

УДК 543.544

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Е.М. Басова\*, В.М. Иванов, О.А. Шпигун

*(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)*

Рассмотрены возможности, достоинства, недостатки и перспективы использования сверхкритических флюидов для разделения и извлечения комплексов металлов с органическими реагентами. Обсуждены теоретические основы сверхкритической флюидной хроматографии и факторы, влияющие на разделение комплексов металлов (природа органического реагента, растворимость реагентов и комплексов в сверхкритическом флюиде, тип колонки, неподвижная фаза, добавки модификатора в подвижную фазу, растворитель пробы). Обсуждены процессы, происходящие с комплексами во время хроматографирования. Рассмотрены основы сверхкритической флюидной экстракции и факторы, влияющие на извлечение металлов (природа и растворимость в сверхкритическом флюиде органического реагента и комплексов, концентрация и способы ввода реагента в систему, добавки модификатора, воды, поверхностно-активных веществ, коллектор, матрица). Показаны возможности методов для определения металлов в различных объектах.

**Ключевые слова:** *сверхкритический флюид, флюидная хроматография, сверхкритическая флюидная экстракция.*

Способность сверхкритических флюидов растворять вещества обнаружена еще в 1879 г. при исследовании растворимости хлоридов кобальта и железа в сверхкритическом этаноле [1]. Однако практическое применение это явление нашло лишь в 1960 г. Растворяющую способность сверхкритических флюидов используют в основном в методах сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ).

В настоящее время в неорганическом анализе, в частности для разделения и определения ионов металлов, широко используют методы жидкостной хроматографии, позволяющие разделять многочисленные неорганические соединения в виде ионов или нелетучих полярных и неполярных производных (хелатов металлов и металлоорганических соединений) [2–7]. Однако, несмотря на высокую чувствительность и селективность высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а также современных спектроскопических, электрохимических и ядерно-физических методов анализа, для снижения предела обнаружения, повышения воспроизводимости и правильности аналитических результатов на стадии пробоподготовки необходимо проводить предварительное концентрирование микроэлементов. Экстракция, эффективный и распространенный метод концентрирования, пригодна для сброса матрицы и для индивидуаль-

ного, группового или последовательного выделения микроэлементов [8].

Применение ВЭЖХ и жидкостной экстракции требует большого расхода органических растворителей, что, во-первых, небезопасно для здоровья персонала лаборатории, поскольку работать приходится в атмосфере токсичных, легко воспламеняющихся паров, а, во-вторых, приводит к экологическим проблемам. Так, расход подвижной фазы в ВЭЖХ может достигать нескольких миллилитров в минуту, она загрязнена токсичными веществами, количество отходов велико, хранение и переработка их зачастую являются проблемой. Желание снизить количество органических растворителей, используемых в лабораториях, а также ускорить хроматографическое разделение и пробоподготовку привело к развитию альтернативных методов – СФХ и СФЭ.

Достоинством СФХ является высокая степень разделения при низкой температуре и малой продолжительности анализа. Кроме того, расход растворителя существенно ниже, чем при использовании ВЭЖХ, а получаемые отходы легко обезвреживаются, поскольку химически просты и газообразны, благодаря медленному расширению сверхкритической подвижной фазы вне хроматографической системы.

Преимуществами СФЭ являются возможность проведения анализа без предварительного разложения

\*Международный университет природы, общества и человека, г. Дубна.

объектов окружающей среды и биологических матриц, высокая скорость экстракции и нетоксичность многих сверхкритических флюидов. Приборы, используемые для анализа, различаются по возможностям, имеющимся опциям и доступны по цене. Например, цена экстракторов варьируется от 10 до 80 тыс. долларов и в среднем не превышает 40 тыс. долларов, а хроматографов – от 26 до 64 тыс. долларов [9].

Теория методов СФХ и СФЭ достаточно разработана и изложена в ряде монографий [10–16]. Последние достижения методов обобщены в обзорах [17–23]. Существуют и специальные журналы, посвященные применению сверхкритических флюидов (*“Journal of Supercritical Fluids”* и *“Сверхкритические флюиды: теория и практика”* (выходит в России с 2006 г.)).

Эти методы используют в основном для анализа пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и объектов окружающей среды (определение пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, фенолов и других распространенных загрязнителей). В неорганическом анализе СФХ и СФЭ применяют редко, хотя в обзоре [21] в качестве интересного примера представлена СФЭ хелатов металлов.

Настоящий обзор посвящен возможностям разделения и извлечения металлов в форме комплексных соединений с органическими лигандами при использовании сверхкритических флюидов. Следует вспомнить, что метод СФХ создан на основе газовой хроматографии высокого давления при разделении комплексов металлов – порфиринов никеля с хлорфторметанами в качестве подвижных фаз [24].

### Сверхкритические флюиды и их свойства

Сверхкритическое состояние – это такое состояние, при котором не происходит смены фаз. При температуре выше критической пар и жидкость имеют одну и ту же плотность, и флюид нельзя перевести в жидкое состояние посредством повышения давления. При постоянном давлении (выше критического значения) по мере повышения температуры происходит непрерывный переход жидкость → сверхкритический флюид, а по мере увеличения давления при постоянной температуре – непрерывный переход газ → сверхкритический флюид.

Свойства некоторых флюидов, пригодных для СФХ и СФЭ, приведены в табл. 1. Наибольшее распространение в качестве подвижной фазы для СФХ или экстрагирующей среды для СФЭ получил диоксид углерода. Это обусловлено следующими причинами: критическая температура диоксида углерода низка,

Т а б л и ц а 1

Физические параметры некоторых соединений, используемых в качестве сверхкритических флюидов [10]

Флюид	Критическая температура $T_k$ , °С	Критическое давление $P_k$ , атм	Критическая плотность $\rho_k$ , г/мл
CO <sub>2</sub>	31,3	72,9	0,47
N <sub>2</sub> O	36,5	72,5	0,45
NH <sub>3</sub>	132,5	112,5	0,24
n-Бутан	152,0	37,5	0,23
n-Пентан	196,6	33,3	0,23
SF <sub>6</sub>	45,5	37,1	0,74
Xe	16,6	58,4	1,10
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	111,8	40,7	0,56
CHF <sub>3</sub>	25,9	46,9	0,52

тогда как критическое давление и критическая плотность довольно высоки; он не токсичен, не воспламеняется и не взрывоопасен; его легко очистить от примесей; он дешев; позволяет работать с чувствительным и универсальным пламенно-ионизационным детектором. Чтобы анализировать термически нестойкие соединения, необходимо выбрать сверхкритический флюид с низкой критической температурой (например, с диоксидом углерода, оксидом азота(I) или трифторметаном можно работать при температурах не выше 40°C).

Сверхкритические флюиды способны растворять многие вещества, в том числе малолетучие или высокомолекулярные, поскольку межмолекулярные взаимодействия в них достаточно сильны. В первом приближении величина критического давления  $P_k$  может служить мерой растворяющей силы сверхкритического флюида. Обычно величина  $P_k$  тем выше, чем больше полярность элюента.

Большинство сверхкритических флюидов представляют собой неполярные элюенты или экстрагенты и позволяют анализировать только неполярные или слабополярные соединения. Хорошей растворяющей способностью по отношению к полярным соединениям обладает сверхкритический аммиак, применение которого затруднено из-за его агрессивных химических свойств и, следовательно, повышенных требований, предъявляемых к устойчивости аппаратуры. Использование оксида азота(I) в СФХ также ограничено из-за его сильной окислительной способности по отношению к органическим материалам, включая пробу, ее растворитель и неподвижную фазу. Хорошей растворяю-

шей способностью обладает сверхкритический ксенон, он прозрачен в ИК-области, но чрезвычайно дорог.

Другими важными свойствами сверхкритических флюидов являются вязкость и коэффициенты диффузии сорбатов. Выше критической точки по плотности и растворяющей способности вещество приближается к жидкости, по вязкости – к газу, а его коэффициент диффузии имеет промежуточное значение между данными величинами для газа и жидкости.

Таким образом, свойства сверхкритических флюидов позволяют использовать их в качестве элюентов в СФХ и экстрагирующих сред в СФЭ комплексов металлов.

### Сверхкритическая флюидная хроматография

Сверхкритические флюидные методы отличаются от обычных методов использованием температуры и давления, величина которых превышает критические значения для подвижной фазы. Нет жестких границ, разделяющих высокотемпературную жидкостную хроматографию (ЖХ), ЖХ с повышенной текучестью (*enhanced-fluidity LC*), субкритическую флюидную хроматографию (*subcritical fluid chromatography*), СФХ и газовую хроматографию (ГХ) высокого давления, хотя и существуют практические различия. Единственным новым требованием для промежуточных методов является приложение достаточного давления к выходу из колонки, чтобы предотвратить кипение или расслоение на фазы элюента. Выход из колонки в обычных методах ЖХ находится под давлением до 1 атм.

СФХ является методом не конкурирующим, а дополняющим ВЭЖХ и ГХ. Коэффициенты диффузии сорбатов в жидкой подвижной фазе примерно в  $10^5$  раз меньше по сравнению с коэффициентами диффузии в газах, а в сверхкритических флюидах примерно в 100 раз больше, чем в жидкостях. Следовательно, разрешающая способность СФХ должна быть промежуточной между ГХ и ВЭЖХ. В СФХ за единицу времени достигается более высокая степень разделения по сравнению с ВЭЖХ. Особенности массопереноса, обусловленные значениями коэффициентов диффузии сорбатов, приводят к сокращению продолжительности анализа в ряду ВЭЖХ, СФХ, ГХ. Низкая вязкость сверхкритических флюидов  $[(0,2-1,0) \times 10^{-3} \text{ Пз}]$  позволяет в значительной степени (в 10–100 раз) уменьшить давление на входе в колонку при данной скорости потока по сравнению с ВЭЖХ. Преимуществом метода СФХ явля-

ется работа при значительно более низких температурах по сравнению с ГХ, что позволяет эффективно разделять сложные смеси термически неустойчивых веществ. Это можно осуществить и методом ВЭЖХ, но потребует больших затрат времени на оптимизацию состава подвижной фазы.

**Колонки и неподвижные фазы.** Разделение методом СФХ можно проводить на насадочных и капиллярных колонках. Часто используют насадочные колонки для ВЭЖХ, заполненные модифицированными и немодифицированными силикагелями, оксидом алюминия, полимерными сорбентами. Для СФХ на насадочных колонках характерен большой набор неподвижных фаз с различной селективностью [20–23]. Показано, что селективность полярных неподвижных фаз сильно зависит от температуры, а для неполярных фаз эта зависимость незначительна [22]. На полярных насадках наблюдали значительно большие сдвиги селективности, чем на неполярных при изменении не только температуры, но также давления и модификатора [21].

Капиллярные колонки для СФХ отличаются от капиллярных колонок для ГХ: внутренний диаметр их обычно меньше, неподвижные фазы должны быть либо химически связаны со стенками колонки, либо полимеризованы с образованием поперечных связей, перед нанесением неподвижной фазы колонки хорошо дезактивируют во избежание удерживания, обусловленного наличием остаточных силанольных групп на поверхности кварцевого стекла. Капиллярные колонки для ГХ непригодны в СФХ, так как неподвижные фазы не выдерживают высокой растворяющей способности сверхкритических элюентов. Толщина пленки неподвижной фазы в колонках для СФХ составляет обычно 0,25 и 0,50 мкм. Выбор неподвижных фаз, различающихся химическими свойствами, в капиллярной СФХ меньше, чем в СФХ с насадочными колонками: обычно используют полисилоксаны, модифицированные *n*-октильными, метильными, фенильными или цианопропильными группами. Ведется поиск новых полимеров, пригодных для пленок неподвижных фаз, используемых при проведении специфических разделений [22].

Число теоретических тарелок на насадочных колонках в ВЭЖХ составляет 5–10 тысяч, в капиллярной ГХ – 100–200 тысяч [10]. При выполнении рутинных определений методом СФХ обычные насадочные колонки, заполненные частицами размером 5 или 10 мкм, могут обеспечить получение более 20 тысяч теоретических тарелок в течение нескольких минут.

Для насадочных капиллярных колонок число теоретических тарелок примерно втрое больше, а при заданном перепаде давления для капиллярных колонок с внутренним диаметром 50 или 100 мкм это число больше в 100–500 раз [10]. Однако для выполнения определения на колонках с очень высокой эффективностью требуется длительное время. Поэтому капиллярная СФХ по скорости анализа уступает СФХ на насадочных колонках.

Более низкие значения вязкости сверхкритических флюидов по сравнению с жидкими подвижными фазами приводят к более низким значениям перепада давления в колонке и, следовательно, возможности использования более длинных, чем в ВЭЖХ, колонок с большим числом теоретических тарелок. Однако при изучении влияния перепада давления в СФХ на насадочных обычных и микроколонках оказалось, что длинные колонки с большим кажущимся числом теоретических тарелок не дают лучших разделений [23]. Показана значительная потеря кажущейся эффективности, которая в длинных колонках возрастает с увеличением перепада давления [25]. Авторы предположили существование наложения температурного градиента, который до некоторой степени противодействует продольному градиенту плотности, вызываемому перепадом давления. Доказано существование продольного перепада температур в колонках, имеющих продольный перепад давления [23]. В СФХ со сжимаемой и сольватирующей подвижной фазой пространственный градиент давления создает соответствующий пространственный градиент в элюирующей силе подвижной фазы, что приводит к недостоверности прямых расчетов числа теоретических тарелок по времени удерживания и ширине пика на выходе из колонки.

Оба типа колонок имеют свои преимущества и недостатки. Выбор насадочной или капиллярной колонки зависит только от конкретной аналитической задачи [10].

**Подвижная фаза.** Растворяющую способность элюентов в СФХ усиливают, добавляя в сверхкритический флюид модификатор – органический растворитель, чаще всего метанол. Модификаторы применяют главным образом для элюирования полярных сорбатов: введение полярных модификаторов вызывает значительное уменьшение удерживания. В основном этот эффект связан с модифицированием неподвижной фазы (молекулы полярного модификатора сольватируют остаточные силанольные группы в случае привитых силикагелей, делая таким образом повер-

ность неподвижной фазы более однородной по полярности), а не с усилением растворяющей способности подвижной фазы. При более высоких концентрациях модификатора фактором, определяющим разделение, становится растворяющая способность подвижной фазы. Если модификатор является более слабым растворителем по отношению к сорбатам по сравнению с основным компонентом, то удерживание будет увеличиваться с ростом концентрации модификатора. При изучении влияния модификаторов на удерживание удалось отделить эффекты, связанные с изменением плотности элюента, от эффектов, связанных с межмолекулярными взаимодействиями [25]. Влияние соразтворителя может быть связано с образованием водородных связей, комплексов с переносом заряда и диполь-дипольными взаимодействиями [22]. Показано, что полярные, способные образовывать водородные связи модификаторы могут сильно влиять на селективность [22].

Изучено влияние ионных добавок – ацетатов лития, аммония, тетраметиламмония, тетрабутиламмония и хлорида аммония, растворенных в метаноле, на удерживание арилсульфонатов натрия в СФХ на немодифицированном силикагеле и нитрильной фазе [26]. Разным добавкам соответствуют разные значения времени удерживания и разные формы пиков. По-видимому, ионы аммония деактивируют доступные силанольные центры на обеих неподвижных фазах, а также взаимодействуют с CN-группами привитой фазы [27]. Иначе влияют модификаторы на удерживание на пористом графитированном углероде [28]: независимо от природы модификатора (изучены метанол, этанол, пропанол, изопропанол, тетрагидрофуран, ацетонитрил и гексан) взаимодействия растворенных веществ с неподвижной фазой были сильнее взаимодействий растворенных веществ с подвижной фазой  $\text{CO}_2$ -модификатор.

Работа с модификаторами сопряжена с некоторыми трудностями. Элюент должен быть однофазным, а критические параметры бинарных смесей нелинейно зависят от состава элюента, поэтому в оценке физического состояния подвижной фазы существует некоторая неопределенность. При работе с модификаторами необходимо усложнять аппаратуру, работать при более высоких температурах. Кроме того, введение модификаторов влечет за собой повышение фонового сигнала и шума при работе с большинством детекторов, а также невозможность применения пламенно-ионизационного детектора. Модификаторы гораздо чаще применяют при работе с насадочными колонками, чем с капиллярными.

**Оптимизация условий разделения.** СФХ – гибкий метод. Если в ГХ основными способами оптимизации разделения являются изменение (или программирование) температуры и выбор подходящей неподвижной фазы, а в ВЭЖХ – выбор неподвижной фазы и изменение состава элюента, то в СФХ – выбор неподвижной фазы, изменение состава, температуры, давления и плотности элюента. Причем состав элюента, температуру, давление и плотность можно менять по отдельности или вместе.

**Плотность** подвижной фазы – наиболее важный параметр, он характеризует растворимость следующим образом [10]:

$$\rho = 1,25P_k^{1/2} (\rho/\rho_{ж}),$$

где  $P_k$  – критическое давление,  $\rho$  – плотность растворителя,  $\rho_{ж}$  – плотность в жидком состоянии.

Чтобы сорбат растворялся, параметры растворимости сорбата и растворителя должны иметь почти равные значения. При низких значениях плотности параметры растворимости подвижных фаз в условиях СФХ ниже, чем у сорбатов, с возрастанием плотности они увеличиваются. Поэтому сила подвижной фазы возрастает с увеличением плотности, а коэффициенты емкости сорбатов при этом уменьшаются. Селективность также уменьшается с возрастанием плотности. Вследствие низкой скорости массопереноса при высокой плотности коэффициенты диффузии сорбатов и коэффициент диффузии подвижной фазы также уменьшаются, что приводит к размыванию пиков.

**Давление** влияет на коэффициенты емкости аналогично плотности: удерживание уменьшается с увеличением давления в области, где оно выше критического. С ростом рабочего давления обычно также ухудшается и степень разделения.

Давление, плотность и температура связаны между собой нелинейно. Эти параметры входят в уравнение состояния. При постоянной плотности зависимость коэффициента емкости от **температуры** можно описать с помощью термодинамического уравнения Вант-Гоффа. Однако при постоянном давлении удерживание и степень разделения зависят от температуры сложным образом, что обусловлено двумя факторами, влияние которых противоположно. С одной стороны, происходит понижение растворимости сорбата за счет уменьшения плотности элюента при повышении температуры и при постоянном давлении, с другой стороны, происходит повышение растворимости сорбата благодаря увеличению давления паров

при повышении температуры. Второй эффект преобладает над первым, если температуру поднимают выше определенного уровня. Если температура элюента превышает критическую, то увеличиваются и коэффициенты емкости, и эффективность.

Большинство процессов разделения проводят с программированием плотности подвижной фазы. Для снижения продолжительности разделения можно использовать и программирование давления. Поскольку степень разделения в обоих случаях уменьшается, для ее улучшения следует варьировать температуру. При постоянной плотности продолжительность разделения сокращается при более высоких температурах, а при постоянном давлении – при температурах немного ниже или значительно выше критической температуры подвижной фазы. Максимальное удерживание и разделение достигается при температуре, несколько превышающей критическую. В СФХ с программированием плотности и температуры время, необходимое для уравнивания колонки, намного меньше, чем в ВЭЖХ с градиентным элюированием.

**Модели удерживания.** Ясное понимание удерживания в СФХ отсутствует. Результаты исследования механизма удерживания обобщены в обзоре [29], где проведено сравнение разных типов моделей удерживания [29]. Так, при разделении на капиллярных колонках сополимеров показано, что неподвижная фаза незначительно влияет на разделение с программированием давления, разделение контролируется растворимостью в подвижной фазе [22]. Разработаны модели, позволяющие прогнозировать степень удерживания в капиллярной СФХ в отсутствие программирования или в условиях программирования температуры (или давления) [22]. На примере ферроцена и его производных показано, что удерживание в капиллярной СФХ можно предсказать на основании анализа параметров растворимости, молярного объема сорбата и динамических характеристик хроматографической колонки [29]. В СФХ гомологов алкиларилкетонов на насадочных колонках, заполненных нитрильной фазой, показано, что существуют взаимодействия сорбатов с силанольными группами, которые значительно снижаются при добавлении метанола в подвижную фазу [22]. При сравнении удерживания цианоалканов, цианоалкилбензолов и алканов на алкильной и цианоалкильной неподвижных фазах также обнаружены взаимодействия с силанольными группами, вносящие вклад в удерживание [21]. Удерживание некоторых полярных сорбатов прямо пропорционально площади поверхности диольной неподвижной фазы [22]. Чис-

ленные соотношения, обычно используемые в ВЭЖХ для описания удерживания на пористой графитированной саже, были применены в СФХ с подвижной фазой  $\text{CO}_2$ -метанол [30]. Удерживание определяется поляризуемостью и объемом молекулы, тогда как основность водородной связи не входит в модель удерживания при любом изученном содержании метанола.

**Детекторы.** В СФХ с успехом использовали детекторы, предназначенные как для ГХ, так и для ВЭЖХ: спектрофотометрический ультрафиолетовый, пламенно-ионизационный, масс-спектрометрический, ИК-спектрометрический с Фурье преобразованием, флуориметрический, по рассеянию света при испарении и другие, причем наибольшее распространение получили первые два. Недавно разработан новый универсальный акустический пламенный детектор [31], отклик которого качественно сравним с откликом пламенно-ионизационного детектора.

### Сверхкритическая флюидная экстракция

Развитие метода СФЭ направлено в основном на снижение расходов токсичных легковоспламеняющихся органических растворителей. В действительности этот метод имеет много преимуществ перед жидкостной экстракцией: большая селективность, снижение времени экстракции, количественное извлечение, меньшая стоимость одного определения. Система для анализа по методу СФЭ состоит из насоса высокого давления, сосуда для экстракции, регулятора противодавления и сосуда для выделения. Обычно экстрагируют из твердых образцов. Экстракцию жидких проб выполняют, либо адсорбируя жидкость на сорбенте, либо прямыми способами. Прямую экстракцию водных образцов используют реже. Матрица образца сильно влияет на степень извлечения.

В качестве основного экстрагента используют сверхкритический диоксид углерода. Находят применение и фреоны, например, извлечение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и полихлорированных дифенилов (ПХД) фреоном-22 выше, чем сверхкритическими  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$  или  $\text{N}_2\text{O}$  за счет его высокого дипольного момента [22].

Силу сверхкритического флюидного экстрагента можно варьировать простым изменением температуры и (или) давления. Степень извлечения сильно зависит от давления и увеличивается при его повышении. Неполарность сверхкритического диоксида углерода ограничивает его применение. Если нужно экстрагировать полярные соединения или аналиты, прочно взаимодействующие с матрицей, используют два методических приема.

Первый состоит в увеличении полярности экстрагирующей фазы путем введения органического растворителя в сверхкритический флюид. При этом важны и природа растворителя, и его объем, и время контакта. Так, показано, что добавление в сверхкритический  $\text{CO}_2$  модификаторов, обладающих кислотно-основными свойствами, повышает экстракцию ПХД из речных отложений, а модификаторов, способных к взаимодействиям диполь-индуцированный диполь и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям, повышает экстракцию ПАУ из твердых частиц [21].

Второй подход, позволяющий экстрагировать полярные и даже ионные соединения неполярными флюидами типа  $\text{CO}_2$ , состоит в получении производных *in situ* перед динамической экстракцией. Используют различные типы реакций: дериватизация активных центров на поверхности матрицы, приводящая к высвобождению аналитов, превращение карбоксильных, гидроксильных, аминогрупп и групп сульфоновой кислоты в алкильные, ацильные или силильные производные, получение ионных пар (например, для извлечения катионных ПАВ из ила сточных вод), получение хелатов металлов для экстракции заряженных ионов металлов [23]. Получение производных аналитов необходимо для повышения растворимости аналитов в экстрагирующем флюиде и для ослабления взаимодействий аналитов с матрицей образца.

Обычно экстрагируют в две стадии: сначала в статическом режиме (нет потока) и затем в динамическом (отдувка аналитов в специальные сборники). Продолжительность и статической, и динамической экстракции оптимизируют. Аналиты собирают в специальных коллекторах. Стадия сбора аналитов является важной в общем процессе экстракции, так как возможны потери, искажающие действительную эффективность экстракции. Сбор аналитов можно выполнять двумя способами: в жидкий растворитель (улавливание растворителем) и на твердой поверхности бюкса или пробирки (за счет изменения растворимости при снижении давления или изменении температуры), а также на поверхности сорбента.

Сбор аналитов непосредственно в органический растворитель является наиболее удобным методом для последующего определения, поскольку не требуется стадии десорбции. Собирать можно как в чистый растворитель, так и в смеси, поскольку в смешанных средах степень извлечения может оказаться выше. Эффективность улавливания в органический растворитель зависит от коэффициента распределения аналита, полярности, температуры и объема растворителя, экстрагирующего давления, скорости потока

флюида, конфигурации приспособления для сбора [21]. Показано, что при экстракции чистым сверхкритическим  $\text{CO}_2$  более эффективно улавливание смешанным растворителем, а когда экстрагент содержит модификатор, то более высокие степени извлечения достигнуты при сборе в один растворитель [21].

Методы улавливания сорбентами обладают двумя важными преимуществами: ограничители можно нагревать, чтобы минимизировать возможные закупорки; летучие аналиты улавливаются более эффективно. Выбор сорбента зависит от природы аналита. Эффективность улавливания твердофазными ловушками помимо природы сорбента зависит от температуры ловушки, скорости потока флюида, концентрации модификатора. Криогенно охлаждаемые ловушки имеют преимущество при анализе летучих аналитов. Поскольку высокие концентрации модификатора могут привести к потерям при сорбционном улавливании, предполагается использовать два способа улавливания, например, перед сосудом с растворителем ставят мембрану [23].

Важным фактором является природа растворителя, используемого для десорбции аналитов из слоя сорбента. Проведено сравнительное изучение двух способов улавливания хлорированных соединений после СФЭ: 2,2,4-триметилпентаном и ловушками, заполненными силикагелем, флорисилом и октадецилсиликагелем [23]. Показано, что для нелетучих ПХД наблюдается незначительное различие эффективности двух способов улавливания, тогда как для более летучих хлорбензолов применение твердофазных ловушек дает лучшие результаты из-за отдувки аналитов из собирающего растворителя.

При разработке моделей СФЭ учитывают как термодинамические (сольватация, распределение и диффузия), так и кинетические процессы. Предложена модель динамической СФЭ, основанная на влиянии растворимости на кинетику экстракции и диффузии аналита из матрицы образца [22]. Если экстракция лимитируется растворимостью аналита, то она зависит от скорости потока; если экстракция лимитируется десорбцией аналита из матрицы и (или) диффузией через матрицу, то такая зависимость отсутствует [32]. Предложена кинетическая модель СФЭ, которая учитывает различные процессы, замедляющие скорость экстракции: кинетика десорбции, набухание, диффузия аналита в органический компонент образца, коэффициенты распределения в системе флюид–матрица [22]. Показано, что экстракция подчиняется модели, в которой стадией, определяющей скорость, является

диффузия [22]. Разработана модель динамической СФЭ с использованием теории диффузионного слоя для предсказания времени, необходимого для экстракции [21]. Предложена модель СФЭ, учитывающая две стадии экстракции: фазовое равновесие и внутреннюю диффузию в частицах [33]. Новым в ней является детальное описание различных фазовых равновесий и характеристик потока. Число параметров модели зависит от сложности процесса: 1-3 для массопереноса и 1 для потока. Показана возможность оценки параметров модели по кривым экстракции.

Анализировать экстракты можно разными физико-химическими методами как в режиме с разделением во времени (“*off-line*”), так и в режиме реального времени (“*on-line*”). Преимущество СФЭ заключается в возможности прямого соединения с другими аналитическими методами (ГХ, ВЭЖХ, СФЭ, ПИА, ИК-спектрометрия с преобразованием Фурье, биоанализ) [21–23]. Так, описаны соединения коммерческих систем для СФЭ со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , модифицированным метанолом или 2-пропанолом, и ВЭЖХ с обращенными фазами в режиме реального времени для определения аналитов в водных матрицах [34]. Разработана новая автоматизированная аналитическая система, в которой в режиме реального времени проводятся последовательно СФЭ и разделение методом ВЭЖХ с УФ-детектированием [35]. Система испытана при анализе препаратов традиционной китайской медицины.

Основная область применения СФЭ – определение органических веществ в пищевых продуктах и объектах окружающей среды [21–23, 36, 37]. Перспективно применение сверхкритических жидкостей в качестве новой реакционной системы в органическом синтезе [38]. СФЭ открывает новые возможности при создании энергоресурсосберегающих технологий для переработки и безопасной утилизации отходов и побочных продуктов перерабатывающих предприятий агропромышленного комплекса [39]. Метод можно использовать для разработки химических способов определения элементов в образцах окружающей среды (вода, почва, биот) и их извлечения [40].

### Извлечение и разделение металлов

Заряженные ионы металлов не экстрагируются неполярными сверхкритическими флюидами типа  $\text{CO}_2$  и не могут быть разделены по механизму распределительной хроматографии. Поэтому их сначала нужно перевести в нейтральные соединения – комплексные соединения различного типа.

**Выбор органического реагента.** Нейтральные комплексы металлов должны иметь высокие константы устойчивости, хорошо растворяться в сверхкритическом флюиде и иметь быструю “кинетику” комплексообразования.

**Растворимость комплексообразующих реагентов.** Основным критерием применимости СФХ и СФЭ является растворимость соединений в сверхкритических флюидах. Данные по растворимости различных комплексообразующих реагентов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  обобщены в обзоре [41]. Растворимость свободных реагентов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  зависит от природы реагента и значительно варьируется (табл. 2). Растворимость реагентов повышается с увеличением давления.

На растворимость дитиокарбаминатов влияет главным образом длина цепи алкильного заместителя у атома азота (растворимость повышается с увеличением длины алкильной цепи заместителя у атома азота). Фторирование повышает растворимость диалкилдитиокарбаминатов: если при  $50^\circ\text{C}$  и 100 атм растворимость диэтилдитиокарбамината натрия составляет  $1,5 \times 10^{-4}$  М, то растворимость бис(трифторэтил)дитиокарбамината натрия –  $4,7 \times 10^{-4}$  М [41]. На растворимость дитиокарбаминатов влияет и природа катиона, хотя и в меньшей степени. Очень высокую растворимость имеют тетраалкиламмониевые соли (табл. 2).

$\beta$ -Дикетоны хорошо смешиваются со сверхкритическим  $\text{CO}_2$  (табл. 2). Растворимость фторированных соединений выше. С увеличением длины алкильного радикала триоктилфосфинооксида растворимость уменьшается, понижает растворимость и введение фенильного заместителя (табл. 2).

Как показано в табл. 2, растворимость бис(триазол)краун-эфиров низка. Введение трет-бутильного заместителя в бензольное кольцо дибензобис(триазол)краун-эфира повышает растворимость в 40 раз [43]. При введении в сверхкритический  $\text{CO}_2$  в качестве модификатора метанола (5%) растворимость этих краун-эфиров повышается примерно на порядок [43].

Растворимость каликсаренов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  значительно повышается при замещении *n*-трет-бутильных групп на фторированные боковые группы (соответственно реагенты С1 и С2 в табл. 2). Введение заместителя в нижнюю часть (реагенты С4 и С5) снижает растворимость фторированных реагентов, особенно в случае гидроксамовой кислоты (С5). Растворимость гидроксамовых кислот уменьшается с увеличением длины углеводородного

радикала, а также с введением в молекулу бензольного кольца (табл. 2). Растворимость перфтороктангидроксамовой кислоты в 20 раз выше, чем октангидроксамовой кислоты [45].

Таким образом, растворимость изученных реагентов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  достаточно высока и позволяет использовать их для разделения и извлечения металлов. Независимо от типа органического реагента растворимость повышается при введении в молекулу атомов фтора, следовательно, предпочтительно использовать фторированные реагенты. Однако эти реагенты не всегда доступны и дороги, что ограничивает их применение. Реагенты, содержащие кольцо, имеют наименьшую растворимость и использовать их не следует.

Необходимо также учитывать устойчивость реагентов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Сведения о разложении  $\beta$ -дикетонов, фосфорорганических соединений, краун-эфиров, каликсаренов отсутствуют.  $\beta$ -Дитиокарбаминаты неустойчивы в кислых растворах. Показано, что вода, контактирующая со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , имеет рН 2,80–2,95 в диапазоне давлений 70–200 атм и при температуре  $25\text{--}70^\circ\text{C}$  [46], что обусловлено кислотно-основным равновесием



Следовательно, в присутствии воды в экстракционных системах со сверхкритическим  $\text{CO}_2$  дитиокарбаминаты должны частично разлагаться. Однако это не препятствует извлечению металлов, достаточно использовать больший избыток реагента.

Растворимость комплексов обычно ниже растворимости самих реагентов. Например, растворимость хелатов железа(III) стехиометрии 1:3 с ГГК, ОГК и БГК в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  составляет 0,6; 0,4 и 0,3 мМ соответственно, что в 8–15 раз ниже, чем растворимость самих реагентов (табл. 2).

Растворимость дитиокарбаминатов металлов низкая ( $10^{-5}\text{--}10^{-6}$  М) [41] и повышается на два-три порядка при использовании бис(трифторэтил)дитиокарбамината натрия (БТФЭДТК) [47].

Хелат	S, М ( $50^\circ\text{C}$ , 100 атм)
Ni(ДЭДТК) <sub>2</sub>	$8,5 \times 10^{-7}$
Ni(БТФЭДТК) <sub>2</sub>	$7,2 \times 10^{-4}$
Co(ДЭДТК) <sub>3</sub>	$2,4 \times 10^{-6}$
Co(БТФЭДТК) <sub>3</sub>	$8,0 \times 10^{-4}$

Растворимость дитиокарбаминатов Hg(II), Zn(II) и Cu(II) изменяется в ряду  $\text{M(БТФЭДТК)}_2 > \text{M(ДГДТК)}_2 > \text{M(ДПДТК)}_2 > \text{M(ДБДТК)}_2 >$



Т а б л и ц а 2

Растворимость (S, M) различных реагентов в сверхкритическом CO<sub>2</sub>

Реагент (обозначение)	P, Мпа (атм)	T, °С	S	Литература
Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДТК)	17,18	45	1,09*	[42]
Диэтилдитиокарбаминат тетрабутиламмония	17,18	45	2,91*	[42]
Дибутилдитиокарбаминат тетрабутиламмония (ДБДТК)	17,18	45	23,24*	[42]
Пирролидиндитиокарбаминат аммония (ПДТК)	17,18	45	0,60*	[42]
Ацетилацетон (АА)	(130)	600	4,10 <sup>-4</sup> ***	[41]
Теноилтрифторацетон (ТТФА)	(130)	600	2,3×10 <sup>-2</sup> **	[41]
Трибутилфосфат (ТБФ)	(120)	60	11%	[41]
Трибутилфосфиноксид (ТБФО)	(200)	60	0,85	[41]
Триоктилфосфиноксид (ТОФО)	(200)	45	6,6×10 <sup>-2</sup>	[41]
Трифенилфосфиноксид	(200)	45	7,7×10 <sup>-3</sup>	[41]
Бис(2,2,4-триметилфенил)монотиофосфиновая кислота	(200)	60	40***	[41]
Бис(триазол)краун-эфир	(200)	60	(0,1-4,3)×10 <sup>-4</sup>	[43]
<i>n</i> -Трет-бутилкаликс[4]арен (С1)	(200)	60	0,62×10 <sup>-3</sup>	[44]
<i>n</i> -Трет-бутилкаликс[6]арен (С2)	(200)	60	0,50×10 <sup>-3</sup>	[44]
<i>n</i> -Гептадекафтордецилтио- <i>n</i> -пропилкаликс[4]арен (С3)	(200)	60	>0,12	[44]
<i>n</i> -Гептадекафтордецилтио- <i>n</i> -пропилкаликс[4]арентетраэтилацетат (С4)	(200)	60	>0,094	[44]
<i>n</i> -Гептадекафтордецилтио- <i>n</i> -пропилкаликс[4]арентетрагидроксамовая кислота (С5)	(200)	60	1,64×10 <sup>-3</sup>	[44]
Гептангидроксамовая кислота (ГГК)	(200)	60	9,4×10 <sup>-3</sup>	[45]
Октангидроксамовая кислота (ОГК)	(200)	60	3,8×10 <sup>-3</sup>	[45]
Бензгидроксамовая кислота (БГК)	(200)	60	2,3×10 <sup>-3</sup>	[45]

\* мкг/(мин/мл); \*\* мольных долей; \*\*\* г/л.

$M(\text{ДПРДТК})_2 > M(\text{ДЭДТК})_2 > M(\text{ПДТК})_2$  [48], где ДГДТК – дигексилдитиокарбаминат, ДПДТК – дипентилдитиокарбаминат, ДПРДТК – дипропилдитиокарбаминат, т.е. растворимость хелатов уменьшается с уменьшением длины углеводородного радикала у атома азота, как и растворимость самих реагентов (табл. 2). Введение кольца в молекулу (ПДТК) негативно влияет на растворимость. Использование реагентов с длинноцепочечными алкильными заместителями затруднено из-за их коммерческой недоступности и необходимости проведения сложного синтеза. Оптимальными являются реагенты с заместителями от  $-\text{C}_3\text{H}_7$  до  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Следует подчеркнуть, что дитиокарбаминаты металлов значительно устойчивее в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, чем исходные реагенты.

Растворимость β-дикетонатов металлов, особенно фторированных, в сверхкритическом CO<sub>2</sub> высока. Например, при 170°C и плотности CO<sub>2</sub>, равной 0,330 г/мл, растворимость ацетилацетоната меди(II) составляет 0,37 г/л, ацетилацетоната иттрия – 0,082 г/мл, а гексафторацетилацетоната иттрия – 4,06 г/мл, что в 50 раз выше [49]. Растворимость при 60°C и 200 атм гексафторацетилацетоната хрома(III) более, чем в 40 раз выше по сравнению с нефторированным аналогом [41]. Растворимость хелатов лантана и европия с 2,2-диметил-6,6,6,6,8,8,8-гептафтор-3,5-октандионом (ФОД) также высока и составляет  $5,5 \times 10^{-2}$  и  $7,9 \times 10^{-2}$  М соответственно при 60°C и 150 атм [50]. Растворимость ацетилацетонатов металлов при 60°C и 200 атм изменяется в ряду  $\text{Ga}(\text{AA})_3 > \text{In}(\text{AA})_3 > \text{Mn}(\text{AA})_3 > \text{Zn}(\text{AA})_2 >$

$\text{Co}(\text{AA})_3 > \text{Mn}(\text{AA})_2 \times \text{H}_2\text{O} > \text{Co}(\text{AA})_2 \times \text{H}_2\text{O} > \text{Cu}(\text{AA})_2 > \text{LiAA}$  [49]. Видно, что растворимость зависит от состава комплексов. Увеличение числа координированных ионами металла молекул реагента приводит к более эффективному экранированию иона металла и увеличению сольватации образующегося комплекса неполярными молекулами  $\text{CO}_2$ . Показано, что хелаты металлов с нефторированными  $\beta$ -дикетонами более устойчивы и менее склонны к разложению в присутствии воды в условиях СФЭ [41]. Комплекс меди(II) с реагентом *Cyanex 302* также менее растворим по сравнению с реагентом [41].

Для ряда комплексов найдено, что растворимость в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  возрастает при повышении давления (повышение плотности сверхкритического флюида), повышении температуры и введении добавок модификатора метанола [41].

Изучение влияния структуры дитиокарбаминатов [49] и  $\beta$ -дикетонатов [51] на растворимость хелатов  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$  соответственно выявило корреляцию между растворимостью хелатов и параметром растворимости Гильдебранда  $\delta$  свободного реагента: чем выше растворимость, тем ниже значение  $\delta$ . Причем в случае дитиокарбаминатов зависимости логарифма растворимости от  $\delta$  нелинейны [49], а для  $\beta$ -дикетонатов – удовлетворительно линейны [51]. Таким образом, исходя из параметра растворимости лиганда, можно предсказать растворимость комплексов металлов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и, следовательно, возможность их использования в СФХ и СФЭ.

**СФХ хелатов металлов** не получила широкого распространения [52]. Изученные системы приведены в табл. 3. Во всех случаях в качестве сверхкритического флюида использован  $\text{CO}_2$ , а в колонку вводили растворы готовых хелатов в органическом растворителе, за исключением работы [60].

**Оптимальные условия разделения.** При анализе используют как насадочные, так и капиллярные колонки, причем в первом случае применяют типичный для ЖХ спектрофотометрический детектор, а во втором – типичный для ГХ пламенно-ионизационный детектор. Уделено внимание влиянию природы неподвижной фазы на разделение. В работе [57] изучено шесть колонок, в работе [56] – семь колонок, в работе [50] – две колонки. Оптимизация условий разделения с точки зрения времени удерживания, эффективности колонки, формы пиков и расхода модификатора определяется природой взаимодействий разделяемых хелатов с неподвижной фазой. При этом удерживание

хелатов происходит за счет взаимодействия атомов реагентов с неподвижной фазой. Поэтому выбор природы неподвижной фазы будет индивидуален для каждого реагента. Например, комплексы  $\text{U}(\text{VI})$  с 2,6-диацетилбис(бензоилгидразоном) (ДАБГ) сильно удерживаются на органических полимерных неподвижных фазах (PRP-1, Asahipac C18) даже при элюировании сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим 20 об.% метанола (коэффициент емкости 300 на PRP-1), вероятно, за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между фенильными группами комплекса и ароматической частью структуры сополимера [56]. Взаимодействие этого комплекса с остаточными силанольными группами объясняет сильное удерживание и асимметричные, с хвостами пики на колонке Spherisorb ODS-2. Оптимальна неподвижная фаза Carcell-Pack C18.

Эффективность разделения на насадочных колонках низка: 1250–4600 теоретических тарелок при длине колонки 250 мм [56]. Эффективность капиллярных колонок в несколько раз выше [61], выше также и качество хроматограмм в СФХ на капиллярных колонках [55, 61].

Еще одним достоинством использования капиллярных колонок является отсутствие модификатора (табл. 4). В СФХ на насадочных колонках для повышения элюирующей силы в сверхкритический  $\text{CO}_2$  вводят метанол. Удерживание уменьшается с повышением температуры и давления. Поскольку температура разделения невысока (ниже, чем при разделении хелатов металлов газовой хроматографией) [2], стало возможным разделение и детектирование диизобутилдитиокарбаминатов железа(III) и мышьяка(III), которые разрушались при хроматографировании методом ГХ [61]. В ряде случаев оптимальны условия программирования давления [50, 55, 59] или одновременно давления и расхода сверхкритического  $\text{CO}_2$  [50].

**Последовательность элюирования.** 8-Гидроксихинолинаты платиновых металлов элюировались с колонки “Lichrosorb Si60” в порядке  $\text{Pd} \sim \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ru} < \text{Ir}$  (15 мол.% этанола) [53] или  $\text{Pt} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Os}$  (30 мол.% метанола) [54]. Продолжительность разделения составляла 20 мин, пики хелатов рутения и иридия разделены не до базовой линии [54]. Последовательность элюирования совпадает с последовательностью элюирования в нормально-фазовой ВЭЖХ [3]. Диэтилдитиокарбаминаты металлов элюировались в последовательности  $\text{Cu} + \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Co}$  [54], которая также совпадает с последовательностью элюирования этих комплексов в методе нор-

Т а б л и ц а 3

## Разделение комплексов металлов методом СФХ

Реагент	Элементы	Тип колонки	Неподвижная фаза (зернение, мкм)	Модификатор (содержание)	T, °C	P	Детектор (λ, нм)	Литература
8-Гидроксихинолин	Pt(II), Pd(II), Ru(III), Ir(III), Rh(III)	насадочная (250×4.6 мм)	Lichrosorb Si60 (7.5)	этанол (15 мол.%), метанол (15 мол.%)	–	–	–	[53]
	Pd, Ru, Ir, Rh	тот же	та же (10)	метанол (30 мол.%)	75	100 бар	УФ (254)	[54]
Диэтилдитиокарбаминат	Cu(II), Zn, Ni, Co(II)	тот же	та же (7.5)	метанол (10 мол.%)	–	–	–	[53]
	Cu, Zn, Ni, Co	тот же	та же (10)	Тот же	40	75 бар	УФ(254)	[54]
Диэтилдитиокарбаминат, бис(трифторэтил)дитиокарбаминат	As(III), Bi(III), Co(III), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Sb(III), Zn(II)	капиллярная (5 м×100 мкм)	SB-Methyl-100-superbond	–	100	программирование от 100 до 200 атм	ПИД	[55]
Диизобутилдитиокарбаминат	Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Co(III), Fe(III), As(III)	капиллярная (10 м×50 мкм)	SB-Phenyl-5,	–	125	–	ПИД	[61]
			SB-Phenyl-50		120			
Октангидроксамовая кислота, бензгидроксамовая кислота	Fe(III)	насадочная	LiChrospher 100 diol (5), Hypersil ODS (5)	метанол (5 или 10%)	60	программирование давления и расхода	СФМ	[50]
Ацетилацетон	V, Mn, Fe, Cr	насадочная (250×4,6 мм)	Lichrosorb RP-8 (7)	метанол (10 мол.%)	100	110 бар	УФ (254)	[54]

Окончание табл. 3

Реагент	Элементы	Тип колонки	Неподвижная фаза (зернение, мкм)	Модификатор (содержание)	T, °C	P	Детектор (λ, нм)	Литература
2,6-Диацетилпиридин-бис(бензоилгидразон), 2,6-диацетилпиридин-бис(4-трет-бутилбензоилгидразон)	U(VI), Cu(II)	тот же	Carcell-Pack C18	метанол (3 об.%)	45	265 бар	ДМД	[56]
Ацетилацетон, гексафторацетилацетон, 1-фенил-1,3-бутандион	Fe(III), Cr(III), Co(II, III), Cu(II), Ni(II)	тот же	фенильная фаза(5), C1-фаза, C18-фаза	метанол (20 об.%)	99–100	3800–4750 psi	УФ(280)	[57]
2,6-Диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион, 1,1,1,6,6,6-гексафторпентан-2,4-дион	лантаниды, U(VI)	–	–	–	–	–	–	[58]
Гексафторацетилацетон, трифторацетилацетон, 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион	Cu(II), Mn(II)	капиллярная (5 м×100 мкм)	метилсиликон	–	80	программирование	ПИД	[59]
1-Фенил-3-метил-4-бензоилпирозолон-5-он	U(VI)	насадочная (250×4.6 мм)	C18	метанол (7 об.%)	45	220 бар	СФМ (280)	[60]

Примечание. СФМ – спектрофотометрический детектор, УФ – ультрафиолетовый детектор, ДМД – диодно-матричный детектор, ПИД – пламенно-ионизационный детектор.

мально-фазовой ВЭЖХ [4]. Достигнуто разделение, хотя и не до базовой линии, ацетилацетонатов металлов на колонке “Lichrosorb RP-8” за 5 мин, хелаты элюируются в последовательности  $V < Mn < Fe < Cr$  [54]. Удерживание ацетилацетонатов металлов на фенильной фазе возрастает в ряду  $Fe(III) < Cr(III) < Co(III)$  [57]. Такие смеси хелатов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ не разделяли [4]. Ацетилацетонат  $Co(III)$  на C1-колонке удерживается слабее ацетилацетоната  $Co(II)$  [57]. Удерживание коррелирует с растворимостью этих комплексов в сверхкритическом  $CO_2$ : 0,62 мг/л для  $Co(AA)_3$  и 0,25 мг/л для  $Co(AA)_2 \cdot H_2O$  [49]. Удерживание комплексов хрома(III) с различными реагентами возрастает в ряду *трис*(гексафторацетилацетонато)хром < *трис*(ацетилацетонато)хром < *трис*(1-фенил-1,3-бутандионато)хром [57]. И в этом случае ослабление удерживания происходит за счет усиления взаимодействий с подвижной фазой.

В методе СФХ на капиллярной колонке диизобутилдитиокарбаминаты металлов в ряду  $Cd < Pb < As(III)$  элюируются за 15 мин (неподвижная фаза SB-Phenyl-5), а в ряду  $Zn < Cd < Cu(II) < Ni(II) < Pb < Co(II) < Fe(III) < As(III)$  – за 22 мин (неподвижная фаза SB-Phenyl-50) [61]. Порядок удерживания на двух полифенилметилсилоксановых фазах, различающихся содержанием полифенилсилоксана (5 и 50% соответственно) совпадает, но отличается от последовательности удерживания *бис*(трифторэтил)дитиокарбаминатов:  $Zn < Ni(II) < Co(III) < Fe(III) < Hg(II) < As(III) < Sb(III) < Bi(III)$  на неподвижной фазе SB-Methyl-100 (продолжительность разделения 22 мин) [55]. Показано, что комплекс  $As(III)$  с *бис*(трифторэтил)дитиокарбаминатом натрия удерживается намного слабее комплекса с нефторированным реагентом [55], что можно объяснить усилением взаимодействий комплекса с подвижной фазой, поскольку растворимость фторированных соединений в сверхкритическом  $CO_2$  выше, чем нефторированных.

Методом газовой хроматографии на насадочной колонке (неподвижная фаза 3% OV-25 на хромосорбе W-HP) разделены девять ди(трифторэтил)дитиокарбаминатов металлов в последовательности  $Zn < Cu < Ni < Cd < Hg < Co < Fe < Pb < Bi$  [2], которая отличается от последовательности выхода в работе [55]. Следовательно, взаимодействие хелатов с неподвижной фазой определяет порядок удерживания и элюирования хелатов.

**Растворимость пробы.** Растворы хелатов готовили и вводили в колонку в хлороформе [53, 54, 57],

дихлорметане [55], метаноле [50], этилацетате [56]. Изучено влияние растворителя пробы на форму пиков [56]. Ранее [62] показано, что при вводе пробы в СФХ в растворителе с более высокой, чем у сверхкритического  $CO_2$ , сольватирующей способностью возможно размывание и даже расщепление пиков за счет того, что часть анализа движется через колонку с растворителем, который слабо удерживается [62]. Введение пробы с испарением растворителя (этилацетата) позволило в 8,5 раз увеличить эффективность разделения [56].

**Разложение хелатов в процессе хроматографирования.** Термодинамическая устойчивость и кинетическая инертность хелатов металлов являются основными требованиями, предъявляемыми к хелатам в ВЭЖХ [3–5, 7], а в газовой хроматографии важна также термическая устойчивость. Поскольку разделение проводят при относительно невысокой температуре (на 100–120°C ниже, чем при разделении тех же хелатов методом ГХ), круг разделяемых методом СФХ хелатов оказывается более широким. При разделении на насадочных колонках возможное разложение кинетически лабильных комплексов приводит к размыванию пиков, появлению множественных пиков, эффекту “памяти” колонки. Необратимая сорбция хелатов или продуктов их разложения значительно снижает срок службы колонок.

Возможность разложения хелатов в СФХ отмечена в работах [55, 57, 59]. При систематическом исследовании влияния диалкилдитиокарбаминатов кислот на хроматографическое поведение комплексов в нормально-фазовой ВЭЖХ было показано, что ДЭДТК является наиболее подходящим реагентом этого класса для многоэлементного разделения металлов [4]. Однако при разделении диэтилдитиокарбаминатов  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Ni(II)$  и  $As(III)$  методом СФХ на капиллярной колонке [55] показана непригодность ДЭДТК, обусловленная низкой растворимостью хелатов в сверхкритическом  $CO_2$  и возможностью их разложения, что приводит к плохой воспроизводимости результатов, образованию широких пиков, хроматографической “памяти” колонки и ее загрязнению. *Бис*(трифторэтил)дитиокарбаминатные комплексы металлов хроматографируются в виде острых, симметричных, воспроизводимых пиков, что свидетельствует об устойчивости этих хелатов при хроматографировании [55]. Загрязнения колонки в этом случае также не наблюдали.

При разделении  $\beta$ -дикетонатов металлов на насадочных колонках [57] показано, что, как и в случае

ВЭЖХ [4], кинетически инертные комплексы адсорбируются обратимо (пики имеют симметричную форму), а кинетически лабильные – необратимо, что проявляется в получении сильно размытых пиков, времена удерживания которых варьируются с количеством пробы, и появлении множественных пиков. Лабильные  $\beta$ -дикетонаты образуют Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II). Действительно, пики ацетилацетонатов Fe(III) и Co(II) размыты, а для ацетилацетонатов Ni(II) и Cu(II) получены двойные пики [57].

Для СФХ так же, как и в ВЭЖХ, имеет большое значение материал колонки и других частей хроматографической системы. Насадочные колонки обычно изготавливают из нержавеющей стали. При повторных вводах пробы октангидроксамовой кислоты в течение 2 ч показано появление пика хелата железа(III) [50]. Пик детектировали при 420 нм, при этом реагент не поглощал свет. Высота этого пика сначала увеличивалась, потом начала уменьшаться, вероятно, за счет уменьшения содержания доступного железа из материала деталей хроматографической системы. Для других изученных реагентов подобный эффект не наблюдали.

**Изучение образования аддуктов.** Двухвалентные металлы образуют с  $\beta$ -дикетонами координационно-ненасыщенные комплексы. Такие комплексы содержат молекулу воды (например,  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{ГФАА})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ), они сильнее взаимодействуют с неподвижной фазой, склонны к разложению с потерей лиганда и к последующей необратимой сорбции. Координационно-ненасыщенные хелаты способны образовывать аддукты с основаниями Льюиса: трибутилфосфатом, трибутилфосфиноксидом и триоктилфосфиноксидом.

Изучено образование аддуктов трифторацетилацетонатов, гексафторацетилацетонатов и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионатов меди(II) и марганца(II) с ТБФО [59]. ТБФО добавляли к хлороформному раствору хелатов и вводили в колонку. Доказано образование аддуктов состава  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2 \times 2 \text{ТБФО}$ ,  $\text{Cu}(\text{ГФАА})_2 \times 2 \text{ТБФО}$ ,  $\text{Mn}(\text{ГФАА})_2 \times 2 \text{ТБФО}$  *in situ* в подвижной фазе. Пики аддуктов имели более симметричную форму и большую высоту, чем пики исходных хелатов. Пики аддуктов хорошо отделены от пика избытка ТБФО. В этом случае также предпочтительно использовать фторированные реагенты, поскольку введение в молекулы электроноакцепторного заместителя  $\text{CF}_3$  приводит к уменьшению электронной плотности вокруг центрального иона и, как следствие, к образованию более устойчивых аддуктов.

Образование аддуктов комплексов лантанидов с 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандионом (ФОД) и урана(VI) с 1,1,1,6,6,6-гексафторпентан-2,4-дионом (ФПД) с ТБФ, ТБФО и ТОФО, содержащих соответственно две и одну молекулу нейтрального фосфорорганического реагента, также улучшает разделение [58]. Показано, что устойчивость образующихся аддуктов изменяется в ряду  $\text{Ln}(\text{ФОД})_3 \times 2 \text{ТОФО} > \text{Ln}(\text{ФОД})_3 \times 2 \text{ТБФО} > \text{Ln}(\text{ФОД})_3 \times 2 \text{ТБФ}$ . Для аддуктов различных лантанидов с ТБФО устойчивость аддуктов увеличивалась с атомным номером лантанида.

Образование аддуктов *in situ* с нейтральным донорным лигандом, который вводили в подвижную фазу, использовали при определении урана с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолин-5-оном [60]. В качестве донорных реагентов изучены ТБФО, дифенилсульфоксид и фенантрен.

**Аналитическое применение.** Разработана методика определения урана(VI) с пределом обнаружения 2 нг (объем пробы в колонке 10 мкл), в которой комплекс образуется *in situ* в подвижной фазе (табл. 4) [60]. Градуировочный график линейен в диапазоне 0,02–2,00 мкг урана(VI). Определению урана не мешают РЗЭ и торий.

Предложена методика определения урана(VI) в виде комплекса с 2,6-диацетилпиридинбис(бензоилгидразоном), полученного жидкостной экстракцией [56]. Градуировочный график линейен в диапазоне 52–323 нг (объем этилацетатного раствора пробы в колонке равен 10 мкл). Методику применяли для анализа модельного раствора с относительной погрешностью 0,5%.

Разработана методика одновременного определения Zn, Ni, Co, Fe, Hg, As(III), Bi(III) и общего содержания мышьяка и висмута в виде хелатов с бис(трифторэтил)дитиокарбаминатом натрия после предварительного экстракционного концентрирования (коэффициент концентрирования 200) [61]. Предел обнаружения  $\sim 1 \text{ млн}^{-1}$  (объем пробы в капиллярной колонке 80 нл). Методику применяли для анализа образца воды из пор речных отложений. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными нейтронно-активационного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

**СФЭ комплексов металлов.** Изученные системы приведены в табл. 4. Наибольшее число публикаций посвящено использованию  $\beta$ -дикетонов, которые имеют наибольшую растворимость в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  (см. табл. 2).

**Способы введения реагента.** Предварительно синтезированные хелаты экстрагируют редко (табл. 4), обычно цель таких исследований не извлечение ионов металлов, а изучение состава и устойчивости комплексов. Реагент в систему для СФЭ вводят двумя способами: в сверхкритическом флюиде, который предварительно насыщают реагентом в специальном сосуде (*on-line*, табл. 4), и непосредственным добавлением в матрицу, содержащую пробу (*in situ*, табл. 4). Сравнение эффективности экстракции готового хелата и полученного из компонентов в матрице *in situ* [79] показало, что степень извлечения независимо от используемой матрицы выше для готового хелата, что указывает на взаимодействие ионов металлов с матрицей. Так, для готового хелата и полученного в матрице степень извлечения бис(трифторэтил)дитиокарбамината ртути(II) сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при  $80^\circ\text{C}$  и 400 атм составляла 81,4 и 90% (из фильтровальной бумаги), 93,8 и 88,7% (из почвы) соответственно. Обычно использовали добавление реагента в матрицу при экстракции твердого образца и введении реагента в подвижную фазу при экстракции из растворов (табл. 4).

Во всех случаях сочетали статическую и динамическую экстракцию, продолжительность каждой стадии оптимизировали.

В качестве **коллектора** экстрагируемых хелатов использовали различные органические растворители, чаще всего хлороформ или метанол (табл. 4). Лишь в двух работах хелаты извлекали на ловушке с сорбентом (патроны для твердофазной экстракции) [79, 90]. Использование патрона позволило соединить ТФЭ в режиме реального времени с разделением и определением методом ВЭЖХ [90]. Однако при этом оказалось, что степень извлечения  $\beta$ -дикетонатов палладия и родия при сборе в раствор дихлорметана и определении в режиме с разделением по времени (*off-line*) была выше, чем на сорбенте. При сорбции на патронах часть хелатов необратимо сорбиривалась, а часть проскакивала.

На эффективность экстракции влияют давление и температура. С повышением давления плотность сверхкритического  $\text{CO}_2$  повышается, что приводит к повышению растворимости реагентов и хелатов, а следовательно, и к эффективности экстракции. Например, степень извлечения гидроксихинолината кадмия при давлении 6,9 МПа составляла 1,4%, а при 17,2 МПа – 70,0% [82].

Влияние температуры сложнее. С одной стороны, летучесть веществ и кинетика экстракции обычно

возрастают с увеличением температуры. С другой стороны, повышение температуры понижает плотность флюида. Поэтому оптимизируют давление, температуру и продолжительность экстракции.

**Модификатор** повышает растворимость комплексов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и снижает взаимодействие их с матрицей. Поэтому большинство разделений проводят с добавкой небольшого количества модификатора, чаще всего метанола (см. табл. 3).

**Концентрация реагента** влияет на степень извлечения. В отсутствие реагентов степень извлечения незначительна, введение реагентов приводит в большинстве случаев к количественному извлечению металлов. Необходимо вводить избыток реагента, чтобы предотвратить диссоциацию или разложение комплексов. Избыток должен быть больше, чем в варианте жидкостной экстракции с тем же реагентом, поскольку экстракция происходит при высоких температурах и в более реакционноспособном окружении (экстракционную ячейку изготавливают из нержавеющей стали). Так, при экстракции 0,5 мкмоль кобальта(II) в виде хелата с гексафторацетилацетоном (реагент вводят в матрицу) необходим более чем 400-кратный избыток реагента [64]: при введении 100, 350 и 700 мкмоль реагента степень экстракции составила 78,3; 90,7 и 90,5% соответственно.

**Влияние воды.** При извлечении из твердых матриц (фильтровальная бумага, песок, почва) степень извлечения обычно значительно возрастает при добавлении небольших количеств (10–100 мкл) воды. В таких количествах вода нерастворима в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , и в системе существуют две фазы – водная и сверхкритического флюида. В водной фазе происходит диссоциация соли и образование ионов металлов, возможны распределение реагента в водную фазу и образование аддуктов с водой в случае координационно насыщенных хелатов. Все эти факторы способствуют комплексообразованию, повышению скорости и степени образования комплекса. Добавки воды могут также снижать адсорбцию аналитов поверхностью матрицы за счет конкурирующего взаимодействия и блокирования активных центров матрицы, тем самым облегчая миграцию комплекса в фазу флюида.

Добавки воды могут оказать и негативное влияние на извлечение комплексов. Значение pH воды, находящейся в равновесии со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , составляет  $\sim 2,9$  [46]. Образование хелатов зависит от pH среды: 2–8 для дитиокарбаминатов, от нейтральной до слабокислой для  $\beta$ -дикетонатов. Следовательно

Таблица 4

## СФЭ комплексов металлов

Реагент	Элементы	Модификатор	$T$ , °C	$P$ , атм	Способ введения реагента	Матрица	Коллектор	Литература
Ацетилацетон, трифторацетилацетон, гексафторацетилацетон, теноилтрифторацетон, 2,2-диметил-6,6,-7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион (+ ТБФ)	La(III), Eu(III), Lu(III)	–	60	150	<i>in situ</i>	фильтровальная бумага на основе целлюлозы, песок, почва, вода	хлороформ	[50]
Теноилтрифторацетон	Sm, Eu(III), Gd, Dy, La, Ce(III), Yb, Lu	ТБФ (30 об.%)	60	350	<i>on-line</i>	6 М HNO <sub>3</sub> + 3 М LiNO <sub>3</sub>	этанол–вода (50:50)	[63]
Теноилтрифторацетон (+ ТБФ)	La, Eu(III), Lu, U(VI), Th	–	60	150	тот же	фильтровальная бумага	–	[64]
Ацетилацетон, гексафторацетилацетон	Co(II)	–	60	400	<i>in situ</i>	кубик из нержавеющей стали	метанол	[65]
Трифторацетилацетон	Al	–	110	450	тот же	амберлит IRA-400, импрегнированный хромазуолом S	толуол	[68]
Трифторацетилацетон (+ пиридин)	U(VI)	–	60	300	готовый аддукт	порошок или бумажная мишень, пропитанная этанольным раствором комплекса	этанол	[66]
Дипивалоилметан, трифторацетилацетон, гексафторацетилацетон (+ ТБФ)	U(VI), Pu, Np, Am	–	60	300	тот же	–	–	[67]
Фторированные β-дикетоны (+ ТБФ)	La, Eu(III), Lu, U(VI)	–	60	15*	–	твердые матрицы (почва)	–	[69]



Продолжение табл. 4-

Реагент	Элементы	Модификатор	T, °C	P, атм	Способ введения реагента	Матрица	Коллектор	Литература
Фторированные β-дикетоны (+ ТБФ)	Актиниды	–	–	–	<i>in situ</i>	почвы, отложения, фильтры	метанол	[70]
2,2,7-Триметил-3,5-октандион	Fe(III)	–	60	20,8*	тог же	водный раствор	гексан	[71]
2,2-Диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион (+ ТБФ)	U(VI)	этанол (50 об.%)	70	5000**	тог же	твердые матрицы (каолин, полиэфир, стекловата)	этанол	[72]
2,2-Диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октандион (+ ТБФ)	La, Eu(III), Lu, U(VI)	метанол (5 мол.%)	60	150	тог же	фильтровальная бумага на основе целлюлозы	хлороформ	[73]
Бензоилацетон	Cu(II)	метанол (5 об.%)	60	25*	готовый хелат	диагомитовая земля	этанол	[87]
Теноилтрифторацетон (+ ТБФ)	U(VI), Th	–	60	150	–	вода, почва, песок	–	[89]
Гексафторацетилацетон (+ ТБФ)	Rh(III), Pd(II)	–	60	15*, > 40*	–	песок, гуминовая кислота	патроны для твердофазной экстракции	[90]
2,2,6,6-Тетраметил-3,5-гептандион	Zn, Cd, Pb	–	55	24,05*	<i>on-line</i>	водные растворы	метанол	[42]
Дибутилдитиокарбаминат тетрабутиламмония, диэтилдитиокарбаминат тетрабутиламмония, пирролиндитиокарбаминат тетраметиламмония	Cd, Cu(II), Zn, Mn(II), Pb	–	50	24,05* (27,48)	тог же	то же	–	[74]
Фторированный диэтилдитиокарбаминат	Cr(VI)	метанол (<1%)	–	–	–	синтетические почвенные матрицы	–	[75]
Дитиокарбаминаты	Pb, Hg(II), Cd	–	–	–	–	почвы	–	[76]

Продолжение табл. 4

Реагент	Элементы	Модификатор	T, °C	P, атм	Способ введения реагента	Матрица	Коллектор	Литература
Бис(трифторэтил)дитиокарбаминат	Cr(VI)	метанол	60	380***	<i>on-line</i>	броунмиллерит, стекловата	метанол	[77]
Диэтилдитиокарбаминат	–	–	–	–	–	–	–	[78]
Диэтилдитиокарбаминат, бис(трифторэтил)дитиокарбаминат	Hg(II)	метанол (5%)	80	400	готовый хелат, <i>on-line</i>	фильтровальная бумага, песок, ил, зола, почва	ловушка с сорбентом C18	[79]
8-Гидроксихинолин	Cu(II)	тот же	–	–	готовый хелат	этанольный раствор	–	[80]
8-Гидроксихинолин	Cu(II), Pb, Zn, Cd, Cr(III), Ni, Co(II)	метанол	50	15*	–	–	–	[81]
8-Гидроксихинолин	Cd	тот же	80–120	17,2*	<i>on-line</i>	фильтровальная бумага	–	[82]
<i>n</i> -Гептадекафтортиодецил- <i>n</i> -пропилаликс[4]арентеграгидроксамовая кислота	Fe(III), Pb, Cu(II), Mn(II)	–	60	350	<i>in situ</i>	та же	хлороформ, ДМСО	[44]
Бис(триазол)краун-эфир	Hg(II)	метанол (5 мол.%)	60	200	<i>on-line</i>	та же	хлороформ	[65]
Бис(триазол)краун-эфир	Hg(II), Au(III)	тот же	60	200	<i>In situ</i> <i>on-line</i>	фильтровальная бумага, песок водный раствор	тот же	[43]
Бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (Cyanex 302)	Cu(II), Pb, Cd, Zn	–	60	400	тот же	почва	–	[83]
Бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (Cyanex 302)	Cd, Cu, Pb, Cr, As	метанол (5%)	60	200	тот же	тот же	–	[88]

Окончание табл. 4

Реагент	Элементы	Модификатор	T, °C	P, атм	Способ введения реагента	Матрица	Коллектор	Литература
Серосодержащие фосфорорганические реагенты	Тяжелые металлы, Уран	–	–	–	тот же	кислые растворы	–	[84]
2-Метил-8-хинолин	Pd	перфторированный метилциклогексан, гептан, циклогексан, CCl <sub>4</sub> , бензол	–	–	–	–	–	[86]
Бензоилацетон	Cu(II)	метанол (5 об. %)	60	25*	готовый хелат	диагомитовая земля	этанол	[87]

\* МПа, \*\* psi, \*\*\* бар.

но, условия СФЭ благоприятны для образования этих хелатов. В кислой среде возможно частичное разложение реагентов, поэтому необходимо вводить их в большом избытке.

**Природа матрицы** сильно влияет на степень извлечения ионов металлов. Когда ионы металлов наносят на фильтровальную бумагу или песок, степень извлечения высока (табл. 5). Если же раствор соли металла добавляют к образцу почвы, степень извлечения значительно снижается (табл. 5). Реальные образцы окружающей среды (природные воды, почва, ил) содержат природные лиганды (гуминовые кислоты), которые могут сильно связывать ионы металлов, затрудняя их комплексообразование с добавляемым реагентом. В реальных образцах ионы металлов могут присутствовать и в виде малорастворимых соединений (оксидов, сульфидов). Для аналитиков наибольший интерес представляет именно анализ объектов окружающей среды. Поэтому при извлечении ионов металлов СФЭ из образцов почв (а возможно, и природных вод) реально можно определить только подвижные формы.

Действительно, при определении тяжелых металлов (Hg, Pb) в почвах образцы разлагают концентрированными кислотами [91], а для природных вод используют фотолиз [92].

Перспективным представляется использование в качестве матрицы твердого концентрата после стадии предварительного сорбционного концентрирования ионов металлов. На эту тему имеется только одна публикация [68]. Селективным сорбентом для извле-

чения ионов алюминия из водных растворов является *Амберлит IRA-400*, импрегнированный хромазуролом S. В качестве реагента для извлечения алюминия выбран трифторацетилацетон, который добавляли к сорбенту, причем количество реагента в 3000 раз превышало содержание алюминия. К сожалению, степень извлечения составила всего 48,57%, что свидетельствует о высокой прочности комплекса алюминия с хромазуролом S. Этот подход позволяет за счет стадии предварительного концентрирования значительно снизить пределы обнаружения. Особое внимание в этом подходе следует уделить выбору реагентов как для сорбции, так и для ТФЭ.

**Влияние ПАВ.** Для повышения степени извлечения предложено вводить в систему неионогенное ПАВ Тритон X-100 [80, 87]. ПАВ добавляли к образцу. В случае твердой матрицы (диатомитовая земля) добавляли микроэмульсию циклогексан-1-бутанол, содержащую Тритон X-100, образец перемешивали магнитной мешалкой и затем высушивали [87]. Хелаты взаимодействуют с обращенными мицеллами, солюбилизируются (входят внутрь мицелл) в ПАВ, что ослабляет взаимодействие между хелатом и матрицей, тем самым облегчая десорбцию комплекса. Неполярные группы мицелл могут растворяться в неполярном  $\text{CO}_2$ , способствуя экстракции хелатов. Степень извлечения в присутствии ПАВ Тритон X-100 возрастала с 83,6 до 96,6% [80] и с 72,69 до 90,52 [87].

**Кинетика экстракции.** Даже ионы металлов, образующих хорошо растворимые в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  комплексы, часто плохо экстрагируются из водных растворов, поскольку ионы металлов гидрофильны, а хелатообразующий реагент гидрофобен. Предложено новое смешивающее устройство для поступления сверхкритического  $\text{CO}_2$  в водную фазу, которое увеличивает контакт между газовой и водной фазами, улучшает массоперенос и повышает скорость образования хелатов [71]. Степень извлечения комплекса железа(III) с 2,2,7-триметил-3,5-октандионом (реагент мало растворим в воде) возрастает с 26 до 79% при использовании перемешивающего устройства. Изучено влияние концентрации реагента в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  на кинетику экстракции токсичных тяжелых металлов и урана из кислых растворов, содержащих фосфорорганические реагенты, предложена математическая модель [84].

**Синергетическая экстракция.** В ряде случаев улучшение степени извлечения  $\beta$ -дикетонатов лантанидов и актинидов СФЭ достигается синергетической экстракцией при введении в систему второго

Таблица 5

Зависимость степени извлечения (%) ртути(II) (реагент добавляли в матрицу) сверхкритическим  $\text{CO}_2$  (80°C, 400 атм) от природы матрицы [79]

Матрица	ДЭДТК натрия	БТФЭДТК лития
Стандартный водный раствор	100,0	100,0
Песок	86,5	90,0
Фильтровальная бумага	83,1	78,1
Почва	51,0	88,1
Зола	32,2	102,0
Ил	18,1	56,8

Примечание. БТФЭДТК – бис(трифторэтил)дитиокарбаминат.

реагента – нейтрального основания Льюиса ТБФ [50, 63, 65, 67, 69, 72] или пиридина [66]. В отсутствие хелатообразующего реагента степень извлечения металлов из твердых матриц в виде комплексов  $MA_n \cdot m\text{ТБФ}$ , где А – анион водной фазы, мала. При изучении экстракции из 6 М  $\text{HNO}_3$ , содержащей 3 М  $\text{LiNO}_3$ , сверхкритическим  $\text{CO}_2$  с добавкой 30% ТБФ достигнуто близкое к количественному извлечение  $\text{Sm(III)}$ ,  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Gd(III)}$ ,  $\text{Dy(III)}$  (степень извлечения 85,1–91,8%) [63]. Показано, что в этом случае легкие и тяжелые лантаниды экстрагируются в виде соединений  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 3 \text{ТБФ}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 2 \text{ТБФ}$  соответственно.

Состав образующихся с ТБФ аддуктов хелатов металлов также зависит от размера иона лантанида: во время ТФЭ образуются комплексы  $\text{Ln}(\text{ТТФА})_3 \times 3 \text{ТБФ}$  для  $\text{Sm(III)}$ ,  $\text{Lu(III)}$ ,  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Gd(III)}$  и  $\text{Dy(III)}$  и  $\text{Ln}(\text{ТТФА})_3 \times 2 \text{ТБФ}$  для  $\text{Yb(III)}$  и  $\text{Lu(III)}$  [63]. В последнем случае лантанидное сжатие и стерические затруднения препятствуют образованию аддуктов стехиометрии 1:3 для хелатов тяжелых лантанидов.

Степень извлечения лантанидов зависит от природы  $\beta$ -дикетона и изменяется в ряду  $\text{ТТФА} \sim \text{ФОД} > \text{ГФАА} > \text{ТФАА} > \text{АА}$ , причем эффективность экстракции фторированными реагентами выше для тяжелых лантанидов [50]. При изучении экстракции готовых аддуктов отмечено частичное разрушение аддукта трифторацетилацетоната урана(VI) с пиридином при экстракции [66].

**Аналитическое применение.** Разработана методика определения урана(VI) в образцах воды на заброшенном урановом руднике в северо-западном регионе США с использованием синергетической экстракции смесью (1:1) ТТФА–ТБФ (реагенты добавляли в образец) [89]. Степень извлечения урана 78–80%. Методику также применяли для анализа образцов верхнего слоя почвы из северного Айдахо, в которую добавляли воду с рудника. В этом случае наибольшая эффективность (степень извлечения 89–91%) получена при синергетической экстракции смесью ТФА–ТБФ (1:1).

Разработана методика спектрофотометрического определения урана в диапазоне концентраций  $40 \text{ млрд}^{-1}$ – $90 \text{ млн}^{-1}$  после синергетической экстракции сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим 5% этанола, 0,10 М ТБФ и 0,10 М ФОД [72].

Предложена методика атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в почвах после СФЭ  $\text{CO}_2$ , содержащим растворенный фосфорорганический реагент *Cyanex 302* [83].

Разработана методика спектрофотометрического определения меди в виде хелата с 8-гидроксифинолином после СФЭ из этанольных растворов в присутствии ПАВ Тритон X-100 сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим 5% метанола [80]. Градуировочный график линеен в диапазоне 1,905–15,237 мкг/мл меди.

Разработана методика атомно-абсорбционного с индуктивно связанной плазмой определения хрома(VI) после экстракции *бис*(трифторэтил)дитиокарбаминатного комплекса сверхкритическим  $\text{CO}_2$  с добавкой метанола [77]. Продолжительность экстракции 17 мин. Степень извлечения 88,4%. Методику применяли для анализа стандартного образца  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Разработана методика определения алюминия в напитках (чай, пиво, кока-кола, апельсиновый сок) и водопроводной воде [68]. Содержание алюминия в объектах невелико, поэтому его предварительно извлекали и концентрировали на смоле “*Амберлит IRA-400*”, импрегнированной хромазуролом S. Алюминий извлекали из смолы ТФЭ с использованием трифторацетилацетона в качестве хелатообразующего реагента сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , содержащим метанол. Экстракт промывали раствором  $\text{NaOH}$  для удаления избытка хелатообразующего реагента и анализировали методом ОФ ВЭЖХ (подвижная фаза метанола) с УФ-детектированием при 296 нм. Продолжительность экстракции 15 мин, степень извлечения 48,57%. Предел обнаружения около  $0,1 \text{ млн}^{-1}$  (отношение сигнал/шум равно 3). Самой длительной является стадия концентрирования: равновесие сорбции устанавливается в течение 7 дней.

Разработана методика определения кадмия квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрией в экстрактах после СФЭ гидроксифинолината кадмия сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , модифицированным метанолом [82]. Продолжительность экстракции 35 мин. Градуировочный график линеен в диапазоне 0,02–0,16 мкг/г. Методика применена для анализа образцов волос курящих и некурящих людей (одна сигарета содержит 1–2 мкг кадмия). В волосах курильщиков содержалось 0,06–0,42 мкг/г кадмия, а некурящих – 0,02–0,16 мкг/г.

В перечисленных методиках стадии экстракции и определения разделены во времени. Осуществлены попытки соединения СФЭ и метода определения в режиме реального времени.

Разработана методика определения родия(III) и палладия(II) в виде хелатов с 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионом, соединяющая извлечение СФЭ и разделение методом ОФ ВЭЖХ в градиентном режиме

элюирования со спектрофотометрическим детектированием при 325 и 254 нм соответственно [90]. Хелаты разделяются на стадии СФЭ: хелат родия экстрагируется при 60°C и давлении 15 МПа, а палладия – при давлении выше 40 МПа. Для соединения двух методов хелаты улавливали на патроне для твердофазной экстракции, а затем элюировали с помощью подвижной фазы в колонку хроматографа. Недостатком методики является незначительное улавливание хелатов на патроне: часть хелата проскакивала, а часть сорбировалась необратимо и вымывалась подвижной фазой для ВЭЖХ. Этот подход представляется перспективным, однако необходима оптимизация природы реагента и сорбента для твердофазной экстракции.

Разработана методика определения Cd, Cu, Zn, сочетающая в режиме реального времени СФЭ чистым сверхкритическим CO<sub>2</sub> дибутилдитиокарбаминатов и определение пламенной ААС [74]. Пределы обнаружения 0,13; 2,83 и 0,46 пмоль соответственно. Методика апробирована на стандартном образце сравнения высушенной замораживанием печени (степень извлечения цинка 92,0%) и применена для анализа гомогената свежей печени из магазина после ультразвуковой обработки (степень извлечения цинка ~86%).

Обобщение накопленного материала по СФХ и СФЭ комплексов металлов позволяет отметить, что эта тема не потеряла своей актуальности. Об этом свидетельствует большое число публикаций после 2000 г. Обращает внимание тот факт, что значительно

большой интерес вызывает СФЭ, чем СФХ. Достижения СФХ хелатов металлов по селективности и эффективности разделения уступают достижениям методом ВЭЖХ. В круг изученных хелатов металлов не попали ионные пары. В неполярном сверхкритическом CO<sub>2</sub> можно ожидать хорошую растворимость и отсутствие диссоциации ионных пар. Об этом свидетельствует и высокая растворимость изученных реагентов из класса дитиокарбаминатов с четвертичными аммониевыми противоионами. И по селективности, и по эффективности разделения лучшие результаты достигнуты на капиллярных колонках. Вероятно, для данных классов соединений они более перспективны.

СФЭ привлекает в первую очередь своими возможностями по анализу образцов окружающей среды, особенно твердых. И в этом контексте интересны два направления: использование дополнительного взаимодействия – солюбилизации хелатов ПАВ, что привело к значительному повышению степени извлечения, и использование твердого концентрата после сорбционно-концентрирования в качестве матрицы, что позволяет анализировать реальные разбавленные растворы образцов. Успех последнего подхода в правильном выборе функциональной группы сорбента и хелатирующего реагента в СФЭ. Поскольку классы используемых в СФХ и СФЭ хелатирующих реагентов одни и те же, перспективным является создание установки для соединения этих методов в режиме реального времени и разработка методик многоэлементного определения, включающих групповое концентрирование методом СФЭ и разделение методом СФЭ (или ВЭЖХ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hannay J.B., Hogarth H. // Proc. Roy. Soc. L., 1879. **29**. P. 324.
2. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. М., 1984.
3. Алимарин И.П., Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1986. **41**. № 1. С. 5.
4. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. М., 1989.
5. Алимарин И.П., Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1990. **45**. № 8. С. 1478.
6. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М., 1990.
7. Басова Е.М., Большова Т.А., Шпигун О.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1993. **48**. № 7. С. 1094.
8. Басова Е.М., Иванов В.М., Большова Т.А., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 3.
9. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М., 1988.
10. Wach F. // Anal. Chem. 1994. **66**. № 6. P. 369A.
11. Сверхкритическая флюидная хроматография / Под ред. Р. Смита. М., 1991.
12. Fundamental properties of supercritical fluids relevant to chromatography and extraction / M. Saito, Y. Yamauchi (Eds.). N.Y., 1994.
13. Analysis with supercritical fluids: extraction and chromatography / B. Wenclawiak (Ed.). Berlin, 1992.
14. Anton K., Berger T.A. Supercritical fluid chromatography with packed columns – techniques and applications. N.Y., 1998.
15. Supercritical fluid chromatography and extraction / F.A. Settle (Ed.). Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ. N.Y., 1997.
16. Supercritical fluid extraction and chromatography / M.S. Verrall (Ed.). Wiley, 1996.
17. Supercritical fluids in separation sciences / O. Kaiser (Ed.). Duesseldorf, 1997.
18. Hu A., Qui T.-Q., Liang H.-H. // Jingxu Huagong= Fine Chem. 2001. **18**. N 2. P. 736.

19. *Chen Q., Lin Z.* // Fenxi Huaxue = Chin. J. Anal. Chem. 2004. **32**. N 8. P. 1104.
20. *Majewski W., Valery E., Ludemann-Hombourge O.* // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol. 2005. **28**. N 7-8. P. 1230.
21. *Chester T.L., Pinkston J.D.* // Anal. Chem. 2004. **76**. N 16. P. 4606.
22. *Chester T.L., Pinkston J.D., Raynie D.E.* // Anal. Chem. 1996. **68**. N 12. P. 487 R.
23. *Chester T.L., Pinkston J.D., Raynie D.E.* // Anal. Chem. 1994. **66**. N 12. P. 106 R.
24. *Chester T.L., Pinkston J.D., Raynie D.E.* // Anal. Chem. 1998. **70**. N 12. P. 301 R.
25. *Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A.* // J. Org. Chem. 1962. **27**. P. 700.
26. *Bouigeon C., Thiebaut D., Caude M.* // Anal. Chem. 1996. **68**. P. 3622.
27. *Zheng J., Taylor L.T., Pinkston J.D., Mangels M.L.* // J. Chromatogr. A. 2005. **1082**. N 2. P. 220.
28. *Zheng J., Glass T., Taylor L.T., Pinkston J.D.* // J. Chromatogr. A. 2005. **1090**. N 1-2. P. 155.
29. *West C., Lesellier E.* // J. Chromatogr. A. 2005. **1087**. N 1-2. P. 64.
30. *Brauer R.D., Bitterwolf T.E., Smart N.G., Burford M.D., Wai C.M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. **349**. N 1-3. P. 239.
31. *West C., Lesellier E., Tehalpa A.* // J. Chromatogr. A. 2004. **1048**. N 1. P. 99.
32. *Xia Z., Thurbide K.B.* // J. Chromatogr. A. 2006. **1105**. N 1-2. P. 180.
33. *Hawthone S.B., Galy A.B., Schmitt V.O., Miller D.J.* // Anal. Chem. 1995. **67**. P. 2723.
34. *Sovova H.* // J. Supercrit. Fluids. 2005. **33**. N 1. P. 35.
35. *Wang Z., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T.* // J. Chromatogr. A. 2004. **1033**. N 2. P. 221.
36. *Zhang J., Duan J.C., Liang Z., Zhang L., Zhang W., Huo Y., Zhang Y.* // Gaodeng xue xiao huarun xuebao = Chem. J. Chim. Univ. 2005. **26**. N 10. P. 1832 (Цит. по: РЖХим. 2006. 17-19Г63).
37. *Chen Q., Liu Z.* // Fenxi huaxue = Chin. J. Anal. Chem. 2004. **32**. N 8. P. 1104 (Цит. по: РЖХим. 2005. 13-19Б2.533).
38. *Глазков И.Н., Ревельский С.В., Кузнецов М.П., Богданов А.А., Мартынов А.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. **1**. № 1. С. 52.
39. *Zhang X., Liang F., Zou C.* // Jingx huagong. Zhongjianti = Fine Chem. Intermediates. 2005. **35**. N 2. P. 1 (Цит. по: РЖХим. 2005. 23-19Н14).
40. *Дадашев М.Н., Кухаренко А.А., Григорьев Б.А., Алкацева Н.И., Новосельцев Д.В.* // Хранение и переработка сельхоз. сырья. 2005. № 1. С. 15.
41. *Bayona J.M.* // TRAC: Trends Anal. Chem. Ref. Ed. 2000. **19**. N 2-3. P. 107.
42. *Wai C.M., Wang S.* // J. Chromatogr. A. 1997. **785**. P. 369.
43. *Wang J., Marshall W.D.* // Anal. Chem. 1994. **66**. N 10. P. 1658.
44. *Wang S., Elshani S., Wai C.M.* // Anal. Chem. 1995. **67**. N 5. P. 919.
45. *Glennon J.D., Hutchinson S., Harris S.J., Walker A., McKervey M.A., McSweeney C.C.* // Anal. Chem. 1997. **69**. N 11. P. 2207.
46. *McSweeney C.C., Hutchinson S., Harris S., Glennon J.D.* // Anal. Chim. Acta. 1997. **346**. N 1. P. 93.
47. *Toews K.L., Shroll R.M., Wai C.M., Smart N.G.* // Anal. Chem. 1995. **67**. N 22. P. 4040.
48. *Laintz K.E., Yu J.-J., Wai C.M.* // Anal. Chem. 1992. **64**. N 3. P. 311.
49. *Wai C.V., Wang S.F., Yu J.-J.* // Anal. Chem. 1996. **68**. N 19. P. 3516.
50. *Saito N., Ikushima Y., Goto T.* // Bull. Chem. Soc. Fapan. 1990. **63**. N 5. P. 1532.
51. *Lin Y., Wai C.M.* // Anal. Chem. 1994. **66**. N 13. P. 1971.
52. *Lagalante A.F., Hanse B.N., Bruno T.J., Sievers R.E.* // Inorg. Chem. 1995. **34**. P. 5781.
53. *Lin Y., Smart N.G., Wai C.M.* // TRAC: Trends Anal. Chem. 1995. **14**. N 3. P. 123.
54. *Wenclawiak B., Bickmann F.* // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1984. **319**. P. 305.
55. *Bickmann F., Wenclawiak B.* // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1985. **320**. N 3. P. 261.
56. *Laintz K.E., Yu J.-J., Wai C.M.* // Anal. Chem. 1992. **64**. N 3. P. 311.
57. *Matrin-Daguet V., Gasnier P., Caude M.* // Anal. Chem. 1997. **69**. N 3. P. 536.
58. *Ashraf-Khorassani M., Hellgeth J.W., Taylor L.T.* // Anal. Chem. 1987. **59**. N 17. P. 2077.
59. *Lin Y., Wu H., Smart N., Wai C.M.* // J. Chromatogr. A. 1998. **793**. N 1. P. 107.
60. *Lin Y., Wu H., Wai C.M., Smart N.* // Talanta. 2000. **52**. N 4. P. 695.
61. *Geersten V., Chollet H., Marty P., Moulin C.* // Ind. and Eng. Chem. Res. 2000. **39**. N 12. P. 4877.
62. *Manninen P., Riekkola M.-L.* // High Resolut. Chromatogr. 1991. **14**. N 3. P. 210.
63. *Kischner C.H., Taylor L.T.* // High Resolut. Chromatogr. 1993. **16**. P. 73.
64. *Lantz K.E., Tachikawa E.* // Anal. Chem. 1994. **66**. N 13. P. 2190.
65. *Ozel M.Z., Burford M.D., Clifford A.A., Bartle K.D., Shadrin A., Smart N.G., Tinker N.D.* // Anal. Chim. Acta. 1997. **346**. N 1-2. P. 73.
66. *Wai C.M.* // Anal. Sci. 1995. **11**. N 1. P. 165.
67. *Мурзин А.А., Бабаин В.А., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Лумпов А.А., Горшков Н.И., Мирославов А.Е., Мурадымов М.З.* // Радиохимия. 2001. **43**. № 2. С. 160.
68. *Мурзин А.А., Бабаин В.А., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Лумпов А.А., Горшков Н.И., Мирославов А.Е., Мурадымов М.З.* // Радиохимия. 2002. **44**. № 5. С. 423.
69. *Chen J.-L., Lin C.-Y.* // Anal. Chim. Acta. 2003. **494**. N 1-2. P. 125.

70. *Wai C.M., Lin Y., Jean F.* // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago. Febr.27 – March 4, 1994 (Цит. по РЖХим. 1995 – 5Б.2404).
71. *Blals D.M., Cable P.R.* // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Presents PITTCON' New Orleans, La, March 5-10, 1995: Book. Abstr. 1995. P.616.
72. *Andersen W.C., Bruno T.J.* // Anal. Chim. Acta. 2003. **485**. N 1. P. 1.
73. *Furton K.G., Chen L., Jaffe R.* // Anal. Chim. Acta. 1995. **304**. N 2. P. 203.
74. *Lin Y., Brauer R.D., Laintz K.E., Wai C.M.* // Anal. Chem. 1993. **65**. N 18. P. 2549.
75. *Wang J., Marshall W.D.* // Anal. Chem. 1994. **66**. N 22. P. 3900.
76. *Foy G.P., Pacey G.E.* // Pittsburgh Conf. Presents PITTCON' 96. Chicago, Ill. March 3-8, 1996: Book. Abstr. 1996. P. 637.
77. *Liu Y., Lopez-Avila V., Alcaraz M., Beckert W.F., Wai C.M.* // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago. Febr.27 – March 4, 1994. P. 076 (Цит. по: РЖХим. 1995 – 19Б2.2459).
78. *Foy G.P., Pacey G.E.* // Talanta. 2000. **51**. N 2. P. 339.
79. *Глазков И.Н.* Дипломная работа МГУ. М., 1995.
80. *Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T.* // Anal. Chim. Acta. 1999. **379**. N 1-2. P. 1.
81. *Liu J., Cui Z., Wang W., Li G.* // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol. 2000. **23**. N 20. P. 3109.
82. *Ciu Z., Zhang G., Song W., Song Y.* // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol. 2004. **27**. N 6. P. 585.
83. *Arancibia V., Alarcon L., Segura R.* // Anal. Chim. Acta. 2004. **502**. N 2. P. 189.
84. *Elshani S., Smart N.G., Lin Y., Wai C.M.* // Separ. Sci. and Technol. 2001. **36**. N 5-6. P. 1197.
85. *Lin Y., Liu C., Wu H., Yak H.K., Wai C.M.* // Ind. and Eng. Chem. Res. 2003. **42**. N 7. P. 1400 (Цит. по: РЖХим. 2005. 23-19Б240).
86. *Kersch C., Van Roosmalen M.J.E., Woerlee G.F., Witkamp G.J.* // Chem.-Ing.-Techn. 2000. **72**. N 9. P. 1122 (Цит. по: РЖХим. 2001. 09-19И.407).
87. *Ougiyangi J., Meguro Y., Yoshida Z., Imura H., Ohashi K.* // Talanta. 2003. **59**. N 6. P. 1189.
88. *Liu J., Wang W., Li G.* // Talanta. 2001. **53**. N 6. P. 1149.
89. *Smart N.G., Carleson T.E., Elshani S., Wang S.F., Wai C.M.* // Ind. Chem. Eng. Res. 1997. **36**. P. 1819.
90. *Lin Y., Wai C.M., Jean F.M., Brauer R.D.* // Environ. Sci. Technol. 1995. **29**. P. 2706.
91. *Wenclawiak B.W., Zoller T.H.C.E., Kabus H.-R.* // J. Anal. Chem. 1977. **358**. N 4. P. 471.
92. *Другов Ю.С., Родин А.А., Каушмет В.В.* Пробоподготовка в экологическом анализе. М., 2005.
93. *Другов Ю.С.* Экологическая аналитическая химия. СПб., 2000.

Поступила в редакцию 22.05.09

## USE SUPERCRITICAL FLUIDS IN THE INORGANIC ANALYSIS

**E.M. Basova, V.M. Ivanov, O.A. Shpigun**

*(Division of Analytical Chemistry)*

**The opportunities, advantages, lacks and prospects of use supercritical fluids for division and extraction of complexes of metals with organic reagents are considered. The theoretical bases supercritical fluid chromatography and factors influencing division of complexes of metals (a nature of organic reagent, solubility of reagents and complexes in supercritical fluid, type of a column, motionless phase, additive of the modifier in a mobile phase, solvent of test) are discussed. The processes occurring to complexes in time of chromatography are discussed. The bases supercritical fluid extraction and factors influencing extraction of metals (a nature and solubility in supercritical fluid of organic reagent and complexes, concentration and ways of input reagent in system, additive of the modifier, water, superficial - active substances, collector, matrix) are considered. The opportunities of methods for definition of metals in various objects are shown.**

**Key words:** *supercritical fluid, fluid chromatography, supercritical fluid extraction.*

**Сведения об авторах:** *Басова Елена Михайловна* – профессор Международного университета природы, общества и человека (г. Дубна), докт. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).