

ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ АНАЛИТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

И.А. Платонов, И.М. Муханова, М.Ю. Лабаев

«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, Россия

Метрологическое обеспечение аналитических измерений требует стабильных и надежных стандартных образцов. Традиционные жидкие калибровочные растворы обладают рядом недостатков, связанных с их деградацией с течением времени, необходимостью особых условий хранения и сложной применимостью для автономного использования. Альтернативным подходом выступает применение хромато-десорбционных систем (ХДС) – композитных полимерных материалов, обеспечивающих создание водных сред с известным содержанием аналита за счет контролируемого и воспроизводимого высвобождения целевого компонента. Целью работы являлось установление закономерностей процесса высвобождения аналитов из полимерных ХДС на основе эпоксидных смол, выбор математических моделей и оценка величины влияния рецептурно-технологических факторов на параметры этих моделей.

Объектом исследования являлись полимерные ХДС на основе композитных материалов различного состава, где в качестве дисперсионной фазы выступали гидрофильные аналиты, предварительно нанесенные на гидрофильный нанодисперсный диоксид кремния Аэросил 380, а в качестве дисперсионной среды применялись различные гидрофобные эпоксидные смолы. Процесс высвобождения аналитов исследовали в условиях статической экстракции с ежесуточной заменой растворителя, в качестве которого выступала дистиллированная вода. Экспериментальный массив включал 624 аппроксимации, полученных для 78 индивидуальных образцов. Количественное определение концентрации аналитов в водной фазе осуществляли методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Для математического описания процесса высвобождения были сопоставлены восемь моделей с оценкой качества аппроксимации по критериям, R_{adj}^2 , RMSE, AIC и BIC.

Сравнительный анализ показал, что для исследуемых полимерных ХДС статистически предпочтительными являются математические модели Вейбулла и Корсмейера–Пеппаса. Средние значения скорректированного коэффициента детерминации для этих моделей составили $0,94 \pm 0,10$, обеспечив наилучшее описание экспериментальных данных, в то время как применимость других, в том числе классических диффузионных уравнений оказалась ограниченной. Анализ изменения параметров этих моделей позволил перейти от констатации формы кривых к сравнительной оценке влияния факторов, влияющих на процесс высвобождения аналитов из полимерных ХДС.

Установлено, что рецептурно-технологические факторы оказывают измеримое влияние на процесс высвобождения. В частности, предварительное нанесение аналита на поверхность Аэросила 380 является существенным условием формирования воспроизводимых и длительных профилей высвобождения. Использование нанодисперсного адсорбента изменяет доступность аналита для водной фазы, было отмечено, что системы без предварительного нанесения переставали выделять аналит в определяемых концентрациях после истощения поверхностных слоёв ХДС. Варьирование типа эпоксидной матрицы и природы отвердителя также вносит вклад в процесс высвобождения, количественно выражаемый через изменение параметров аппроксимации.

Полученные данные позволяют создавать ХДС с целевыми характеристиками высвобождения аналита. Стандартизация и автоматизация изготовления данных полимерных композитов позволит применять их для генерации водных сред с

необходимым содержанием аналита, что в перспективе позволит полностью автоматизировать процесс калибровки аналитического оборудования.

УДК 543.544.3

ПЛАНАРНЫЙ МИКРОФЛЮИДНЫЙ ТЕРМОДЕСОРБЕР ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОРТАТИВНОГО ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

Ледяев М. Е., Платонов И. А., Платонов В. И.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева" (Самарский университет)
Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
m.e.ledyaev@mail.ru*

В настоящее время остро стоит вопрос по экологическому мониторингу окружающей среды в режиме реального времени с использованием портативных устройств для проведения быстрого и точного аналитического определения вредных веществ. Однако пределы обнаружения портативного оборудования уступают аналогичным аналитическим комплексам в лабораторном исполнении. В целях решения данной проблемы предложен планарный микрофлюидный термодесорбер (ПМТ) для повышения чувствительности портативного газового хроматографа.

В конструкции ПМТ используются микро электромеханические системы (МЭМС) и содержится два сорбционных патрона с системой поддержания температурных параметров. В качестве сорбционного патрона для сорбции и десорбции аналитов предложена планарная поликапиллярная газохроматографическая колонка, заполненная различными видами сорбента. Данная колонка, благодаря поликапиллярной структуре, позволяет эффективнее распределять газовые потоки. В качестве системы нагрева предложено использование элемента Пельтье. Данный подход позволил не только задавать и контролировать температуру десорбции, но и варьировать, поддерживать температуру сорбции, а также обеспечил возможность проводить сорбцию при отрицательных температурах. Также в ПМТ реализован газосепараторный блок, реализуемый системой клапанов, для обеспечения потока анализируемого газа и газа-носителя через ПМТ на разных этапах работы. Разработанный ПМТ позволяет в автоматическом режиме проводить процессы сорбции/десорбции с последующим вводом пробы в портативный газовый микрохроматограф.

Исследования проведены с применением портативного газового хроматографа «ПИА» с термохимическим детектором (чувствительность 5×10^{-9} г/см³) и колонкой, наполненной сорбентом Carborack В фракцией 0,16-0,18 мм. В качестве анализируемых газов использовалась смесь изо-пентана и пентана с начальными концентрациями 2,5 ppm и 2,2 ppm соответственно и ацетона с начальной концентрацией 32 ppm. Температура сорбции составляла -10°C ($\pm 0,3^{\circ}\text{C}$), а десорбции - $+85^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$). Через сорбционный патрон пропусклся объем анализируемого газа равный 5 мл. Время одного цикла работы ПМТ занимает 24 минуты (без учета газохроматографического анализа), а при использовании двух сорбционных патронов в «противофазе» данное время сокращается до 12 минут. После чего происходил нагрев и отбор пробы в обратном направлении.

В результате проведенного газохроматографического анализа концентрация изо-пентана и пентана возросла до 117 ppm и 96 ppm соответственно, а ацетона – до 1504,5 ppm. Представленные данные позволяют утверждать, что средний коэффициент концентрирования при проведенных анализах составил 45,8.

Предложенный ПМТ позволяет повысить чувствительность портативного газового хроматографа, а также обеспечить автоматический циклический процесс мониторинга