

УДК 543.4

КОНЦЕПЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ. ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

© 2019 г. А. В. Булатов^а, А. Ю. Шишов^{а, *}, Л. Н. Москвин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504 Россия, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

*e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Рассмотрены концепция равновесных проточных методов, их возможности и ограничения. Особое внимание уделено циклическому инъекционному анализу (ЦИА). Представлены общие схемы ЦИА для автоматизации анализа жидких, газообразных и твердофазных проб. Аналитические возможности ЦИА иллюстрируются на примерах автоматизированного химического анализа пищевых продуктов, биологических жидкостей, лекарственных препаратов и объектов окружающей среды.

Ключевые слова: автоматизация, миниатюризация, проточный анализ, циклический инъекционный анализ.

DOI: 10.1134/S0044450219100025

Поиск общих подходов к решению проблем автоматизации методов химического анализа является актуальной задачей современной аналитической химии, постановка которой вызвана необходимостью выполнения большого числа рутинных анализов объектов окружающей среды, пищевых продуктов, сырья и продукции фармацевтической и химической промышленности и др. Помимо автоматизации химического анализа существует общая тенденция его миниатюризации, направленная на сокращение расхода проб, реагентов и объема образующихся отходов. Одно из общих решений всех перечисленных проблем – переход от ручных схем выполнения аналитических процедур к автоматизированным, в первую очередь на принципах методов проточного химического анализа.

К настоящему времени опубликованы многочисленные обзоры по проточному химическому анализу, касающиеся в основном аналитических возможностей неравновесных проточных методов. В первую очередь речь идет о проточно-инъекционном (ПИА) [1] и последовательном инъекционном анализе (ПослИА) [2]. В 2014 г. под редакцией академика Ю.А. Золотова издана коллективная монография, охватывающая большинство аспектов развития проточного химического анализа [3].

В качестве общего подхода к расширению возможностей проточных методов в последние годы предложено несколько вариантов равновесных проточных методов: зонный флюидный проточ-

ный анализ (ЗФПА) [4], проточно-порционный анализ (ППА) [5] и циклический инъекционный анализ [6]. Для этой группы методов характерно включение в их гидравлические схемы смесительных реакционных емкостей, в которых осуществляется подача потоков пробы и растворов реагентов с целью создания условий для достижения равновесия в реакциях образования аналитических форм и в межфазных процессах. Кроме того, общим преимуществом равновесных методов является возможность анализа твердофазных образцов. В равновесных проточных методах, в отличие от неравновесных (ПИА и ПослИА), получаемый аналитический сигнал представляет собой простую разность фиксированных сигналов детектора, соответствующих пробе и фоновому раствору (рис. 1), т.е. соответствует стационарным условиям выполнения анализов. В ПИА и ПослИА аналитический сигнал регистрируется в форме концентрационного пика, даже максимум которого меньше величины, достигаемой в равновесных методах (рис. 1). Это является закономерным следствием того, что в равновесных проточных методах происходит полное перемешивание пробы с растворами реагентов в смесительных реакционных емкостях. В ПИА и ПослИА по мере продвижения пробы через коммуникации гидравлической схемы происходит ее частичное “размытие”, в результате чего наблюдается дисперсия аналитического сигнала, степень которой зависит от таких параметров, как объем пробы, ско-

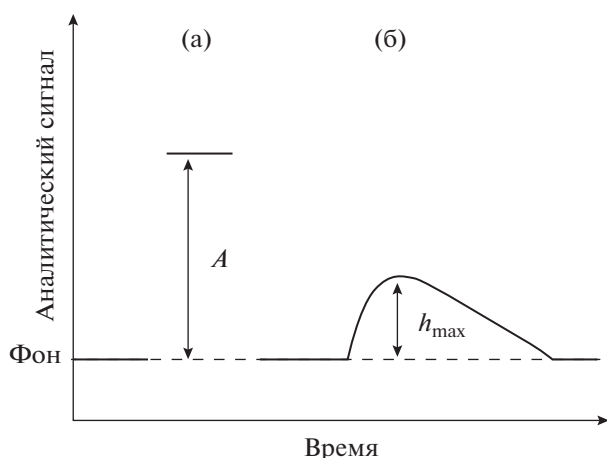


Рис. 1. Аналитический сигнал, регистрируемый в равновесных (а) и неравновесных (б) проточных методах.

рость потока, длина и диаметр используемых трубок, конфигурации гидравлической трассы и смесительной спирали конструкции детектора [7]. Таким образом, в равновесных проточных методах может быть обеспечено измерение аналитического сигнала в условиях, когда он достигает максимального для данной методики анализа значения. Вместе с тем равновесные проточные методы существенно уступают известным неравновесным проточным методам анализа по производительности, что далеко не во всех случаях применения автоматизированных методик анализа может считаться недостатком. Необходимость анализа сотен однотипных образцов малого объема возникает в сравнительно редких случаях, например, в клинических лабораториях. В большинстве возможных областей применения подобных автоматизированных методик требуется производительность на уровне десятков образцов

в смену, что легко обеспечивается методиками на принципах ЗФПА, ППА и ЦИА.

В представленном обзоре рассмотрена возможность автоматизации химического анализа жидких, газообразных и твердофазных проб на принципах ЦИА.

Циклический инжекционный анализ жидких проб. Метод ЦИА был предложен в 2007 г. Мозжухиным и соавт. [6] и получил развитие на кафедре аналитической химии СПбГУ в докторской диссертации А.В. Булатова. В простейшем случае автоматизации методик, не предполагающих использование специальных устройств концентрирования или конверсии аналитов, аэрогидравлическая схема ЦИА (рис. 2) включает многоходовой кран-переключатель, реверсивный перистальтический насос, (термостатируемую) реакционную и вспомогательную емкости и проточный детектор (фотометрический, флуориметрический и др.). Необходимость введения в ЦИА понятия “аэрогидравлическая схема” связана с включением в нее газовой линии, которая может быть использована для подачи газа, обеспечивающего эффективное перемешивание жидких проб и растворов реагентов, а в случае твердофазных проб – перемешивание последних в среде растворителя. Кроме того, при анализе газообразных сред эту линию можно использовать для ввода пробы анализируемой газообразной среды.

При анализе жидких проб по приведенной на рис. 2 схеме в реакционную емкость через кран-переключатель с помощью насоса последовательно подаются оптимизированные объемы пробы, растворов реагентов и газа (атмосферного воздуха или азота) для интенсивного перемешивания растворов в реакционной емкости. В случае аналитических реакций с замедленной кинетикой образования аналитической формы выдерживается пауза для завершения реакции аналита с реагентом. Таким образом, обеспечивается измерение

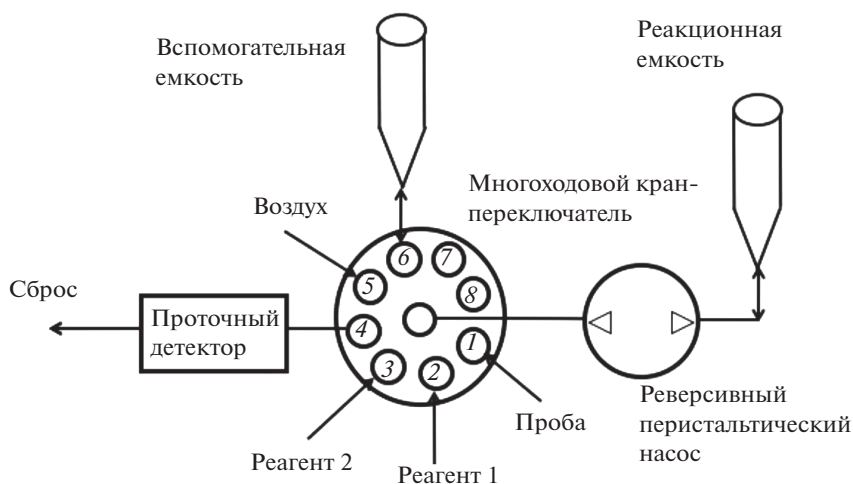


Рис. 2. Аэрогидравлическая схема циклического инжекционного анализа.

аналитического сигнала в равновесных условиях, когда он достигает максимального для данной методики анализа значения. Для сравнения процессов формирования аналитического сигнала в ЦИА и ПИА и их информативности этими методами автоматизирована в сопоставимых условиях известная фотометрическая методика определения ионов железа(II, III) в водных средах по реакции образования окрашенного комплекса железа(II) с *o*-фенантролином [8]. Сравнение результатов определения ионов железа(II, III) в одних и тех же растворах с использованием стационарного варианта методики и методик ЦИА и ПИА позволило выявить корреляции между коэффициентами дисперсии и достигаемыми пределами обнаружения. Дисперсия пробы в ПИА приводит к снижению чувствительности (предел обнаружения – 40 мкг/л) по сравнению со стационарной фотометрической методикой (предел обнаружения – 20 мкг/л) в два раза. При этом в условиях ЦИА (предел обнаружения – 20 мкг/л) удается сохранить чувствительность стационарного аналога.

Методология ЦИА реализована также в методиках многокомпонентного анализа жидких проб. В этом направлении реализованы три методических подхода: кинетический, схемный (включение несколько однотипных реакционных емкостей) и применение методов хемотрики.

Кинетический подход предполагает “кинетическое разделение” аналитов путем фиксации различий в скоростях реакций образования или разрушения аналитических форм с общим фотометрическим реагентом, протекающих в реакционной емкости ЦИА. При реализации этого подхода в ЦИА фиксируется динамика изменения аналитических сигналов в определенных интервалах времени. Кинетический подход реализован в методике раздельного фотометрического определения фосфат- и силикат-ионов в водных средах при их совместном присутствии [9]. Разработанная методика ЦИА основана на реакциях образования восстановленных форм гетерополиосоединений фосфора и кремния в присутствии общего реагента – молибдата аммония. Аналитические характеристики разработанной методики представлены в табл. 1.

Для создания условий проведения нескольких спектрофотометрических реакций при смешении зон проб и растворов соответствующих реагентов в реакционных емкостях потоком газовой фазы предложена схема мультикоммутирующего циклического инжекционного анализа (МКЦИА), реализующая упомянутый выше схемный подход. В разработанной схеме МКЦИА (рис. 3) предполагается управление потоками пробы и растворов реагентов с помощью двух многоходовых кранов и двух реверсивных перистальтических насосов. Один из кранов предназначен для последовательного отбора порций пробы и растворов реагентов, а также коммутации с потоком газовой фазы для

перемешивания растворов в реакционных емкостях. Второй кран коммутируется с реакционными емкостями, количество которых определяется количеством аналитов и соответственно числом необходимых для их определения спектрофотометрических реакций. В свою очередь число реакционных емкостей ограничено количеством каналов используемого крана. Возможности МКЦИА иллюстрирует методика определения водорастворимых форм Ni(II), Cu(II) и Zn(II) в жидкофазных аэрозолях воздуха рабочей зоны [10]. Для спектрофотометрического определения ионов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) использовали реакции образования комплексов с диметилглиоксимом, пикрамином-эпсилон и 8-хинолиназо-эпсилон соответственно, которые протекали в трех реакционных емкостях, а полученные растворы аналитических форм последовательно подавались в спектрофотометрический детектор.

Для решения проблемы автоматизации многокомпонентного спектрофотометрического анализа реализован подход сочетания принципов ЦИА и метода хемотрики [11]. Возможность такого сочетания подтверждена в автоматизированных спектрофотометрических методиках определения P, Si, Fe, Al в нефтепродуктах [12], Ca и Mg в биодизельном топливе [13]. Во всех случаях при выполнении многокомпонентного ЦИА проточный анализатор градуировали по алгоритму метода множественной линейной регрессии, математический аппарат которого несложен.

Циклический инжекционный анализ газообразных проб. Анализ газообразных сред методом ЦИА возможен, если по линии газа для перемешивания растворов газообразную пробу направлять в реакционную емкость, заполненную абсорбирующим аналиты раствором (табл. 1). В этом случае абсорбционное выделение газообразных аналитов в реакционной емкости сопровождается их конверсией в аналитические формы, легко определяемые в водных растворах. Иллюстрацией таких возможностей может служить методика циклического инжекционного ионометрического определения сероводорода в атмосферном воздухе [14]. В этом случае в реакционную емкость в качестве абсорбента подают смешанный раствор карбоната и аскорбата натрия и поток газовой фазы. При этом происходит поглощение сероводорода поглотительным щелочным раствором, который одновременно обеспечивает создание оптимальных условий для абсорбции аналита и для функционирования сульфидселективного электрода в проточном потенциометрическом детекторе. Предел обнаружения сероводорода по описанной выше методике составляет 40 мкг/м³ при производительности 10 определений в час. Методика не требует применения стандартных газовых смесей для построения градуировочной зависимости, так как возможна обычная процедура градуировки детектора по стандартным рас-

Таблица 1. Аналитические характеристики методики циклического инъекционного анализа

Аналит	Объект анализа	Метод детектирования/определения	Метод пробоподготовки	Предел обнаружения	Линейный диапазон	Производительность, определяемый в час	Литература
Железо(II, III)	Вода	СФ	–	0.02 мг/л	0.05–1.00 мг/л	17	[8]
Фосфат- и силикат-ионы	Вода	СФ	–	0.5 мг/л 0.2 мг/л	1–90 мг/л 0.5–25 мг/л	10	[9]
Ni(II), Cu(II), Zn(II)	Аэрозоли воздуха	СФ	Сорбция	0.3 мг/л 0.3 мг/л 3 мг/л	1–40 мг/л 1–40 мг/л 10–100 мг/л	4	[10]
Общие Al и Fe	Нефтепродукты	СФ	Минерализация	3 мг/л	10–100 мг/л	12	[11]
Общие Fe, Al, Si, P	Биодизельное топливо	СФ	Минерализация	0.6 мг/л 0.3 мг/л 0.6 мг/л 0.6 мг/л	2–20 мг/л 1–10 мг/л 2–20 мг/л 2–20 мг/л	6	[12]
Ca, Mg	Биодизельное топливо	СФ	Растворение	0.6 мг/л 0.4 мг/л	2–20 мг/л 1.2–12 мг/л	30	[13]
Сероводород	Воздух	ПМ	Жидкостная абсорбция	0.4 мкг/л	0.1–8 мкг/л	10	[14]
Метил- и этилмеркаптан	Воздух	СФ	Жидкостная абсорбция	0.1 мкг/л	0.5 до 7.5 мкг/л	–	[15]
Водорастворимые формы фосфора	Минеральные удобрения	СФ	Растворение	–	5–26% в пересчете на P ₂ O ₅	12	[16]
Аскорбиновая кислота	Растительное сырье	СФ	Экстрагирование	0.03 мг/кг	0.1–3.2 мг/кг	6	[17]
Антрахиноны	Растительное сырье	СФ	Экстрагирование	–	0.05–0.2 г/л	6	[18]
Офлоксацин	Пищевые продукты	ВЭЖХ-ФЛ	Экстрагирование	2 × 10 ⁻⁹ М	6 × 10 ⁻⁹ –5 × 10 ⁻⁷ М	–	[19]
Прокаинамид	Биологическая жидкость	ФЛ	Микроэкстракция	1.5 × 10 ⁻⁶ М	5 × 10 ⁻⁶ –5 × 10 ⁻⁵ М	10	[20]
Мышьяк	Вода	СФ	Отгонка	1 мкг/л	10–30 мкг/л	9	[21]
Соединения аммония	Строительные материалы	СФ	Парофазная капельная микроэкстракция	30 мкг/кг	0.1–1 мг/кг	4	[22]
Глицерин	Биодизельное топливо	СФ	Экстракция	30 мг/кг	100–1000 мг/кг	4	[23]
Офлоксацин	Пищевые продукты	ВЭЖХ-ФЛ	Микроэкстракция	3 мг/л	10–1000 мкг/л	3	[24]
Меркаптаны	Воздух	СФ	Жидкостная абсорбция	10 мкг/л	30–150 мкг/л	–	[25]
Метанол и этанол	Биодизельное топливо	ВА	Испарение через мембрану	0.1 г/кг	0.5–5 г/кг	5	[30]

Обозначения: СФ – спектрофотометрия, ПМ – потенциометрия, ФЛ – флуориметрия, ВА – вольтамперометрия.

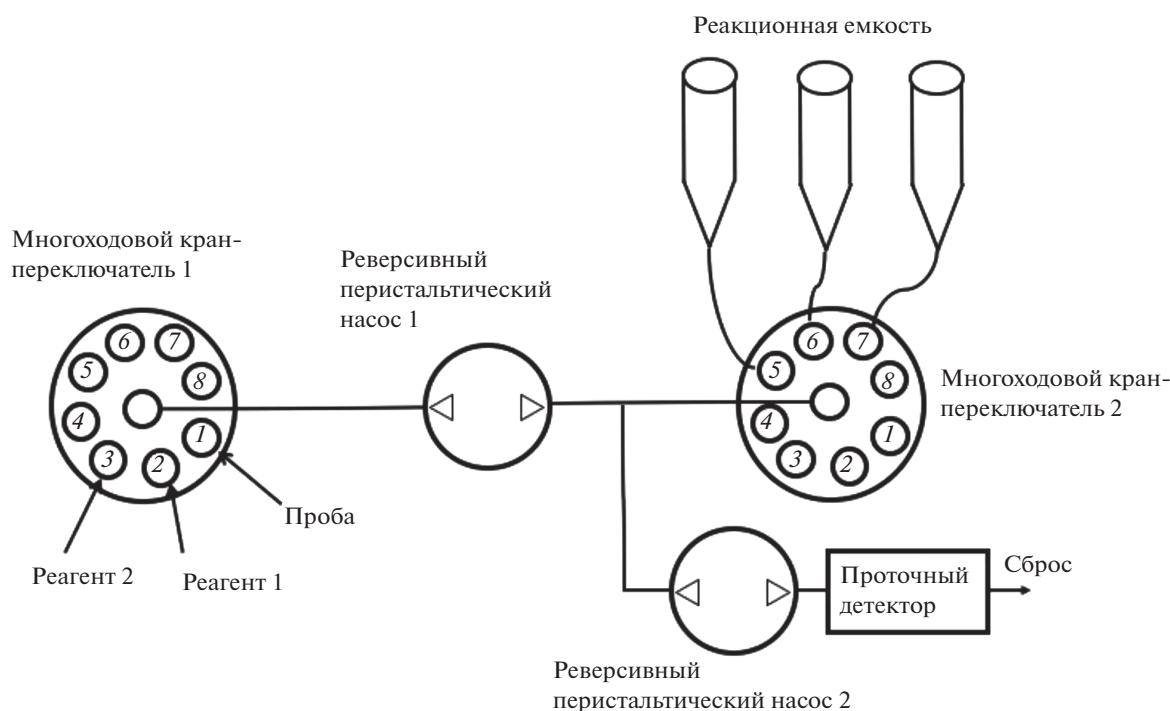


Рис. 3. Аэрогидравлическая схема мультикоммутационного циклического инжекционного анализа.

творам сульфид-ионов в среде поглотительного раствора, подаваемого непосредственно в проточную кювету ионометрического детектора.

На примере определения метил- и этилмеркаптана в газообразных углеводородах показана возможность сочетания жидкостно-абсорбционного выделения аналитов из газовой фазы в реакционной емкости с одновременной дериватизацией для последующего фотометрического детектирования [15]. Схема анализа предполагает выделение меркаптанов в смешанный раствор триэтанолamina и нитропруссид натрия с образованием неустойчивого производного, оптическую плотность которого следует измерять не позднее чем через 2.5 мин после начала выделения аналитов из газовой фазы в смешанный раствор фотометрического реагента. Несмотря на неустойчивость производного полный цикл автоматизации пробоотбора, пробоподготовки и детектирования позволил обеспечить высокую воспроизводимость анализа ($s_r < 7\%$).

Циклический инжекционный анализ твердофазных проб. В схему ЦИА в качестве пробоподготовки может быть включен цикл растворения пробы. При этом навеску пробы помещают во вспомогательную емкость (рис. 2), после чего в нее подают порцию соответствующего растворителя и направляют поток газа для перемешивания. Образовавшийся раствор анализируют по схеме анализа жидких проб. Возможности ЦИА для автоматизации анализа твердофазных образцов оценивали на примере методики циклического

инжекционного фотометрического определения фосфатов в водорастворимых минеральных удобрениях по реакции образования фосфорнованадиево-молибденовой гетерополикислоты [16]. Разработанная методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций фосфатов от 5 до 26% в пересчете на P_2O_5 при массе пробы 30 мг и продолжительности одного определения 5 мин.

Для создания условий полной автоматизации процесса извлечения аналитов из твердофазных проб для их последующего определения разработана схема ЦИА (рис. 4), которая предполагает коммутацию нескольких кранов-переключателей и включение в качестве вспомогательных устройств пробоподготовки специальных картриджей с политетрафторэтиленовыми фильтрами, которые помещены в УЗ-ванну с регулируемые температурными режимами и коммутируются с каналами одного из кранов [17]. Число картриджей ограничено количеством каналов используемого крана. В картриджах происходит экстракционное извлечение аналитов из твердофазных проб и последующее отделение экстракта от «отработанного» сырья. Второй кран предназначен для автоматизации стадии образования аналитической формы в реакционной емкости при смешении в ней экстракта и растворов реагентов потоком газовой фазы. Разработанная аэрогидравлическая схема обеспечивает возможность полной автоматизации извлечения аналитов из твердофазных проб и их последовательного детектирования в равновесных условиях.

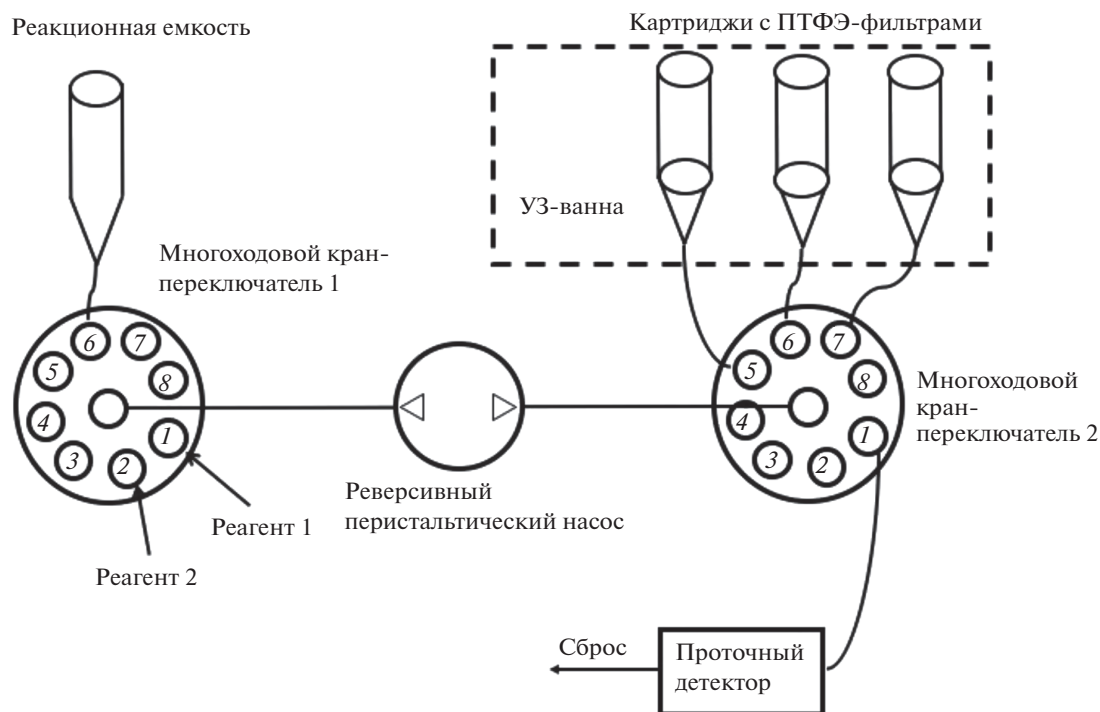


Рис. 4. Аэрогидравлическая схема циклического инъекционного анализа, предполагающая извлечение аналитов из твердофазных проб.

Иллюстрацией возможностей ЦИА в модифицированном варианте является автоматизация методики определения антрахинонов в лекарственном растительном сырье [18]. Реализован альтернативный метод извлечения антрахинонов из сырья, который включает мицеллярно-опосредованное извлечение (МОИ). Установлено, что МОИ при температуре помутнения является эффективной альтернативой использованию органических растворителей для извлечения. В данном случае раствор ПАВ, концентрация которого выше его критической концентрации мицеллообразования, использовали в качестве экстракционного растворителя для извлечения антрахинонов из сырья в картриджах.

Для автоматизированного определения офлоксацина в курином мясе реализована идея его автоматизированного извлечения из проб в одноразовых картриджах в щелочной раствор сульфата натрия в УЗ-поле [19]. Водные экстракты пробы направлялись через фильтры в реакционную емкость, где происходило микроэкстракционное выделение аналита для его последующего ВЭЖХ-определения с флуориметрическим детектированием.

Циклический инъекционный анализ, включающий предварительное концентрирование аналитов. Схема ЦИА позволяет без включения дополнительных устройств автоматизировать методики анализа растворов с микроэкстракционным выделением аналитов, которое протекает непосредственно

в реакционной емкости простейшей схемы ЦИА (рис. 2). В этом случае в реакционную емкость помимо порций пробы и растворов вспомогательных реагентов вводят необходимый объем экстрагента или его смеси с диспергирующим растворителем, а затем с помощью потока газа перемешивают водную фазу и экстрагент в реакционной емкости. После остановки потока газовой фазы и необходимой паузы для разделения фаз экстракт направляется в проточный детектор. Разработана простая процедура для определения прокаинамида в слюне, включающая автоматизированное микроэкстракционное выделение прокаинамида в глубоко-эвтектический растворитель (ГЭР) [20]. Первый этап разработанной процедуры включает добавление ГЭР (холина хлорид с глицерином в мольном соотношении 1 : 2) в пробу слюны с образованием гомогенного раствора в реакционной емкости. На втором этапе после добавления ацетонитрила происходит образование органической фазы и ее отделение от водной фазы. При этом наблюдается извлечение аналита в органическую фазу. Повышение эффективности экстракции достигается барботажом воздуха.

Подход к выделению и концентрированию аналитов, реализованный в варианте жидкостной экстракции, применим и для случая газовой экстракции. Если возможность детектирования аналитов в газовой фазе исключается, разработана двухстадийная схема выделения веществ, способных образовывать летучие соединения, включающую

шая (реакционную) газовую экстракцию аналитов и их последующее жидкостно-абсорбционное выделение и концентрирование непосредственно в стандартных узлах аэрогидравлической схемы ЦИА. В этом случае в реакционную емкость подается проба, растворы реагентов, необходимых для конверсии аналита в летучую форму, и поток газа. Аналит, выделенный в газовую фазу, направляется из реакционной во вспомогательную емкость с поглотительным раствором. Образовавшийся в ней раствор аналита анализируют по схеме анализа жидких сред. Так, разработана автоматизированная методика определения мышьяка в природных водах, не требующая специальных устройств для осуществления реакционной газовой экстракции аналитов и их последующего жидкостно-абсорбционного выделение и концентрирования. Для определения мышьяка в условиях ЦИА во вспомогательную емкость подают раствор фотометрического реагента 2-(*n*-нитрофенил)-3,5-дифенил-тетразолия хлорида. Затем через соответствующие каналы многоходового крана в реакционную емкость подают порции проб, растворов соляной кислоты и боргидрида натрия и поток атмосферного воздуха. При этом происходит выделение гидрида мышьяка, который поглощается раствором фотометрического реагента с образованием окрашенного формазана во вспомогательной емкости. Достигнут предел обнаружения мышьяка 1 мкг/л при объеме пробы 10 мл и продолжительности анализа 9 мин. Незначительный проигрыш во времени по сравнению с ранее разработанной ПИА-методикой [21] (в 1.5 раза) компенсируется отсутствием необходимости использования устройств для реакционной газовой экстракции (хроматомембранной ячейки) и жидкостной абсорбции (хроматографической колонки), что значительно упрощает гидравлическую схему.

Для выделения веществ, способных образовывать летучие соединения, в условиях ЦИА реализован также метод парофазной капельной микроэкстракции. Автоматизированный метод пробоподготовки использовали для спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях [22]. В реакционную емкость со щелочной суспензией пробы на конце иглы выдавливали каплю поглотительного раствора (5 мкл) с помощью шприцевого насоса (рис. 5). Ионы аммония в щелочной среде образуют аммиак с последующим массопереносом в газовую фазу и в каплю поглотительного раствора (фосфорная кислота). Спектрофотометрическое определение ионов аммония в поглотительном растворе осуществляли по реакции образования окрашенного индофенольного соединения.

Для автоматизации предварительного концентрирования целевых аналитов на сорбентах реализован метод “кипящего слоя”, предполагающий перемешивание твердых частиц сорбента с жидкой фазой в реакционной емкости потоком

инертного газа для интенсификации межфазного обмена [23]. Изначально этот метод был реализован в автоматизированной методике спектрофотометрического определения глицерина в биодизельном топливе. Методика предполагает экстракционно-хроматографическое выделение аналита из топлива в водную фазу с последующим образованием окрашенного глицерата меди(II) при непрерывном перемешивании щелочного раствора глицерина с катионитом, на который предварительно нанесены ионы меди(II). Метод “кипящего слоя” на принципах ЦИА получил развитие в методике определения фторхинолонов в пищевых продуктах, включающей предварительное выделение антибиотиков на магнитных наночастицах [24].

В схему ЦИА для предварительного концентрирования аналитов можно включать различные вспомогательные устройства пробоподготовки (сорбционные и экстракционно-хроматографические колонки, мембранные сепараторы и т.п.).

Возможности схемы ЦИА, включающей сорбционную колонку, опробованы при определении в атмосферном воздухе микроконцентраций меркаптанов, основанном на их жидкостно-абсорбционном выделении в раствор хлорида кадмия при pH 10 с предварительным выделением из пробы анализируемого воздуха примесей H₂S и SO₂ в раствор ацетата цинка [25]. Согласно разработанной методике, на первом этапе через две последовательно соединенные жидкостно-абсорбционные колонки с раствором ацетата цинка и щелочным раствором хлорида кадмия, удерживаемыми на стекловолноке, с помощью аспиратора прокачивают атмосферный воздух. На втором этапе анализа колонку с выделенными меркаптанами, которую можно рассматривать как устройство для пробоотбора, подобное сорбционным патронам [26], коммутируют к схеме ЦИА (рис. 6). Далее при помощи реверсивного насоса в реакционную емкость из разных входов крана-переключателя по очереди подают растворы иодкрахмального ассоциата, соляной кислоты, дистиллированную воду и азот для перемешивания раствора в реакционной емкости. После этого солянокислый раствор иодкрахмального ассоциата из реакционной емкости направляют через кран-переключатель в колонку с выделенными меркаптанами в форме меркаптидов кадмия, где последние взаимодействуют с иодкрахмальным ассоциатом, который при этом обесцвечивается. Затем раствор из колонки направляют в кювету фотометрического детектора и измеряют сигнал пробы. Диапазон определяемых содержаний меркаптановой серы составил от 0.5 до 7.5 мкг/л при объеме пробы 1 м³.

В проточном анализе в настоящее время наиболее широко применяют мембранные методы разделения и концентрирования [27]. Определяемыми компонентами обычно являются легколе-

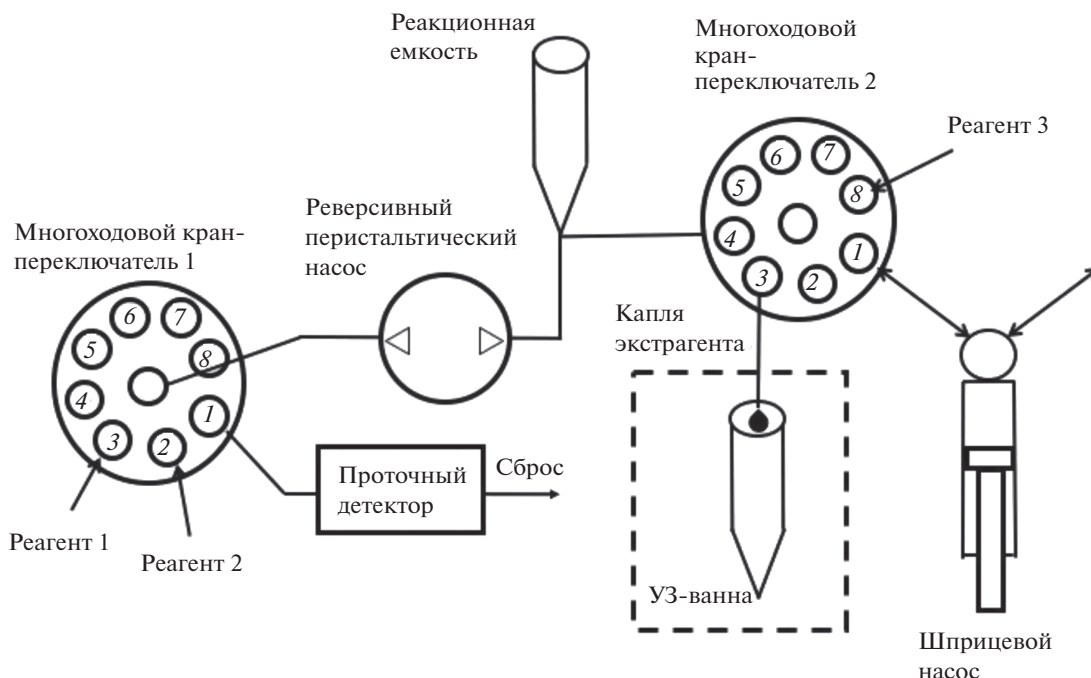


Рис. 5. Аэрогидравлическая схема циклического инъекционного анализа, включающая парофазную капельную микроэкстракцию.

тучие [28] и газообразные [29] вещества или вещества, которые можно легко перевести в такие формы. При этом селективность анализа достигается либо за счет применения селективного метода детектирования, либо использования селективно-проницаемых мембран. На принципах ЦИА реализован метод испарения метанола и этанола из биодизельного топлива через мембрану, который является предпочтительным при анализе органических жидкостей. В этом методе отсутствует прямой контакт пробы с мембраной, что позволяет долгое время сохранять свойства мембраны, а применение модифицированных мембран может повысить селективность анализа [30]. Для определения метанола и этанола в условиях ЦИА в качестве метода детектирования выбрана циклическая вольтамперометрия, обеспечивающая высокочувствительное последовательное определение метанола и этанола в водном растворе при их совместном присутствии. Селективность определения метанола и этанола обеспечена включением в схему анализа испарения аналитов через мембрану из полифениленизофталамида, содержащую диметилацетамид. В соответствии со схемой (рис. 7) с помощью перистальтического насоса через кран в термостатируемую ячейку для разделения подают пробу биодизельного топлива и непрерывно поток атмосферного воздуха для интенсификации процесса испарения метанола и этанола и их переноса через мембрану в фазу поглотительного щелочного раствора. Детектирование аналитов происходит на золотом электроде с хлоридсеребряным электро-

дом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В 0.5 М растворе NaOH при потенциале 0.19 В на поверхности золотого электрода происходит окисление этанола, а при потенциале 1.2 В – окисление метанола и этанола до CO₂.

* * *

Рассмотренные примеры автоматизации анализа жидких, газообразных и твердофазных проб на принципах ЦИА свидетельствуют о том, что равновесные проточные методы существенно расширяют возможности проточного анализа (табл. 1). Как равновесный проточный метод ЦИА обеспечивает чувствительность анализа на уровне стационарных автоматизируемых методик. Можно утверждать, что ЦИА позволяет автоматизировать различные процедуры пробоподготовки, в том числе включающие сорбционное, экстракционное и мембранное выделение и экстрагирование аналитов, а также растворение проб. Аэрогидравлические схемы ЦИА включают общедоступные устройства, такие как перистальтические насосы и краны-переключатели, коммутируя которые в определенной последовательности можно добиться автоматизации методик различной сложности. Таким образом, блочная концепция, реализуемая в ЦИА, может рассматриваться как универсальный “конструктор”. Циклический инъекционный анализ можно комбинировать с другими эффективными инструментальными методами анализа (ВЭЖХ–УФ, ВЭЖХ–МС и др.), обеспечивая тем самым высокую эффективность

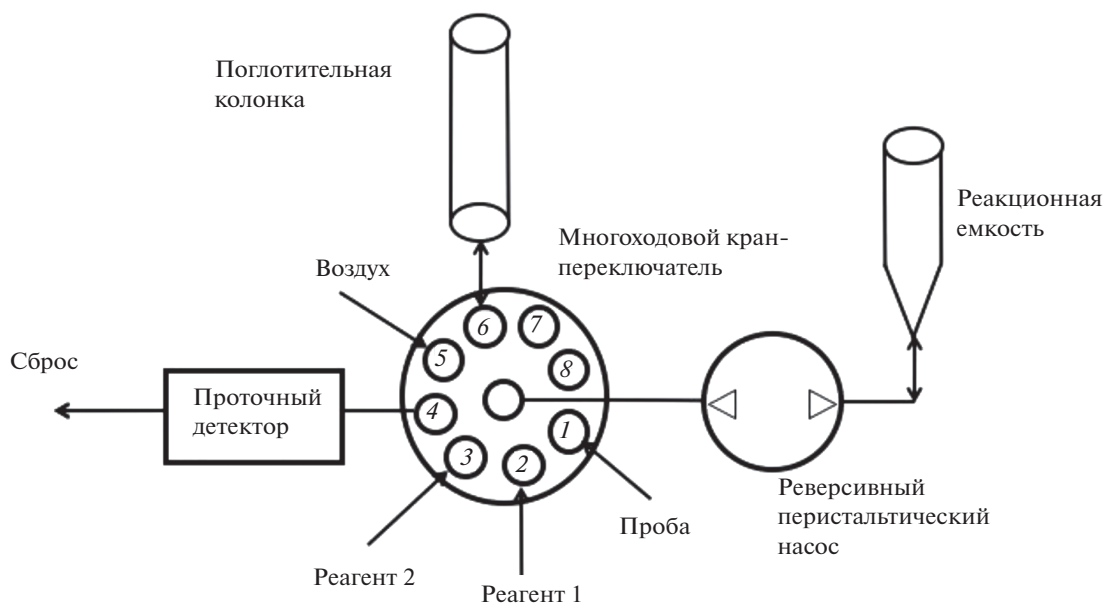


Рис. 6. Аэрогидравлическая схема циклического инъекционного анализа, включающая поглотительную колонку.

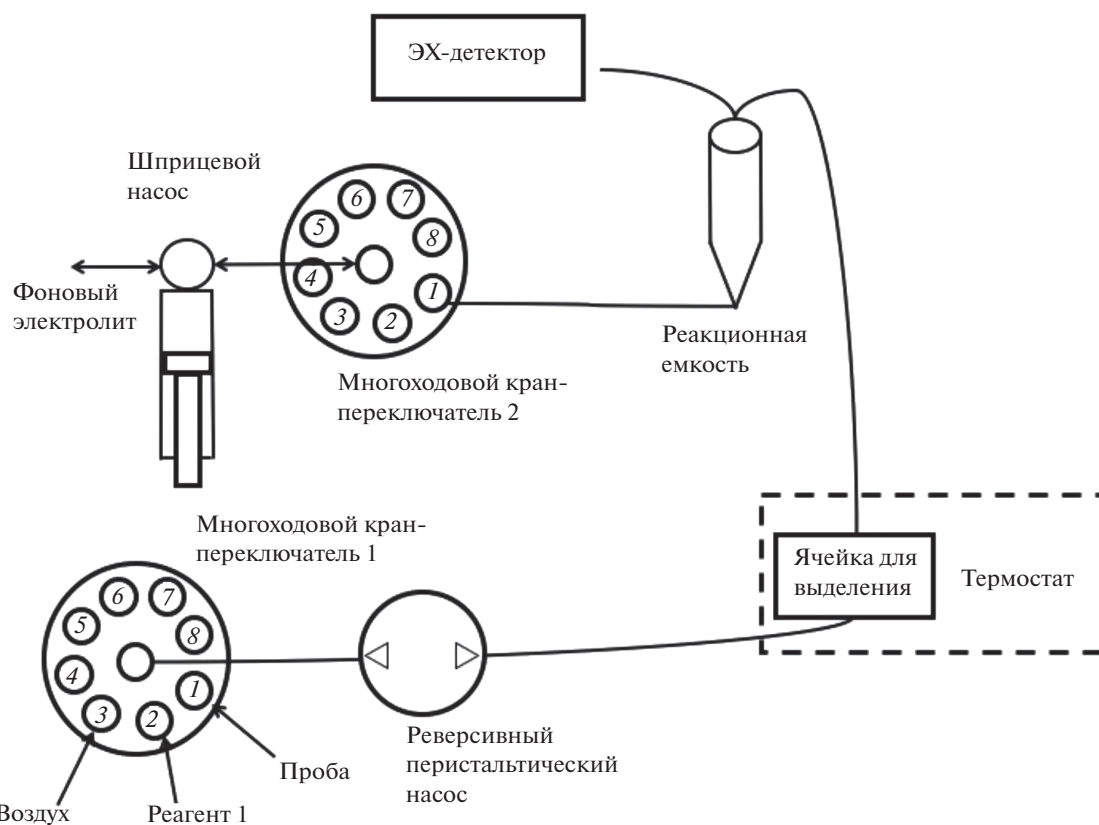


Рис. 7. Аэрогидравлическая схема циклического инъекционного анализа, включающая мембранный сепаратор.

анализа с точки зрения производительности, прецизионности, низкого расхода проб и реагентов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду, грант № 16-13-10117-П, за поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trojanowicz M., Kołacińska K.* Recent advances in flow injection analysis // *Analyst*. 2016. V. 141. P. 2085.
2. *Economou A.* Sequential-injection analysis (SIA): A useful tool for on-line sample-handling and pre-treatment // *Trends Anal. Chem.* 2005. V. 24. P. 416.
3. Проточный химический анализ / Проблемы аналитической химии. Т. 17 / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Наука, 2014. 428 с.
4. *Marshall G., Wolcott D., Olson D.* Zone fluidics in flow analysis: potentialities and applications // *Anal. Chim. Acta*. 2003. V. 499. P. 29.
5. *Diniz P.H.G.D., de Almeida L.F., Harding D.P., De Araújo M.C.U.* Flow-batch analysis // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 35. P. 39.
6. *Мозжухин А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н.* Циклический инжекционный анализ – новый метод проточного анализа // *Журн. аналит. химии*. 2007. № 5. Т. 62. С. 527.
7. *Cerdà V., Cerdà A.* An Introduction to Flow Analysis. Mallorca, Spain: SCWARE, 2009. 218 p.
8. *Москвин Л.Н., Булатов А.В., Колот А.С., Григорьев Г.Л.* Циклический инжекционный анализ, как возможность снижения пределов обнаружения при анализе в потоке // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 2. С. 8.
9. *Булатов А.В., Цанко А.А., Москвин Л.Н.* Циклическое инжекционное раздельное фотометрическое определение фосфат- и силикат-ионов в водных средах // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 6. С. 598.
10. *Fulmes C.S., Bulatov A.V., Yasakova O.G., Freze E.A., Moskvina A.L., Dedkov Y.M., Moskvina L.N.* Multicommutated stepwise injection analysis as new approach for simultaneous determination of nickel(II), copper(II) and zinc(II) in wet aerosols // *Microchem. J.* 2013. V. 110. P. 649.
11. *Шишов А.Ю., Булатов А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н.* Одновременное циклическое инжекционное спектрофотометрическое определение алюминия и железа в нефтепродуктах // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. С. 1. (*Shishov A.Y., Bulatov A.V., Moskvina A.L., Moskvina L.N.* Simultaneous cyclic-injection spectrophotometric determination of aluminum and iron in petroleum products // *J. Analyt. Chem.* 2014. V. 69. № 12. P. 1159.)
12. *Vakh C.S., Bulatov A.V., Shishov A.Y., Zabrodin A.V., Moskvina L.N.* Determination of silicon, phosphorus, iron and aluminum in biodiesel by multicommutated stepwise injection analysis with classical least squares method // *Fuel*. 2014. V. 135. P. 198.
13. *Shishov A.Y., Nikolaeva L.S., Moskvina L.N., Bulatov A.V.* Fully automated spectrophotometric procedure for simultaneous determination of calcium and magnesium in biodiesel // *Talanta*. 2015. V. 135. P. 133.
14. *Москвин Л.Н., Булатов А.В., Голдвирт Д.К.* Циклическое инжекционное ионометрическое определение сероводорода в воздухе // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 1. С. 91.
15. *Булатов А.В., Голдвирт Д.К., Москвин Л.Н.* Циклическое инжекционное фотометрическое определение меркаптанов в углеводородных газах // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 3. С. 253.
16. *Булатов А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Тимофеева И.И.* Циклический инжекционный анализ – новые возможности автоматизации химического анализа твердофазных образцов // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 10. С. 25.
17. *Falkova M.T., Pushina M.O., Bulatov A.V., Alekseeva G.M., Moskvina L.N.* Stepwise injection spectrophotometric determination of flavonoids in medicinal plants // *Anal. Lett.* 2014. V. 47. P. 970.
18. *Falkova M.T., Alexovič M., Pushina M., Bulatov A., Moskvina L., Andruch V.* On-line flow-batch based ultrasound-assisted surfactant-mediated extraction and determination of anthraquinones in medicinal plants // *Microchem. J.* 2014. V. 116. P. 98.
19. *Timofeeva I., Timofeev S., Moskvina L., Bulatov A.* A dispersive liquid-liquid microextraction using a switchable polarity dispersive solvent. Automated HPLC-FLD determination of ofloxacin in chicken meat // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 949. P. 35.
20. *Nugbienyo L., Shishov A., Garmonov S., Moskvina L., Andruch V., Bulatov A.* Flow method based on liquid-liquid extraction using deep eutectic solvent for the spectrofluorimetric determination of procainamide in human saliva // *Talanta*. 2017. V. 168. P. 307.
21. *Moskvina L.N., Bulatov A.V., Grigorjev G.L., Koldobskij G.I.* Flow-injection photometric determination of arsenic microconcentrations in water media with chromatomembrane-cell preconcentration by extraction // *J. Flow Injection Anal.* 2003. V. 20. № 1. P. 53.
22. *Timofeeva I., Khubaibullin I., Kamencev M., Moskvina A., Bulatov A.* Automated procedure for determination of ammonia in concrete with headspace single-drop microextraction by stepwise injection spectrophotometric analysis // *Talanta*. 2015. V. 133. P. 34.
23. *Shishov A., Zabrodin A., Moskvina L., Andruch V., Bulatov A.* Interfacial reaction using particle-immobilized reagents in a fluidized reactor. Determination of glycerol in biodiesel // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 914. P. 75.
24. *Vakh C., Alaboud M., Lebedinets S., Korolev D., Postnov V., Moskvina L., Osmolovskaya O., Bulatov A.* An automated magnetic dispersive micro-solid phase extraction in a fluidized reactor for the determination of fluoroquinolones in baby food samples // *Anal. Chim. Acta*. 2018. V. 1001. P. 59.
25. *Булатов А.В., Славина Е.А., Москвин Л.Н.* Циклическое инжекционное фотометрическое определение меркаптанов в воздухе // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 1. С. 43.
26. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
27. *Miró M., Frenzel W.* Automated membrane-based sampling and sample preparation exploiting flow-injection analysis // *Trends Anal. Chem.* 2004. V. 23. P. 624.
28. *Son M.V., Schothorst R.C., den Boef G.* Determination of total ammoniacal nitrogen in water by flow injection analysis and a gas diffusion membrane // *Anal. Chim. Acta*. 1983. V. 153. P. 271.
29. *Araújo A.N., Couto C.M.C.M., Lima J.L.F.C., Montenegro M.C.B.S.M.* Determination of SO₂ in wines using a flow injection analysis system with potentiometric detection // *J. Agric. Food Chem.* 1998. V. 46. P. 168.
30. *Shishov A., Penkova A., Zabrodin A., Nikolaev K., Dmitrenko M., Ermakov S., Bulatov A.* Vapor permeation-stepwise injection simultaneous determination of methanol and ethanol in biodiesel with voltammetric detection // *Talanta*. 2016. V. 148. P. 666.