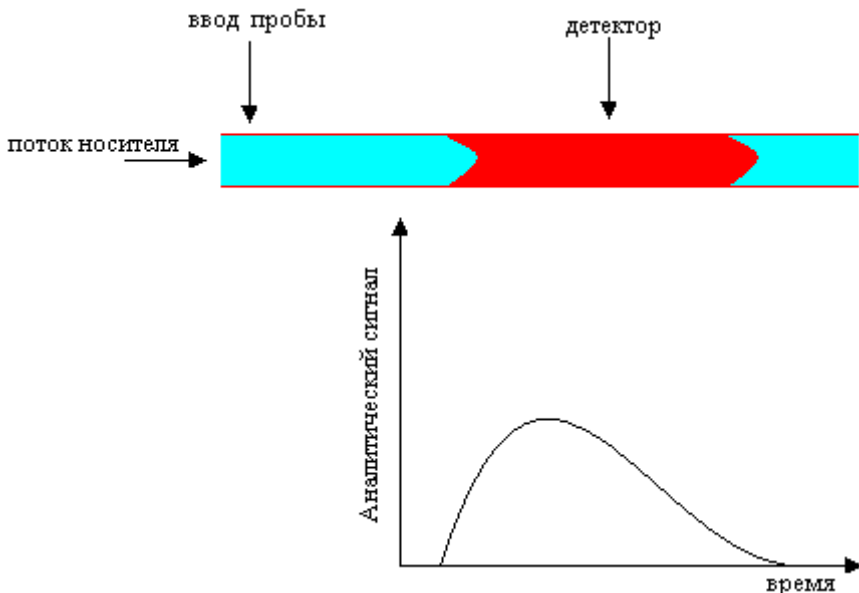


Рис. 6. Характер изменения концентрационного профиля аналитического сигнала по мере продвижения пробы в системе ПИА со средней дисперсией

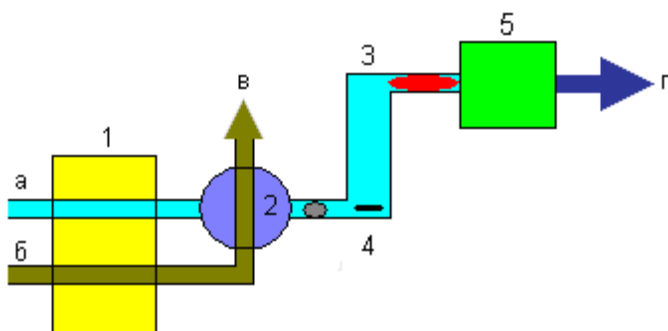


Рис. 7. Схема ПИА с высокой дисперсией: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — перемешивающее устройство с магнитной мешалкой (4); 5 — проточный детектор; а, б — потоки раствора-носителя и пробы; в, г — сброс пробы и смешанного раствора

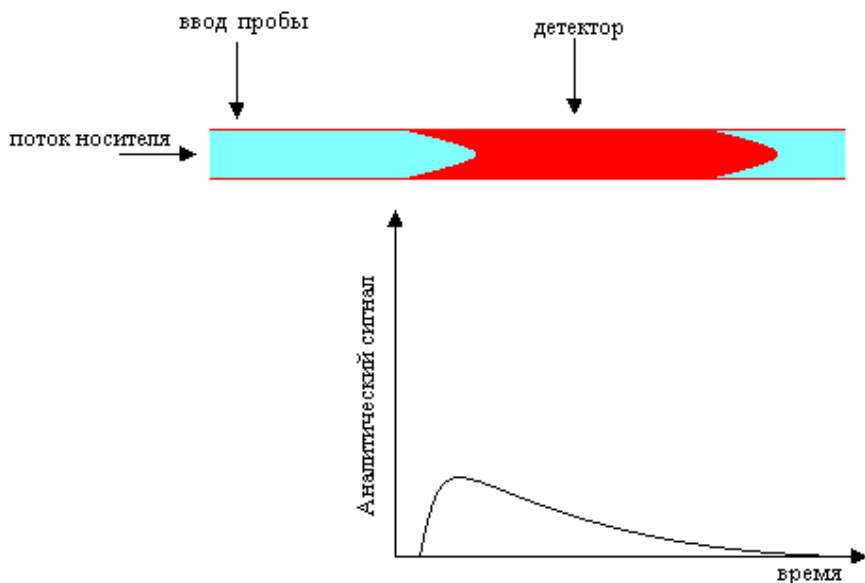


Рис. 8. Характер изменения концентрационного профиля аналитического сигнала по мере продвижения пробы в системе ПИА с высокой дисперсией

помощью перистальтического насоса (1) непрерывно подается поток раствора винной кислоты (а) (винная кислота устраняет мешающее влияние силикат-ионов), в который через кран-дозатор (2) периодически инжeksiруются порции пробы (б), после чего поток носителя с пробой смешивается с раствором молибдата аммония (в) в смесительной спирали (3), при этом происходит образование «желтой формы» молибдофосфорной гетерополикислоты. Далее поток смешивается с раствором аскорбиновой кислоты во второй смесительной спирали (4), при этом происходит образование «синей формы» молибдофосфорной гетерополикислоты. После чего поток следует в фотометрический детектор и на сброс. Присутствие в потоке-носителе аналитической формы вызывает изменение оптической плотности раствора, которая в виде пика регистрируется проточным детектором (рис. 6).

Системы с высокой дисперсией (рис. 7), предполагающие замену смесительной спирали на перемешивающее устройство, находят применение преимущественно в проточно-инжекционном титровании. Вид аналитического сигнала в этом случае представлен на рис. 8.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Следующим шагом в развитии проточных методов анализа явился последовательный инжекционный анализ — Sequential Injection Analysis (SIA), предложенный в 1990 г Ружичкой и Маршаллом. В этой версии проточных методов достигнут существенный прогресс в унификации гидравлических схем. В данном случае вместо «сети» трубок используется одна жидкостная линия, по которой с помощью реверсивного насоса движется поток растворов попеременно в двух противоположных направлениях (рис. 9). Гидравлическая схема SIA включает многоходовой кран-переключатель (1), удерживающую спираль (2), шприцевой или перистальтический реверсивный насос (3), реакционную спираль (4) и проточный детектор (5). Через входные каналы многоходового крана-переключателя (1) в удерживающую спираль (2) с помощью реверсивного насоса (3) последовательно всасываются дискретные порции носителя (а), пробы (б), растворов реагентов (в и г) и носителя (а). После этого при переключении крана-переключателя (1) растворы из удерживающей спирали (2) подаются в реакционную спираль (4) где происходит образование аналитической формы. Далее смешанный раствор проходит на сброс (д) через проточный детектор (5), при этом происходит измерение аналитического сигнала.

Для минимизации расходов пробы и растворов реагентов в SIA Ружичкой была предложена схема осуществления последовательного инжекционного анализа — «Lab-on-valve» (рис. 10, А), которая предполагает образование аналитической формы и ее детектирование непосредственно в микроканалах крана-переключателя (рис. 10, Б).

Метод SIA в варианте «Lab-on-valve» нашел применение преимущественно в микроанализе биологических объектов и продуктов фармацевтической промышленности.

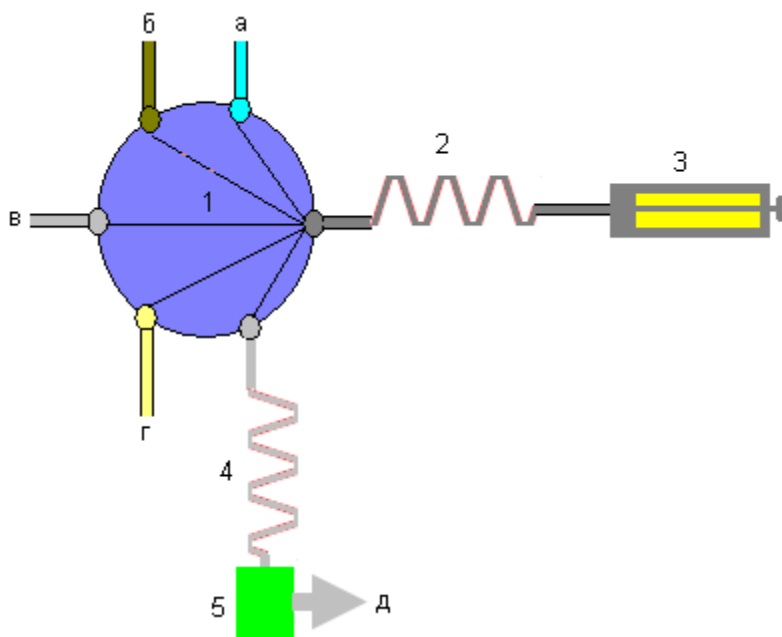


Рис. 9. Схема SIA: 1 — многоходовой кран-переключатель (а, б, в, г — каналы подачи носителя, пробы и растворов реагентов, соответственно); 2 — удерживающая спираль; 3 — реверсивный насос; 4 — реакционная спираль; 5 — проточный детектор; д — сброс

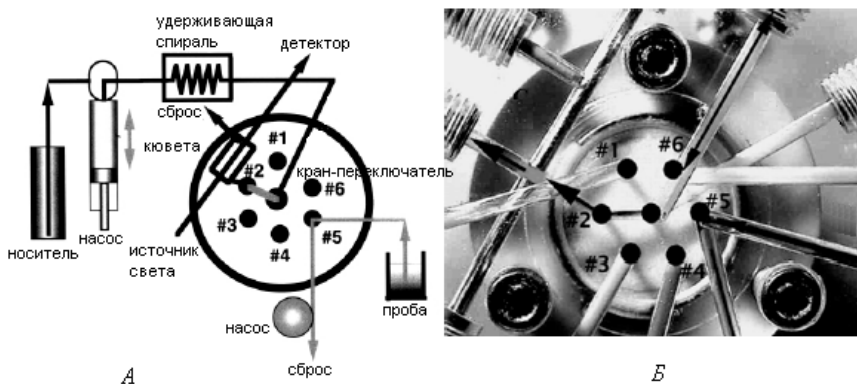


Рис. 10. А. Схема «Lab-on-valve». Б. Кран-переключатель, используемый в «Lab-on-valve»

К бесспорным достоинствам SIA следует отнести уменьшение расхода реагентов и увеличение надежности работы анализатора по сравнению с ПИА. Возможность остановки потока в SIA позволяет оптимизировать условия анализа по времени образования аналитических форм. В то же время в SIA существует необходимость сборки своей гидравлической схемы под каждую методику анализа, что затрудняет переход от контроля одного аналита на другой в многопараметрических автоматизированных системах контроля.

3.1. Аналитический сигнал в последовательном инжекционном анализе

Образование аналитической формы в SIA происходит преимущественно в одноканальной жидкостной линии (рис. 11). Сначала в удерживающую спираль схемы SIA подается порция носителя (1), после чего подаются порции пробы (2), раствора реагента (3) и снова носителя (1). После этого контактирующие между собой сегмен-

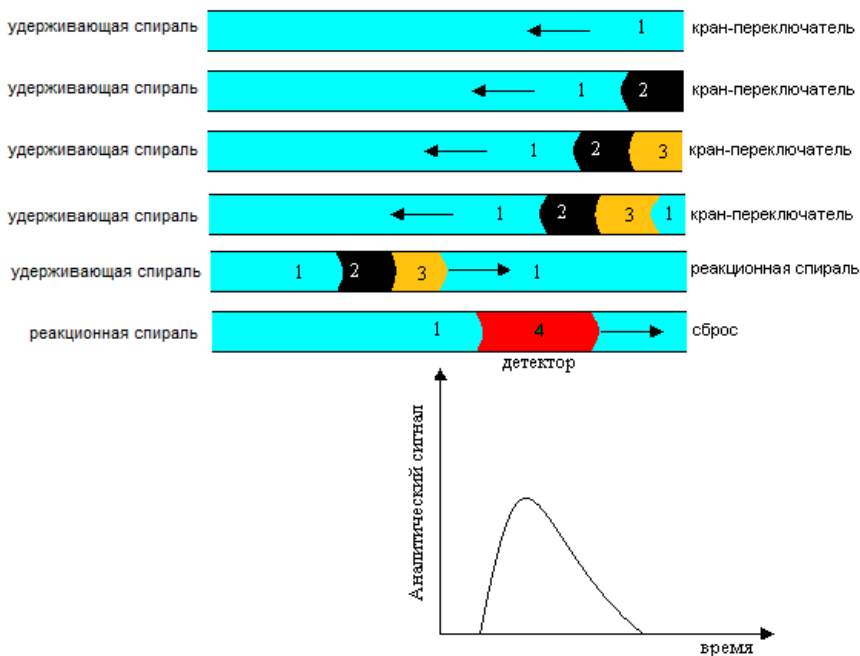


Рис. 11. Образование аналитической формы в SIA: 1 — носитель; 2 — проба; 3 — раствор реагента; 4 — раствор аналитической формы

ты носителя, пробы и раствора реагента направляются в реакционную спираль, где происходит образование аналитической формы. Далее поток носителя с аналитической формой (4) следует в проточный детектор (происходит измерение аналитического сигнала) и на сброс. Очевидно, что столь длительное «путешествие» пробы в системе SIA приводит к значительной дисперсии аналитического сигнала, вследствие чего последний имеет форму пика (рис. 11). В SIA как и в ПИА имеет место существенная дисперсия аналитического сигнала, что в свою очередь приводит к потере чувствительности методик SIA по сравнению со стационарными автоматизируемыми методиками.

4. ПЕРЕКРЕСТНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

В перекрестном инжекционном анализе (Cross Injection Analysis, CIA), потоки пробы и растворов реагентов подаются перпендикулярно в поток носителя в CIA ячейке, которая представляет собой платформу (акрил) с цилиндрическими каналами (объем ~ 5 мкл) (рис. 12).

Гидравлическая схема CIA представлена на рис. 13. Согласно данной схеме в CIA ячейку (3) с помощью перистальтического на-

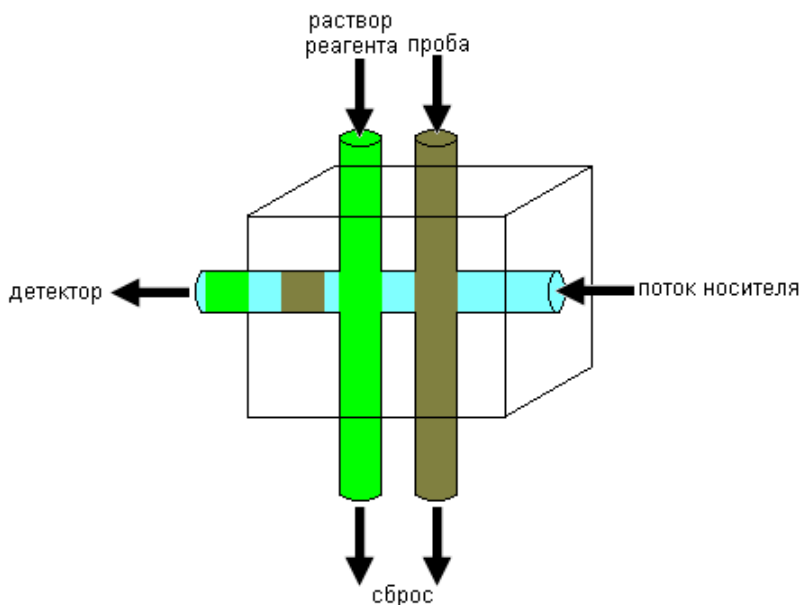


Рис. 12. CIA ячейка

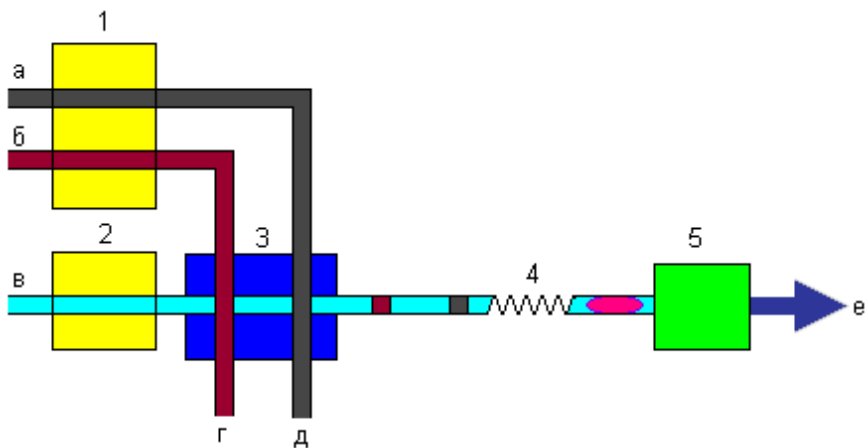


Рис. 13. Схема СИА: 1 и 2 — перистальтические насосы; 3 — СИА ячейка; 4 — смесительная спираль; 5 — проточный детектор; а, б, в, г — каналы подачи раствора реагента, пробы, носителя, соответственно

соса (1) подаются раствор реагента (а) и проба (б), после этого насос (1) останавливается и в СИА ячейку (3) с помощью перистальтического насоса (2) подается носитель (в), который переносит порции пробы и раствора реагента в смесительную спираль (4) где происходит смешение растворов и образование аналитической формы. Далее раствор аналитической формы следует в проточный детектор (5) и на сброс (е). Аналитический сигнал в СИА так же как и в ПИА и SIA имеет форму пика.

Концепция СИА позволяет снизить расход реагентов по сравнению с ПИА. Однако остается необходимость перекомпоновки гидравлических трасс при переходе от одной методики к другой. Кроме того, в СИА так же как и в ПИА и SIA необходимо осуществлять контроль дисперсии аналитического сигнала.

5. ЗОННЫЙ ФЛЮИДНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ

В зонном флюидном проточном анализе (Zone fluidics in flow analysis, ЗФА) (рис. 14) с помощью реверсивного насоса (3) в удерживающую петлю (2) через кран-переключатель (1) подаются порции пробы (жидкость или газ) (а), раствора необходимых для образования аналитической формы реагентов (б) и «флюида» (несмешиваемой с потоком пробы фазы — газ или жидкость) (в). После этого изолированный сегмент пробы направляется во вспомогательное устройство (4), которое может выполнять функцию термостата, химического реактора или сепаратора. На заключительном этапе раствор аналитической формы направляется в детектор (5).

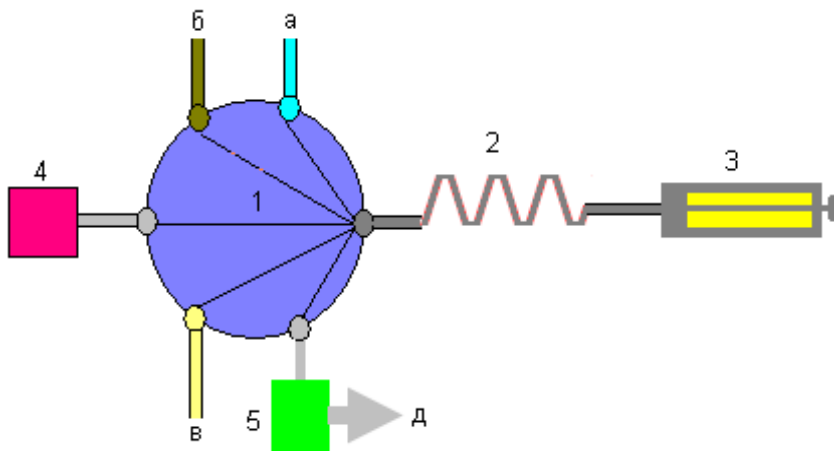


Рис. 14. Схема ЗФА: 1 — многоходовой кран-переключатель (а, б, в, г — каналы подачи пробы, раствора реагентов, «флюида», соответственно); 2 — удерживающая спираль; 3 — реверсивный насос; 4 — вспомогательное устройство; 5 — проточный детектор; д — сброс

ЗФА по сравнению с ПИА, SIA и CIA позволяет снизить расход реагентов и устранить влияние дисперсии пробы в процессе транспортирования ее по каналу ЗФ-системы, т.к. смешение зон пробы с раствором реагента происходит при их перемешивании во вспомогательном устройстве, из которого раствор аналитической формы направляется в детектор. Принципиальное отличие ЗФА от ПИА, SIA и CIA заключается в том, что в последних аналитический процесс находится под контролем дисперсии, а в ЗФА определяющим является возможность «зонной манипуляции», т.е. возможность выполнения разнообразных процедур с пробой, таких как смешивание, расслаивание, разделение на аликвоты и т.п. Кроме того, ЗФА в отличие от SIA, позволяет организовать выполнение множества простых операций пробоподготовки вокруг крана-переключателя, которые раньше надо было выполнять вручную.

ЗФА, являясь универсальным методом с точки зрения адаптации в схемы анализа любых операций пробоподготовки и любых детектирующих систем, сохраняет один общий с ПИА, SIA и CIA недостаток — необходимость компоновки специальных гидравлических схем под каждую аналитическую задачу.

6. ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Циклический инжекционный анализ (ЦИА) — Stepwise Injection Analysis (SWIA), предложенный А.Л. Москвиным, Л.Н. Москвиным и А.В. Мозжухиным, предполагает строгое воспроизведение всех стадий анализа, характерных для стационарных методик: отбор аликвоты пробы; пробоподготовку, включающую при необходимости концентрирование или конверсию аналита в другую химическую форму; добавление к раствору аналита растворов реагентов; перемешивание растворов до установления равновесия в системе; термостатирование (при необходимости); паузу для достижения максимально значения аналитического сигнала (при необходимости) и измерение аналитического сигнала. В определенном смысле ЦИА может рассматриваться как возврат к первоначальной схеме автоматизации химического анализа, основанной на воспроизведении ручных операций, выполняемых химиками-аналитиками с помощью роботов, но с использованием опыта, накопленного в процессе развития проточных методов анализа, предполагающих отказ от сложных и недостаточно надежных механических устройств автоматизации химического анализа по «робототехнической» схеме. Так же, как и в SIA, в ЦИА используются три основных исполнительных элемента: кран-переключатель, в котором несколько входов коммутируются на один выход, реверсивный насос и проточный детектор. По сравнению с SIA в циклическом инжекционном анализе исключены удерживающие и реакционные спирали, которые заменяются реакционной емкостью цилиндрической формы с воронкообразным входом с нижней стороны. Для автоматизации всего многообразия статических методик фото-, ионо-, люминесцентного анализа достаточно всего двух унифицированных схем ЦИА.

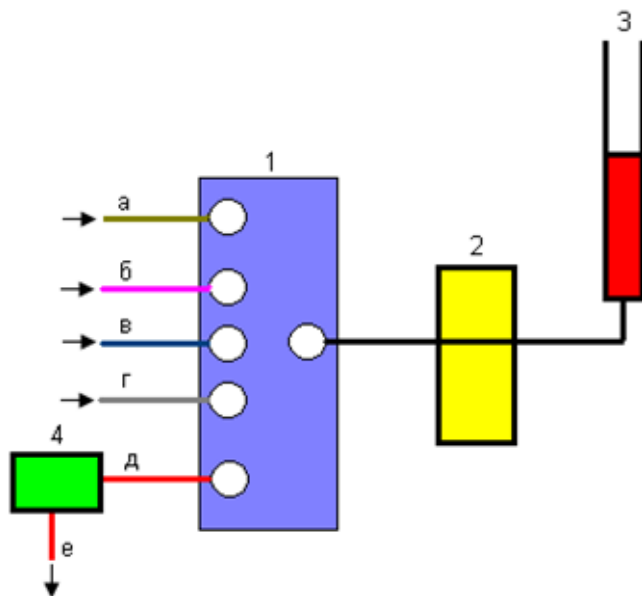


Рис. 15. Схема ЦИА: 1 — кран-переключатель (а, б, в, г, д — каналы пробы, раствора реагента, газа, дистиллированной воды, раствора аналитической формы, соответственно); 2 — реверсивный насос; 3 — реакционная емкость; 4 — проточный детектор; е — сброс

Простейшая схема ЦИА для методик, не требующих сложной пробоподготовки, представлена на рис. 15. На приведенной схеме один из входов крана-переключателя соединяется с атмосферой или с баллоном, наполненным инертным газом, обеспечивающим интенсивное перемешивание смеси пробы с раствором реагента в реакционной емкости.

На первой стадии циклического инжекционного анализа по приведенной схеме (рис. 15) в реакционную емкость (3) с помощью реверсивного перистальтического насоса (2) сначала поступает определенный объем пробы (а), затем подается определенный объем раствора реагента (б), предусмотренный методикой анализа. После этого в реакционную емкость (3) направляется поток воздуха (при необходимости инертного газа) (в), обеспечивающий интенсивное перемешивание растворов в реакционной емкости (3). Далее содержимое реакционной емкости (3) прокачивается с помощью реверсивного насоса (2) через проточный детектор (4) и далее направляется

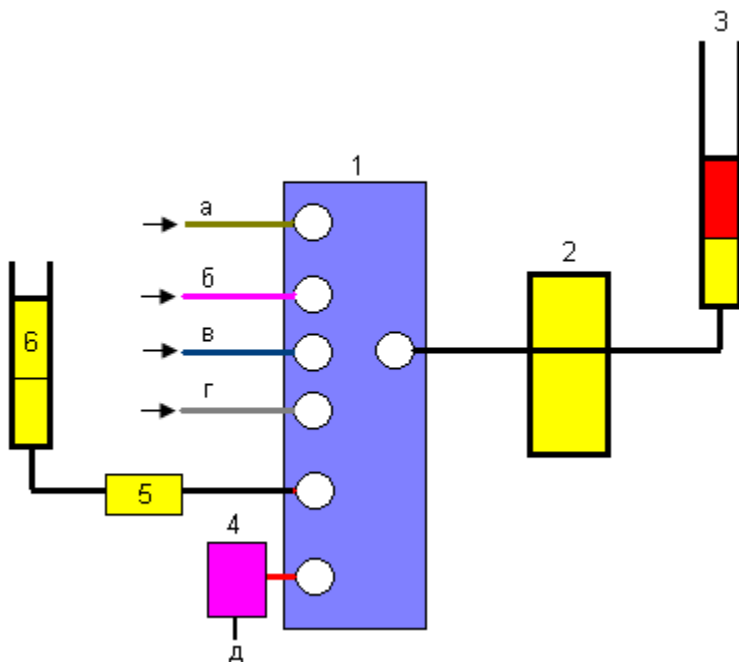


Рис. 16. Схема ЦИА со сложной пробоподготовкой: 1 — кран-переключатель (а, б, в, г — каналы пробы, раствора реагента, газа, дистиллированной воды, соответственно); 2 — реверсивный насос; 3 — реакционная емкость; 4 — проточный детектор; 5 — вспомогательное устройство пробоподготовки; 6 — вспомогательная емкость; д — сброс

на сброс (е). При этом измеряется сигнал детектора, соответствующий концентрации аналита в пробе. По аналогичной схеме измеряется сигнал детектора, соответствующий его «нулевой» или «базовой» линии («холостая проба»). Для этого вместо пробы (а) в реакционную емкость (3), например, подается дистиллированная вода (г).

Вторая из возможных схем ЦИА, приведенная на рис. 16, дополнительно включает вспомогательное устройство пробоподготовки (например, ионообменную колонку, редуктор и т.д.) (5) и вспомогательную емкость (для удерживания раствора, прошедшего через вспомогательное устройство пробоподготовки) (6).

Таким образом, основные отличия между ЦИА и известными методами проточного анализа проявляются в схеме реализации самого процесса анализа. В ПИА подготовка пробы и собственно оп-

ределение аналита осуществляются в непрерывном потоке носителя. Отличие, которое вносит SIA — реверс направления движения потоков пробы и растворов реагентов, которые дополняют диффузионный массообмен между зоной пробы и контактирующими с ней растворами реагента более эффективным их конвективным перемешиванием. В методе ЦИА производится смешение оптимизированных объемов пробы и растворов реагентов, их интенсивное перемешивание и выдерживается необходимая пауза для образования аналитической формы. Таким образом, обеспечивается измерение аналитического сигнала в условиях, когда он достигает максимального для данной методики анализа значения. При включении в цикл анализа дополнительной операции промывки гидравлических трасс от предыдущей пробы в анализаторах, функционирующих на принципе ЦИА, можно полностью исключить эффекты «памяти». Совмещение функций реакционной емкости и измерительной кюветы (что может быть реализовано, по крайней мере, для фотометрического, ионометрического и флуориметрического детекторов) позволяет отказаться от применения специальных проточных кювет, что существенным образом влияет на стоимость анализатора и повышает надежность его работы. В случае экстракционно-фотометрических методик реакционная емкость может быть одновременно использована в качестве экстрактора и измерительной кюветы, что дает возможность избежать включения в гидравлическую схему дополнительных элементов. И, наконец, предлагаемый метод позволяет анализировать газы, подаваемые в реакционную емкость. В случае ЦИА не требуется включение в гидравлические схемы специальных абсорбционных устройств. Их функцию способна выполнять реакционная емкость, которую в этом случае можно рассматривать как барботер.

В качестве еще одного преимущества ЦИА можно отметить упрощение программного обеспечения для автоматизированных систем контроля «on-line». Одновременно легко решается проблема оптимизации подобных систем по периодичности выполнения анализов. Управление процессом анализа сводится к включению анализаторов для работы на заданное число циклов через заданные промежутки времени. За счет оптимизации концентрации и количества растворов реагентов подобный режим является максимально экономичным с точки зрения их расхода.

6.1. Аналитический сигнал в циклическом инжекционном анализе

Образование аналитической формы в ЦИА происходит в реакционной емкости (рис. 17). Сначала по направлению к реакционной емкости схемы ЦИА подается порция пробы (2), после чего подаются порция раствора реагента (3) и газ (воздух) (1), при этом контактирующие между собой порции пробы и раствора реагента направляются в реакционную емкость, где происходит их интенсивное перемешивание потоком газа и образование аналитической формы. Далее раствор аналитической формы (4) следует в проточный детектор (происходит измерение аналитического сигнала) и на сброс.

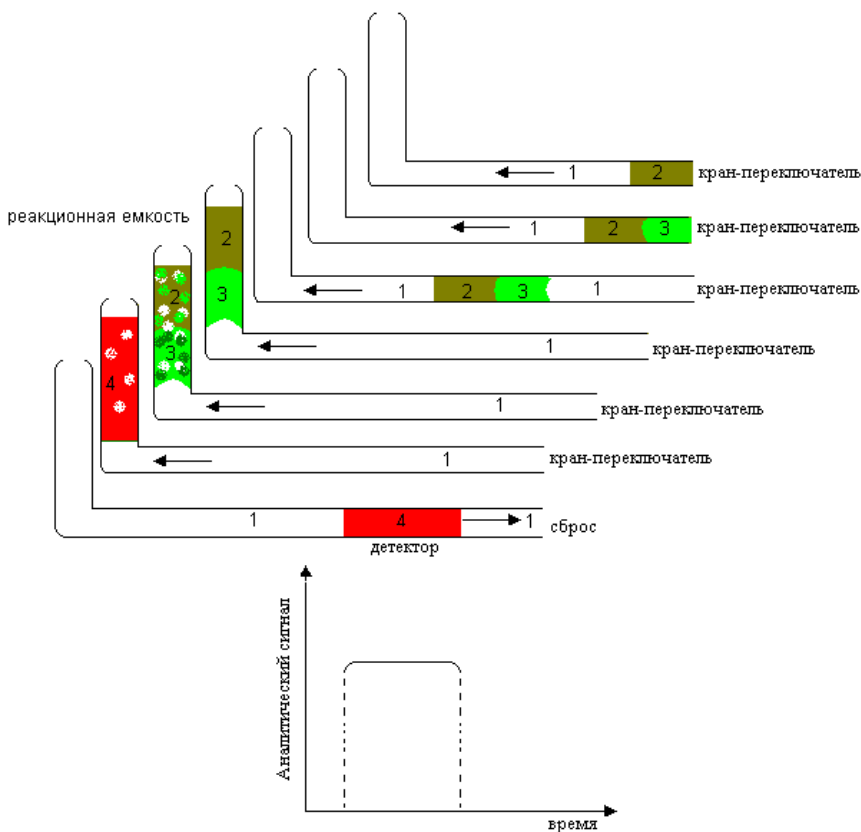


Рис. 17. Образование аналитической формы в ЦИА: 1 — воздух; 2 — проба; 3 — раствор реагента; 4 — раствор аналитической формы

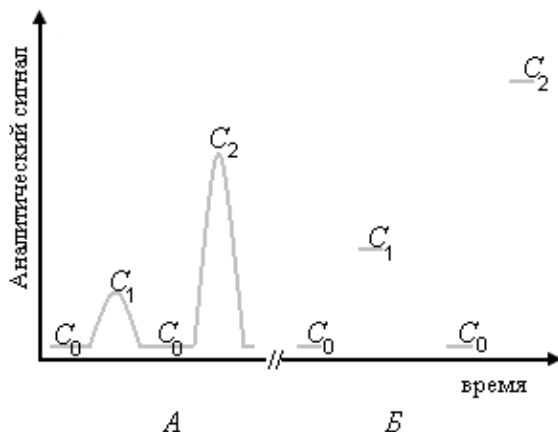


Рис. 18. Регистрируемые аналитические сигналы в ПИА (SIA) (а) и в ЦИА (б): для «холостой пробы» C_0 и концентраций C_1 и C_2

При подобной схеме проточного анализа, в отличие от ПИА и SIA, в которых аналитический сигнал в существенной степени зависит от характеристик гидравлической трассы и регистрируется в форме концентрационного пика, в методе ЦИА аналитический сигнал представляет собой простую разность сигналов детектора, соответствующих пробе и фоновому раствору (рис. 18). При этом даже максимум сигнала в ПИА и SIA за счет дисперсии и неравновесных условий регистрации аналитического сигнала всегда меньше величины, достигаемой в ЦИА.

Предпочтительной схемой измерений аналитического сигнала в методе ЦИА является остановленный поток, что позволяет заметно повысить их точность за счет исключения влияния его турбулизации в случаях фотометрического и флуориметрического детектирования и влияния потенциала течения при ионометрическом детектировании.

7. СОСТАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Развитие проточных методов базируется на успехах собственно аналитической химии и достижениях аналитического приборостроения и электронно-вычислительной техники. Проточные анализаторы осуществляют в автоматическом режиме такие операции как отбор пробы, физическую и химическую подготовку пробы, детектирование сигнала, запись результатов измерений, математическую обработку данных. В таблице указаны основные узлы, используемые для реализации проточных методов анализа.

Таблица

Основные узлы, входящие в состав проточных анализаторов (схем) в зависимости от принципа их функционирования

Узел схемы	НПА	ПИА	СИА	ЗФА	СИА	ЦИА
Насос	+	+	+	+	+	+
Кран-переключатель (п)/ дозатор (д)	-	+	+	+	-	+
		(д)	(п)	(п)		(п)
Проточный детектор	+	+	+	+	+	+
Смесительная (реакционная) спираль	+	+	+	-	+	-
Удерживающая спираль	-	-	+	+	-	-
СИА-ячейка	-	-	-	-	+	-
Реакционная емкость	-	-	-	-	-	+
Блок управления	+	+	+	+	+	+

Насос. Прокачивание пробы и растворов реагентов по каналам гидравлической системы в соответствующих объемных отношениях и с фиксированной скоростью осуществляется с помощью насосов различных типов: перистальтических, плунжерных или шприцевых. Основные требования к конструкции насосной системы — обеспечить строгое постоянство скорости и равномерность потока.

Наибольшее распространение получили многоканальные перистальтические насосы (рис. 19) с низким рабочим давлением (не более 0,1 МПа), которые могут одновременно обеспечить различную скорость прокачивания в разных каналах системы за счет варьирования диаметра используемых в насосе шлангов. Они относительно недороги и удобны в эксплуатации. Основной их недостаток — возникновение пульсаций, особенно при высоких скоростях потока, и необходимость использования гибких шлангов из инертных материалов, которые в процессе эксплуатации изнашиваются, что приводит к изменению скоростей потоков.

Преодолеть вышеуказанные недостатки позволяет использование шприцевого насоса (рис. 20), который нашел широкое применение в методе SIA. Дополнительным преимуществом шприцевого насоса является возможность автоматизации методик предполагающих использование органических растворителей, так как эластичные шланги, используемые в перистальтических насосах, как правило, набухают в последних.

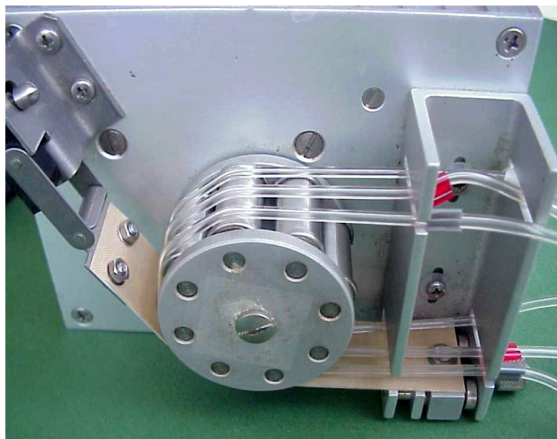


Рис. 19. Трехканальный перистальтический насос



Рис. 20. Шприцевой насос

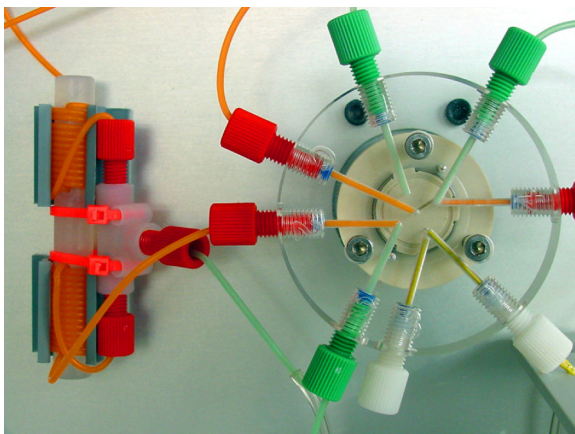


Рис. 21. Семивходовый кран-переключатель

Кран (переключатель/дозатор). Кран главным образом используется для дозирования пробы и растворов реагентов в гидравлическую систему.

К крану предъявляются следующие основные требования:

1. вводимые объемы пробы и растворов реагентов должны быть воспроизводимы;
2. отсутствие дисперсии пробы в момент его ввода в поток носителя (для крана-дозатора в ПИА);
3. ввод пробы не должен нарушать ламинарность потока и изменять скорость его движения (для крана-дозатора в ПИА);
4. возможность работы под контролем компьютера.

Используемый в SIA и ЦИА кран-переключатель обеспечивает коммутацию нескольких входов на один выход (рис. 21), а исполь-

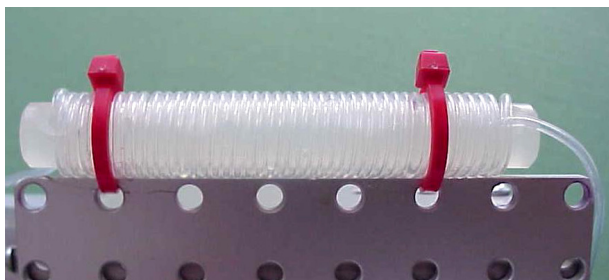


Рис. 22. Реакционная спираль (политетрафторэтилен)

зубчатый в ПИА кран-дозатор имеет несколько входов коммутируемых попарно. В зависимости от назначения материал, из которого изготавливают краны, должен обладать химической стойкостью к кислотам, щелочам и органическим растворителям.

Смесительная (реакционная) спираль. Для проведения аналитических реакций в проточных методах наибольшее распространение нашли горизонтальные спирали. Длина спирали определяется с одной стороны скоростью протекания реакции, а с другой — дисперсией пробы. Реакционные спирали изготавливают из гибких полимерных трубок (политетрафторэтилен, полиэтилен, тайгон) (рис. 22), материал которых не сорбирует компоненты из протекающих в них растворов. При необходимости реакционные спирали могут снабжаться средствами термостатирования.

8. СПОСОБЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Проточные методы не накладывают каких-либо принципиальных ограничений на выбор способа детектирования.

К идеальному детектору в проточных методах анализа предъявляются весьма жесткие требования:

1. быстродействие;
2. селективность;
3. низкие шумы и высокая чувствительность;
4. независимость сигнала от колебаний температуры, скорости потока и других факторов;
5. воспроизводимость и стабильность отклика;
6. линейная зависимость сигнала от концентрации аналита;
7. миниатюрность;
8. простота конструкции.

Полностью всем этим требованиям не отвечает ни один из известных детекторов, и выбор метода детектирования зависит главным образом от аналитического назначения системы.

Оптические детекторы. Наиболее распространенным способом детектирования в проточных методах анализа является фотометрия. Фотометрические детекторы можно применять для селективного определения широкого круга аналитов. Использование таких детекторов обычно предполагает предварительное проведение в проточной системе фотометрических реакций, которые в свою очередь должны протекать быстро и избирательно. Типичная проточная кювета имеет объем 8—40 мкл и длину оптического пути 10 мм (рис. 23).

Описано применение однолучевых и двулучевых дифференциальных фотометров, но наибольший интерес представляют детекторы на основе фотодиодной линейки, позволяющие создавать про-

точные системы с мультidetектированием для одновременного определения двух и более аналитов в одной пробе. Известны системы с люминесцентным детектированием, например, для определения содержания нефтепродуктов в водных средах. В настоящее время все шире используются хемолюминесцентные и биолюминесцентные детекторы, позволяющие достичь пределов обнаружения порядка 10^{-16} М. Для определения следовых количеств органических соединений перспективно применение лазерно-флуоресцентных детекторов.

Существует большое количество работ, посвященных сочетанию ПИА и SIA с пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Такое сочетание позволяет расширить область применения и значительно повысить воспроизводимость и правильность результатов анализа методами ААС и АЭС-ИСП, особенно при определении следовых количеств элементов на фоне высоких концентраций солей, а также при косвенном определении анионов.

Электрохимические детекторы. Чувствительными и селективными в гидродинамических условиях являются электрохимические детекторы. Благодаря их многочисленным достоинствам (относительная простота и надежность конструкций, низкая стоимость, широкий диапазон определяемых содержаний, быстрое действие) электрохимические детекторы широко используются в проточных методах анализа. Наиболее распространенными способами детектирования являются вольтамперометрия, амперометрия и ионометрия.

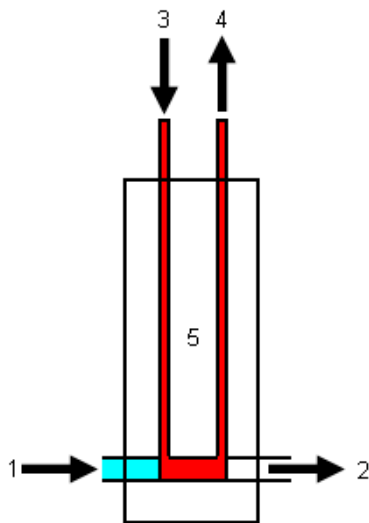


Рис. 23. Схема фотометрического детектирования: 1 — источник света; 2 — фотоприемник; 3 и 4 — ввод и выход раствора; 5 — проточная кювета

9. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОТОЧНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Газовая диффузия. Метод разделения газовой диффузией был впервые использован в ПИА и в дальнейшем нашел довольно широкое применение в проточных методах для определения растворенных газов и газообразующих веществ. Разработаны системы ПИА и SIA включающие проточные ячейки для выделения аналитов методом газовой диффузией в сочетании с последующим детектированием любым из применяемых для этого методов. Анализ в таких системах основан на том, что растворенный газ (O_2 , O_3 , Cl_2) или газ, образующийся в результате химической реакции прямо в потоке (SO_2 , CO_2 , HCN , NH_3 , H_2S , H_2Se , AsH_3 , SbH_3), диффундирует из донорного потока через гидрофобную газопроницаемую мембрану (полипропилен, политетрафторэтилен) (рис. 24) в принимающий поток, который прокачивается через проточную ячейку детектора.

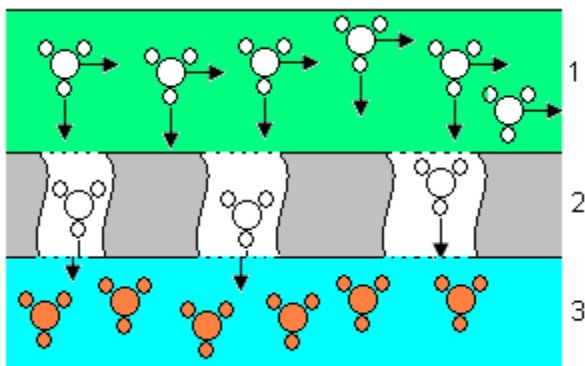


Рис. 24. Схема газовой диффузии через микропористую мембрану: 1 — донорный поток; 2 — мембрана; 3 — принимающий поток

На рис. 25 показана гидравлическая схема проточно-инжекционного определения сульфид-ионов с их предварительным выделением и концентрированием методом газовой диффузии в форме H_2S . В подкисленный поток носителя (а) инжeksiруется проба (б), при этом происходит образование сероводорода, который диффундирует через микропористую мембрану газодиффузионной ячейки (4) в щелочной поглощающий раствор (в). Далее в нем производится ионометрическое определение сульфид-ионов.

Для определения микроконцентраций мышьяка, сурьмы, селена широкое применение нашел метод с их химической конверсии в форму гидридов в результате реакции с боргидридом натрия или калия. Образовавшиеся гидриды после газодиффузионного выделения из потока исходного раствора в поглощающий раствор детектируются атомно-абсорбционно или фотометрически.

Метод разделения газовой диффузией позволяет заметно повысить селективность анализа в проточных системах. Это достигается, во-первых, за счет устранения, матричных эффектов (мешающего влияния негазиобразующих компонентов пробы), а во-вторых, в результате эффекта кинетической дискриминации из-за различий в способности к поглощению в принимающем растворе.

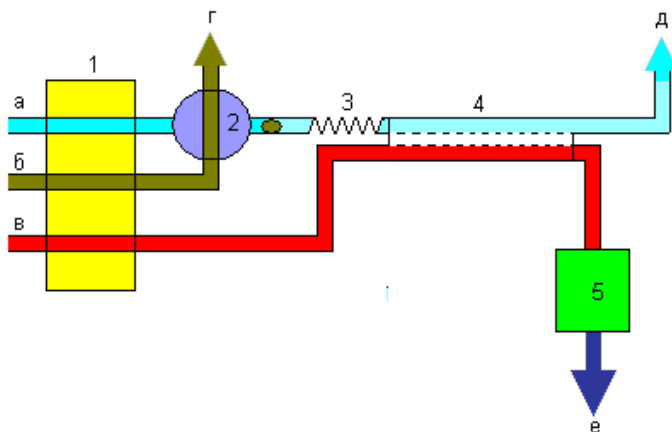


Рис. 25. Схема проточно-инжекционного определения сульфид-ионов с газодиффузионным выделением: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — смесительная спираль; 4 — газодиффузионная ячейка; 5 — электрохимическая ячейка; а, б, в — потоки носителя, пробы и акцепторного раствора, соответственно; г, д, е — сброс пробы, донорного и акцепторного растворов, соответственно

Диализ. Диализ основан на различиях в проницаемости веществ через мембрану. На практике диализные системы находят применение для отделения аналитов с относительно небольшими молекулярными массами от высокомолекулярных соединений. Проточные диализаторы широко используются для устранения мешающего влияния посторонних веществ, особенно для отделения макромолекул типа белков при анализе биологических препаратов и пищевых продуктов.

Экстракция. В проточных методах анализа жидкостная экстракция нашла широкое применение не только для предварительного концентрирования аналитов, но и для выделения веществ в фазовом состоянии, наиболее удобном для их последующего определения. В качестве примера можно привести экстракцию гексаном или четыреххлористым углеродом нефтепродуктов и фенолов. Применение экстракции в проточных методах анализа потребовало разработки специальных проточных экстракторов. Наибольшее распространение в проточных методах нашла экстракция в сегментированных потоках (рис. 26). Сущность подобной схемы экстракции заключается в том, что в поток анализируемого раствора, после корректировки

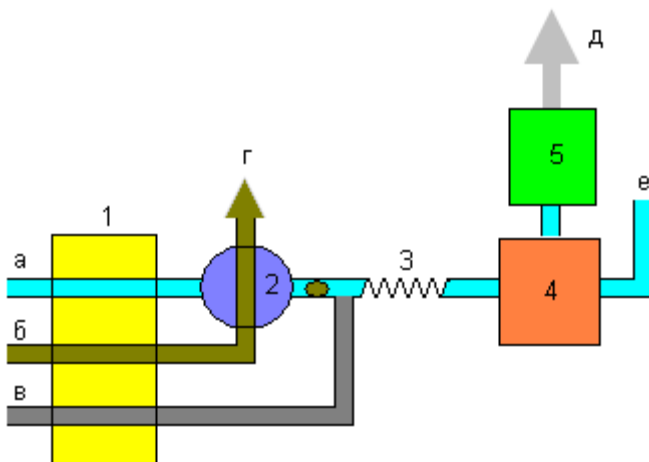


Рис. 26. Проточная система экстракции в сегментированных потоках: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — смесительная (экстракционная) спираль; 4 — сепаратор; 5 — проточный детектор; а, б, в — потоки носителя, пробы, экстрагента, соответственно; г, д, е — сброс пробы, органической и водной фаз, соответственно

его состава до оптимального для протекания экстракционного процесса, через определенные интервалы времени вводятся порции экстрагента. В результате гомогенный поток носителя превращается в двухфазный сегментированный поток, в котором сегменты водного раствора чередуются с сегментами экстрагента, длина которых в капиллярной трубке диаметром около 0,5 мм составляет 1-6 мм. Сегментированный поток проходит смесительную (экстракционную) спираль, которая интенсифицирует межфазный обмен, и поступает в сепаратор, в котором фазы разделяются и органическая фаза направляется в проточный детектор. Основным недостатком подобных систем проявляется в невозможности регулировать в широких пределах соотношение объемов фаз, следствием чего являются ограничения по величине достигаемых коэффициентов концентрирования даже при высоких значениях коэффициентов распределения в используемой экстракционной системе.

Второй тип проточной экстракции — системы экстракции в экстракционно-хроматографической колонке с последующим разделением фаз (рис. 27). Поток раствора аналитической формы подается в экстракционно-хроматографическую колонку, где происходит экстракционное выделение аналита. Далее при переключении крана-переключателя раствор аналитической формы следует на сброс, а в

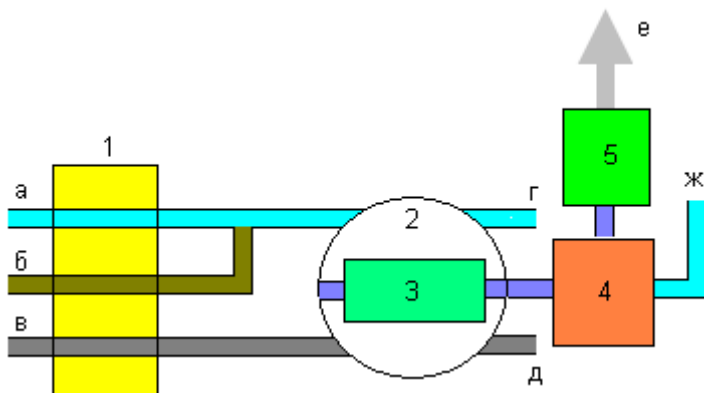


Рис. 27. Проточная система экстракции в экстракционно-хроматографической колонке: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — экстракционно-хроматографическая колонка; 4 — сепаратор; 5 — проточный детектор; а, б, в — потоки носителя, пробы, экстрагента, соответственно; г, д, е, ж — сброс раствора аналитической формы, экстрагента, органической и водной фаз, соответственно

колонку подается экстрагент, при этом происходит элюирование аналитической формы и регенерация колонки. Оставшаяся в колонке водная фаза отделяется от экстракта в сепараторе. Органическая фаза следует в проточный детектор.

В таких системах процесс экстракции более эффективный, позволяющий существенно повысить селективность и чувствительность анализа.

Третий тип экстракционных систем — экстракция в реакционной емкости путем перемешивания фаз пузырьками газа с последующим расслоением фаз (реализуется в ЦИА). В реакционную емкость (рис. 28) подается проба, раствор реагента, экстрагент и поток газа, в результате чего происходит образование аналитической формы с последующим ее выделением в экстрагент. Далее при остановке потока газа происходит расслоение фаз, после чего водная фаза следует на сброс, а органическая — в проточный детектор.

В целом проточные системы с экстракцией позволяют добиться высокой воспроизводимости и скорости анализа; низких расходов проб и реагентов; минимального контакта оператора с органическими растворителями.

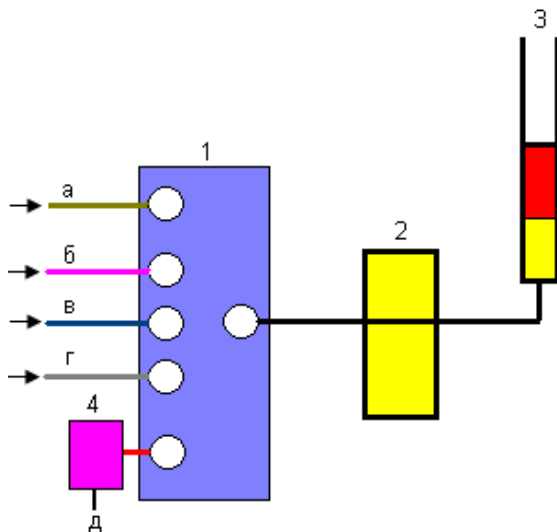


Рис. 28. Проточная система экстракции в реакционной емкости: 1 — кран-переключатель (а, б, в, г — каналы пробы, раствора реагента, газа, экстрагента, соответственно); 2 — реверсивный насос; 3 — реакционная емкость; 4 — проточный детектор; д — сброс

Сорбционные методы. С экстракционными методами пробоподготовки в проточных методах анализа активно конкурируют сорбционные. В некоторых случаях они оказываются предпочтительными. К этим случаям, во-первых, относится потребность в предельно высоких коэффициентах концентрирования, как, например, при определении в природных водах бериллия, во-вторых, когда необходимо исключить проблемы, возникающие при работе с органическими растворителями. Наибольшее распространение в проточных методах анализа нашли сорбенты с хелатообразующими функциональными группами. При необходимости минимизировать время на стадию сорбционного предконцентрирования наиболее эффективными оказываются сорбенты с волокнистой структурой, обеспечивающие максимальную скорость установления сорбционных равновесий. В этом случае целесообразно включение в гидравлическую схему высокоскоростного перистальтического насоса для фильтрации пробы через колонку с сорбентом (рис. 29).

Хроматомембранный метод. Новые возможности для выделения и концентрирования аналитов в проточных методах анализа открыл хроматомембранный метод. Идея хроматомембранного процесса, предложенная Л.Н. Москвиным, основана на использовании капиллярных эффектов. Массообмен между потоками несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа реализуется в пористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами (рис. 30). Независимое движение потоков двух фаз осуществляется благодаря тому, что пористая среда имеет поры двух типов (макро- и микро-),

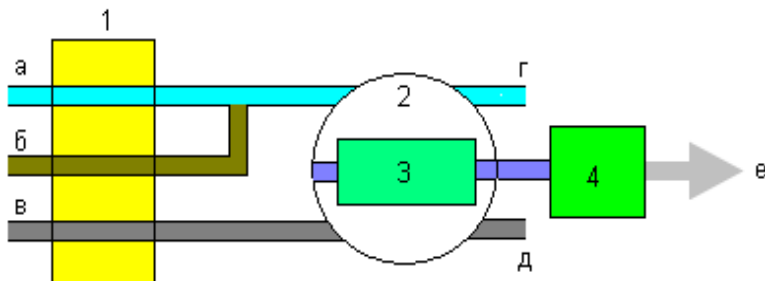


Рис. 29. Проточная система с сорбционным выделением аналита: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — сорбционная колонка; 4 — проточный детектор; а, б, в — потоки носителя, пробы, элюента, соответственно; г, д, е — сброс раствора аналитической формы, элюента, элюата (фильтрата), соответственно

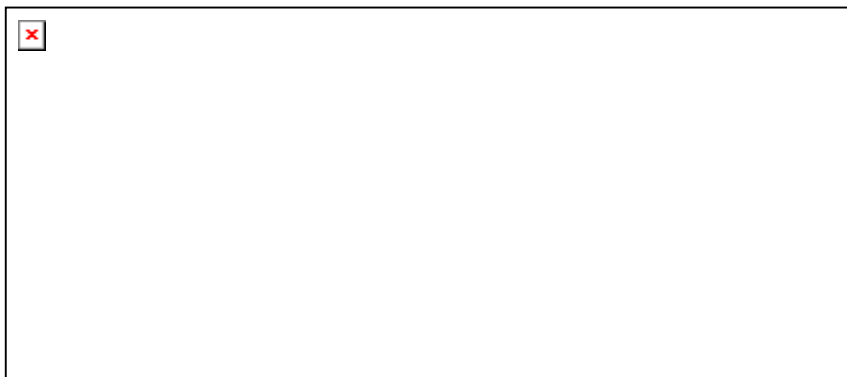


Рис. 30. Схема хроматомембранного массообменного процесса

существенно различающихся по размерам. Макропоры выбираются такими, чтобы возникающее в них капиллярное давление было пренебрежимо мало и не препятствовало прохождению полярной фазы. Микропоры, наоборот, являются настолько малыми, что возникающее в них капиллярное давление (P_k) препятствует проникновению полярной жидкой фазы. В то же время они могут обеспечивать достаточную проницаемость пористой среды для потока газа или неполярной жидкости. Независимое перемещение двух фаз в пределах массообменного пространства (рис. 30) осуществимо при выполнении условий: $P_4 > P_3$ и $P_1 < P_2 + P_k$, где P_1 , P_2 , P_3 , P_4 — давления полярной фазы на входе, неполярной фазы на выходе, неполярной фазы на входе и полярной фазы на выходе, соответственно. Одновременное движение потоков фаз возможно в произвольных направлениях. Для разделения потоков двух фаз в хроматомембранной ячейке (ХМЯ) применяются микропористые мембраны из политетрафторэтилена (ПТФЭ). В качестве гидрофобного пористого материала в ХМЯ используется ПТФЭ, имеющий максимальные краевые углы смачивания водными растворами. Размеры макропор варьируются в диапазоне 0,1–0,5 мм в зависимости от желаемой проницаемости ячейки для водного раствора. Размеры микропор в случае матриц из ПТФЭ составляют 0,1–0,5 мкм.

Хроматомембранный метод находит применение в проточных методах в вариантах жидкостной и газовой экстракции и жидкостной абсорбции из газовой фазы. В первом случае (рис. 31), в хрома-

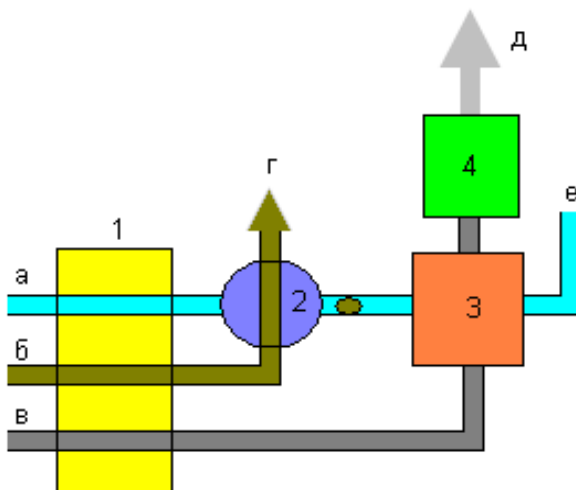


Рис. 31. Проточная система с хроматомембранной жидкостной экстракцией: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 — ХМЯ; 4 — проточный детектор; а, б, в — потоки носителя, пробы, экстрагента, соответственно; г, д, е — сброс пробы, органической и водной фаз, соответственно

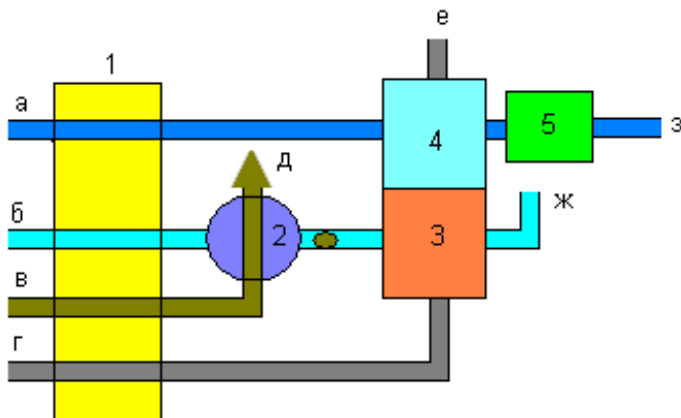


Рис. 32. Проточная система с хроматомембранной газовой экстракцией: 1 — перистальтический насос; 2 — кран-дозатор; 3 и 4 — ХМЯ; 5 — проточный детектор; а, б, в, г — потоки поглощающего раствора, носителя, пробы, газа-экстрагента, соответственно; д, е, ж, з — сброс пробы, газовой фазы, кислого и щелочного растворов, соответственно

томембранную ячейку одновременно или последовательно подаются потоки водного раствора аналитической формы и экстрагента, при этом происходит выделение аналита в органическую фазу.

Вторая схема ориентирована на определение аналитов, образующих летучие соединения и предполагает последовательные операции хроматомембранной газовой экстракции аналитов с последующим их жидкостно-абсорбционным выделением (например, в другой ХМЯ). Например, при проточно-инжекционном определении сульфид-ионов в водных средах (рис. 32) в подкисленный раствор носителя инжектируется проба, содержащая сульфид-ионы. Далее происходит хроматомембранное выделение аналита в форме сероводорода в газовую фазу с последующим хроматомембранным выделением сероводорода в щелочной раствор. На заключительной стадии осуществляется детектирование сульфид-ионов в поглотительном щелочном растворе.

Хроматомембранный метод обладает основными достоинствами хроматографического (высокая эффективность процесса массообмена) и мембранного (непрерывный режим процесса) методов, что делает перспективным его применение для разделения веществ с целью проведения высокоэффективного аналитического концентрирования компонентов из жидкой или газовой фаз в непрерывном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ružicka J., Hansen E. H.* // *Analytica Chimica Acta.* 1975. V. 78. P. 145.
 2. *Coakley W. A.* *Handbook of Automated Analysis: Continious Flow Techniques.* New York, Dekker, 1981.
 3. *Ružicka J., Marshall G.* // *Analytica Chimica Acta.* 1990. V. 329. P. 237.
 4. *Штугун Л. К.* // *Журнал аналитической химии.* 1990. Т. 45. №. 6. С. 1056.
 5. *Marshall G.* // *Analytica Chimica Acta.* 2003. V. 499. P. 29.
 6. *Москвин А. Л., Москвин Л. Н.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 2. С.155.
 7. *Ružicka J.* // *The Analyst.* 2006. V. 6. P. 1053.
 8. *Мозжухин А. В., Москвин А. Л., Москвин Л. Н.* // *Журнал аналитической химии.* 2007. Т. 62. № 5. С. 527.
-

Научное издание

**Москвин Л. Н., Булатов А. В.,
Москвин А. Л.**

**ПРОТОЧНЫЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

Издательство «ВВМ»
E-mail: vvmpub@yandex.ru

Верстка: *Олег Шакиров*

Подписано к печати 05.02.08. Формат 60×90 ¹/₁₆ .
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 3,0.
Тираж 000 экз. Заказ 4025

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26