

ХИМИЯ

УДК 543.06

Л. Н. Москвин

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В предлагаемой статье предпринята очередная попытка создать общую классификацию методов разделения. По единым классификационным признакам, которыми служат фазовые превращения и межфазный перенос, все методы разделения гомогенных смесей веществ делятся на пять групп: методы, основанные на образовании выделяемыми веществами новых фаз; методы, основанные на различиях в межфазном распределении, с выделением в отдельную группу хроматографических методов; мембранные методы, основанные на индуцированном переносе веществ из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу; методы разделения в пределах одной фазы, основанные на различиях в скоростях и направлениях пространственного перемещения частиц разделяемых веществ в пределах одной флюидной фазы под действием различных полей; комбинированные методы, основанные на различных сочетаниях признаков предыдущих групп. Описания каждой группы методов включают их внутригрупповую классификацию и сведения о наиболее важных и наименее известных из них. Эти описания представлены в форме обзоров основополагающих и наиболее интересных, по мнению автора, публикаций независимо от времени их опубликования. Исключением являются хорошо известные классические методы 1-й группы, все необходимые сведения о которых можно найти в университетских учебниках. Библиогр. 86 назв. Ил. 1. Табл. 9.

Ключевые слова: классификация, методы разделения, характеристические свойства, фаза, агрегатное состояние.

Для цитирования: Москвин Л. Н. Классификация методов разделения // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 163–214. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.206

L. N. Moskvina

A CLASSIFICATION OF SEPARATION METHODS

St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The paper presented here is another attempt made to suggest a general classification of separation methods. By unique classification criteria, which are phase transformations and interfacial

transfers, all separation methods of homogenous mixtures of substances are divided into five groups: methods that are based on the formation of new phases by substances to be separated; methods that are based on differences in the interphase distribution processes, chromatographic methods being singled out as a separate group; membrane methods that are based on induced transfers of substances from one phase into another one across a third phase, which separates the two; separation methods within a single phase that are based on velocity and direction differences in spatial displacement of particles of substances to be separated within one fluid phase under the action of various fields; combined methods that are based on different combinations of classification criteria for the previous groups above. Descriptions of each group of separation methods include their intragroup classification and information on the most important and the least known of them. These descriptions are in the form of reviews of fundamental — and most interesting, in the author's opinion, publications, regardless of the time they appeared. An exception to this are the well-known classical methods of the 1st group, for which all the necessary information can be found in university textbooks. Refs 86. Figs 1. Tables 9.

Keywords: classification, methods of separation, characteristic property, phase, state of aggregation.

For citation: Moskvina L. N. A classification of separation methods. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 163–214. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.206

Введение. Число проблем, для решения которых требуется разделение веществ, постоянно увеличивается. Соответственно, растёт число методов разделения. Тем не менее до настоящего времени отсутствует общепринятая система критериев, как для объединения, так и для разграничения групп однотипных методов разделения. Об этом в частности свидетельствует использование в качестве такого критерия в названии монографии, посвящённой методам разделения, принципа противопоставления одних методов другим [1]. Более значимым подтверждением отсутствия такой классификации являются современные учебники аналитической химии, в которой методы разделения востребованы в первую очередь. В качестве примера можно привести наиболее часто переиздаваемый в последние годы учебник М. Отто [2] и подготовленный коллективом авторов общеевропейский учебник [3]. В каждом из них можно встретить бессистемные упоминания о некоторых методах разделения. В обоих большое внимание, в частности, уделяется хроматографическим методам. Бессистемность при упоминании о них проявляется, во-первых, в том, что при их рассмотрении не проводится грань между хроматографическими методами разделения и хроматографическими методами анализа. Во-вторых, в одном из упомянутых учебников [2] хроматография отнесена к «инструментальным методам анализа, основанным на физических взаимодействиях». В другом [3], одним из соавторов которого является автор [2] М. Отто, хроматографические методы рассматриваются в разделе «Химические методы анализа». В-третьих, в [3, гл. 5] включён подраздел «Обзор хроматографических методов», опять-таки без уточнения каких, в котором без какой-либо логической взаимосвязи упомянут ряд хроматографических методов в форме таблицы 5.1.1., в которой приводится «классификация методов колоночной хроматографии». При этом, почему именно колоночной, остаётся непонятным.

Наконец, трудно согласиться с тем, что «важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;
- осаждение или соосаждение...;
- экстракция и ионный обмен;
- электролитическое выделение;
- колоночная хроматография и сорбция» [2].

Доказательством несостоятельности подобного утверждения является содержание предлагаемой статьи. Для начала достаточно отметить самые главные противоречия. Колоночная хроматография и сорбция — понятия, относящиеся к различным философским категориям. Первое — одна из возможных схем осуществления хроматографического процесса. Второе — механизм процесса межфазного распределения, который, в частности, используется и в отдельных хроматографических методах разделения. Наконец, почему к важнейшим методам отнесено очень редко применяемое электролитическое выделение, тогда как вообще не упомянуты мембранные методы?

Отсутствие соответствующих сведений в учебниках является закономерным следствием ограниченного числа публикаций, посвящённых классификации методов разделения и (или) неудовлетворённостью предложенными ранее классификациями. Немногочисленные попытки классифицировать методы разделения всё же предпринимались. Одна из них была предпринята в далёком 1973 г. [4]. Упоминания о других можно найти в статье Дж. Гиддингса [5], в которой автор предлагает собственную классификацию и убедительно доказывает её необходимость. В этом нельзя не согласиться с автором упомянутой статьи. В условиях отсутствия классификации при наличии множества вариантов методов разделения существенно усложнён выбор методических и технологических решений, адекватных решаемым задачам. Кроме того, отсутствие классификации методов разделения не позволяет найти логически обоснованную схему построения посвящённых им лекционных курсов в университетских программах.

Обсуждая необходимое число классификационных признаков для исчерпывающей классификации методов разделения, Гиддингс остановился на двух из них: 1. Наличие перемещения в объёме (в потоке). 2. Наличие относительного перемещения под действием какой-либо эффективной силы. Подобный подход в сочетании с разделением на отдельные категории действующих сил позволил ему распределить методы разделения по шести основным группам (табл. 1).

Таблица 1

Методы распределения и разделения по шести основным категориям [5]

Условия потока	Непрерывные силы (<i>c</i>)	Дискретные силы (<i>d</i>)
Статические S	Электрофорез, изоэлектрическая фокусировка, диэлектрофорез и электростатическое осаждение, седиментация и изопикническое центрифугирование	Одноступенчатая экстракция, адсорбция, кристаллизация, сублимация, диализ
Параллельные потоки	Противоточный электрофорез, декантация	Фильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос и диализ под давлением, зонная плавка
Перпендикулярные потоки	Фракционирование в потоке, термогравитационные методы, конвективный электрофорез	Хроматография, дистилляция, противоточное распределение, адсорбция, кристаллизация, пенное фракционирование, минеральная флотация

Первую версию своей классификации Гиддингс дополнил в монографии, изданной в 1991 г. [6]. При всём глубочайшем уважении к автору, внёсшему большой вклад в науку о разделении веществ, с рядом положений предложенной им классификации нельзя согласиться. В частности, использование в общей классификации методов разделения

в качестве классификационных критериев движущей силы и наличия потока или его отсутствия представляется весьма спорным. Не облегчает понимание основополагающих принципов и границ между отдельными методами дополнительное разграничение движущих сил на непрерывные и дискретные, а также в зависимости от их направленности по отношению к потоку, в котором происходит разделение. Эти критерии понятны по отношению к отдельным группам методов разделения, в первую очередь к мембранным и к методам разделения в пределах одной фазы. В дальнейшем они будут нами использованы в соответствующих внутригрупповых классификациях, но они не соответствуют уровню общей классификации.

В результате подобного подхода к общей классификации в одних и тех же группах методов оказываются, например, одноступенчатая экстракция и диализ (по признакам «статической системы» и «прерывистой силы»); фильтрация и зонная плавка (по признакам «параллельных потоков» и «прерывности силы»); наконец, дистилляция, адсорбция и кристаллизация (по признакам перпендикулярных потоков и «прерывистой силы»). Трудно воспринимать перечисленные выше методы, весьма далёкие по своим физико-химическим принципам и технологиям осуществления процесса разделения, как родственные, относящиеся к одним группам.

Идеи Дж. Гиддингса в дальнейшем были поддержаны в монографии Ф. Мокашек и Дж. В. Навратила [7]. Раздел монографии, посвящённый «Обобщению и классификации процессов разделения» (Generalization and Classification of separation process) авторы открывают эпиграфом из статьи Дж. Гиддингса: «По большому счёту история методов разделения развивалась в различных направлениях. Следствием чего было сокращение числа оригинальных конструкторских решений и работ по оптимизации известных систем, основанных на общей теории». Нельзя не согласиться с этой мыслью, но каких-либо новых подходов к классификации авторы не предлагают, ограничившись включением в текст своей монографии приведённой выше таблицы, без каких-либо дополнений или изменений.

Наконец, наиболее полную из имеющихся на сегодняшний день классификаций можно найти в 4-м томе Справочной серии под ред. С. Ахуджа [8]. Но и эту классификацию нельзя принять безоговорочно. Она включает несколько общих принципов разделения гомогенных смесей: межфазное распределение в различных системах фаз, скорость процесса, диффузию через разделяющий барьер, разделение в поле, мицеллярное разделение. Но какая-либо внутренняя логика в выборе этих критериев практически отсутствует. Трудно найти логику и в том, что в названии монографии хроматография рассматривается автором отдельно от науки о разделении в целом. Непонятным и неожиданным является переход автора в монографии от предлагаемой им классификации к классификации Дж. Гиддингса [5] и отсутствие комментариев к этому переходу.

Все выше упомянутые классификации, включая классификацию Дж. Гиддингса, с одной стороны, существенно устарели, а с другой, судя по отсутствию упоминаний о них в учебниках аналитической химии, они не привлекли широкого внимания специалистов. Не найдя упоминаний об этих классификациях в последующие после их опубликования годы, трудно предположить, что они заинтересуют кого-либо в дальнейшем. Кроме того, за прошедшее время появилось много новых методов, для которых нет места в этих классификациях. Несмотря на неудачные попытки своих предшественников, автор настоящей статьи взял на себя смелость предложить ещё одну версию подобной классификации, по многим позициям принципиально отличающуюся от предыдущих.

1. Гетерогенные и гомогенные смеси веществ и методы их разделения. Согласно мысли, высказанной ещё в [4], одним из критериев разграничения методов

разделения может являться специфика смесей веществ, подлежащих разделению. В наиболее общем случае смеси веществ, подлежащие разделению, находятся в объёме флюидных фаз — жидкостей или газов. Когда возникает необходимость разделения твердофазных смесей, они предварительно измельчаются и диспергируются или растворяются во флюидных фазах. В результате задача их разделения сводится к наиболее общему случаю. В зависимости от степени диспергирования разделяемых веществ во флюидных фазах все методы разделения можно условно отнести к двум группам: методы разделения гетерогенных (макроскопически неоднородных) и методы разделения гомогенных (макроскопически однородных) смесей. Такое разграничение является условным, как условна сама граница между гетерогенными и гомогенными средами.

Каждая из выделяемых на первом классификационном уровне групп методов разделения имеет свою преимущественную область применения. С гетерогенными смесями и соответствующими методами разделения чаще всего приходится сталкиваться при решении производственных задач: при добыче полезных ископаемых, при переработке различных видов сырья, при очистке водных сбросов и воздушных выбросов промышленных предприятий. К относительно небольшому числу методов разделения гетерогенных смесей относятся: флотация, фильтрация, седиментация, центробежная и магнитная сепарация. Каждый из названных методов хорошо известен и не требует дополнительных комментариев.

Сложнее обстоит дело с методами разделения гомогенных смесей веществ, с которыми приходится практически одинаково часто сталкиваться при решении как аналитических, так и производственных задач. Причём появление и развитие новых методов разделения гомогенных смесей, как правило, начинается с решения аналитических задач, а сами аналитические методы разделения часто служат прототипами будущих промышленных технологий. Число методов этой группы значительно больше, и именно они в первую очередь нуждаются в классификации.

Методы разделения гомогенных смесей веществ могут быть классифицированы по природе характеристических свойств веществ, определяющих возможность их разделения данным методом, и по внешним воздействиям на систему, которые необходимы, чтобы вызвать проявление этих свойств (табл. 2). Использование в качестве одного из классификационных признаков «внешнего воздействия на систему» аналогично «эффективной силе», предложенной в качестве классификационного признака в своё время Дж. Гиддингсом [5].

Каждый из перечисленных в таблице классов методов разделения объединяет множество индивидуальных методов, причём их число в каждом классе и их роль в различных областях химии и химических технологий далеко не равнозначны. В пределах каждого класса они, в свою очередь, нуждаются в классификации. Наиболее многовариантны и востребованы методы, основанные на различиях в межфазном распределении, что найдёт отражение в наибольшем внимании к этому классу методов в настоящей статье, и в отдельном рассмотрении входящей в него группы хроматографических методов.

2. Методы разделения, основанные на образовании выделяемыми веществами новых фаз. Разделение гомогенных смесей веществ начиналось с методов, основанных на образовании выделяемыми веществами новых фаз (табл. 3). Первая попытка классификации методов этой группы предпринята в уже упоминавшейся монографии [4], но авторы в ней ограничиваются только выделением подобных методов в отдельную группу без обсуждения характерных для них признаков.

Общая классификация методов разделения гомогенных смесей веществ

№	Характеристические свойства веществ, определяющие возможность их разделения	Внешние воздействия на систему, вызывающие проявление характеристических свойств	Классы методов разделения
1	Способность к переходам в другие агрегатные состояния в результате химических превращений или фазовых переходов	Химические реакции с соответствующими реагентами, подвод или отвод тепловой энергии	Методы, основанные на образовании выделяемыми веществами новых фаз
2	Способность к межфазному распределению в двухфазных системах, характеризующая величиной коэффициента распределения	Создание определённых условий для межфазного распределения (осуществления межфазного контакта)	Методы, основанные на различиях в межфазном распределении
3	Способность к индуцированному переносу из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу	Градиенты химического или электрического потенциалов, давления и температуры	Мембранные методы
4	Направление и скорость пространственного перемещения в пределах одной фазы в скалярном поле	Гравитационное, электрическое, магнитное или тепловое поля	Методы разделения в пределах одной фазы
5	Несколько характеристических свойств, различающихся по своей природе, одновременно	Одновременно несколько воздействий, соответствующих природе характеристических свойств	Комбинированные методы

Основным классификационным критерием методов этой группы является агрегатное состояние исходной смеси веществ и выделяемых фаз. В пределах возможных сочетаний агрегатных состояний исходной смеси и вновь образованных фаз дополнительными классификационными критериями являются характеристические свойства веществ, определяющие возможность их разделения. Согласно последним, методы, основанные на переходах из одного агрегатного состояния в другое, делятся на отдельные группы в зависимости от того, чем вызвано изменение агрегатного состояния: химическими превращениями или фазовыми переходами при определённых температурах и давлениях.

Методы разделения рассматриваемой группы первыми вошли в аналитическую, препаративную и производственную практику. Их отличает относительная простота аппаратного оформления, но одновременно довольно высокая трудоёмкость и длительность. Они труднее других методов поддаются автоматизации. Интерес к методам рассматриваемой группы далеко не равнозначен.

**Методы разделения, основанные на образовании выделяемыми веществами
новых фаз**

№	Агрегатное состояние		Характеристические свойства выделяемых веществ	Методы разделения
	исходной смеси веществ	новой фазы		
1	Жидкое	Твёрдое	Способность к химическим реакциям в растворах, приводящим к образованию малорастворимых соединений	Осаждение
2	Жидкое	Твёрдое	Способность к переходу в твёрдое состояние в результате электропревращений	Электроосаждение
3	Жидкое или газообразное	Твёрдое	Способность к соответствующим фазовым переходам при определённой температуре	Вымораживание
4	Жидкое	Газообразное	Способность образовывать газообразные соединения в результате химических реакций в растворе	Дистилляция с конверсией выделяемого вещества в газообразную форму
5	Жидкое	Газообразное	Способность к фазовому переходу жидкость—газ при определённой температуре	Дистилляция и ректификация, фракционная перегонка, упаривание
6	Твёрдое	Газообразное	Способность к фазовому переходу твёрдое тело — газ при нагревании до определённой температуры	Сублимация, отгонка в парах реагентов
7	Твёрдое	Жидкое, сверхкритический флюид	Способность к растворению в растворителе определённого состава	Селективное растворение, жидкостная и сверхкритическая флюидная экстракция

Методы осаждения сохранили определённую «нишу» в препаративной химии для получения препаратов очищенных веществ с определённой стехиометрией входящих в них компонентов. Помимо решения препаративных задач методы осаждения и методы электроосаждения являются первыми стадиями в методах анализа: гравиметрии и электрогравиметрии соответственно. Подробные сведения о методах осаждения, применяемых в них реагентах и об условиях образования и отделения осадков можно найти практически во всех учебниках аналитической химии.

Наиболее востребованными из методов этой группы являются различные варианты дистилляционных методов. Собственно к дистилляции чаще всего прибегают при решении простейших задач разделения веществ, таких как очистка воды от минеральных примесей, аналогичный приём находит применение и для очистки органических растворителей. Но в последнем случае для повышения эффективности разделения веществ на

принципах фазовых переходов жидкость—газ чаще прибегают к методу ректификации, в котором процессы испарения-конденсации многократно повторяются и в конечном итоге коэффициент разделения двух компонентов достигает величины коэффициента относительной летучести в степени N , равной числу актов испарения-конденсации.

Значительно большую селективность при разделении веществ обеспечивают методы, основанные на образовании газовой фазы из жидкой в результате химических превращений. На принципах дистилляции с конверсией выделяемых веществ в газообразные формы основаны методы глубокой очистки таких практически важных элементов, как бор, кремний и германий, которые селективно выделяются в формах BF_3 , SiF_4 и GeCl_4 соответственно. При этом приём растворения соединений этих элементов в соответствующих галогеноводородных кислотах с добавкой окислителей оказывается одинаково удобен, как для решения препаративных и производственных задач глубокой очистки этих элементов, так и для аналитических задач концентрирования находившихся в них примесей, не образующих в тех же условиях газообразных соединений, к числу которых относится большинство элементов Периодической системы. Кроме того, в качестве одного из методов, основанных на фазовом переходе из конденсированной фазы в газовую, в химическом анализе иногда реализуется разновидность метода сублимации с конверсией выделяемых элементов в газообразные соединения. При этом чаще прибегают к конверсии примесей. Примером является решение таких повседневных аналитических задач, как определение в сталях углерода и серы с их выделением в формах CO_2 и SO_2 соответственно, при прокаливании образцов в токе кислорода.

Последними из упомянутых в табл. 3 методов являются селективное растворение и жидкостная экстракция. Метод селективного растворения предполагает избирательное растворение одного из компонентов разделяемой смеси веществ: твердофазной матрицы или присутствующих в ней микрокомпонентов с целью концентрирования последних. Примером растворения матрицы может служить растворение сталей и сплавов в растворах некоторых минеральных кислот (соляной, фосфорной) с целью определения в них неметаллических включений, например, карбидов и нитридов, которые в этих кислотах практически не растворяются. Аналогичен ему по смыслу и метод жидкостной экстракции, с той лишь разницей, что он обычно применяется для выделения органических веществ, таких как используемые в фармацевтике компоненты растительного сырья.

Жидкостная экстракция, как метод извлечения компонентов биологических сред, в последние годы находит все более широкое применение. Это практически единственный метод в рассматриваемой группе, который не остановился в своем развитии. Появился целый ряд его вариантов, объединяемых общей аббревиатурой ASE. Ко всему прочему этой аббревиатуре соответствуют: ускоренная экстракция растворителем [9] и экстракция под внешним воздействием (assisted solvent extraction). Первая также часто упоминается под синонимом жидкостная экстракция под давлением (pressurized liquid extraction) (PLE), которая в свою очередь имеет разновидности: экстракция горячим растворителем под давлением (pressurized hot solvent extraction) (PHSE), или флюидная экстракция под давлением (pressurized fluid extraction) (PFE), и сверхкритическая водная экстракция (subcritical water extraction) (SWE). Последняя, когда авторы желают подчеркнуть механизм интенсификации экстракционного процесса, называется экстракция под давлением низкой полярности воды (pressurized low polarity water extraction) (PLPW). Из огромного числа возможных экстрагентов предпочтение отдается воде, как экологически наиболее безопасному соединению, полностью отвечающему требованиям «зелёной» химии. Основными параметрами, позволяющими управлять

экстракционным процессом, являются давление и температура, что нашло отражение в названиях многочисленных вариантов ASE. Подробные сведения о перечисленных разновидностях ASE можно найти в [10].

В свою очередь методы жидкостной экстракции в «assisted» варианте различаются в зависимости от природы внешних воздействий на экстракционный процесс. Чаще всего это — ультразвук [11] и микроволновое излучение [12].

Конкуренцию разнообразным вариантам методов жидкостной экстракции, особенно при решении проблем выделения биологически активных веществ, составляет сверхкритическая флюидная экстракция (SFE), основанная на использовании в качестве растворителей веществ в сверхкритическом состоянии. Причём они могут использоваться в качестве экстрагентов непосредственно или с добавками модификаторов. Для извлечения биологически активных веществ таким модификатором чаще всего является этанол. Для извлечения неполярных органических веществ — растительные масла [10].

2.1. Внутригрупповая классификация и общая характеристика методов.

Среди методов разделения гомогенных смесей веществ независимо от решаемых задач важнейшее значение имеют методы, основанные на различиях в распределении веществ между фазами. Одной из них — отдающей, из которой выделяются целевые компоненты, служит исходная смесь веществ в жидком или газообразном состоянии, а в качестве второй подбирается такая извлекающая фаза, при контакте с которой в максимальной степени обеспечивается проявление характеристических свойств выделяемых веществ. Характеристическим свойством веществ, на проявлении которого основаны методы этой группы, является их способность к распределению между фазами с преимущественным переходом из отдающей фазы в извлекающую. Специфика методов, входящих в эту группу, помимо агрегатного состояния отдающей и извлекающей фаз, проявляется в условиях осуществления процессов межфазного распределения. Соответственно последние выбраны в качестве дополнительного критерия разграничения методов этой группы (табл. 4). Сам принцип разграничения методов по агрегатному состоянию фаз и фазовым равновесиям уже использовался в [4], но без использования в качестве одного из критериев условий осуществления процесса межфазного распределения, в результате чего в одни и те же группы попадали статические, динамические и хроматографические методы.

Условия осуществления процессов межфазного распределения, соответствующих различным методам, характеризуются наличием или отсутствием относительного перемещения фаз в пространстве и реализуемым при их контакте количеством актов перераспределения разделяемых веществ между фазами. По первому признаку все способы осуществления межфазного распределения веществ подразделяются на 2 группы: одноступенчатые (single-stage) и многоступенчатые (batch) процессы. По критерию специфических хроматографических условий межфазного распределения разделяемых веществ между фазами в отдельную группу выделяются хроматографические методы.

Все методы рассматриваемой группы многовариантны и нуждаются в собственных классификациях. Особенно это касается хроматографических методов, которые помимо многообразия и особой важности в методологии разделения веществ имеют свои теоретические основы. Поэтому в дальнейшем хроматографические методы выделены в самостоятельный класс методов разделения и рассматриваются отдельно от других методов, основанных на различиях в межфазном распределении веществ.

Внутригрупповая классификация методов разделения, основанных на различиях в межфазном распределении веществ

Агрегатное состояние отдающей и извлекающей фаз	Методы или группы методов разделения в зависимости от условий осуществления процесса межфазного распределения		
	Одноступенчатый процесс	Многоступенчатый процесс	Хроматографический способ
Жидкость—жидкость	Одноступенчатая жидкостно-жидкостная экстракция, пробирная плавка	Многоступенчатая жидкостная экстракция	Жидкостно-жидкостная хроматография (ЖЖХ)
Жидкость — твёрдое тело	Одноступенчатая сорбция, одноступенчатая твердофазная экстракция, соосаждение	Многоступенчатая сорбция, многоступенчатая экстракция, зонная плавка и направленная кристаллизация	Жидкостно-твердофазная хроматография (ЖТХ)**
Жидкость—газ, газ—жидкость	Одноступенчатые газовая экстракция, жидкостная абсорбция	Барботаж; многоступенчатые газовая экстракция и жидкостная абсорбция	Газожидкостная хроматография (ГЖХ); жидкостно-газовая хроматография (ЖГХ)
Газ — твёрдое тело	Одноступенчатая адсорбция	Многоступенчатая адсорбция	Газо-твердофазная хроматография (ГТХ)
Конденсированная фаза (жидкая или твёрдая) — вещество в сверхкритическом состоянии	Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ)	—	Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ)

* Возможность рассмотрения хроматографии, как специфического способа осуществления процессов межфазного распределения, будет обоснована в специальном разделе 3, посвящённом хроматографическим методам разделения.

** Многочисленные варианты ЖТХ, отличающиеся механизмом удерживания разделяемых веществ стационарной фазой, будут подробно рассмотрены в разд. 3 (табл. 5).

2.2. Жидкостно-жидкостная экстракция и внутригрупповая классификация экстракционных методов. Понятие жидкостная экстракция включает два различных по смыслу метода: упомянутую в предыдущем разделе жидкостную экстракцию из твердотельных фаз и метод, основанный на различиях в распределении веществ между двумя жидкими фазами, — жидкостно-жидкостную экстракцию. Наиболее часто из вышеупомянутых методов применяется жидкостно-жидкостная экстракция. Чаще всего из водных растворов в органические растворители.

Учитывая многообразие экстракционных систем и технологий осуществления экстракционных процессов в варианте жидкостно-жидкостной экстракции, эта группа методов нуждается в своей классификации. В табл. 1 есть упоминание только об одноступенчатой экстракции без рассмотрения вариантов экстракционных методов в зависимости от механизмов экстракционных процессов. Жидкостно-жидкостные экстракционные системы в зависимости от механизма межфазных переходов выделяемых веществ

можно разделить на две большие подгруппы: на экстракцию по механизму физического распределения и реакционную экстракцию. В первом случае выделяемое вещество переходит в извлекающую фазу в той же химической форме, в которой оно находится в отдающей фазе. При этом движущей силой процесса являются различия энергий сольватации и гидратации молекул разделяемых веществ. В этом случае процесс экстракции всегда обратим. По этому механизму в органические растворители хорошо экстрагируются большие неполярные или малополярные молекулы. В случае неорганических веществ это такие соединения, как GeCl_4 , I_2 , OsO_4 и т. п. Учитывая, что число подобных неорганических соединений крайне невелико, основное применение экстракции по механизму физического распределения находит для выделения из водных растворов примесей неполярных и малополярных органических веществ, например, нефтепродуктов. В качестве экстрагентов для выделения веществ по механизму физического распределения чаще всего применяются нейтральные органические растворители, такие как гексан, хлороформ и тетрахлорид углерода. Извлечение неполярных органических веществ по механизму физического распределения происходит не селективно, так как для большинства из них энергии сольватации различаются несущественно и всегда больше энергии их гидратации. Поэтому экстракция по этому механизму чаще всего применяется для группового выделения и концентрирования примесей неполярных органических веществ из различных водных сред.

Для экстракционного выделения неорганических веществ наибольшие возможности открывает реакционная экстракция — процесс, протекающий как гетерогенная химическая реакция, характеризуемая константой, называемой в данном случае константой экстракции $K_{\text{экс}}$. Поскольку в случае реакционной экстракции $K_{\text{экс}}$ далеко не всегда известна и сохраняет постоянную величину стехиометрическое соотношение выделяемого вещества и экстрагента в экстрагируемом соединении, для характеристики экстракционных процессов $K_{\text{экс}}$ используется сравнительно редко. Предложение стоит переформулировать. Предпочтение отдаётся универсальной характеристике — коэффициенту распределения.

Учитывая большое разнообразие органических соединений, которые применяются и гипотетически могут применяться в качестве экстрагентов в процессах «реакционной экстракции», существует целый ряд принципов их внутригрупповой классификации. Чаще всего за основу подобных классификаций принимается тип экстрагента: нейтральный, кислотный, основной. Но подобная классификация слишком неопределённая, так как многие экстрагенты изменяют свои свойства в зависимости от состава водного раствора, например, хелатообразующие экстрагенты, имеющие одновременно кислотные и основные группы. Поэтому в качестве более информативного варианта предлагается классификация экстрагентов одновременно по двум критериям: по природе донорных атомов, ответственных за образование химической связи с экстрагируемым веществом, и по структурному подобию молекул экстрагентов. По первому признаку выделяются три основных класса экстрагентов: кислород-, азот- и серосодержащие. По критерию структурного подобия молекул выделяются хелатообразующие [13] и макроциклические [14, 15] экстрагенты. Кроме того, в последние годы в качестве самостоятельного класса экстрагентов привлекли внимание ионные жидкости [16, 17]. Из перечисленных классов экстрагентов для решения производственных задач, таких как выделение урана при переработке сырья и облучённого ядерного топлива, наибольшее распространение находят кислородсодержащие, обеспечивающие обратимость экстракционного процесса. Для экстракции в аналитических целях ионов металлов наиболее предпочтительными являются хелатообразующие экстрагенты. Во многих случаях они

образуют с выделяемыми аналитами окрашенные или люминесцирующие соединения. Это позволяет совместить операции экстракционного выделения веществ и их последующего определения одним из соответствующих оптических методов непосредственно в фазе экстрагента. Возможности применения в экстракции макроциклических соединений и ионных жидкостей к настоящему времени ещё не до конца раскрыты.

Как у всех методов разделения, основанных на различиях в межфазном распределении веществ, дополнительным критерием разграничения экстракционных методов служат условия осуществления процесса межфазного распределения. В простейшем случае — это упомянутая в [5] одноступенчатая экстракция. Для решения задач разделения веществ в промышленных масштабах — противоточная экстракция [18]. Кроме того на принципах жидкостно-жидкостной экстракции существует множество методических приёмов, отличающихся техникой осуществления экстракционного процесса, адаптированных под конкретные аналитические методы или химические технологии. Таковы экстракция в сегментированных потоках [1, с. 115–122], применяемая в проточных методах анализа, и различные варианты мембранной экстракции, которые будут рассмотрены в разделе, посвящённом мембранным методам.

2.3. Сорбционные методы и их внутригрупповая классификация. В качестве первого разграничительного признака сорбционных методов может служить механизм удерживания сорбатов сорбентом. В зависимости от механизма удерживания сорбатов твердофазными сорбентами выделяются:

- молекулярная адсорбция, вызванная действием ван-дер-ваальсовых сил между молекулами сорбата и атомами на поверхности сорбента или возникновением между ними водородных связей;

- ионный обмен, являющийся гетерогенной химической реакцией обратимого стехиометрического обмена ионами между контактирующими жидкой и твёрдой фазами;

- комплексообразующая сорбция, при которой функциональные группы сорбента выступают в роли лигандов, координируемых сорбируемыми ионами металлов;

- стереоспецифическая сорбция, являющаяся следствием проникновения молекул сорбатов в соответствующие им по размерам поры специальных сорбентов с регулярными порами заданных размеров;

- сорбция «материалами ограниченной доступности» (RAM) [19], обладающими способностью исключения макромолекул, в то время как поверхность их внутреннего порового пространства с гидрофобными или ионообменными функциональными группами способна удерживать низкомолекулярные аналиты за счёт гидрофобных или электростатических взаимодействий;

- биоспецифическая сорбция, характеризующаяся тем, что в отличие от других сорбционных методов удерживания сорбатов сорбентами определяется сродством биологически активных веществ к определённым, характерным для каждого из них другим биологическим активным веществам, называемым аффианными лигандами или аффиантами.

Независимо от механизма удерживания сорбатов сорбентами дополнительным отличительным признаком сорбционных методов являются условия осуществления сорбционного процесса. По этому критерию выделяются: одноступенчатые, многоступенчатые и хроматографические сорбционные методы.

Молекулярная адсорбция. Сорбция по механизму слабых межмолекулярных взаимодействий находит преимущественное применение для выделения примесей из газовой фазы и разделения газообразных соединений, чаще всего в условиях газoadсорбционной

хроматографии. В случае жидких сред по этому механизму обычно выделяются и концентрируются органические вещества. Прочность молекулярной адсорбции помимо индивидуальных свойств молекул сорбатов определяется удельной поверхностью адсорбента и химической природой его поверхности. В зависимости от природы функциональных групп на поверхности сорбентов они делятся на полярные и неполярные. К числу первых относятся силикагели, цеолиты, оксид алюминия, титана, циркония и т. п., а также полимерные сорбенты с привитыми полярными группами. Подобные адсорбенты используются для разделения и концентрирования полярных соединений. Межмолекулярное взаимодействие молекул сорбата с поверхностью этих сорбентов обусловлено универсальными дисперсионными, индукционными и ориентационными силами. Применение этих сорбентов для концентрирования веществ из влажного газа и водных растворов ограничено в силу их высокого сродства к молекулам воды, которые адсорбируются гораздо сильнее, чем многие даже относительно высокомолекулярные соединения. Поэтому эти сорбенты используются для концентрирования полярных соединений из неполярных органических и газообразных сред. При этом они, как правило, дополнительно являются высокоэффективными осушителями последних.

Свойства неполярных проявляют углеродные и неполярные полимерные адсорбенты, а также силикагели, модифицированные прививкой неполярных, прежде всего, алкильных групп. Среди углеродных сорбентов, начинавшихся с активных углей, в последнее время наибольшее внимание привлекают фуллерены и нанотрубки [20]. Неполярные адсорбенты используются для выделения и концентрирования из газовой и полярных жидких фаз примесей неполярных и слабополярных веществ, а также для их разделения. Межмолекулярное взаимодействие сорбатов с поверхностью неполярных адсорбентов обусловлено гидрофобными взаимодействиями.

Ионный обмен. Сорбенты, способные к поглощению веществ по механизму ионного обмена, называемые ионитами, представляют собой полимерные вещества, содержащие функциональные группы, способные при контакте с растворами электролитов к обмену ионов. В зависимости от химической природы полимерной матрицы иониты делятся на два больших класса: неорганические и органические. Первые в свою очередь делятся на природные и синтетические. Ионному обмену и ионообменным материалам посвящены многочисленные монографии и обзоры, опубликованные преимущественно в 1950–70-х гг. К числу последних публикаций, где можно найти сведения о предшествующих, относятся [21, 22]. В настоящее время неорганические ионообменники, как природного, так и синтетического происхождения практически не привлекают внимания, ни как объекты исследования, ни как объекты практического применения. В качестве исключения можно назвать цианоферратные сорбенты, отличающиеся исключительной селективностью к ионам Cs^+ , что позволяет выделять радионуклиды последнего даже из морской воды.

Основным классом ионообменных сорбентов являются органические иониты — органические полимерные материалы с привитыми к матрице функциональными группами, придающими им катионо- или анионообменные свойства. Селективность ионообменных смол с кислотными и основными функциональными группами в отсутствие в растворах комплексообразователей практически ограничена возможностью разделения ионов с различным знаком заряда и в меньшей степени ионов с одноименным зарядом, если они существенно отличаются по величине ионных радиусов. Для увеличения селективности ионообменного разделения прибегают к изменению химических форм разделяемых веществ за счёт реакций комплексообразования в контактирующих с ионообменниками растворах.

Комплексообразующая сорбция. Учитывая ограниченную селективность ионообменных смол, с середины 1950-х годов начался активный поиск сорбентов, которые могли бы обеспечить селективное извлечение из водных растворов определённых ионов металлов, независимо от солевого фона. Основным направлением создания подобных сорбентов явилась прививка к полимерным матрицам хелатообразующих функциональных групп. Первой была осуществлена прививка наиболее популярного хелатообразующего реагента — 8-гидроксихинолина. В результате был получен сорбент для группового выделения тяжёлых металлов на фоне щелочных и щёлочноземельных элементов. В настоящее время практически не осталось хелатообразующих реагентов, нашедших применение в аналитической практике в мономерном состоянии, на основе которых не были бы синтезированы полимерные аналоги, называемые хелатообразующими или комплексообразующими сорбентами (КС) [23].

Основной механизм удерживания веществ сорбентами этого класса — донорно-акцепторное взаимодействие сорбатов с функциональными группами сорбента. При этом сорбент выступает в роли полимерного лиганда. В качестве полимерных матриц КС предпочтительно используются те же сетчатые сополимеры, что и в ионообменных смолах. Чаще всего — это сополимеры стирола и дивинилбензола, метилметакрилата и акрилонитрила, а также целлюлоза. В отличие от ионообменных смол, выпускаемых только в гранулированном виде, одной из разновидностей КС являются волокнистые сорбенты с полимерной матрицей в виде ваты, ткани, нитей и жгутов, обладающие лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с гранулированными аналогами.

Влияние полимерной матрицы на свойства КС более существенно, чем в случае ионообменных смол. Поскольку сорбируемые ионы металлов, как правило, координируют несколько функциональных групп сорбента, возможность такой координации существенно зависит от гибкости полимерной матрицы, её способности к конформации — определённой пространственной ориентации функциональных групп. Сорбция координирующих эти группы ионов сопровождается конформационным переходом. Необходимая для него энергия компенсируется энергией связи при образовании координационного соединения. Поэтому чем большей устойчивостью обладает образующееся соединение, тем более жёстко сшитую полимерную основу может иметь сорбент и наоборот.

Стереоспецифическая сорбция. Повышение селективности выделения органических веществ достигается в условиях стереоспецифической сорбции. На принципах последней основана хроматография и сорбционное концентрирование органических веществ полимерными сорбентами с молекулярными отпечатками (Molecular imprinted polymers, MIPs) [24, 25].

Селективность MIPs обеспечивается специальными технологиями синтеза. В результате введения на стадии синтеза полимера в реакционную смесь вещества — формообразователя (шаблона) в структуре полимера создаются высокоспецифичные центры связывания (сайты молекулярного распознавания) комплементарные по размеру, форме и структуре определённым органическим молекулам. Подобные стереоспецифические сорбенты уже нашли широкое применение в химическом анализе: в качестве средства селективного выделения органических примесей из разнообразных водных сред [26] и для разделения сходных по структуре органических соединений, включая энантиомеры [27] и т. д. и т. п.

До создания MIPs эффект стереоспецифической сорбции использовался в гель-хроматографии. В этом случае удерживание молекул разделяемых веществ стационарной

фазой определяется так называемым ситовым эффектом. Последний проявляется в удерживании молекул сорбатов в порах твердофазных материалов, имеющих пористую структуру, поры в которой имеют размеры, близкие к размерам молекул выделяемых веществ. Подобные материалы носят название гелей и лишь условно могут быть отнесены к классу сорбентов, исходя из их способности к выделению из жидких фаз определённых веществ. Условность в данном случае заключается в том, что разделяемые вещества удерживаются в растворе, заполняющем поровое пространство в гелях. Проявление адсорбции при гель-хроматографическом разделении веществ является лишь нежелательным сопутствующим фактором. Подробные сведения о гелях, применяемых в гель-хроматографии, можно найти практически в любой монографии, посвящённой жидкостной хроматографии.

Сорбция материалами ограниченной доступности (RAM). Среди новых сорбционных методов, применяемых на стадии пробоподготовки, особое место занимает сорбция материалами ограниченной доступности, появившимися сравнительно недавно [19]. В сорбентах этого типа внутренняя поверхность пор с функциональными группами, определяющими её сорбционную способность, доступна только для небольших молекул, в то время как макромолекулы исключаются и взаимодействуют только с внешней поверхностью частиц сорбента, покрытой гидрофильными группами, что сводит к минимуму адсорбцию молекул белков. RAM различаются в зависимости от механизма исключения белков. Макромолекулы могут быть исключены физическим барьером, создаваемым порами определённого диаметра, или химическим мембранным барьером, создаваемым белковой или полимерной сеткой, покрывающей внешнюю поверхность частиц.

Сорбенты RAM могут различаться и внутренней поверхностью пор, доступной для небольших молекул. Это может быть «внутриповерхностная обращённая фаза» (ISRP). В другом случае на этой внутренней поверхности могут находиться карбоксильные группы, придавая ей свойства слабокислотного катионита.

Эти сорбенты существенно упрощают анализ биологических сред. Типичный размер пор в сорбентах с физическим барьером — около 8 нм, что позволяет исключать белки с молекулами более 20000 Да. В результате в хроматографическую колонку для жидкостной хроматографии можно непосредственно вводить пробу крови. При этом такой белок, как альбумин с молекулярной массой 65600 будет непосредственно элюироваться из колонки, в то время как молекулы низкомолекулярных анализов будут удерживаться в порах на ISRP-фазе или по ионообменному механизму. Биоспецифическая сорбция, в частном случае взаимодействия антител с антигенами, называемая иммуносорбцией, находит основное применение в аффинной хроматографии, являющейся основным аналитическим и препаративным методом в химии биологически активных веществ [28].

Статические, динамические и хроматографические сорбционные методы, как следует из их названий в первую очередь отличаются условиями осуществления сорбционных процессов и соответственно областями применения. Статическая сорбция до недавнего времени не находила широкого применения ни в технологических, ни в аналитических целях. Первым исключением из этого правила явился аналитический метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) [29], предложенный в конце 1980-х гг. В случае ТФМЭ выделение анализов производится из анализируемой газовой или водной фазы в тонкий (несколько мкм) слой сорбирующей фазы, нанесенной на поверхность кварцевой нити, которая способна выдвигаться из металлической иглы микрошприца и вновь возвращаться в неё. ТФМЭ используется для группового концентрирования неполярных

и слабополярных органических аналитов из водных растворов и аналитов различной полярности из воздуха с целью их последующего газохроматографического определения. В качестве сорбирующей фазы при осуществлении ТФМЭ из водной фазы, как правило, используются различные неполярные полимерные материалы, например полидиметилсилоксан или полиакрилат, реже — углеродные адсорбенты, например графитированная сажа. После завершения сорбционного выделения игла микрошприца с возвращенной в неё кварцевой нитью вводится в нагретый испаритель газового хроматографа, стержень вновь выдвигается и производится термодесорбция и последующее определение сорбированных аналитов.

Многоступенчатый вариант сорбции реализуется по схеме пропускания потока отдающей жидкой или газовой фазы через колонку, заполненную сорбентом, и находит практическое применение для концентрирования микрокомпонентов в аналитических и технологических целях. В первом случае для снижения пределов обнаружения аналитов, во втором — чаще всего для очистки сточных вод и газозоудных выбросов от токсичных примесей. Для последующего определения сконцентрированных веществ, как правило, производят их десорбцию, т. е. переводят из фазы сорбента в жидкую или газовую фазу. В случае молекулярной сорбции аналитов из газовой фазы обычно применяется термодесорбция, осуществляемая путём нагревания концентрационной колонки с сорбентом. В случае комплексообразующей, ионообменной и специфических разновидностей сорбции десорбция производится пропуском через сорбционную колонку растворов содержащих ионы или молекулы, способные к замещению сорбатов, или реагентов, обеспечивающих их перевод в несорбируемые формы. Общим требованием к веществам, применяемым для десорбции является отсутствие мешающего влияния при последующем определении сконцентрированных аналитов или при их утилизации при препаративном или технологическом применении метода. В силу своей универсальности и многообразия механизмов сорбционных процессов динамическая сорбция в настоящее время является наиболее распространённым методом концентрирования в химическом анализе газовых и жидких сред при определении как органических, так и неорганических микропримесей. Не менее широкое распространение многоступенчатые сорбционные процессы нашли при решении препаративных и производственных задач.

Наиболее широкая область применения сорбции по всем вышеперечисленным механизмам — хроматографические методы разделения в варианте LSC, которые будут подробно рассмотрены в разделе 3.2.

2.4. Методы разделения, основанные на распределении веществ в системе жидкость—газ.

Газовая экстракция. По аналогии с системой жидкость—жидкость в системе жидкость—газ основным методом является экстракция, в данном случае — газовая. Газовая экстракция — метод разделения, основанный на распределении веществ между отдающей конденсированной (жидкой или твёрдой) и извлекающей газовой фазами. Если проводить параллели с жидкостно-жидкостной экстракцией, основным механизм процесса в этом случае — физическое распределение. В тоже время возможен вариант и реакционной газовой экстракции, когда выделяемые летучие соединения являются продуктами реакции целевого компонента, находящегося в исходной смеси, с вводимыми в пробу реагентами, обеспечивающими его перевод в газообразное состояние.

Основная область применения газовой экстракции — аналитическая химия, на её принципах основан аналитический метод парового анализа (headspace analysis) [30], являющийся методом получения информации о примесном составе жидких и твёрдых

сред на основании анализа контактирующей с ними газовой фазы. При этом анализ газовой фазы, как правило, производится с помощью метода газовой хроматографии. Газоэкстракционное выделение аналитов из твёрдых сред имеет ограниченное применение, обычно для определения мономеров, присутствующих в полимерных материалах. Ещё одним примером аналитического применения газовой экстракции из твердофазных образцов является выделение газов из металлов. В этом случае речь идёт о вакуумной экстракции [31]. Несмотря на приведённые примеры, понятие газовая экстракция без дополнительных уточнений, как правило, распространяется только на случай извлечения в газовую фазу летучих веществ из жидкой фазы.

Важнейшей характеристикой газоэкстракционных процессов является коэффициент распределения $K_{жг}$. В отличие от жидкостной экстракции коэффициент распределения в этом случае представляет собой отношение равновесных концентраций компонента в отдающей жидкой фазе к его концентрации в извлекающей газовой, т. е. по своему физическому смыслу он является величиной, обратной коэффициенту распределения в жидкостной экстракции. Поэтому чем меньше $K_{жг}$, тем больше концентрация компонента в извлекающей газовой фазе и тем целесообразнее применение газовой экстракции. Эта нелогичность является данью традициям в истории развития метода газовой экстракции, который возник и развивается независимо от других методов разделения, основанных на различиях в межфазном распределении веществ.

Важнейшими факторами, от которых зависит $K_{жг}$, являются природа жидкой фазы, экстрагируемого компонента и температура процесса. Природа же газовой фазы практически не влияет на эту величину, поскольку силы межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе значительно меньше, чем в конденсированных фазах. Поэтому выбор газа-экстрагента обычно определяется практически только его совместимостью с условиями последующего газохроматографического анализа экстракта и экономическими соображениями.

Эффективность газоэкстракционного выделения веществ, как и в других методах, основанных на различиях в межфазном распределении, наряду с коэффициентами распределения зависит от условий осуществления процесса газовой экстракции: одноступенчатый или многоступенчатый.

Динамическая газовая экстракция по сравнению со стационарной позволяет более полно извлекать выделяемые вещества из одного и того же объёма жидкой пробы в меньший объём газа-экстрагента. При её осуществлении поток газа-экстрагента, выходящий из экстракционного сосуда, анализируется либо непосредственно, либо пропускается через сорбционную колонку с целью дополнительного концентрирования аналитов. Сочетание динамической газовой экстракции с газоадсорбционным концентрированием аналитов получило название «purge and trap». В случае последующей термодесорбции сорбированных аналитов подобная схема анализа позволяет на 2–4 порядка снизить пределы газохроматографического определения аналитов по сравнению со статической газовой экстракцией.

Один из вариантов динамической газовой экстракции реализуется в условиях относительного перемещения обеих фаз. В этом случае происходит непрерывное извлечение аналитов из потока анализируемой жидкости в поток газа-экстрагента. При этом встречные потоки обменивающихся фаз могут контактировать между собой либо непосредственно при прохождении потока газа над поверхностью потока жидкости или в условиях, когда они разделены газопроницаемой мембраной. В последнем случае полностью исключается загрязнение газа-экстрагента частицами жидкой фазы, так как полностью исключается её капельный унос потоком газа-экстрагента, и появляется

возможность регулирования расходов обеих фаз в более широком диапазоне, чем при их прямом контакте. В то же время система с мембраной более инерционна, и стабилизация концентрации выделяемых веществ в потоке газа-экстрагента после изменения их концентрации в анализируемой жидкости происходит существенно медленнее, чем при непосредственном контакте жидкой и газовой фазы, и необходимое для этого время обычно составляет несколько десятков минут.

Газовая экстракция во всех рассмотренных выше вариантах широко используется как метод пробоподготовки при газохроматографическом определении летучих органических веществ в различных водных средах (природных и сточных водах, водопроводной воде) [32], в биологических объектах (цельной крови, сыворотке и плазме крови, моче, слюне и др.), в пищевых продуктах (алкогольных и безалкогольных напитках, молочных, мясных и рыбных продуктах и др.). Динамические варианты газовой экстракции применяют, в частности, для непрерывного определения микропримесей галогенуглеводородов, прежде всего, хлороформа и тетрахлорида углерода в подвергаемой хлорированию водопроводной воде.

Жидкостная абсорбция. Вторым вариантом методов разделения, основанных на распределении веществ в системе жидкость—газ является жидкостная абсорбция. Она является процессом, обратным газовой экстракции. При осуществлении жидкостной абсорбции абсорбируемые компоненты переходят из газовой фазы в объём жидкой. Для характеристики жидкостно-абсорбционных процессов используют тот же коэффициент распределения $K_{жг}$, что и в газовой экстракции. В этом случае, чем больше величина $K_{жг}$, тем при прочих равных условиях выше достигаемые коэффициенты концентрирования аналитов и соответственно ниже пределы их обнаружения.

Различают физическую и химическую абсорбцию (хемосорбцию). В случае хемосорбции происходит химическое взаимодействие извлекаемого из газовой фазы абсорбата с компонентами абсорбента с образованием нелетучего продукта. В результате процесс выделения часто бывает необратимым, что позволяет достигать практически неограниченных значений коэффициентов концентрирования выделяемых веществ.

В отличие от газовой экстракции в случае жидкостной абсорбции используется исключительно динамический вариант процесса, чаще всего барботирование через сосуд-абсорбер. Динамическая жидкостная абсорбция является универсальным методом выделения и концентрирования органических и неорганических веществ при анализе воздуха и легко сочетается с любыми методами анализа абсорбатов. Этот метод особенно эффективен при определении в воздухе примесей химически активных неорганических веществ, таких как оксиды азота и серы, аммиак, пары минеральных кислот. В то же время для газохроматографического определения относительно инертных летучих органических веществ, например, углеводородов, предпочтительным является адсорбционное выделение аналитов с их последующей термодесорбцией, которое обеспечивает значительно более низкие пределы обнаружения за счёт более высоких коэффициентов концентрирования.

2.5. Сверхкритическая флюидная экстракция. Последним из теоретически возможных вариантов методов, основанных на различиях в межфазном распределении веществ, классифицируемых по критерию агрегатного состояния фаз, является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ). При этом название метода полностью тождественно упомянутому в предыдущем разделе методу извлечения целевых компонентов сверхкритическими флюидами из твердофазных объектов, т. е. имеет место полная аналогия с жидкостной экстракцией, но если там в первом случае говорят об экстракции растворителями, а во втором о жидкостно-жидкостной экстракции,

в случае SFE подобные различия в названиях метода не фиксируются. Хотя по физическому смыслу можно выделить методы, реализующие различия в распределении веществ в системах жидкость—СФ и твёрдая фаза — СФ. Промежуточное по вязкости и сольватационной способности состояние сверхкритических флюидов (СФ) между газами и жидкостями делает их предпочтительными при необходимости разделения и выделения определённых классов веществ. В первую очередь это — высокомолекулярные соединения природного происхождения. Соответственно, основной областью применения сверхкритической флюидной экстракции является решение препаративных и производственных задач химии высокомолекулярных соединений и, в частности, биохимии. Кроме того, в последние годы на СФЭ обратили внимание в радиохимии, где флюид CO_2 нашёл применение как удобный растворитель при экстракции актинидов [33]. Во всех случаях одним из основных достоинств метода является простота очистки выделенных веществ от примесей экстрагента, для чего достаточно изменить давление и температуру. Это достоинство особенно существенно при решении препаративных и производственных задач. Широкого применения для разделения и концентрирования в аналитических целях метод (СФ) пока не находит. Здесь существенно больший интерес представляет сверхкритическая флюидная хроматография, о которой более подробно будет сказано в дальнейшем.

3. Хроматографические методы.

3.1. Что такое хроматография? Исходя из того, что число хроматографических методов постоянно увеличивается и вновь создаваемые методы часто рассматриваются в отрыве от ранее известных, хроматографические методы более чем другие методы разделения нуждаются в классификации. При любой попытке классификации хроматографических методов основные проблемы возникают в связи с неоднозначным пониманием самого термина хроматография. Эта неоднозначность проявляется в первую очередь при попытке найти ответ на вопрос: «Что представляют собой хроматографические методы?». Это методы разделения веществ или методы анализа? Эта двусмысленность заложена ещё в первых работах первооткрывателя хроматографии М. С. Цвета, впервые опубликованных им в 1906 г. Цвет писал в этих публикациях о хроматографии одновременно как о «новом методе физического отделения веществ», так и об «адсорбционном анализе». Двойственное понимание хроматографии, с одной стороны, как метода разделения, а с другой — как метода анализа, прослеживается на всех этапах её развития. После того как в 1940-е гг. А. Мартин и Р. Синг осуществили хроматографический процесс в системе двух жидких фаз, а позднее А. Джеймс и А. Мартин в системе жидкость—газ, ситуация ещё более осложнилась. Стало очевидным, что хроматография — это нечто большее, чем «адсорбционный анализ» или «новый метод физического отделения веществ» за счёт различий в их способности адсорбироваться. Следует признать крайне неудачным предложение Мартина и Синга, называть открытые ими варианты хроматографических методов распределительной хроматографией, несмотря на то что этот термин стал общепризнанным. Хроматография М. С. Цвета изначально также была распределительной, но только в другой системе фаз, и не распределительной хроматография в принципе быть не может. В экспериментах М. С. Цвета разделение отдельных компонентов хлорофилла происходило за счёт различий в их коэффициентах распределения между петролейным эфиром и адсорбентом. Основополагающий вклад Мартина и Синга в развитие хроматографии состоит в том, что после их работ стало очевидным, что стационарной фазой, относительно которой происходит перемещение разделяемых веществ в потоке другой фазы, может быть не только твердый адсорбент, но и жидкость. Наконец, во второй половине XX в. было окончательно доказано, что

хроматографический процесс реализуется при любом из теоретически возможных сочетаний агрегатных состояний стационарной и подвижной фаз. Последним доказательством универсальности хроматографического процесса стала жидкостно-газовая хроматография, в которой стационарной является газовая фаза, а подвижной — жидкость [34, 35]. Последний вариант хроматографического метода практически одновременно был предсказан Дж. Гиддингсом, исходя из теоретических соображений [36].

После появления такого многообразия хроматографических методов разделения веществ стало понятно, что термин хроматография имеет несколько смыслов. С одной стороны, он означает сложный многовариантный метод или, что то же самое, существует множество хроматографических методов разделения, соответствующих различным по агрегатному состоянию сочетаниям фаз. С другой стороны, хроматография одновременно может рассматриваться как универсальный методический приём или способ осуществления процесса межфазного распределения, создающий условия для разделения веществ, отличные от условий, реализуемых при статическом и динамическом способах. Хроматографический способ в свою очередь имеет целый ряд вариантов, каждый из которых, как правило, рассматривается как отдельный хроматографический метод.

Смысл термина хроматография дополнительно усложнился и приобрёл ещё одно содержание с момента появления газовых, а позднее и жидкостных хроматографов, в которых хроматографическое разделение было совмещено с определением разделённых веществ в потоке элюата. Термин «хроматография» приобрёл третий смысл. Она стала восприниматься как многовариантный метод анализа.

В рамках каждого смысла, придаваемого термину «хроматография», есть свои специфические варианты хроматографических методов, которые могут быть классифицированы по критериям, характерным для них.

3.2. Хроматографические методы разделения. Как уже отмечалось выше, основным критерием различий хроматографических методов разделения, как и других методов, основанных на различиях в межфазном распределении веществ, является агрегатное состояние фаз. При этом дополнительным классификационным признаком для одной и той же системы фаз может служить механизм удерживания разделяемых веществ стационарной фазой или относительная полярность стационарной и подвижной фаз (табл. 5).

Как следует из приведённой таблицы, любому из возможных сочетаний фаз в двухфазных и трёхфазных системах соответствуют определённые хроматографические методы. Кроме того, в системе жидкость — твёрдая фаза возможны различные механизмы удерживания разделяемых веществ твёрдой стационарной фазой, которые являются дополнительными классификационными признаками различных вариантов жидкостно-твёрдофазной хроматографии: жидкостно-адсорбционной, аффинной, ионообменной, лигандообменной и эксклюзионной хроматографий. История хроматографических методов начиналась с нормально-фазового варианта жидкостно-твёрдофазной хроматографии (NFLAC), в котором в качестве стационарной фазы используются полярные адсорбенты, а в качестве подвижной — неполярные или смешанные растворители. При использовании в качестве подвижных фаз смесей воды и смешивающихся с ней органических растворителей был обнаружен эффект обогащения водой слоя подвижной фазы, контактирующего с гидрофильным сорбентом, и соответственно, обеднения ей раствора, непосредственно не контактирующего с сорбентом. Следствием этого эффекта явилось влияние на параметры удерживания разделяемых веществ в дополнение к адсорбции на сорбенте их распределения между водно-органическими растворами с различным содержанием воды. Такой смешанный механизм удерживания явился основой

Таблица 5

Классификация хроматографических методов разделения веществ по агрегатному состоянию фаз, механизму удерживания разделяемых веществ стационарной фазой и (или) относительной полярности фаз и их роли в хроматографическом процессе

Агрегатное состояние фаз, участвующих в хроматографическом процессе, и их роль		Хроматографические методы и их варианты в зависимости от механизма удерживания разделяемых веществ стационарной фазой
Стационарная (неподвижная) фаза или фазы	Подвижная фаза (фаза-носитель)	
Твёрдое тело	Жидкость	Жидкостно-твердофазная: нормально-фазовая (NFLSC), вариант — HILIC, и обращённо-фазовая (RFLSC), вариант — HIC
		Ионообменная
		Аффинная
		Лигандообменная
		Эксклюзионная
Полярная жидкость	Неполярная жидкость	Нормально-фазовая жидкостно-жидкостная хроматография (NFLLC)
Неполярная жидкость	Полярная жидкость	Жидкостно-жидкостная хроматография с обращёнными фазами (RFLLC), экстракционная хроматография, ион-парная хроматография
Твёрдое тело	Газ	Газотвердофазная хроматография (GLS)
Жидкость	Газ	Газожидкостная хроматография (GLC)
Газ	Жидкость	Жидкостно-газовая хроматография (LGL)
Твёрдое тело или жидкость	Сверхкритический флюид	Сверхкритическая флюидная хроматография
Твёрдое тело и жидкость	Газ	Газожидкостно-твердофазная хроматография (GLSC)
Твёрдое тело и газ	Жидкость	Жидкостно-газо-твердофазная хроматография (LGSC)

метода хроматографии гидрофильных взаимодействий (HILIC) [37], явившимся одним из вариантов NFLSC. В отличие от него обращённо-фазный вариант жидкостно-адсорбционной хроматографии (RFLAC) применительно к разделению биомолекул в настоящее время часто рассматривается как хроматография гидрофобных взаимодействий (HIC) [38]. HIC широко используется при очистке белков с разделением последних за счёт различий в гидрофобности их молекул. Остальным методам в системе SL посвящены многочисленные легко доступные монографии и обзоры, а механизм удерживания

разделяемых веществ в каждом из перечисленных в табл. 5 методов этой группы понятен из названия метода.

В случае двух жидких фаз варианты хроматографических методов различаются в зависимости от роли, выполняемой полярной и неполярной фазами. Как и в случае ЛАС существует нормально-фазный вариант NPLAC, когда неподвижной является полярная фаза и обращённо-фазная с неподвижной неполярной фазой RPLAC. В последнем случае в рамках общего метода существуют отдельные методические направления: экстракционная и ион-парная хроматографии. Первая возникла как метод разделения неорганических веществ и основывается на данных, полученных в рамках метода жидкостно-жидкостной экстракции. Отсюда возник и сам термин экстракционная хроматография. Основные области её применения — препаративное выделение радионуклидов в радиохимии и решение задач неорганического анализа [39]. В органическом анализе распространение нашёл другой вариант RPLAC — ион-парная хроматография [40]. Последняя выделяется в самостоятельный метод по механизму удерживания разделяемых веществ — это ион-ионные взаимодействия диссоциирующих органических веществ, приводящие к образованию гидрофобных ассоциатов, удерживаемых неполярными фазами.

Методы газотвердофазной (GSL) и газожидкостной хроматографии (GLC) по механизмам удерживания разделяемых веществ до настоящего времени остаются одновариантными и различия внутри каждого из них проявляются только в условиях осуществления хроматографического процесса: в насадочном или капиллярном вариантах.

Возможности жидкостно-газовой хроматографии (LGC), предсказанной Дж. Гиддингсом, как самого эффективного метода жидкостной хроматографии [36] пока ещё до конца не выяснены и она находит применение только как метод определения растворённых в воде газов [35].

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) нашла широкое применение в химии высокомолекулярных соединений и в первую очередь в биохимии. Меньшая вязкость сверхкритических флюидов по сравнению с жидкими подвижными фазами позволяет работать при более высоких скоростях элюирования по сравнению с ВЭЖХ и соответственно сокращать время анализа и препаративного разделения. Особое место среди работ в области СФХ занимают исследования в области использования в качестве флюида воды в суб- и в сверхкритическом состоянии [41].

Появление хроматографических методов разделения одновременно с двумя стационарными фазами связано с тем, что в тех случаях, когда стационарными являются жидкие или газовые фазы, не имеющие своей формы и размеров, их диспергирование с целью обеспечить максимальную площадь межфазного контакта в хроматографической колонке достигается за счёт пористых твердофазных носителей стационарной фазы. Как правило, в качестве носителей используются вещества, инертные по отношению к компонентам разделяемых смесей и обоим фазам, участвующим в хроматографическом процессе, и, следовательно, не влияющие на процесс межфазного распределения между удерживаемой на носителе стационарной фазой и подвижной фазой, перемещающейся относительно нее. Но далеко не всегда удаётся найти носители, полностью сорбционно инертные по отношению к разделяемым веществам, т. е. на удерживание разделяемых веществ влияет их адсорбция на носителе из флюидной стационарной фазы. В результате реализуются хроматографические методы, в названии которых необходимо упоминать все три фазы, участвующие в межфазном распределении: например, газожидкостно-твердофазная хроматография. В этом случае стационарными (удерживающими) фазами являются и жидкость, и твердофазный носитель одновременно

с аддитивным вкладом каждой из фаз в удерживание веществ в хроматографической колонке. При этом дополнительный вклад в удерживание веществ их адсорбции на твердофазном носителе наиболее сильно проявляется в случае стационарных газовых фаз. Учитывая, что на пористых гидрофобных носителях при использовании полярных подвижных фаз практически всегда присутствует плёнка неподвижной газовой фазы, влияние адсорбции на носителе из неподвижной газовой фазы проявляется и в случае обращённо-фазной жидкостно-жидкостной хроматографии [42].

3.3. Хроматографические методы, соответствующие различным вариантам хроматографического способа осуществления процесса межфазного распределения. Сущность хроматографического способа осуществления межфазного распределения заключается в пространственном перемещении одной фазы относительно другой. Пространство, в котором осуществляется хроматографический процесс, может иметь форму цилиндрического канала и плоского слоя. Первый вариант соответствует случаю колоночной хроматографии, второй — планарной, в свою очередь, имеющей два варианта — бумажной и тонкослойной. Обязательным условием осуществления хроматографического процесса является максимально возможная площадь межфазного контакта, что достигается двумя способами: диспергированием стационарной фазы до минимально допустимых размеров или её фиксации в виде тонкой плёнки на поверхности стенок, ограничивающих возможно узкий канал для прохождения подвижной фазы. Таким каналом обычно служит капиллярная трубка, а осуществляемый в ней хроматографический процесс называется капиллярной хроматографией, в отличие от насадочной, когда пространство, в котором осуществляется хроматографический процесс, заполнено диспергированной стационарной фазой, называемой насадкой. В дополнение к традиционным вариантам насадочной и капиллярной хроматографии в последние годы появился новый вариант устройств для хроматографического разделения веществ — колонки с монолитными сорбентами [43], представляющими собой сплошную пористую среду, синтезируемую непосредственно в объёме колонки. Монолитные стационарные фазы позволили резко улучшить эффективность хроматографического процесса. Конечный эффект хроматографического разделения веществ, независимо от формы разделительного пространства, в котором оно производится, достигается за счёт многократного повторения актов межфазного распределения при относительном пространственном перемещении контактирующих друг с другом фаз.

Процесс хроматографического разделения может осуществляться по трём различным схемам, каждая из которых соответствует определённому варианту хроматографического способа межфазного распределения. Первая схема, которую обычно называют элюентной, хотя её более логично назвать зонной хроматографией, предполагает последовательный ввод в разделительное пространство: в колонку или в плоский слой, заполненные стационарной фазой, исходной смеси веществ и элюентов. В процессе элюирования первоначальная общая зона исходной смеси веществ, перемещаясь с потоком элюента по разделительному пространству, разделяется на зоны индивидуальных компонентов в соответствии с их коэффициентами распределения в используемой системе фаз.

Две другие схемы хроматографического разделения: фронтальная и вытеснительная применяются сравнительно редко. Фронтальная схема позволяет выделить в индивидуальном виде только один, наименее прочно удерживаемый стационарной фазой компонент, да и то только частично. Вытеснительная схема представляет интерес в частном случае препаративного хроматографического разделения, где частичное перекрытие зон разделяемых веществ компенсируется максимальной загрузкой ими колонки.

Помимо перечисленных выше вариантов хроматографического способа осуществления процесса межфазного распределения, в которых одна из фаз остаётся в раздельном пространстве неподвижной, существуют разновидности этого способа, в которых обе фазы находятся в движении относительно друг друга — «moving-bed chromatography». В результате проявляются различия в скоростях движения фронтов или дискретных зон отдельных веществ в потоках каждой из фаз, участвующих в хроматографическом процессе, и открывается возможность непрерывного разделения этих веществ. Идея наиболее универсального варианта непрерывного хроматографического разделения веществ — непрерывной двумерной хроматографии (НДХ) высказана Мартином ещё на начальном этапе развития хроматографии [44]. Согласно этой идее для непрерывного разделения смеси веществ на произвольное число фракций необходимо, чтобы слой сорбента бесконечной длины непрерывно перемещался с одной стороны относительно неподвижных систем подачи в него разделяемой смеси веществ и элюентов, а с другой — сборников элюата. Для имитации бесконечного слоя сорбента Мартин предложил изготовить его в форме полого вращающегося цилиндра. В качестве альтернативного решения был предложен вариант газожидкостной НДХ, в которой хроматографический процесс осуществляется в узком (капиллярном) зазоре между двумя плоскими полированными кольцами, удерживающими на контактирующих поверхностях слой жидкой фазы [45]. Система из двух колец непрерывно вращается, а в узкий зазор между пластинами на всей внутренней окружности колец через неподвижный колпак, соединённый с вращающимися кольцами ртутным затвором, постоянно подается газ-носитель. В тоже время в одну из точек внутренней окружности подается через капилляр разделяемая смесь. Фракции разделённых компонентов в потоке газа-носителя отбираются по внешней окружности кольца.

В 1950-70-е гг. предпринимались многочисленные попытки создания непрерывных двухкамерных хроматографов на принципах большинства хроматографических методов разделения, начиная с бумажной хроматографии [45] и включая различные варианты газовой [46–48], экстракционной [49], обращённо-фазную жидкостно-жидкостную [50] и ионообменную [51]. Среди перечисленных вариантов реализации схемы НДХ со сплошным слоем сорбента цилиндрической или кольцевой формы особое место занимают работы М. Тарамассо, который впервые предложил вариант НДХ, в котором движение сплошного слоя сорбента имитируется (simulated) перемещением системы идентичных хроматографических колонок, расположенных по образующей цилиндра [52].

Параллельно с попытками реализовать хроматографический процесс в варианте движущегося слоя «moving-bed» по двумерной схеме, предложенной Мартином, предпринимались многочисленные попытки реализации схемы непрерывной противоточной хроматографии (НПХ) [53, 54]. В отличие от НДХ, последняя обеспечивает возможность непрерывного разделения смеси веществ только на две фракции. В то же время НПХ интересна возможностью имитировать разделение смеси веществ на хроматографической колонке бесконечной длины с бесконечным числом теоретических тарелок, что позволяет разделять близкие по свойствам вещества.

Ввиду технических проблем, возникающих при необходимости герметизировать скользящие контакты между слоем сорбента и системами подачи элюента и сбора элюата, ни одно из перечисленных направлений НДХ в дальнейшем не нашло развития, если не считать найденную ей альтернативу для вариантов хроматографических методов разделения в системах двух флюидных фаз, одной из которых является полярная жидкость, в виде хроматомембранных методов, о которых будет сказано в разделе, посвящённом комбинированным методам. То же самое произошло с НПХ, ввиду

технической сложности реализации противоточного движения сорбента. Неожиданным техническим решением проблемы НПХ явился метод противоточной центрифужной хроматографии (ССС) [55], реализуемый в системе двух жидких фаз. В этом методе в отличие от других вариантов ЖЖХ не требуется носитель одной из фаз. Диспергирование одной фазы в потоке другой и её движение навстречу этому потоку обеспечивается действием центробежных сил, возникающих в колонках спиралевидной формы при их вращении вокруг внешней оси центрифуги или одновременно вокруг двух осей — собственной и оси центрифуги. Если в такую вращающуюся спиралевидную колонку с разных сторон вводить фазы, участвующие в хроматографическом процессе, произойдет их взаимное диспергирование и будет осуществляться встречное движение одной фазы относительно другой, а находящиеся в этой системе вещества будут разделяться между этими фазами согласно закономерностям НПХ. Метод СССР нашёл развитие и практическое применение преимущественно в препаративной биохимии.

Параллельно с СССР для решения аналогичных задач в противоточном варианте LSC был предложен метод Simulated Moving Bed Chromatography (SMBC) [56].

Поэтому НДХ можно было бы уже не заниматься, если бы в последние годы не появился вариант хроматографии с движущимся слоем сорбента (SMB) по смыслу малоотличающийся от НДХ, но представленный авторами, как новое направление в хроматографии, что ещё раз убеждает в необходимости исчерпывающей классификации методов.

Авторы метода решили проблему создания встречного потока сорбента в НПХ подобно тому, как её решил Тарамассо в НДХ. Движение сплошного слоя сорбента имитируется системой соединённых друг с другом ячеек, каждая из которых представляет собой хроматографическую колонку. Выход из каждой ячейки коммутируется со входом в следующую ячейку и в конечном итоге все ячейки оказываются связанными в петлю.

Идеи СССР и SMBC доведены до уровня промышленных устройств и находят практическое применение для разделения биологически активных веществ. В частности, SMBC, обеспечивающая возможность имитировать хроматографическую колонку любой длины, позволяет решать одну из сложнейших проблем разделения веществ: разделение энантиомеров [57]. Каждый из перечисленных в разделе 4.2 хроматографических методов разделения может быть реализован в любом из рассмотренных в этом разделе вариантов способа осуществления хроматографического процесса. В свою очередь сочетание одного из возможных вариантов методов хроматографического разделения с различными системами детектирования разделённых веществ приводит к появлению ряда хроматографических методов анализа.

3.4. Хроматографические методы анализа. Первым общим классификационным признаком хроматографических методов анализа является агрегатное состояние подвижной фазы: газовая, жидкостная и сверхкритическая флюидная хроматографии. Частным случаем жидкостной хроматографии, выделяемым по признаку химических форм аналитов, является ионная хроматография. Вторым общим признаком хроматографических методов анализа является схема регистрации аналитического сигнала, различия в которой проявляются в зависимости от того, аналиты определяются в подвижной фазе на выходе из разделительного пространства или в стационарной фазе непосредственно в его пределах. Первому случаю соответствует элюентная схема хроматографического анализа, второму — проявительная.

Развитие элюентной схемы, ставшей в настоящее время основной, началось с создания газового хроматографа, в котором было совмещено хроматографическое

разделение и детектирование разделённых веществ в потоке газа-носителя, выходящего из хроматографической колонки. Несмотря на широкое распространение газовых, а теперь, жидкостных и сверхкритических флюидных хроматографов, принцип функционирования которых основан на элюентной схеме анализа, необходимо отметить, что вариант схемы хроматографического анализа, в котором детектирование разделённых веществ производится в элюате, выходящем из колонки, имеет один общий недостаток. Концентрации веществ в элюате в K_{D_i} раз меньше, чем в стационарной фазе, где K_{D_i} — коэффициент межфазного распределения i -го вещества в условиях элюирования. Вынужденное разбавление при элюировании приводит к закономерной потере чувствительности при элюентной схеме хроматографического анализа по сравнению с той, которая может быть достигнута при детектировании аналитов непосредственно в стационарной фазе.

Поэтому схема хроматографического анализа с определением веществ в стационарной фазе непосредственно в хроматографической колонке или в тонком слое является более предпочтительной с точки зрения достигаемых пределов обнаружения аналитов. Тем не менее эта схема пока используется сравнительно редко, что объясняется ограниченными техническими возможностями детектирования веществ непосредственно в стационарной фазе. Во всех видах планарной хроматографии, где такую схему детектирования реализовать значительно проще, чем в колоночной, ей отдаётся предпочтение [38]. В последнее время наметилась тенденция к распространению сферы применения данной схемы и в капиллярном варианте колоночной хроматографии с использованием, в первую очередь, люминесцентных методов детектирования. На новом этапе развития хроматографии фактически происходит возврат к «цветовскому» варианту наблюдения хроматограммы непосредственно на колонке. Но при этом вместо визуального наблюдения на качественном уровне производится сканирование пластин или колонок соответственно по длине или по высоте с определением содержания веществ в разделённых зонах и получением количественных результатов [58]. Следуя терминологии автора метода М. С. Цвета и смысловому содержанию термина, именно эта схема хроматографического анализа является проявительной хроматографией. В процессе прохождения элюента через слой стационарной фазы в ней проявляются зоны индивидуальных компонентов анализируемой смеси веществ, подобно тому, как при обработке в соответствующих растворах проявляется «скрытое» изображение на фотопластинке.

3.5. Обобщённая классификация хроматографических методов. Рассмотренные варианты классификации хроматографических методов в зависимости от смысла, вкладываемого в термин «хроматография», могут быть обобщены в виде общей классификационной схемы, представленной в табл. 6.

Помимо уже упоминавшихся выше характеристик хроматографических методов, в табл. 6 используются характеристики, нуждающиеся в дополнительном пояснении. Изотермическая, с программированием температуры, градиентная, изократическая хроматографии — варианты методов разделения по зонной схеме, соответственно характеризующиеся: постоянством температуры в процессе разделения, её изменением по заданной программе, непрерывным или ступенчатым изменением состава подвижной фазы, её неизменным составом. Наконец, очевидным, не нуждающимся в специальных комментариях является выделение в хроматографических методах разделения двух направлений по назначению методов — аналитического и препаративного.

Содержание таких терминов, как классическая и высокоэффективная (high-performance), также используемых для характеристики хроматографических методов разделения вытекает из основных положений теории хроматографии. Эффективность

хроматографических методов определяется, во-первых, разрешением хроматографических пиков разделяемых веществ, зависящим от ширины их зон на выходе из разделительного пространства, а во-вторых, временем, затрачиваемым на получение конечного результата. Улучшение разрешения и сокращение временных затрат достигается за счёт использования стационарных фаз с минимальными размерами частиц или

Таблица 6

Классификация хроматографических методов в зависимости от смысла, придаваемого термину «хроматография»

№	Смысл термина «хроматография»	Критерии разграничения методов	Соответствующие варианты хроматографических методов
1	Многовариантный метод разделения	Агрегатное состояние фаз и их роль в хроматографическом процессе	Жидкостно-твердофазная, жидкостно-жидкостная, газожидкостная и т. п.
		Механизм взаимодействия разделяемых веществ со стационарной фазой	Жидкостно-адсорбционная, ионообменная, газоадсорбционная и т. п.
		Условия элюирования при зонной схеме разделения	Изотермическая, с программированием температуры, градиентная, изократическая и т. п.
		Назначение	Аналитическая, препаративная
2	Способ осуществления процесса межфазного распределения	Схема разделения	Зонная, фронтальная, вытеснительная
		Геометрическая форма пространства, в пределах которого осуществляется хроматографический процесс	Колоночная, планарная
		Способ диспергирования и фиксации стационарной фазы относительно потока подвижной	Насадочная, капиллярная
		Степень дисперсности или толщина плёнки стационарной фазы	Классическая, высокоэффективная (high-performance)
		Условия и направление относительного перемещения	Обычная, НПХ, НДХ
3	Многовариантный метод анализа	Агрегатное состояние подвижной фазы или химическая форма определяемых веществ	Газовая, жидкостная, сверхкритическая флюидная, ионная
		Схема определения разделённых веществ	Элюентная, проявительная

с минимальной толщиной их плёнок в капиллярном варианте и, наконец, использованием специальных сорбентов «core shell» design, позволяющих уменьшить длину диффузионного пробега разделяемых частиц в фазе сорбента, и уже упоминавшихся монолитных сорбентов. При этом понятие «высокоэффективная хроматография»

(high-performance chromatography) часто подменяется термином «хроматография высокого давления» (HPC), который далеко не адекватен сущности характеризуемого хроматографического процесса. Если первый термин отражает конечный результат — хорошее разрешение хроматографических пиков, второй — подчеркивает необходимость использования мелкодисперсных сорбентов, а, соответственно, высокого давления, чтобы продавить через слой такого сорбента элюент.

Тем не менее стремление к повышению эффективности хроматографического процесса и необходимость использования для этого колонок, заполненных мелкодисперсными насадками вызывает потребность в насосах, обеспечивающих всё более высокое давление для пропускания через колонки элюентов. Поэтому на новом этапе развития жидкостной высокоэффективной хроматографии появился её вариант, который вошёл в научную литературу, как хроматография ультравысокого давления (UHPLC) [59].

Согласно табл. 6 для исчерпывающей характеристики любого из хроматографических методов разделения необходимо включение признаков хроматографии как способа осуществления процесса межфазного распределения и одного из вариантов хроматографических методов разделения.

Соответственно для полной характеристики хроматографического метода анализа дополнительно необходимы признаки хроматографических методов разделения и хроматографического способа межфазного распределения. Примером полной характеристики метода разделения могла бы быть: «колоночная насадочная высокоэффективная жидкостно-адсорбционная зонная изократическая хроматография». На практике необходимость в таком обилии эпитетов к слову хроматография отсутствует. Обычно в определённом контексте достаточно одного, раскрывающего важнейшие признаки метода с точки зрения решаемой аналитической или препаративной задачи. Однако для понимания сущности используемого метода и его возможностей необходимо иметь в виду все характеристические признаки хроматографических методов.

Приведённая классификационная схема охватывает практически все хроматографические методы за редкими исключениями их внесистемных вариантов, таких как противоточная центрифужная хроматография (CCC) [55], в которой используется нетрадиционный приём диспергирования одной из фаз и создание их встречных потоков за счёт центробежных сил.

4. Мембранные методы разделения.

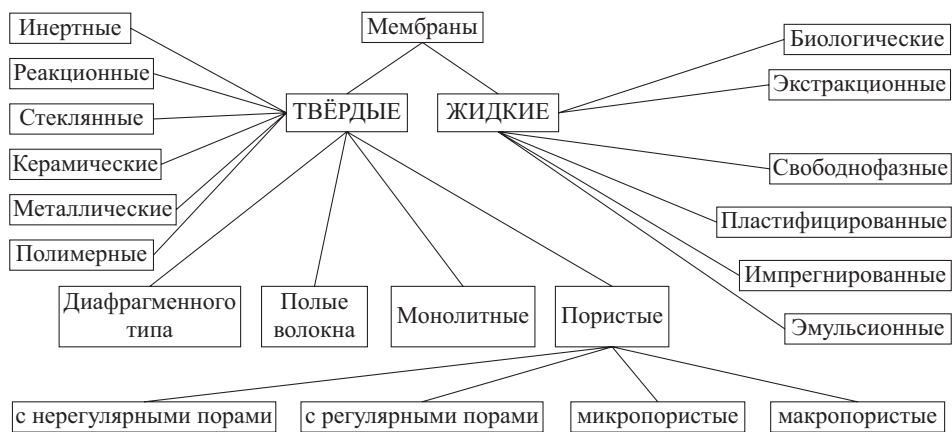
4.1. Внутригрупповая классификация мембранных методов разделения.

Согласно общей классификации методов разделения, основанной на принципах фазовых превращений и межфазных переносах, третья группа включает методы, разделение в которых достигается за счёт характеристических свойств, проявляемых веществами при их индуцированном, т. е. вызванном воздействием каких-либо сил, переносе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу. Промежуточная фаза, являющаяся перегородкой между двумя первыми, полностью соответствует буквальному переводу с латинского термина «мембрана» — перепонка. Поэтому соответствующие методы разделения называются мембранными. Как и в двух предыдущих случаях в качестве общего критерия внутригрупповой классификации мембранных методов может быть использовано агрегатное состояние фаз, участвующих в процессе разделения. Дополнительным специфическим классификационным признаком для этой группы методов является движущая сила процесса межфазного переноса веществ, вызывающая проявление присущих им характеристических свойств, таких как размер, заряд и масса образующих их частиц или их совокупность. Эти свойства определяют способность веществ к проникновению через мембраны под воздействием сил различной природы:

градиентов химического и электрического потенциалов или давления (табл. 7). При этом специфика метода определяется природой действующих сил, а не постоянством их величины, как это ранее предлагалось в классификации, представленной в табл. 1 [5].

Приведённая классификация, учитывающая агрегатное состояние фаз в системе, обеспечивающей разделение веществ, позволяет рассматривать мембранные методы в одной логической цепи с другими методами разделения. В то же время мембранные методы существенно отличаются от других ранее рассмотренных методов разделения, как по своим возможностям, так и по областям применения. Переход от методов, основанных на однократном равновесном распределении веществ между фазами, к хроматографическим оправдан в первую очередь с точки зрения значительно более высоких коэффициентов разделения. Мембранные методы обычно не дают существенных преимуществ по чистоте разделения по сравнению с методами, основанными на однократном равновесном межфазном распределении веществ. Их преимущества проявляются в том, что они позволяют добиться большей производительности на единицу количества разделяющей фазы и осуществлять процесс разделения непрерывно. Поэтому многочисленные исследования в области мембранных методов разделения в подавляющем большинстве случаев проводятся с перспективой создания новых промышленных технологий.

Возможности проявления разделяемыми веществами индивидуальных характеристических свойств в процессах мембранного разделения определяются в первую очередь материалом и структурой применяемых мембран [60]. Поэтому для разграничения методов этой группы помимо их собственной классификации необходима классификация существующих типов мембран. Все известные мембраны могут быть условно разделены на несколько групп по целому ряду классификационных признаков (см. рисунок).



Разновидности мембран, используемых в мембранных методах разделения

Исходя из приведённой на рисунке схемы, первым таким признаком является агрегатное состояние мембранной фазы. По этому признаку мембраны делятся на твердофазные и жидкие. Первые в свою очередь делятся по механизму переноса разделяемых веществ на инертные и реакционные, по структуре — на сплошные и пористые, с большим разнообразием последних в зависимости от размеров пор: микропористые и макропористые, с регулярными и нерегулярными порами. Дополнительно твердофазные мембраны делятся в зависимости от их конфигурации на мембраны диафрагменного типа и полые волокна. Наконец, наибольшее разнообразие в возможные типы

твердофазных мембран вносит классификация по природе материала, из которого они изготовлены: стеклянные, керамические, металлические, полимерные. Основным классификационным признаком жидких мембран является способ фиксации мембранной фазы между отдающей и принимающей. По этому признаку жидкие мембраны делятся на свободнофазные, пластифицированные, импрегнированные и эмульсионные. По природе процессов мембранного транспорта, жидкие мембраны делятся на биологические и экстракционные.

Из перечисленных на рисунке мембран наиболее часто используются твердофазные мембраны, имеющие регулярные, т. е. близкие по размерам поры. К их числу в первую очередь относятся полимерные мембраны типа «Миллипор» и ядерные фильтры — нуклеопоры. Те и другие имеют прямолинейные поры, направленные перпендикулярно к поверхности мембраны, но существенно отличаются по такому показателю, как просветность, под которой понимается выраженное в процентах отношение суммарной площади сечения всех пор к общей площади мембраны. Просветность мембран «Миллипор» достигает 80%, в то время как максимальная просветность «Нуклеопор» составляет менее 10%. Последнее связано с технологией их изготовления. Ограниченная просветность нуклеопор с точки зрения их гидро- и аэродинамической проницаемости в некоторой степени компенсируется их меньшей толщиной при сохранении механической прочности. Обычная толщина нуклеопор находится на уровне 10 мкм, по сравнению со 100–150 мкм для мембран «Миллипор». Эти различия связаны с природой материалов, из которых они изготавливаются. Последние изготавливаются из целлюлозы и соответственно смачиваются водой и водными растворами, имеют минимальный разброс пор по размерам в интервале от сотых долей до единиц микрометра. Мембраны, называемые нуклеопорами, как правило, изготавливаются из гидрофобных полимеров (лавсана, полипропилена и т. п.), подвергнутых облучению заряженными ядерными частицами. Травление оставленных частицами треков приводит к получению пористых мембран с близкими по размерам параллельными прямолинейными порами. При соизмеримой однородности пор по размерам мембраны «Миллипор» предпочтительнее при фильтрации водных растворов, нуклеопоры — газообразных сред, вследствие их меньшей вязкости.

Применение в мембранных методах разделения мембран того или иного типа в первую очередь определяется движущей силой процесса мембранного транспорта. По этому признаку все мембранные методы делятся на диффузионные, электро- и баромембранные.

4.2. Диффузионные мембранные методы. Движущей силой «мембранного транспорта» в этом случае является градиент химического потенциала на межфазных границах, который является функцией разности концентраций переносимого вещества в отдающей и принимающей фазах и соответственно в фазе мембраны.

Для селективного выделения веществ диффузионными мембранными методами необходимы мембраны, обеспечивающие преимущественный переход выделяемых веществ из отдающей фазы в фазу мембраны и достаточно большие коэффициенты диффузии при минимальной толщине самих мембран. Этим требованиям в максимальной степени отвечают клеточные мембраны живых организмов, обладающие уникальной селективностью. Живые клетки разделены между собой липидным слоем мембраны. Липидный слой избирательно проницаем для молекул воды и некоторых ионов. Перенос этих веществ через клеточные мембраны осуществляется по каналам, специфическим для каждого вида частиц. Понятие канал в данном случае выходит за рамки традиционного смысла этого термина. Под каналом подразумевается вещество, являющееся

переносчиком определённых молекул или ионов через липидный слой мембраны. Так, водным каналом, т. е. веществом, ответственным за перенос молекул воды, является специальный белок, получивший название аквапорина 1.

Исходя из биохимической модели селективного переноса веществ через клеточные мембраны, их искусственные аналоги должны представлять собой слой неполярного органического растворителя, аналога липидного слоя клеточных мембран, содержащего в своем составе молекулы, способные избирательно связывать и переносить через слой этого растворителя выделяемые вещества, т. е. выполнять функцию каналов в биологических мембранах. Многочисленные попытки создания искусственных аналогов клеточных мембран пока существенными успехами не увенчались. Практически реализованы различные схемы мембранной экстракции, в которых липидный слой клеточной мембраны заменён жидкими экстрагентами. Предложено несколько способов фиксации экстрагента между отдающей и принимающей фазами. В варианте свободно-фазной жидкой мембраны слой экстрагента помещается между двумя неселективными твердофазными гидрофильными мембранами. Во втором случае экстрагент по аналогии с экстракционной хроматографией удерживается в порах смачиваемого им, но не набухающего в нем полимера — случай, так называемых импрегнированных мембран, впервые реализованных на пластинах из пористого политетрафторэтилена [61]. В обеих схемах мембранная фаза сохраняет все физические и химические свойства свободного экстрагента. В случае третьей схемы — пластифицированных мембран [62] экстрагент за счёт сольватационных взаимодействий удерживается в объёме набухающего в нем полимера. Последняя четвёртая схема — мембранная экстракция в «множественных эмульсиях» [63]. В этом случае в экстрагент, используемый в качестве мембраны, добавляется эмульгатор, позволяющий создать устойчивые эмульсии, в которых капли принимающей фазы окружены тонкой плёнкой жидкой мембраны.

Исходя из очевидных аналогий между биологическими и экстракционными мембранами, дальнейшие поиски селективно проницаемых мембран для выделения веществ из водных растворов сосредоточены в области жидких мембран. При этом используются все известные схемы их технического воплощения: свободно-фазные, на носителях и эмульсионные. Наибольшее внимание привлекают жидкие мембраны импрегнированные на волоконных инертных пористых носителях. Подобные мембраны находят применение на стадии пробоподготовки для концентрирования аналитов, как наиболее удобное техническое решение для микроэкстракторов [64]. Тем не менее жидкие экстракционные мембраны не находят широкого практического применения ввиду ненадёжности двух первых схем их фиксации в форме перегородок между отдающей и принимающей фазами и технической сложности реализации третьей схемы.

Практическое применение процессы диффузионного выделения целевых компонентов из жидких сред находят в варианте использования твердофазных мембран. Процесс обычного диализа — транспорт ионов и (или) молекул через так называемые полупроницаемые мембраны, под которыми понимаются набухающие в водных растворах полимерные мембраны. Подобные мембраны обеспечивают селективность выделения ионных и молекулярных форм, которая проявляется по отношению к коллоидным частицам. Типичным материалом мембран этого типа является целлофан. Диализаторы с полупроницаемыми мембранами находят применение в системах генерирования растворов реагентов, как в автоматизированных анализаторах водных сред, так и в условиях лабораторного анализа.

Наибольший практический интерес из диффузионных методов с применением твердофазных мембран представляют газодиффузионные методы, в которых выделяемыми

веществами являются газообразные соединения. Газодиффузионное выделение осуществляется из одной флюидной фазы в другую через разделяющую их твердофазную мембрану. По этой схеме чаще всего решается задача направленного дозирования газообразных компонентов в газовые среды, например, для генерирования в потоке стандартных газовых смесей, используемых для градуировки газоанализаторов. Для генерирования стандартных газовых смесей наиболее удобной схемой является использование ампул из газопроницаемого полимера, обычно политетрафторэтилена, заполненных раствором, содержащим дозируемое вещество. Типичная аналитическая задача, решаемая в системах газ — твёрдая фаза — жидкость — непрерывное жидкостно-абсорбционное выделение целевых газообразных или легколетучих компонентов из анализируемой газообразной среды в жидкую среду, максимально удобную для определения присутствующих в газовой среде аналитов с помощью проточных детекторов. Подобная схема используется для газодиффузионного выделения из воздуха в водные растворы микропримесей реакционноспособных неорганических газов (таких как диоксид серы, азотистая кислота, галогеноводороды и т. п.).

Для решения всех перечисленных задач наиболее предпочтительными являются химически инертные сплошные или пористые полимерные мембраны. Для непрерывного пробоотбора чаще всего применяются микропористые политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) или полипропиленовые мембраны. Для корректировки кислотности раствора за счёт диффузии через мембрану уксусной кислоты или аммиака более надёжны сплошные мембраны из силиконовой резины.

Во всех упомянутых выше примерах газодиффузионные методы используются для выделения газообразных и легколетучих веществ без их разделения с другими газообразными компонентами. Практически единственным исключением среди газопроницаемых мембран в плане возможности селективного выделения только одного целевого компонента из смеси газов, являются металлические мембраны на основе палладия и его сплавов [60]. Проницаемость таких мембран по отношению к водороду на несколько порядков превышает их проницаемость по отношению к остальным газам, что позволяет получать водород более чистый, чем при прямом электролитическом способе его получения. При этом наиболее привлекателен комбинированный вариант получения водорода, когда выделение производится на полой палладиевой катод, стенки которого одновременно служат газодиффузионными мембранами. Во внутреннем объёме такого катода выделяется максимально чистый водород. Соответственно, подобные электролизёры используются в лабораторных генераторах водорода для его получения в препаративных целях.

Особое место среди диффузионных мембранных методов занимает первапорация [65]. Метод основан на селективной проницаемости некоторых природных и синтетических материалов для различных компонентов жидких смесей. Движущей силой процесса первапорации, как и в других диффузионных мембранных методах является разность химических потенциалов выделяемого вещества по обе стороны мембраны.

Метод первапорации находит практическое применение преимущественно для решения производственных задач. В частности, задач разделения водноспиртовых смесей, где применение дистилляционных методов ограничено из-за образования азеотропов. Обсуждается возможность применения испарения через мембрану для опреснения воды. Пока для решения подобной задачи по экономическим показателям этот метод уступает рассматриваемому далее методу обратного осмоса, но не исключается, что эти экономические ограничения могут быть преодолены.

4.3. Электромембранные методы. В качестве наиболее распространённой разновидности реакционных мембран могут рассматриваться ионообменные мембраны, полимерная структура которых с точностью до состава полимерной матрицы аналогична структуре ионообменных смол: катионитов и анионитов. Подобные мембраны соответственно позволяют выделять катионные и анионные формы элементов методом электродиализа.

В общем случае селективность ионообменных мембран ограничена избирательным переносом катионов или анионов. Числа переноса по ионам одного знака заряда у лучших образцов ионообменных мембран превышают 95%. Интерес к методу в определённый период времени был связан с решением производственной задачи опреснения воды, но этот интерес существенно снизился после появления рассматриваемого далее метода обратного осмоса.

Вторым электромембранным методом является электроосмотическая фильтрация. Традиционно электроосмос в течение длительного времени рассматривался как одно из электрокинетических явлений, сопутствующее электродиализу, но не представляющее самостоятельного практического интереса. Открытие эффекта удерживания электроразряженных примесей пористыми политетрафторэтиленовыми мембранами при электроосмотической фильтрации через них воды [66] позволило рассматривать электроосмос как перспективный мембранный метод разделения. Этот метод применим для концентрирования электроразряженных (ионных и коллоидных) примесей из крайне разбавленных водных растворов, таких, например, как дождевая и талая вода, а также вода высокой чистоты [67].

В случае аналитических приложений достоинства метода электроосмотической фильтрации в наибольшей степени проявляются при анализе воды высокой чистоты, получаемой и используемой в промышленных масштабах в тепловой и атомной энергетике, в биохимических технологиях, в микроэлектронике и т. п. Здесь, среди безреагентных методов суммарного концентрирования электроразряженных примесей в ионных и коллоидных формах, электроосмотическая фильтрация оказывается наиболее привлекательной альтернативой упариванию, существенно превосходя последнее по экспрессности и полноте выделения примесей. На параметры электроосмотического концентрирования практически не влияет присутствие в растворе недиссоциированных или малодиссоциированных соединений. Поэтому электроосмос можно применять для концентрирования заряженных форм примесей из водных растворов полярных органических и малодиссоциированных неорганических соединений (этиленгликоль, глюкоза, пероксид водорода, борная кислота и т. п.). Метод можно также применять для концентрирования и отделения электроразряженных органических примесей, например, продуктов деструкции ионообменных смол, т. е. сульфокислот и четвертичных аммониевых оснований.

Электроосмос через инертные пористые мембраны помимо решения аналитических задач обеспечивает возможность получения воды высокой чистоты [68]. Процесс электроосмотической деионизации воды реализуется при проведении последовательных операций электроосмотической фильтрации воды через две мембраны с разным знаком заряда поверхности. Преимуществом электроосмотической деионизации воды по сравнению с ионообменной является отсутствие в финишной воде продуктов деструкции ионообменных смол, что исключает необходимость её дополнительной адсорбционной очистки. В то же время возможности метода объективно ограничены суммарным содержанием в исходной очищаемой воде ионных примесей на уровне $\leq 1,10^{-3}$ моль/л, так как объёмная скорость электроосмотического потока (ЭОП) резко

падает с увеличением общего солевого содержания, что позволяет рассматривать электроосмофильтрацию только как метод финишной очистки воды после дистилляции или обратного осмоса.

4.4. Баромембранные методы. В основе третьей группы мембранных методов лежит перенос веществ через пористые мембраны под действием градиента давления. В зависимости от диаметра пор применяемых мембран различают процессы и соответственно методы обратного осмоса (мембраны с диаметром пор $1,10^{-3}$ – $1,10^{-2}$ мкм), ультрафильтрации ($1,10^{-2}$ – $0,1$ мкм) и микрофильтрации ($0,1$ – 10 мкм). Первый метод, иногда называемый гиперфильтрацией, относится только к случаю водных растворов. Два последних метода одинаково эффективны для выделения примесей, как из жидких, так и из газообразных сред. В каждом из диапазонов размеров пор в соответствующих баромембранных методах применяются мембраны с регулярными порами, т. е. с порами, максимально близкими по размерам.

В любом из баромембранных методов механизм выделения частиц из фильтруемой флюидной среды только в самом грубом приближении может рассматриваться как механическое удерживание за счёт того, что размеры частиц превосходят размеры пор в мембране. Существенный вклад в удерживание частиц особенно из газовой фазы дают электростатические взаимодействия. В результате последних мембраной удерживаются частицы значительно меньших размеров, чем размеры пор. Поэтому в случае микро- и ультрафильтрации нельзя гарантировать строгое соответствие размеров выделяемых частиц диаметру пор. Соответственно методы мембранной фильтрации позволяют преимущественно осуществлять суммарное выделение частиц, превосходящих определённые размеры и только в определённом приближении производить фракционирование частиц по размерам. Границы диапазонов размеров выделенных таким образом частиц оказываются существенно размыты.

Среди рассматриваемой группы методов особое место занимает метод обратного осмоса. Он обеспечивает «ионную фильтрацию» водных растворов, т. е. выделение ионных форм элементов. Обратный осмос реализуется в условиях фильтрации раствора под давлением, превосходящим величину осмотического давления [69]. Несмотря на множество технологических проблем, возникающих при практической реализации подобного процесса, метод обратного осмоса находит широкое практическое применение. Первоначально обратный осмос был разработан для обессоливания морской воды и до сих пор его чаще всего используют в технологиях водоподготовки вместо дистилляции для получения воды с низким уровнем минерализации. В настоящее время он широко используется также для понижения концентрации солей в умеренно и слабо солёных водах в ряде промышленных отраслей [70]. Важнейшей из решаемых задач является очистка сточных вод. Перечень производств, где обратный осмос применяется для очистки сбросов постоянно растёт. Одно из главных преимуществ обратного осмоса заключается в значительной экономии энергии. Энергетические затраты в случае обратного осмоса составляют лишь 25% от тех, что требуются для дистилляции.

Два последних баромембранных метода: микро- и ультрафильтрация преимущественно находят применение в аналитической и препаративной микробиологической практике. В микробиологическом анализе микрофильтрация применяется, например, для определения суммарного содержания в воде бактерий группы кишечных палочек (БГКП). При этом применение метода мембранной фильтрации способствовало существенному прогрессу в анализе по сравнению с ранее применявшимися методами, основанными на косвенных признаках присутствия БГКП. Для суммарного выделения вирусов используется фильтрация через мембраны с размером пор $0,025$ мкм и т. п.

Основной областью применения ультрафильтрации является суммарное концентрирование макромолекул, например, белков. Реже ультрафильтрация применяется для фракционирования макромолекул по размерам, дополняя тем самым метод эксклюзионной хроматографии. Основные области практического применения ультрафильтрации — промышленные технологии в фармакологии, в микроэлектронике, молочной промышленности и т. п., т. е. всюду, где существует потребность в выделении высокомолекулярных примесей из жидких сред, или очистке последних от подобных примесей.

Методы микро- и ультрафильтрации первоначально были разработаны для выделения примесей из водных сред, но очень скоро нашли применение и для выделения аэрозолей воздуха. При анализе аэрозольных частиц в воздухе мембранные фильтры обладают рядом объективных преимуществ по сравнению с фильтрами из волокнистых материалов. Частицы, задержанные мембранными фильтрами, остаются на их поверхности, где их можно легко анализировать микроскопически или с помощью химических методов. До того как были разработаны мембранные фильтры, микроскопический анализ по размерам частиц аэрозолей, присутствующих в воздухе, был более трудоёмким.

Самостоятельным направлением в мембранной фильтрации воздуха является метод фильтрации через реакционные импрегнированные мембраны, т. е. мембраны пропитанные каким-либо поглотительным раствором. В качестве носителя поглотительного раствора обычно используют целлюлозные фильтры. Мембраны, импрегнированные растворами специальных реагентов, обычно проявляют высокую селективность к выделяемым веществам. Например, селективными по отношению к NO_2 являются мембраны, импрегнированные сульфаниламидом.

5. Методы разделения в пределах одной фазы.

5.1. Принципы внутрифазного разделения и внутригрупповая классификация методов. Эта группа объединяет методы, основанные на характеристических свойствах ионов, атомов и молекул, проявляемых ими в пределах одной флюидной фазы при воздействии электрического, магнитного, гравитационного и теплового полей или центробежных сил. Эффект разделения достигается за счёт различного по скорости и (или) по направлению пространственного перемещения частиц в пределах фазы, в которой происходит их разделение. Различия в скорости и направлении пространственного перемещения ионов, атомов или молекул проявляются в зависимости от их массы, размеров и заряда, а также энергии взаимодействия между разделяемыми частицами и молекулами, образующими среду, в которой происходит разделение. Относительная роль тех или иных факторов в достижении конечного эффекта разделения, в свою очередь, зависит от природы действующих на разделяемые частицы сил. Наиболее очевидный случай — электрофоретическое разделение ионов в растворах за счёт различий в скоростях их движения в электрическом поле. Различия в массе и заряде в наибольшей степени проявляются при воздействии на ионизованные частицы ускоряющего электрического поля и отклоняющего магнитного или другого электрического поля в вакууме. Этот способ воздействия на систему лежит в основе масс-сепарационного метода. При разделении под воздействием центробежных сил — ультрацентрифугировании определяющим фактором оказывается масса молекул.

Кроме этих, давно уже ставших традиционными, методов внутрифазного разделения, использующих различия в скоростях и направлениях пространственного перемещения веществ, во второй половине XX в. появилась целая группа методов, получивших название ППФ(FFF)-методов [71]. Расшифровка этой аббревиатуры: Field—Flow—Fractionation. В названиях конкретных методов к этой аббревиатуре добавляется первая

буква, характеризующая природу действующих сил: ЭППФ(EFFF)-, СППФ(SFFF)-, ТППФ(TFFF)-фракционирование в электрическом, гравитационном (седиментационное) и тепловом поле соответственно.

Любой из известных методов внутрифазного разделения может быть охарактеризован агрегатным состоянием фазы, в пределах которой происходит разделение, и природой сил, вызывающих пространственные перемещения ионов, атомов или молекул в пределах этой фазы (табл. 8).

Для большинства методов этой группы характерно отсутствие чёткой границы в приложении к разделению гомогенных и гетерогенных смесей веществ. Например, электрофорез возник и до сих пор иногда рассматривается только как метод разделения коллоидных частиц. По своей сути — это метод разделения любых заряженных частиц под действием электрического поля за счёт их различных подвижностей в объёме флюидных фаз. В общем случае размеры частиц не оговариваются, и область применения метода охватывает и простые ионы, и макроионы аминокислот, и заряженные частицы коллоидов и взвесей. Аналогично обстоит дело с ультрацентрифугированием и FFF-методами. Даже в тех случаях, когда метод имеет достаточно чёткие границы применимости в зависимости от размеров или масс разделяемых частиц, их положение на условной шкале дисперсности частиц различной природы не привязано к принятой границе гомогенности.

Для методов разделения в пределах одной фазы в большинстве случаев характерны сложные аппаратные решения, и их применение в аналитической химии оправдано, если они открывают возможности, которых не имеют другие более простые методы. Из методов этой группы самым простым по техническому оформлению является метод электрофоретического (электромиграционного) разделения ионов в растворе, имеющий широкие области применения в аналитической химии. В то время как основная сфера применения электрофореза в газовой фазе — улавливание аэрозольных частиц из газовых потоков, в первую очередь, выделение минеральных составляющих или частиц несгоревшего топлива в выбросах тепловых электростанций, котельных и т. п.

Масс-сепарация как метод разделения интересна в первую очередь тем, что она является основой одного из наиболее эффективных «hyphenated» методов химического анализа — масс-спектрометрии. Здесь произошло ещё более тесное слияние метода разделения и метода конечного определения, чем в случае хроматографических методов анализа, что делает неоправданным раздельно рассматривать метод масс-сепарационного разделения и масс-спектральные методы анализа. Сведения о масс-сепарации в основном сосредоточены в малодоступной литературе, посвящённой обогащению изотопов. Принципы метода понятны из обширной литературы, посвящённой масс-спектральному анализу [72]. Традиционное отнесение масс-спектрометрии к спектральным методам анализа объясняется формальной аналогией масс-сепарационного разделения с разложением в спектр электромагнитного излучения, откуда и само название метода — масс-спектрометрия.

FFF-методы привлекли большое внимание аналитиков и успешно развиваются благодаря существенно расширившимся возможностям разделения веществ по размерам и конфигурации молекул, как в препаративных, так и в аналитических целях [71]. В последнем случае на основе FFF-методов начали формироваться соответствующие гибридные методы анализа по схеме выполнения анализов, аналогичные хроматографическим. В этих методах к FFF-разделительным устройствам — фракционаторам подключаются проточные детекторы, аналогичные детекторам, применяемым в жидкостной хроматографии.

5.2. Электрофорез и его варианты. Метод разделения, основанный на различиях в скоростях пространственного перемещения электрозаряженных частиц в растворах, имеет более чем вековую историю. За это время предлагалось множество названий фактически одного и того же метода. Электрофорез, ионофорез, ионография, электрохроматофорез, электрофореграфия, электромиграция — далеко не полный перечень синонимов, появившихся за этот период. Наряду с субъективными факторами — желанием авторов каждого нового названия открыть новый метод, есть и объективные причины. Электрофорез возник в рамках коллоидной химии, как одно из электрокинетических явлений — обратное электроосмосу: движение электрозаряженных частиц твёрдой фазы относительно раствора. Применение его для разделения ионов объясняет появление методов ионофореза и ионографии. В качестве обобщающего термина достаточно долго использовалось понятие электромиграционного метода, но в последние годы наиболее часто употребляемым термином снова стал электрофорез, т. е. имеет место возврат к первоначальному названию.

По схемам осуществления процесса разделения метод электрофореза формально похож на хроматографические методы. Разделение осуществляется в цилиндрической колонке или на плоскости. При этом чтобы минимизировать влияние на результаты разделения конвективного перемешивания раствора, внутренний объём колонки или плоский зазор между стенками разделительного пространства заполняются мелкодисперсным гранулированным материалом, в максимально возможной степени инертным по отношению к разделяемым ионам и среде, в которой они находятся. Другим приёмом предотвращения конвективного перемешивания раствора является осуществление электрофоретического разделения в капилляре. В этом случае существует формальная аналогия с капиллярной хроматографией. При электрофоретическом разделении на слое специальной бумаги, удерживающей раствор электролита в поровом пространстве, имеет место полное внешнее сходство с хроматографией на бумаге.

Существуют и другие аналогии. Возникший на заре развития электрофореза метод подвижной границы аналогичен фронтальному процессу в хроматографии. В этом случае разделение ионов в электрическом поле происходит непосредственно в растворе их смеси. В наиболее распространённом случае зонного электрофореза имеет место общность с зонным режимом разделения в хроматографии. При этом эффективность процесса разделения также характеризуется высотой и числом теоретических тарелок.

Вместе с тем между хроматографическими методами и электрофорезом существует принципиальное различие. Это различие заключается в том, что при электрофоретическом разделении гранулированный или пористый материал, заполняющий разделительное пространство, служит только вспомогательным средством для предотвращения конвективного перемешивания слоя раствора электролита. Межфазное распределение между раствором электролита и наполнителем в общем случае не является фактором, влияющим на скорость электромиграции ионов в растворе.

В качестве материалов-наполнителей устройств для электрофоретического разделения используют бумагу, ацетат целлюлозы, кварцевый песок и т. п. Но наиболее предпочтительной схемой электрофоретического разделения является стабилизация слоя электролита в капилляре. Капиллярный вариант электрофоретического разделения известен сравнительно давно, но интерес к нему особенно усилился в последние годы по мере совершенствования техники микродетектирования. Объединение электрофоретического разделения в капилляре с проточными детекторами привело к появлению нового гибридного метода анализа — капиллярного электрофореза [73]. В настоящее

время метод капиллярного электрофореза вышел за рамки неорганического анализа и находит широкое применение при анализе биологических сред.

5.3. ППФ-методы (FFF-methods). Разделение веществ этими методами осуществляют в плоском канале, образованном двумя плоскопараллельными пластинами с максимально гладкими поверхностями. Толщина канала выбирается такой, чтобы обеспечить максимально крутой параболический профиль скоростей потока раствореносителя по сечению канала. В промышленно выпускаемых приборах, фракционаторах, эта толщина W обычно не превышает 250 мкм. Частицы веществ, введенные с потоком носителя в подобный канал подвергаются воздействию поля, направленного поперёк потока в канале. В результате этого воздействия молекулы или более крупные частицы смещаются к одной из стенок канала, называемой аналитической, и попадают в область меньших скоростей потока. При этом величина смещения зависит от размеров частиц и силы, с которой на них воздействует поле. Формирующиеся около аналитической стенки зоны частиц определённых размеров подвергаются диффузионному размытию до некоторой, соответствующей их размерам величины l_A или l_B , где A и B — индексы разделяемых веществ. Суммарная скорость движения этих зон по каналу будет зависеть от того, в область каких скоростей потока преимущественно попадут эти зоны. Если компонент B , попадает в область более высоких скоростей, чем компонент A , он будет выходить из канала первым, а компонент A — вторым. Фракционирование в поперечном поле автор метода Гиддингс рассматривал как «однофазную хроматографию» [71]. С точки зрения физико-химических принципов трудно согласиться с подобной аналогией, так как любой хроматографический метод по определению основан на межфазном распределении и однофазным быть не может. Аналогия здесь другая. Подобно хроматографии, фракционирование в поперечном поле является не конкретным методом, а общей методологией или общим принципом разделения веществ для целой группы методов. Важнейший признак их индивидуальной классификации — природа действующего поперечного силового поля, которую автор метода рассматривал в качестве общего классификационного критерия всех методов разделения [5].

Измеряя концентрацию разделяемых веществ в носителе на выходе из канала, можно получить фрактограмму — кривую в координатах время (объём) — отклик детектора, аналогичную хроматограммам, на которой каждому компоненту будут соответствовать пики со своими параметрами удерживания.

Теоретически в ППФ(FFF)-методах может быть применено любое поле, действующее на макромолекулы или коллоидные частицы. Чем больше диффузное размытие зоны l , тем с большей скоростью она будет двигаться с потоком вдоль щели, так как скорость потока увеличивается по мере удаления от ограничительных стенок. К числу важнейших методов этой группы, уже прошедших практическую апробацию, относятся методы, перечисленные в табл. 9.

Одним из первых и наиболее детально изученных вариантов ППФ(FFF)-методов является СППФ(SFFF). В этом случае в поперечном направлении к потоку раствореносителя действует гравитационное поле или центробежная сила, создаваемая центрифугой. Значения молекулярных масс разделяемых частиц определяются силой действующего поля. В плоском канале под действием только гравитационного поля легко разделяются крупные частицы размером более 1–2 мкм. Разделение более мелких частиц требует помещения разделительной щели в поле центробежных сил. Для достижения нижнего предела молекулярной массы $\approx 5 \cdot 10^5$ необходимо, чтобы величина центробежного ускорения достигла значения $\sim 10^5 g$. Метод нашёл применение для определения размеров частиц суспензий как неорганического, так и органического происхождения.

Таблица 7

Внутригрупповая классификация мембранных методов разделения

Движущая сила процесса	Метод в зависимости от агрегатного состояния системы фаз			Подгруппа методов
	Жидкость — твёрдое тело — жидкость	Жидкость — жидкость — жидкость	Жидкость — твёрдое тело — газ	
Градиент химического потенциала	Диализ, донановский диализ	Диализ через жидкие мембраны	Испарение через мембрану	Газодиффузионное разделение
Градиент электрического потенциала	Электродиализ, электроосмос	Электродиализ через жидкие мембраны	—	—
Градиент давления	Микрофильтрация, ультрафильтрация, Обратный осмос, Пьезодиализ	—	—	Микро- и ультрафильтрация
				Баромембранные

Таблица 8

Методы внутрифазного разделения. Внутригрупповая классификация

Агрегатное состояние фазы, в которой происходит разделение	Природа сил, вызывающих пространственное перемещение ионов, атомов или молекул, и соответствующие ей методы		
	Электрическое поле	Электрическое и магнитное поле	Центробежная сила или гравитационное поле
Жидкость	Электрофорез, ЭППФ (EFFF)	—	Ультрацентрифугирование, СППФ (SFFF)
Газ (вакуум)	Электрофорез	Масс-сепарация	Ультрацентрифугирование
			—

Таблица 9

Широко используемые методы внутрифазного разделения

№ п/п	Действующие силы	Метод
1	Гравитационное поле или центробежные силы	Седиментационное FFF (СППФ) (SFFF)
2	Тепловое поле	Термическое FFF (ТППФ) (TFFF)
3	Электрическое поле	Электрическое FFF (ЭППФ) (EFFF)
4	Поперечный поток	FFF с поперечным потоком (FFFF) (ПППФ)

Наибольший интерес к методу связан с возможностью разделения биополимеров и частиц биологического происхождения, например вирусов [74].

К числу ранних ППФ(FFF)-методов относится также термическое проточное фракционирование. В случае ТППФ(TFFF) разделительная система отличается наибольшей простотой. Диапазон разделяемых по массе и размеру молекул у ТППФ(TFFF) существенно шире, чем у СППФ. С помощью ТППФ(TFFF) можно разделять молекулы, начиная от молекулярных масс, равных $\sim 10^3 D$, а наилучших результатов в СППФ(SFFF) добиваются в диапазоне молекулярных масс $10^7 D \div 10^9 D$.

Наиболее однородное и легко регулируемое по силе поле поперек канала удастся создать в случае ЭППФ(EFFF). Для этого стенки канала делаются из электропроводящих мембран, непроницаемых для разделяемых электроразряженных частиц.

Одним из наиболее активно реализуемых вариантов ППФ(FFF)-методов в силу своей относительной простоты является ПППФ(FFFF). «Поле» в этом варианте ППФ заменяет вспомогательный поток носителя, движущийся в направлении, перпендикулярном его основному продольному потоку в канале. Чтобы создать в канале перекрёстный поток, одну из стенок разделительного пространства делают из пористого материала, проницаемого для раствора-носителя и непроницаемого для разделяемых веществ. Нижний предел разрешающихся молекулярных масс и, следовательно, размеров молекул в этом случае зависит от размеров пор пористого материала, а верхний предел достигает 1 мкм.

В целом ППФ-методы оказались удачным дополнением эксклюзионной хроматографии. Они позволяют быстро и эффективно разделять смеси высокомолекулярных органических веществ — латексов, полимерных материалов, протеинов, ДНК, полимеров, а также коллоидные растворы и суспензии неорганических веществ. Сравнение аналитических возможностей эксклюзионной хроматографии и ППФ-методов показало, что диапазон разделяемых веществ по молекулярным массам в первом случае ограничен величиной $10^6 D$, а во втором простирается до $10^{18} D$ [71].

6. Комбинированные методы разделения.

6.1. Общие принципы комбинированных методов. Приведённые ранее общая и внутригрупповые классификации методов разделения охватывают подавляющее большинство известных методов. Но как из всякого правила, из шести групп общей классификационной схемы методов разделения по агрегатному состоянию фаз, участвующих в процессе разделения, есть несколько исключений, которые не укладываются ни в одну из рассмотренных групп. Исключением являются методы, в которых одновременно используются различные принципы разделения из числа реализуемых в методах рассмотренных ранее групп. При этом объединение нескольких принципов разделения, как правило, производится из соображений получения синергетического эффекта, т. е. существенного улучшения разделения по сравнению с тем, что даёт любой из сочетаемых методов по отдельности. Используемый термин «комбинированные» не тождественен ранее упоминавшемуся термину «гибридные» методы, относящемуся к методам анализа, основанным на сочетании в одной аналитической процедуре методов разделения и методов определения.

Множество комбинированных методов разделения представляют три группы методов: оптические, электрохроматографические и хроматомембранные.

6.2. Оптические методы разделения. Наиболее известным вариантом оптических методов разделения (ОМР) являются лазерные методы [75]. В лазерных методах разделения (ЛМР) объединены принципы оптических методов анализа — селективное возбуждение атомов или молекул квантами монохроматического электромагнитного

излучения с последующим отделением возбуждённых частиц от оставшихся в основном состоянии. В наиболее широко известном и практически востребованном варианте ЛМР возникли и развивались преимущественно с ориентацией на разделение в препаративных и производственных целях изотопов и в первую очередь изотопов урана. Относительная сложность и большая энергоёмкость процесса разделения в ЛМР компенсируется уникальной селективностью метода, определяемой энергетической однородностью лазерного излучения. Для эффективного разделения необходимо, чтобы энергия квантов лазерного излучения с максимальной точностью совпадала с энергией перехода из основного в возбуждённое состояние одного из изотопов, входящих в исходную смесь. Дополнительным обязательным условием является необратимое превращение исходной химической формы этого изотопа в результате индуцированной фотохимической реакции в новую химическую форму или достаточно большое время жизни возникшего в результате фотовозбуждения ионного состояния изотопа для его последующего выделения из смеси изотопов под действием электрического поля.

Сложности практической реализации метода возникают при выборе газообразной химической формы разделяемых изотопов с приемлемыми спектральными характеристиками молекул. Кроме того, необходимы соответствующие им по длинам волн достаточно мощные лазеры. Для случая разделения изотопов урана обсуждаются различные варианты использования его летучих молекулярных соединений: гексафторида, β -дикетонатов и атомного пара. Несмотря на большие энергозатраты на испарение металла, пока предпочтение отдаётся лазерному разделению изотопов в парах металлического урана. При переходе к разделению изотопов других элементов проблема упрощается пропорционально многовариантности выбора летучих соединений и увеличению изотопного сдвига в спектрах поглощения с уменьшением изотопных масс.

Другим известным направлением оптических методов разделения являются методы, основанные на применении фотохимических реакций, которые находят применение для решения другой специфической задачи — выделения платиновых металлов из растворов за счёт их фотохимического восстановления [76]. В этом случае монохроматичность электромагнитного излучения не является обязательным условием. Луч света с широким диапазоном длин волн направляется на раствор, в котором диспергированы частицы фотохимического катализатора, например, диоксида титана. В результате фотовозбуждения в поверхностном слое такого катализатора создается пара электрон—дырка. Образующиеся электроны участвуют в гетерогенной реакции восстановления ионов металлов с их выделением на частицах катализатора.

Обе подгруппы оптических методов разделения имеют производственную направленность. Две последние группы комбинированных методов: электрохроматографические и хроматомембранные в первую очередь представляют интерес с точки зрения анализа.

6.3. Электрохроматография. Электрохроматография (ЭХ) сочетает в себе принципы хроматографических и электрофоретических или электроосмотических методов разделения. Соответственно, фактором, влияющим на скорость движения зон разделяемых веществ в электрохроматографическом процессе, помимо составов подвижной и стационарной фаз, определяющих скорость движения хроматографических зон разделяемых веществ, является электрофоретическая подвижность заряженных частиц в подвижной фазе или скорость электроосмотического потока (ЭОП). При этом возможны два варианта электрохроматографического процесса. В первом из них возникающий ЭОП накладывается на гидродинамическое перемещение подвижной фазы. Во втором случае электроосмос является альтернативой ему.

Из возможных вариантов совместного воздействия различных сил на разделяемые вещества в электрохроматографии практическое применение нашёл второй вариант, в котором электроосмос вызывает движение подвижной фазы. Электрическое поле, создающее электроосмотический поток, фактически заменяет в подобном электрохроматографе насос. Преимущества в этом случае проявляются не только в возможности отказать от механических насосов, но и в повышении эффективности разделения. Поскольку электроосмотический поток вызывается коллективным движением ионов, образующих диффузную часть двойного электрического слоя на границе со стенками капилляра или с поверхностью частиц сорбентов, уменьшение радиусов капилляров или размеров частиц сорбентов не только не приводит к торможению потока жидкости, а, наоборот, вызывает увеличение скорости ЭОП, а соответственно и скорости движения зон разделяемых веществ. В результате становится возможным работать с очень длинными тонкими капиллярными и микронасадочными колонками, обеспечивая эффективность, недоступную в аналогичном по составу фаз варианте ВЭЖХ, где лимитирующим фактором при уменьшении радиусов капилляров и размеров частиц насадок оказывается гидродинамическое сопротивление колонок. Помимо возможности преодоления ограничений, вызванных увеличением гидродинамического сопротивления, электроосмос обеспечивает ламинарный поток с практически прямоугольным профилем, что дополнительно способствует повышению эффективности разделения. Отмеченные преимущества реализуются в специальном электрохроматографическом методе капиллярной электрохроматографии (КЭХ) [77]. В названии метода КЭХ термин «капиллярная» имеет особый смысл, отличный от традиционного для обычной хроматографии. Он характеризует не только геометрические размеры и конфигурацию колонок, а принцип перемещения подвижной фазы по капиллярам за счёт возникающего в них ЭОП при наложении достаточной для этого разности потенциалов. Этими капиллярами могут служить как сами капиллярные колонки, так и зазоры между частицами гранулированных стационарных фаз и даже поровое пространство монолитных фаз [78].

Учитывая, что ЭОП определяется величиной ξ -потенциала поверхности, вдоль которой он возникает, в КЭХ предъявляются дополнительные требования к материалу колонок и к стационарным фазам. В качестве материала колонок обычно используется плавленый кварц, который наряду с химической стабильностью и механической прочностью характеризуется высоким электрическим сопротивлением и достаточно большой величиной ξ -потенциала. Благодаря высокой эффективности КЭХ и возможности использования в колонках монолитных стационарных фаз с помощью этого метода удалось добиться хорошего разделения энантиомеров [78].

Для КЭХ выпускаются специальные хиральные фазы с физически или химически связанными хиральными селекторами, в которых реализуется сочетание высокой эффективности и энантиоселективности. В целом, благодаря отмеченной специфике, метод КЭХ обеспечивает большую эффективность хроматографического разделения, чем этого удается добиться в случае UHPLC.

КЭХ, как и капиллярный электрофорез, объективно ограничена возможностью разделения электрозаряженных соединений. Это ограничение преодолено в методе мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) [79, 80]. Разделение нейтральных соединений стало возможным благодаря введению в состав ведущего электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ) — мицеллообразователей. Образующиеся в подвижной фазе мицеллы, с одной стороны, обладают электрофоретической подвижностью, а с другой — участвуют в процессе межфазного распределения нейтральных

молекул разделяемых веществ, выступая в роли псевдостационарной фазы — адсорбента.

В дополнение к методу МЭХХ появился метод аффинной электрокинетической хроматографии [81], реализуемый в условиях добавления в буферный электролит белков. В частном случае белки иммобилизуют на стенках кварцевого капилляра (капиллярный аффинный гель-электрофорез). Эти методы нашли применение при разделении хиральных лекарственных препаратов на принципах различного связывания энантиомеров белком.

6.4. Хроматомембранный массопередаточный (mass transfer) процесс и хроматомембранные методы разделения. Хроматомембранный массопередаточный процесс (ХМП) [82] является общей методологией разделения веществ в системах жидкость—жидкость и жидкость—газ, основанной на сочетании принципов хроматографических и мембранных методов разделения. Принципы первых проявляются в реализуемом в этих методах хроматографическом способе межфазного распределения разделяемых веществ. Общность с мембранными методами проявляется в двух аспектах. С одной стороны, в ХМП мембраны необходимы для введения и выведения из разделительного пространства, в котором осуществляется хроматографический процесс, неполярной жидкой или газовой фазы. С другой, сходство с мембранными методами проявляется в самой возможности непрерывного разделения веществ.

По реализуемому принципу непрерывного относительного перемещения двух фаз ХМП может рассматриваться как альтернатива непрерывной противоточной и двумерной хроматографии, которые не нашли широкого распространения из-за технической сложности систем пространственного перемещения удерживающей фазы относительно потока фазы-носителя. ХМП предполагает создание потоков двух контактирующих друг с другом флюидных фаз, участвующих в хроматографическом процессе, в пределах одного разделительного пространства, образованного бипористой матрицей. При этом массообмен между потоками двух несмешивающихся жидкостей или полярной жидкости и газа осуществляется в бипористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами, несмачиваемого полярной жидкой фазой, использование которого в ХМП является обязательным условием его осуществления. Чтобы обеспечивалась возможность одновременного независимого движения через пористую матрицу потоков двух фаз, эта матрица должна иметь два типа однородных по размерам пор, причём размеры пор каждого типа должны существенно различаться. Размеры макропор должны быть такими, чтобы возникающее в них капиллярное давление по отношению к полярной фазе было пренебрежимо мало и не препятствовало её прохождению через них. Поры второго типа условно называются микропорами. Условность здесь состоит в том, что термин «микро» не соответствует классификации ИЮПАК пор по размерам, а говорит только об их меньших размерах относительно макропор. Эти размеры отвечают условию компромисса. С одной стороны, они должны быть настолько малы, чтобы возникающее в них капиллярное давление по отношению к полярной жидкой фазе препятствовало её проникновению в поры этого типа. С другой — они должны обеспечивать достаточную проницаемость для потока газов или неполярных жидкостей, смачивающих поверхность пористой гидрофобной матрицы.

Подобно тому, как при создании жидких экстракционных мембран в качестве прототипа были взяты клеточные мембраны, в ХМП в случае методов, основанных на массопередаче в системах жидкость—газ, воспроизводится другой биохимический процесс — массообмен между вдыхаемым воздухом и кровью в лёгких человека и животных. Вдыхаемый воздух поступает в лёгкие через бронхи, которые разветвляются,

переходя в бронхиолы, оканчивающиеся множеством пузырьков — альвеол. На стенках альвеол, пронизанных сетью капиллярных кровеносных сосудов, осуществляется газообмен между воздухом и кровью. Отличия от ХМП проявляются только в масштабном факторе. В хроматомембранных ячейках (ХМЯ) полярная жидкость (в частном случае — кровь) перемещается по макропорам, а газовая фаза по микропорам. Тогда как в лёгких макропоры — альвеолы заполняет воздух, а микропоры, в качестве которых выступают микрокапилляры, заполняет кровь. Массообмен в обоих случаях осуществляется по границам пересечения пор того и другого типа, что позволяет рассматривать ХМЯ в качестве искусственных лёгких.

С другой стороны, в случае методов, основанных на массопередаче в системах жидкость—жидкость, пористая структура внутреннего объёма ХМЯ аналогична структуре насадки хроматографической колонки в RFLC. Микропоры в бипористой матрице также как в частицах носителя заполнены неполярной фазой, а макропоры представляют собой пространство между частицами носителя, по которому проходит поток полярной фазы. В соответствии с этой аналогией движение зоны выделяемого вещества в хроматомембранной ячейке с потоком полярной фазы подчиняется тем же законам, что и движение зон в хроматографической колонке в случае RFLC. Различия проявляются в условиях непрерывного хроматомембранного процесса, когда зона перемещается одновременно в потоках двух фаз. Здесь имеет место полная аналогия с закономерностями перемещения зон в непрерывной двухмерной или противоточной RFLC.

ХМП может быть реализован при любом сочетании флюидных фаз, одна из которых не смачивает поверхность бипористой матрицы, необходимой для его осуществления, а вторая смачивает её. При этом в зависимости от того, какая из фаз является отдающей, а какая поглощающей, возможен целый ряд хроматомембранных методов разделения [83]. В число важнейших хроматомембранных методов входят: хроматомембранная жидкостная экстракция (ХМЖЭ), хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ) и обратный последний метод хроматомембранной жидкостной абсорбции (ХМЖА). Несмотря на общность принципов, каждый из названных методов имеет свою специфику и свои области применения.

Метод ХМЖЭ приложим практически к любой из экстракционных систем, в которых одной из фаз является вода или водные растворы, а другой — органический экстрагент. По сравнению с традиционными схемами реализации экстракционных процессов ХМЖЭ позволяет в несколько раз сократить продолжительность стадии экстракционного выделения и обеспечивает возможность проводить это выделение в непрерывном или в легко автоматизируемом дискретном режиме. При этом полностью исключается возможность образования эмульсий. Основная область применения ХМЖЭ — концентрирование и выделение из водных растворов наиболее распространённых органических загрязнителей гидросферы: нефтепродуктов, фенолов и ПАВ в схемах непрерывного проточного и проточно-инжекционного анализа [84].

Благодаря значительно меньшей вязкости газообразных сред по сравнению с жидкими экстрагентами, наибольшее распространение находят методы разделения на принципах ХМП с участием газовых фаз — ХМГЭ и ХМЖА. Первая открыла возможность реализации непрерывного headspace анализа [85], вторая — непрерывного жидкостного абсорбционного выделения полярных газообразных примесей из атмосферного воздуха [86]. Непрерывную ХМГЭ помимо экспериментальных удобств автоматизации процедуры газоэкстракционного выделения выгодно отличает от традиционных вариантов проточной газовой экстракции существенно меньшая инерционность. Стабилизация концентраций выделяемых веществ в потоке газа-экстрагента после изменения их

концентраций в анализируемой жидкости в случае ХМГЭ наступает через несколько секунд вместо нескольких минут при традиционных схемах газовой экстракции. Ещё одним преимуществом является удобство совмещения газоэкстракционного выделения аналитов с их адсорбционным концентрированием из потока газа-экстрагента. Определёнными достоинствами обладает и дискретный вариант ХМГЭ. По сравнению с барботированием дискретный вариант ХМГЭ позволяет при прочих равных условиях извлекать аналиты в гораздо меньший объём газа-экстрагента и увеличить полноту их извлечения.

При осуществлении ХМЖА аналиты из потока газовой фазы извлекаются в полярную жидкую фазу, обычно в воду или в водные растворы. Подобно ХМГЭ в случае ХМЖА возможны непрерывный и дискретный варианты извлечения аналитов. Важным преимуществом ХМЖА, связанным с более высокой эффективностью массопередачи в ХМП, является возможность пропускать поток анализируемого газа через абсорбирующий раствор без проскока аналитов с гораздо большими расходами, чем в традиционном барботажном варианте жидкостной абсорбции. Основная область применения ХМЖА — извлечение из анализируемого воздуха химически активных органических и неорганических веществ, способных образовывать в водных растворах нелетучие производные. В этом случае легко выбрать абсорбирующий раствор, обеспечивающий выделение аналитов с практически неограниченными коэффициентами концентрирования, а в случае очистки газов — с практически неограниченными коэффициентами их очистки от полярных реакционноспособных примесей.

Специальные термины и аббревиатуры, принятые в международной литературе:

AQP1 — Aquaporin 1;
ASE — assisted solvent extraction;
CEC — capillary electrochromatography;
CMC — chromatomembrane cells;
CMGE — chromatomembrane gas-extraction;
CMLA — chromatomembrane liquid absorption;
CMLE — chromatomembrane liquid-extraction;
CMMP — chromatomembrane mass-transfer process;
CBG — colon bacillus group;
CCC — countercurrent chromatography;
EC — electrochromatography;
ElFFF — electrical field-flow fractionation;
EOF — electroosmotic flow;
FFF — Field-Flow Fractionation;
FFFF — cross-flow FFF;
GLC — gas-liquid chromatography;
GSC — gas-solid chromatography;
HIC — hydrophobic interaction chromatography;
HILIC- hydrophylic interaction liquid chromatography;
HPLC — high-performance liquid chromatography;
ISRP — Interstitial reverse phase;
LAC -liquid adsorption chromatography;
LGC — liquid-gas chromatography;
LISM — laser isotope separation methods;
LLC — liquid-liquid chromatography;

LSPC — liquid-solid-phase chromatography;
 LSM — laser separation methods;
 MEKC — micellar electrokinetic chromatography;
 MIPs — molecular-imprinted polymers;
 NPLAC — normal-phase liquid-adsorption chromatography;
 OSM — optical separation methods;
 PDMS — polydimethylsiloxane;
 PFE — pressurized fluid extraction;
 PHSE — pressurized hot solvent extraction;
 PLE — pressurized liquid extraction;
 PLPW — pressurized low polarity water extraction;
 PTFE — polytetrafluoroethylene;
 RAM — restricted access materials;
 RPLAC — reverse-phase liquid-adsorption chromatography;
 RPLLC -reverse-phase liquid-liquid chromatography;
 SdFFF sedimentation field-flow fractionation;
 SMB — simulated moving bed;
 SMBC — simulated moving bed chromatography;
 SPME — solid-phase micro extraction;
 SFC — supercritical fluid chromatography;
 SFE — supercritical fluid extraction;
 SWE — subcritical water extraction;
 ThFFF — thermal Field-Flow Fractionation;
 UHPLC — Ultra High Performance Liquid Chromatography.

Литература

1. *Valcarcel M., Luque de Castro M. D.* Nonchromatographic continuous separation techniques. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. 290 p.
2. *Otto M.* Analytische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 342 p.
3. *Kellner R., Mermel J.-M., Otto M., Valcarcel M., Widmer H. M.* Analytical chemistry: A modern approach to analytical science. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 1181 p.
4. *Karger B. L., Snyder L. R., Horvath C.* An introduction to separation science. New York: John Wiley & Sons, 1973. 358 p.
5. *Giddings J. C.* Basic approaches to separation. Analysis and classification of methods according to underlying transport characteristics // Sep. Sci. Technol. 1978. Vol. 13. P. 3–24.
6. *Giddings J. C.* Unified separation science. New York: John Wiley & Sons, 1991. 320 p.
7. *Macasek F., Navratil J. D.* Separation chemistry. Chichester, England: Ellis Horwood limited, 1992. 881 p.
8. *Ahuja S.* Chromatography and separation science. New York: Academic Press, 2003. 262 p.
9. *Sun H., Ge X., Lv Y., Wang A.* Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed // J. Chromatogr. (A). 2012. Vol. 1237. P. 1–23.
10. *Herrero M., Castro-Puyana M., Mendiola J. A., Ibanez E.* Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds // Trends Anal. Chem. 2013. Vol. 43. P. 67–83.
11. *Pico Y.* Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples // Trends Anal. Chem. 2013. Vol. 43. P. 84–99.
12. *Michel T., Destandau E., Elfakir C.* Evaluation of a simple and promising method for extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries: Pressurised solvent-free microwave assisted extraction // Food Chem. 2011. Vol. 126. P. 1380–1386.
13. *Zolotov Yu. A.* Extraction of chelate compounds. Ann Arbor, USA: Humphrey Sci. Publ, 1970. 968 p.
14. *Zolotov Yu. A.* Macrocyclic compounds in analytical chemistry. New York: Willey, 1997. 448 p.
15. *Menon S. K., Hirpara S. V., Harikrishnan U.* Synthesis and applications of cryptands // Rev. Anal. Chem. 2004. Vol. 23. P. 233–268.

16. Sun P., Armstrong D. W. Ionic liquids in analytical chemistry // *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 661. P. 1–16.
17. Vidal L., Riekkola M.-L., Canals A. Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 715. P. 19–41.
18. Treybal R. E. Liquid extraction. New York: McGraw-Hill book Company INC, 1963. 724 p.
19. Souverein S., Rudaz S., Veuthey J.-L. Restricted access materials and large particle supports for on-line sample preparation: An attractive approach for biological fluids analysis (Review) // *J. Chromatogr. (B)*. 2004. Vol. 801. P. 141–156.
20. Ravelo-Perez L. M., Herrera-Herrera A. V., Hernandez-Borges J., Rodriguez-Delgad M. B. Carbon nanotubes: solid-phase extraction // *J. Chromatogr. (A)*. 2010. Vol. 1217. P. 2618–2641.
21. Clearfield A. Inorganic ion exchangers, past, present and future // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2000. Vol. 18. P. 655–678.
22. Zagorodni A. A. Ion exchange materials: Properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2006. 496 p.
23. Herling H. R. Chelatbildende Ionenaustauschern. Berlin: Akademie-Verlag, 1967. 368 p.
24. Sellergren B. Molecularly imprinted polymers: Man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2001. 582 p.
25. Andersson L. I. Selective solid-phase extraction of bio- and environmental samples using molecularly imprinted polymers // *Bioseparation*. 2001. Vol. 10. P. 353–364.
26. Haginaka I. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 379. P. 332–338.
27. Hu S., Li L., He X. Molecularly imprinted polymers: A new kind of sorbent with high selectivity in solid phase extraction // *Progr. Chem.* 2005. Vol. 17. P. 531–543.
28. Hage D. S., Anguizola J. A., Bi C., Li R., Matsuda R., Papastavros E., Pfau Miller E., Vargas J., Zheng X. Pharmaceutical and biomedical applications of affinity chromatography: Recent trend and developments // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2012. Vol. 69. P. 93–105.
29. Thurman E. M., Mills M. S. Solid-phase extraction. New York: Wiley, 1998. 383 p.
30. Ioffe B. V., Vitenberg A. G. Head-space analysis and related methods in gas chromatography. New York: Wiley, 1984. 276 p.
31. Melnick L. M., Levis L. L., Holt B. D. Determination of gaseous elements in metals. New York; London; Sydney: Toronto: Wiley-Interscience. Publ., 1975. 744 p.
32. Chary N. S., Fernandez-Alba A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters // *Trends Anal. Chem.* 2012. Vol. 32. P. 60–75.
33. Enokida Y., Sawada K., Shimada T., Yamamoto I. An option making for nuclear fuel reprocessing by using supercritical carbon dioxide // *Global 2007: Advanced nuclear fuel cycles and systems*. Boise: American Nuclear Society, 2007. P. 1029–1032.
34. Москвин Л. Н., Горшков А. И., Гумеров М. Ф. Жидкостно-газовая распределительная хроматография // *Докл. АН. СССР*. 1982. Т. 265. С. 378–382.
35. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Analytical application of liquid-gas and liquid-gas-solid chromatography // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1994. Vol. 24. P. 317–325.
36. Giddings J. C., Myers M. N. Liquid-gas partition chromatography (LGC): An LC system with a gaseous stationary phase for gas analysis // *J. High Resolut. Chromatogr.* 1983. Vol. 6. P. 381–382.
37. Gama M. R., Silva R. G. C., Collins C. H., Bottoli C. B. G. Hydrophilic interaction chromatography // *Trends Anal. Chem.* 2012. Vol. 37. P. 48–60.
38. Jennisse H. P. Hydrophobic interaction chromatography // *Encyclopedia of separation science* / eds I. D. Wilson, T. R. Adlard, C. Poole, M. Cooke. New York: Academic Press, 2000. Vol. 2. P. 265–272.
39. Braun T., Gherisni G. Extraction chromatography. Amsterdam; New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1975. 565 p.
40. Cecchi T. Ion-pair chromatography and related techniques. New York; London: CRC Press, 1975. 218 p.
41. Anton K., Expunger J., Frederickson L., Francotte E., Berger T. A., Wilson W. H. Chiral separation by packed-column super- and subcritical fluid chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 1994. Vol. 666. P. 395–401.
42. Москвин Л. Н., Родников О. В. Жидкостно-газовая адсорбционная хроматография // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. С. 1165–1170.
43. Jiang T., Jiskra J., Claessens H. A., Cramers C. A. Preparation and characterization of monolithic polymer columns for capillary electrochromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 2001. Vol. 923. P. 215–227.
44. Martin A. J. P. Summarizing paper // *Disc. Far. Soc.* 1949. Vol. 7. P. 332–336.
45. Sussman N. V., Huang C. C. Continuous gas chromatography // *Science*. 1967. Vol. 156. P. 974–976.
46. Cole L. G., Hall L. G. Chromatography. Patent US, 2891630. 1959.

47. *Heaton W. B.* Chromatographic method and apparatus. Patent US, 3077103. 1963.
48. *Mosier L. C.* Continuous gas chromatography. Patent US, 3078647, 1963.
49. *Москвин Л. Н., Царицына Л. Г.* Непрерывное хроматографическое разделение многокомпонентных смесей веществ // *Радиохимия*. 1970. Т. 12. С. 731–736.
50. *Кожин С. А., Москвин Л. Н., Флейшер А. Ю., Епифанова И. О.* Разделение эфирных масел методом жидко-жидкостной распределительной хроматографии с обращённой фазой // *Журн. общей химии*. 1973. Т. 43. С. 428–434.
51. *Москвин Л. Н., Мозжухин А. В., Царицына Л. Г.* Непрерывное разделение многокомпонентной смеси веществ в ионообменной хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 1975. Т. 30. С. 39–43.
52. *Taramasso M.* Considerations for the design of a rotating unit for continuous production by gas chromatography and its applications // *J. Chromatogr.* 1970. Vol. 49. P. 27–35.
53. *Khun W., Narten A., Thurkauf M.* Kontinuierliche Gas-Chromatographie (Verfahren Zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches mit mehreren Komponenten in einem Zweiphasen-Gegenstrom mit Temperaturgefälle). 1. Mitteilung // *Helv. Chim. Acta*. 1958. Vol. 41. P. 2135–2148.
54. *Ito Y., Conway W. D.* Development of countercurrent chromatography // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56. P. 534A–539A.
55. *Imanoglu S.* Simulated moving bed chromatography (SMB) for application in bioseparation // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2002. Vol. 76. P. 212–230.
56. *Pais L. S., Loureiro J. M., Rodrigues A. E.* Chiral separation by SMB chromatography // *Separation and Purification Technology*. 2000. Vol. 20. P. 67–77.
57. *Hahn-Deinstrop E.* Applied thin-layer chromatography. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 616 p.
58. *Епимахов В. Н., Москвин Л. Н.* Развитие экспрессного хроматографического радиохимического анализа применительно к решению задач технологического и радиоэкологического контроля в атомной энергетике // *Радиохимия*. 2007. Т. 49. С. 188–192.
59. *Fekete S., Kohler I., Rudaz S., Guillaume I.* Importance of instrumentation for last liquid chromatography in pharmaceutical analysis // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014. Vol. 87. P. 105–119.
60. *Hwang S.-T., Kammermeyer K.* Membranes in separation. New York: John Wiley & Sons, 1975. 559 p.
61. *Москвин Л. Н., Черешкевич Ю. Л.* Электродиализный перенос через экстракционные мембраны // *Радиохимия*. 1971. Т. 13. С. 768–770.
62. *Bloch R., Kedem O., Vofsi D.* Ion specific polymer membrane // *Nature*. 1963. Vol. 199. P. 802–803.
63. *Li N. N.* Separating hydrocarbons with liquid membranes. Patent US, 3410794. 1968.
64. *Chimuka L., Cukrowska E., Michel M., Buszewski B.* Advance in sample preparation using membrane-based liquid-phase microextraction techniques // *Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30. P. 1781–1792.
65. *Baker R. W.* Membrane technology and application. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2004. 583 p.
66. *Москвин Л. Н., Калинин Н. Н., Годон Л. А.* Электроосмотическое концентрирование анионов из крайне разбавленных водных растворов // *Атомная энергия*. 1974. Т. 36. С. 247–250.
67. *Москвин Л. Н., Епимахова Л. В., Гурский В. С.* Электроосмотическое концентрирование катионов и анионов для анализа воды высокой чистоты // *Журн. аналит. химии*. 1992. Т. 47, № 7. С. 1265–1268.
68. *Москвин Л. Н., Годон Л. А., Епимахова Л. В.* Глубокая очистка воды электроосмотическим методом // *Журн. прикл. химии*. 1986. Т. 59. С. 484–487.
69. *Sourirajan S.* Reverse osmosis. New York, London: Academic Press, 1970 p.
70. *Kucera J.* Reverse osmosis: Design, process and application for engineers. New York: Wiley-Scrivener, 2010. 416 p.
71. *Giddings J. C., Fisher S. R., Myers M. N.* Field-flow fractionation — one phase chromatography for macromolecules and particles // *Am. Lab.* 1978. Vol. 10. P. 15–20.
72. *Budzikiewicz H., Schöfer M.* Massenspektrometrie — Eine Einführung. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 214 p.
73. *Attria K. D.* Capillary electrophoresis guidebook — Principles, operation and applications. Totowa, USA: Humana Press, 1995. 332 p.
74. *Wahlun K.-G.* Flow field-flow fractionation: Critical review // *J. Chromatogr. (A)*. 2013. Vol. 1287. P. 97–112.
75. *Bokhan P. A., Buchanov V. V., Fateev N. V., Kalugin M. M., Kazaryan M. A., Prokhorov A. M., Zarevskii D. E.* Laser isotope separation in atomic vapor. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 201 p.
76. *Sayama K., Abe R., Arakawa H., Sugihara H.* Decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction over a Pt–TiO₂ photocatalyst in NaNO₂ and Na₂CO₃ aqueous solution // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 96–99.
77. *Deyl Z., Svec F.* Capillary electrochromatography. Amsterdam: Elsevier, 2001. 448 p.

78. Lmmerhofer M., Gargano A. Monoliths with chiral surface functionalization for enantioselective capillary electrochromatography // J. Pharm. Biomed. Anal. 2010. Vol. 53. P. 1091–1123.
79. Vindevogel J., Sandra P. Introduction to micellar electrokinetic chromatography. Heidelberg: Huthig, 1992. 231 p.
80. Silva M. Micellar electrokinetic chromatography: A review of methodological and instrumental innovations focusing on practical aspects // Electrophoresis. 2013. Vol. 34, N 1. P. 141–158.
81. Pappas T. J., Gayton-Ely M., Holland L. A. Recent advances in micellar elektrokinetic chromatography // Electrophoresis. 2005. Vol. 26. P. 719–734.
82. Moskvina L. N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substances // J. Chromatogr. 1994. Vol. 669. P. 81–89.
83. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Хроматомембранные методы: физико-химические принципы, аналитические и технологические возможности // Изв. Акад. Наук. 2012. Т. 61. С. 723–740.
84. Moskvina A. L., Moskvina L. N., Moszhuchin A. V., Fomin V. V. Extraction-chromatographic preconcentration with chromatomembrane separation of extract from aqueous phase for luminescence determination of oil products and phenols in natural water by flow injection analysis // Talanta. 1999. Vol. 50. P. 113–120.
85. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // J. Chromatogr. (A). 1996. Vol. 725. P. 351–359.
86. Erxleben H., Moskvina L. N., Nikitina T. G., Simon J. Determination of small quantities of nitrogen oxides in air by ion chromatography using a chromatomembrane cell for preconcentration // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Vol. 361. P. 324–325.

References

1. Valcarcel M., Luque de Castro M. D. *Nonchromatographic continuous separation techniques*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1991. 290 p.
2. Otto M. *Analytische Chemie*. Weinheim, Wiley-VCH, 2011. 342 p.
3. Kellner R., Mermet J.-M., Otto M., Valcarcel M., Widmer H. M. *Analytical chemistry: A modern approach to analytical science*. Weinheim, Wiley-VCH, 2004. 1181 p.
4. Karger B. L., Snyder L. R., Horvath C. *An introduction to separation science*. New York, John Wiley & Sons, 1973. 358 p.
5. Giddings J. C. *Basic approaches to separation. Analysis and classification of methods according to underlying transport characteristics*. Sep. Sci. Technol., 1978, vol. 13, pp. 3–24.
6. Giddings J. C. *Unified separation science*. New York, John Wiley & Sons, 1991. 320 p.
7. Macasek F., Navratil J. D. *Separation chemistry*. Chichester, England, Ellis Horwood limited, 1992. 881 p.
8. Ahuja S. *Chromatography and separation science*. New York, Academic Press, 2003. 262 p.
9. Sun H., Ge X., Lv Y., Wang A. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed. *J. Chromatogr. (A)*, 2012, vol. 1237, pp. 1–23.
10. Herrero M., Castro-Puyana M., Mendiola J. A., Ibanez E. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. *Trends Anal. Chem.*, 2013, vol. 43, pp. 67–83.
11. Pico Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *Trends Anal. Chem.*, 2013, vol. 43, pp. 84–99.
12. Michel T., Destandau E., Elfakir C. Evaluation of a simple and promising method for extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries: Pressurised solvent-free microwave assisted extraction. *Food Chem.*, 2011, vol. 126, pp. 1380–1386.
13. Zolotov Yu. A. *Extraction of chelate compounds*. Ann Arbor, USA, Humphrey Sci. Publ, 1970. 968 p.
14. Zolotov Yu. A. *Macrocyclic compounds in analytical chemistry*. New York, Wiley, 1997. 448 p.
15. Menon S. K., Hirpara S. V., Harikrishnan U. Synthesis and applications of cryptands. *Rev. Anal. Chem.*, 2004, vol. 23, pp. 233–268.
16. Sun P., Armstrong D. W. Ionic liquids in analytical chemistry. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 661, pp. 1–16.
17. Vidal L., Riekkola M.-L., Canals A. Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 715, pp. 19–41.
18. Treybal R. E. *Liquid extraction*. New York, McGraw-Hill book Company INC, 1963. 724 p.
19. Souverain S., Rudaz S., Veuthey J.-L. Restricted access materials and large particle supports for on-line sample preparation: An attractive approach for biological fluids analysis (Review). *J. Chromatogr. (B)*, 2004, vol. 801, pp. 141–156.

20. Ravelo-Perez L. M., Herrera-Herrera A. V., Hernandez-Borges J., Rodriguez-Delgad M. B. Carbon nanotubes: solid-phase extraction. *J. Chromatogr. (A)*, 2010, vol. 1217, pp. 2618–2641.
21. Clearfield A. Inorganic ion exchangers, past, present and future. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2000, vol. 18, pp. 655–678.
22. Zagorodni A. A. *Ion exchange materials: Properties and applications*. Amsterdam, Elsevier, 2006. 496 p.
23. Herling H. R. *Chelatbildende Ionenaustauschern*. Berlin, Akademie-Verlag, 1967. 368 p.
24. Sellergren B. *Molecularly imprinted polymers: Man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 2001. 582 p.
25. Andersson L. I. Selective solid-phase extraction of bio- and environmental samples using molecularly imprinted polymers. *Bioseparation*, 2001, vol. 10, pp. 353–364.
26. Haginaka I. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, vol. 379, pp. 332–338.
27. Hu S., Li L., He X. Molecularly imprinted polymers: A new kind of sorbent with high selectivity in solid phase extraction. *Progr. Chem.*, 2005, vol. 17, pp. 531–543.
28. Hage D. S., Anguizola J. A., Bi C., Li R., Matsuda R., Papastavros E., Pfau Miller E., Vargas J., Zheng X. Pharmaceutical and biomedical applications of affinity chromatography: Recent trend and developments. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2012, vol. 69, pp. 93–105.
29. Thurman E. M., Mills M. S. *Solid-phase extraction*. New York, Wiley, 1998. 383 p.
30. Ioffe B. V., Vitenberg A. G. *Head-space analysis and related methods in gas chromatography*. New York, Wiley, 1984. 276 p.
31. Melnick L. M., Levis L. L., Holt B. D. *Determination of gaseous elements in metals*. New York; London; Sydney; Toronto, Wiley-Interscience. Publ., 1975. 744 p.
32. Chary N. S., Fernandez-Alba A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. *Trends Anal. Chem.*, 2012, vol. 32, pp. 60–75.
33. Enokida Y., Sawada K., Shimada T., Yamamoto I. An option making for nuclear fuel reprocessing by using supercritical carbon dioxide. *Global 2007: Advanced nuclear fuel cycles and systems*. Boise, American Nuclear Society, 2007, pp. 1029–1032.
34. Moskvina L. N., Gorshkov A. I., Gumerov M. F. Zhidkostno-gazovaya raspredelitel'naya khromatografiya [Liquid-gas partition chromatography]. *Dokl. AN SSSR. [Proc. USSR Academy of Sciences]*, 1982, vol. 265, pp. 378–382. (In Russian)
35. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Analytical application of liquid-gas and liquid-gas-solid chromatography. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1994, vol. 24, pp. 317–325.
36. Giddings J. C., Myers M. N. Liquid-gas partition chromatography (LGC): An LC system with a gaseous stationary phase for gas analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1983, vol. 6, pp. 381–382.
37. Gama M. R., Silva R. G. C., Collins C. H., Bottoli C. B. G. Hydrophilic interaction chromatography. *Trends Anal. Chem.*, 2012, vol. 37, pp. 48–60.
38. Jennisse H. P. Hydrophobic interaction chromatography. *Encyclopedia of separation science*. Eds I. D. Wilson, T. R. Adlard, C. Poole, M. Cooke. New York, Academic Press, 2000, vol. 2, pp. 265–272.
39. Braun T., Gherini G. *Extraction chromatography*. Amsterdam; New York, Elsevier Scientific Pub. Co., 1975. 565 p.
40. Cecchi T. *Ion-pair chromatography and related techniques*. New York; London, CRC Press, 1975. 218 p.
41. Anton K., Expunger J., Frederickson L., Francotte E., Berger T. A., Wilson W. H. Chiral separation by packed-column super- and subcritical fluid chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 1994, vol. 666, pp. 395–401.
42. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Zhidkostno-gazovaya adsorbtionnaya khromatografiya [Liquid-gas adsorption chromatography]. *Zhurn. analit. khimii. [Rus. J. Analyt. Chem.]*, 2004, vol. 59, pp. 1165–1170. (In Russian)
43. Jiang T., Jiskra J., Claessens H. A., Cramers C. A. Preparation and characterization of monolithic polymer columns for capillary electrochromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 2001, vol. 923, pp. 215–227.
44. Martin A. J. P. Summarizing paper. *Disc. Far. Soc.*, 1949, vol. 7, pp. 332–336.
45. Sussman N. V., Huang C. C. Continuous gas chromatography. *Science*, 1967, vol. 156, pp. 974–976.
46. Cole L. G., Hall L. G. Chromatography. Patent US, 2891630. 1959.
47. Heaton W. B. Chromatographic method and apparatus. Patent US, 3077103. 1963.
48. Mosier L. C. Continuous gas chromatography. Patent US, 3078647, 1963.
49. Moskvina L. N., Tsaritsina L. G. Nepreryvnoe khromatograficheskoe razdelenie mnogokomponentnykh smesei veshchestv [Continuous chromatographic separation of a multicomponent mixture of substances in liquid-liquid partition chromatography. II. Performance of the device and position elution maximums]. *Radiokhimiya [Radiochemistry]*, 1970, vol. 12, pp. 731–736. (In Russian)

50. Kozhin S. A., Moskvina L. N., Fleisher A. Yu., Epifanova I. O. Razdelenie éfirnykh masel metodom zhidko-zhidkostnoi raspredelitel'noi khromatografii s obrashchennoi fazoi [Separation of essential oils by liquid-liquid reversed-phase partition chromatography]. *Zhurn. obshchei khimii*. [Rus. J. Gen. Chem.], 1973, vol. 43, pp. 428–434. (In Russian)
51. Moskvina L. N., Mozkhuhin A. V., Tsaritsina L. G. Nepreryvnoe razdelenie mnogokomponentnoi smesi veshchestv v ionoobmennoi khromatografii [Continuous chromatographic separation of a multicomponent mixture in ion-exchange chromatography]. *Zhurn. analit. khimii*. [Rus. J. Analyt. Chem.], 1975, vol. 30, pp. 39–43. (In Russian)
52. Taramasso M. Considerations for the design of a rotating unit for continuous production by gas chromatography and its applications. *J. Chromatogr.*, 1970, vol. 49, pp. 27–35.
53. Khun W., Narten A., Thurkauf M. Kontinuierliche Gas-Chromatographie (Verfahren Zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches mit mehreren Komponenten in einem Zweiphasen-Gegenstrom mit Temperaturgefälle). 1. Mitteilung. *Helv. Chim. Acta.*, 1958, vol. 41, pp. 2135–2148.
54. Ito Y., Conway W. D. Development of countercurrent chromatography. *Anal. Chem.*, 1984, vol. 56, pp. 534A–539A.
55. Imanoglu S. Simulated moving bed chromatography (SMB) for application in bioseparation. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2002, vol. 76, pp. 212–230.
56. Pais L. S., Loureiro J. M., Rodrigues A. E. Chiral separation by SMB chromatography. *Separation and Purification Technology*, 2000, vol. 20, pp. 67–77.
57. Hahn-Deinstrop E. *Applied thin-layer chromatography*. Weinheim, Wiley-VCH, 2007. 616 p.
58. Epimakhov V. N., Moskvina L. N. Razvitiye ékspressnogo khromatograficheskogo radioekologicheskogo kontrolya v atomnoi energetike [Further development of express chromatographic radiochemical analysis as applied to process and radioecological monitoring in nuclear power engineering]. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 2007, vol. 49, pp. 188–192. (In Russian)
59. Fekete S., Kohler I., Rudaz S., Guilleme I. Importance of instrumentation for last liquid chromatography in pharmaceutical analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2014, vol. 87, pp. 105–119.
60. Hwang S.-T., Kammermeyer K. *Membranes in separation*. New York, John Wiley & Sons, 1975. 559 p.
61. Moskvina L. N., Chereshevich Yu. L. Elektrodializnyi perenos cherez ékstraktsionnye membrany [Transport through extraction electrodialysis membranes]. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 1971, vol. 13, pp. 768–770. (In Russian)
62. Bloch R., Kedem O., Vofsi D. Ion specific polymer membrane. *Nature*, 1963, vol. 199, pp. 802–803.
63. Li N. N. Separating hydrocarbons with liquid membranes. Patent US, 3410794. 1968.
64. Chimuka L., Cukrowska E., Michel M., Buszewski B. Advance in sample preparation using membrane-based liquid-phase microextraction techniques. *Trends Anal. Chem.*, 2011, vol. 30, pp. 1781–1792.
65. Baker R. W. *Membrane technology and application*. Chichester, England, John Wiley & Sons, 2004. 583 p.
66. Moskvina L. N., Kalinin N. N., Godon L. A. Elektroosmoticheskoe kontsentririvanie anionov iz krainé razbavlennykh vodnykh rastvorov [Electroosmotic concentration of anions from extremely diluted aqueous solutions]. *Atomnaya energiya* [Soviet Atomic Energy], 1974, vol. 36, pp. 247–250. (In Russian)
67. Moskvina L. N., Epimakhova L. V., Gursky V. S. Elektroosmoticheskoe kontsentririvanie kationov i anionov dlia analiza vody vysokoi chistoty [Electroosmotic concentration of cations and anions for the analysis of high-purity water]. *Zhurn. analit. khimii*. [Rus. J. Analyt. Chem.], 1992, vol. 47, no 7, pp. 1265–1268. (In Russian)
68. Moskvina L. N., Godon L. A., Epimakhova L. V. Glubokaia ochistka vody elektroosmoticheskimi metodami [Thorough purification of water by an electroosmotic method]. *Zhurn. prikl. khimii*. [Rus. J. Appl. Chem.], 1986, vol. 59, pp. 484–487. (In Russian)
69. Sourirajan S. *Reverse osmosis*. New York, London, Academic Press, 1970 p.
70. Kucera J. *Reverse osmosis: Design, process and application for engineers*. New York, Wiley-Scrivener, 2010. 416 p.
71. Giddings J. C., Fisher S. R., Myers M. N. Field-flow fractionation — one phase chromatography for macromolecules and particles. *Am. Lab.*, 1978, vol. 10, pp. 15–20.
72. Budzikiewicz H., Schöfer M. *Massenspektrometrie — Eine Einführung*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012. 214 p.
73. Attria K. D. *Capillary electrophoresis guidebook — Principles, operation and applications*. Totowa, USA, Humana Press, 1995. 332 p.
74. Wahlun K.-G. Flow field-flow fractionation: Critical review. *J. Chromatogr. (A)*, 2013, vol. 1287, pp. 97–112.

75. Bokhan P. A., Buchanov V. V., Fateev N. V., Kalugin M. M., Kazaryan M. A., Prokhorov A. M., Zakrevskii D. E. *Laser isotope separation in atomic vapor*. Weinheim, Wiley-VCH, 2006. 201 p.
76. Sayama K., Abe R., Arakawa H., Sugihara H. Decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction over a Pt—TiO₂ photocatalyst in NaNO₂ and Na₂CO₃ aqueous solution. *Catal. Commun.*, 2006, vol. 7, pp. 96–99.
77. Deyl Z., Svec F. *Capillary electrochromatography*. Amsterdam, Elsevier, 2001. 448 p.
78. Lümmerhofer M., Gargano A. Monoliths with chiral surface functionalization for enantioselective capillary electrochromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2010, vol. 53, pp. 1091–1123.
79. Vindevogel J., Sandra P. *Introduction to micellar electrokinetic chromatography*. Heidelberg, Huthig, 1992. 231 p.
80. Silva M. Micellar electrokinetic chromatography: A review of methodological and instrumental innovations focusing on practical aspects. *Electrophoresis*, 2013, vol. 34, no 1, pp. 141–158.
81. Pappas T. J., Gayton-Ely M., Holland L. A. Recent advances in micellar elektrokinetic chromatography. *Electrophoresis*, 2005, vol. 26, pp. 719–734.
82. Moskvina L. N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substances. *J. Chromatogr.*, 1994, vol. 669, pp. 81–89.
83. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Khromatomembrannyye metody: fiziko-khimicheskie printsipy, analiticheskie i tekhnologicheskie vozmozhnosti [Chromatomembrane methods: physicochemical principles, analytical and technological possibilities]. *Izv. Akad. Nauk. [Russian Chemical Bulletin]*, 2012, vol. 61, pp. 723–740. (In Russian)
84. Moskvina A. L., Moskvina L. N., Moszhuchin A. V., Fomin V. V. Extraction-chromatographic preconcentration with chromatomembrane separation of extract from aqueous phase for luminescence determination of oil products and phenols in natural water by flow injection analysis. *Talanta*, 1999, vol. 50, pp. 113–120.
85. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Continuous chromatomembrane headspace analysis. *J. Chromatogr. (A)*, 1996, vol. 725, pp. 351–359.
86. Erxleben H., Moskvina L. N., Nikitina T. G., Simon J. Determination of small quantities of nitrogen oxides in air by ion chromatography using a chromatomembrane cell for preconcentration. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, vol. 361, pp. 324–325.

Статья поступила в редакцию 7 марта 2017 г.

Контактная информация

Москвин Леонид Николаевич — доктор химических наук, профессор; e-mail: moskvina@yandex.ru

Moskvina Leonid Nikolaevich — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: moskvina@yandex.ru