

УДК 543.544+542.61]:612.46:547.464.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В МОЧЕ В ВИДЕ ЕЁ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.Н. Алексеенко^{1, 2}, О.М. Журба¹, А.В. Меринов¹, Г.Н. Королёва²

*¹Ангарский филиал ФГБУ "ВНИИ ЭЧ" СО РАМН –
НИИ медицины труда и экологии человека,
лаборатория физико-химических методов исследований
665827, г. Ангарск, 12^а м-он, д. 3
alexeenko85@mail.ru*

*²Иркутский Государственный Университет, Химический факультет,
кафедра аналитической химии
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1*

Поступила в редакцию 12 марта 2012 г.

Разработана методика определения следовых концентраций монохлоруксусной кислоты (МХУК) в моче в диапазоне 0.01-10 мкг/см³. Подготовка пробы основана на дериватизации МХУК метанолом в присутствии серной кислоты, с дальнейшей жидкостно-жидкостной микроэкстракцией метилового эфира МХУК этилацетатом. Газохроматографический анализ экстракта выполняется на капиллярной колонке "HP-FFAP" с электронно-захватным детектированием. Относительная неопределённость методики не превышает 20 %.

Ключевые слова: монохлоруксусная кислота в моче, жидкостно-жидкостная микроэкстракция, дериватизация, капиллярная газожидкостная хроматография.

Алексеенко Антон Николаевич – младший научный сотрудник ангарского Института медицины труда и экологии человека, аспирант Иркутского Государственного Университета.

Область научных интересов: газохроматографический анализ сложных объектов, методы пробоподготовки в газохроматографическом анализе, метрологический контроль качества результатов.

Автор 9 опубликованных работ.

Журба Ольга Михайловна – научный сотрудник ангарского Института медицины труда и экологии человека, кандидат биологических наук.

Область научных интересов: промышленно-санитарный контроль воздуха рабочей зоны, химико-токсикологический анализ биологических сред, метаболизм промышленных токсикантов.

Автор 23 опубликованных работ.

Меринов Алексей Владимирович – младший научный сотрудник ангарского Института медицины труда и экологии человека.

Область научных интересов: химико-токсикологический анализ биологических сред, бионеорганическая химия.

Автор 2 опубликованных работ.

Королёва Галина Николаевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета ИГУ, кандидат химических наук.

Область научных интересов: использование метода ВЭЖХ для определения флавоноидов, алкалоидов, витаминов, пестицидов, органических и неорганических катионов и анионов.

Автор 40 опубликованных работ.

Введение

Определение токсичных соединений в воздухе рабочей зоны различных химических производственных сред позволяет оценить их содержание

только в данное время и на конкретном месте. Более точную информацию получают при постоянной регистрации их концентраций в воздухе или при использовании индивидуальной дозиметрии. Однако эти методы не дают исчерпывающего пред-

ставления о количестве токсического вещества, абсорбированного в организм экспонированных лиц, особенно в тех случаях, когда существует возможность поступления этих веществ другими путями (кожный, оральный). Указанный недостаток можно корректировать применением биологического мониторинга, т.е. определением токсичных веществ и их метаболитов в биологических средах (в крови и в моче) человека [1].

Монохлоруксусная кислота (**МХУК**) является одним из метаболитов токсичных хлорированных углеводов (винилхлорида, 1,2-дихлорэтана, трихлорэтилена), содержащихся в моче [1-3]. Найденный уровень содержания МХУК в моче позволит сделать вывод о количестве хлорированных углеводов, абсорбированных в организм человека.

Прямое определение МХУК, как и других галогенуксусных кислот можно проводить методами ВЭЖХ с УФ спектрофотометрическим или масс-спектрометрическим детекторами, ионной хроматографией, капиллярным электрофорезом с указанными выше детекторами [4-7]. Однако для достижения низких пределов обнаружения (порядка 0.1 мкг/мл) необходимо предварительное концентрирование. Газовая хроматография с электронно-захватным или масс-селективным детектором является наиболее распространённым методом определения галогенуксусных кислот, обычно в виде их метиловых эфиров, что объясняется высокой полярностью этих кислот и склонностью к необратимой сорбции в газохроматографических колонках. Для надёжного определения их на уровне менее 1 мкг/мл необходима тщательная отработка всех стадий анализа: извлечения, дериватизации, хроматографического анализа. Для перевода галогенуксусных кислот в метиловые эфиры в качестве реагента можно использовать диазометан, диметилсульфат и метанол. Реакции проводят в присутствии катализаторов – трифторида бора, концентрированных соляной или серной кислот. В последнее время используют этерификацию спиртами в присутствии кислот [8]. От диазометана отказываются из-за его токсичности, взрывоопасности и нестойкости.

В России аттестованные методики по определению МХУК в моче не разработаны и публикации по её определению в биологических средах отсутствуют. В других странах МХУК в моче определяют методом газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием [9-11]. Пробоподготовка заключается в извлечении монохлоруксусной кислоты из пробы мочи с последующей этерификацией в метиловый эфир (метилхлорацетат – **МХА**).

В работе [9] извлечение МХУК из мочи осуществляют жидкостной экстракцией диэтиловым эфиром, который затем упаривают. После извлечения проводят дериватизацию метанолом, содержащим 5 % хлороводорода при 100 °С в течение 5 часов. Этерифицированный остаток растворяют в гексане. Предел обнаружения МХУК составляет 10 мкг/см³.

Авторы [10] монохлоруксусную кислоту из пробы мочи экстрагируют диэтиловым эфиром, а затем проводят дериватизацию диазометаном. Предел обнаружения составляет 10 мкг/см³.

В работе [11] описывается два способа определения монохлоруксусной кислоты совместно с другими галогенуксусными кислотами в моче, крови и воде. Первый способ основан на извлечении галогенуксусных кислот из пробы мочи жидкостно-жидкостной микроэкстракцией метил-трет-бутиловым эфиром. После извлечения удаляют водную фазу, а органическую фазу дериватизируют метанолом, содержащим 10 % серной кислоты, при 50 °С в течение 1 ч. После этерификации продукт охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, удаляют водную фазу и адсорбируют остаточную воду из органической фазы сульфатом натрия. Далее проводят газохроматографический анализ органической фазы на капиллярной колонке DB-1 (20 м x 0.18 мм) с электронно-захватным детектированием. Предел обнаружения для МХУК составляет 0.015 мкг/см³.

Второй способ включает те же стадии, что и первый, но после дериватизации извлечение метиловых эфиров галогенуксусных кислот проводят методом микротвёрдофазной экстракции в течение 10 мин при комнатной температуре. Предел обнаружения составляет 0.016 мкг/см³.

Приведенные выше газохроматографические методики определения МХУК в моче носят описательный характер, длительны, трудоёмки в исполнении, требуют токсичных реагентов (диазометан).

Цель настоящих исследований состояла в разработке новой газохроматографической методики определения МХУК в моче в виде метилового эфира, устраняющей указанные недостатки. В ходе исследования нами были решены следующие задачи: выбраны оптимальные условия газохроматографического анализа; оптимизированы условия подготовки проб путём использования этерификации метанолом с последующей жидкостно-жидкостной микроэкстракцией; получены градуировочные зависимости; проведены метрологические исследования.

Аппаратура, материалы, реактивы, методика

В работе использовали газовый хроматограф Agilent 7890А с микроэлектронно-захватным детектором, снабжённым автоматическим дозатором Agilent 7693, позволяющим регулировать глубину погружения иглы хроматографического шприца в виалу.

Для приготовления модельных растворов и подготовки проб применяли следующие реактивы и материалы: монохлоруксусную кислоту (99 %, Aldrich), метилхлорацетат (99 %, Merck), этилацетат (о.с.ч.), метанол (о.с.ч.), серную кислоту (х.ч.), сульфат натрия (х.ч.), воду дистиллированную и образцы мочи, которые не содержат МХУК.

Анализ проводили следующим образом. В стеклянную хроматографическую виалу объемом 1.5 см³ помещали 0.1 см³ образца, 0.02 см³ концентрированной серной кислоты, 0.1 см³ метанола. Виалу закрывали пластмассовой завинчивающейся крышечкой с тефлонированной мембраной и выдерживали в термостате при 80 °С. По истечении 15 мин виалу вынимали из термостата, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 0.5 см³ этилацетата и 0.9 см³ водного раствора сульфата натрия. Затем встряхивали на мульти-вортексе в течение 5 мин и проводили центрифугирование при 3000 об/мин в течение 5 мин. После разделения фаз виалу помещали в автоматический дозатор, который отбирал 2 мкл верхнего органического слоя на определённой глубине и вводил в испаритель хроматографа. Перенос образца из испарителя в колонку осуществляли в режиме "splitless", а хроматографирование в режиме температурного программирования (табл. 1).

Идентификацию на хроматограмме метилового эфира монохлоруксусной кислоты проводили по абсолютному времени удерживания, которое в свою очередь контролировали сравнением полученных данных с двумя хроматограммами модельных смесей с разной концентрацией монохлоруксусной кислоты, вводимой в мочу, а также с хроматограммой модельной смеси метилового эфира в этилацетате.

Получение градуировочной характеристики проводили по пяти модельным смесям монохлоруксусной кислоты в воде или моче в диапазоне 0.01-10 мкг/см³. Модельные растворы готовили методом разбавления исходного водного раствора МХУК с концентрацией 25 мкг/см³.

Управление работой хроматографа и автоматического дозатора, а также запись и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы GC ChemStation.

Результаты и их обсуждение

Выбор оптимальных условий хроматографического анализа, позволяющего обеспечить разделение МХУК, сопутствующих и основного (органического растворителя) компонентов сводился к выбору высокоразрешающей колонки, температурного режима колонки, режима ввода пробы в колонку, режима и типа детектора.

Так как МХУК хроматографируется в виде метилового эфира, то условия хроматографирования подбирали именно для метилхлорацетата. В качестве высоко разрешающей колонки использовали капиллярную колонку HP-FFAP, а детектором служил детектор по захвату электронов с микроюветой (микроЭЗД).

Готовили модельную смесь МХА в этилацетате с концентрацией 1.2 мкг/мл. Опробовали различные температурные режимы: изотермический и режим с программированием температуры; а также режимы ввода пробы: с делением потока и без деления потока (табл. 2).

Таблица 1

Оптимальные условия газохроматографического разделения

Условия	Значения параметров
Колонка	HP-FFAP 50 м x 0.32 мм, 0.5 мкм
Газ-носитель	Азот, объёмная скорость потока через колонку 2 см ³ /мин
Температурный режим термостата колонки	45 °С с выдержкой 2 мин, подъём со скоростью 10 °С/мин до 135 °С с выдержкой 1 мин
Режим переноса пробы в колонку	Объём вводимого экстракта 2 мкл 150 °С, splitless 0.3 мин 40 см ³ /мин
Режим детектора ЭЗД	350 °С, скорость поддува азота 60 см ³ /мин

В результате было установлено, что достигаются оптимальные разделение компонентов смесей и чувствительность определения метилового эфира монохлоруксусной кислоты в режиме № 4 (табл. 2).

Для экспериментальной оценки степени экстракции проводили анализ образца мочи (0.1 см³), в которую вводили добавку 1.2 мкг МХА (0.1 см³ раствора МХА в метаноле 12 мкг/см³), 0.02 см³ серной кислоты, 0.5 см³ этилацетата, 0.9 см³ водного раствора сульфата натрия (0.18 г/см³). Затем проводили встряхивание на мульти-вортексе при разной продолжительности 1-9 мин. Экспериментальное определение концентрации метилового эфира в этилацетате проводили по градуировочному графику, полученному с помощью модельных смесей МХА разных концентраций. Степень экстракции R рассчитывали по формуле

$$R = \frac{C_{\text{МХА}}^0 \cdot V^0}{m_{\text{МХА}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{МХА}}^0$ – концентрация МХА в этилацетате, найденная экспериментальным путём; V^0 – объём этилацетата; $m_{\text{МХА}}$ – внесённое количество МХА.

В результате получена зависимость степени экстракции от времени экстракции (рис. 1), из кото-

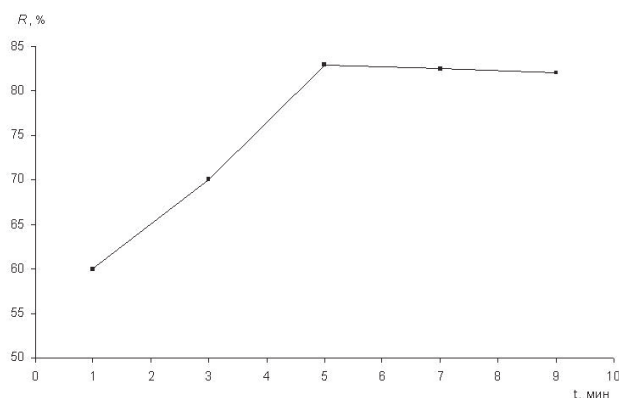


Рис. 1. Зависимость степени экстракции R метилхлорацетата в анализируемом образце от времени экстракции t

Таблица 2

Режимы и результаты газохроматографического разделения (колонка HP-FFAP 50 м x 0.32 мм, скорость потока азота 2 мл/мин, температура испарителя 150 °С, объём вводимой пробы 2 мкл, температура ЭЗД 350 °С, поддув азота в ЭЗД 60 мл/мин)

№ режима	Условия разделения: способ ввода, температурный режим термостата колонки	Результаты разделения					
		Высота пика, Гц	Полуширина пика, мин	Асимметрия	Время удерживания	Время разделения, мин	Число теоретических тарелок на метр
1	Деление потока 1:10; 120 °С	278	0.04	0.87	4.95	6	420
2	Деление потока 1:10; 45 °С с выдержкой 2 мин, подъём со скоростью 10 °С/мин до 135 °С с выдержкой 1 мин	1786	0.04	0.88	10.78	12	4400
3	Деление потока 1:10; 45 °С с выдержкой 2 мин, подъём со скоростью 5 °С/мин до 135 °С с выдержкой 1 мин	614	0.05	0.88	14.85	21	6400
4	Без деления потока 0.3 мин 40 мл/мин; 45 °С с выдержкой 2 мин, подъём со скоростью 10 °С/мин до 135 °С с выдержкой 1 мин	6981	0.03	0.87	10.80	12	7900

рой видно, что максимальная степень экстракции достигается при 5 мин.

Для выбора оптимальных условий реакции дериватизации (этерификации) исследована зависимость степени дериватизации от температуры и продолжительности реакции при постоянных следующих факторах: объёмы: образца (0.1 см³), метанола (0.1 см³), серной кислоты (0.02 см³), этилацетата (0.5 см³) и водного раствора сульфата натрия (0.8 см³); время экстракции – 5 мин. Для экспериментальной оценки степени этерификации

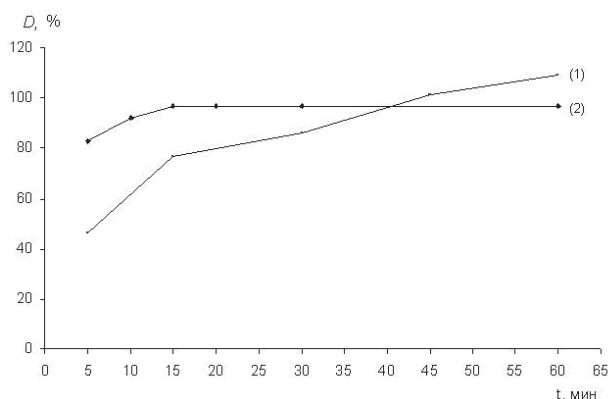


Рис. 2. Зависимости степени этерификации D монохлоруксусной кислоты от времени нагревания t при температурах 60 (1) и 80 °С (2)

проведён анализ модельного раствора МХУК в моче с концентрацией 2 мкг/см³. Этерификацию проводили при разных температурах (60 °С и 80 °С) и продолжительности нагревания (5-60 мин). По результатам расчётов построены зависимости степени этерификации от времени при двух температурах (рис. 2).

Как следует из данного рисунка, с повышением температуры и времени нагревания степень дериватизации возрастает. Поэтому оптимальным условием является проведение реакции этерификации МХУК с метанолом в присутствии серной кислоты при температуре 80 °С не менее 15 мин. Степень дериватизации D рассчитана по формуле

$$D = m_{\text{МХА}} / m_{\text{МХУК}} = \frac{C_{\text{МХА}}^o \cdot V^o}{R \cdot m_{\text{МХУК}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{МХУК}}$ – внесённое количество МХУК.

Необходимо было выбрать способ выполнения параллельных определений МХУК в образцах. Первый вариант заключается в подготовке проб двух одинаковых образцов с последующим однократным газохроматографическим анализом каждого образца. Второй вариант – в подготовке пробы одного образца с последующим двукратным газохроматографическим анализом этого образца. Поэтому был поставлен эксперимент по схеме

однофакторного дисперсионного анализа [12]. Данный эксперимент позволяет оценить вклад погрешности подготовки проб и погрешности газохроматографического анализа в суммарную погрешность результатов анализа.

Эксперимент был поставлен следующим образом. Были приготовлены стандартные растворы МХУК в моче с разными концентрациями. Из каждого раствора брали пять аликвотных частей объёмом 0.1 см³, помещали в стеклянные хроматографические вials вместимостью 1.5 см³ и осуществляли подготовку проб и газохроматографический анализ в соответствии с выбранными условиями. При этом проводили по два параллельных определения, дважды хроматографируя органическую фазу из вials. При таком планировании эксперимента суммарную дисперсию $S_{r\text{ общ}}^2$, характеризующую суммарную погрешность определения МХУК, можно разложить на две составляющие погрешности

$$S_{r\text{ общ}}^2 = S_{r\text{ пп}}^2 + S_{r\text{ гxp}}^2, \quad (1)$$

где $S_{r\text{ гxp}}^2$ – дисперсия, характеризующая погрешность газохроматографического анализа; $S_{r\text{ пп}}^2$ – дисперсия, характеризующая погрешность подготовки проб.

Как показали результаты дисперсионного анализа, погрешность подготовки проб ($S_{r\text{ пп}} = 6\%$) превышает погрешность газохроматографического анализа ($S_{r\text{ гxp}} = 3\%$) в два раза. Поэтому в дальнейшем при построении градуировочного графика, оценке метрологических характеристик и анализе реальных проб единичные измерения целесообразно проводить между аликвотными частями анализируемого образца.

Получение градуировочных характеристик осуществляли в соответствии с выбранными условиями хроматографического анализа и подготовки проб. Матричный состав градуировочных образцов соответствует матричному составу реальных образцов. Градуировочные характеристики представлены линейными уравнениями, полученными методом наименьших квадратов (табл. 3).

В данной таблице также приведены погрешности градуировки и коэффициенты корреляции. Отношение градуировочного коэффициента, полученного по модельным смесям МХУК, к градуировочному коэффициенту, найденному по модельным смесям в моче, составляет 1.03. Отсюда следует, что градуировочную характеристику можно получать как с использованием модельных смесей МХУК в моче, так и с помощью модельных смесей МХУК в моче с введением коэффициента пересчёта 1.03. На рис. 3 приведена хроматограмма модельных растворов МХУК в моче разных концентраций.

Как следует из хроматограмм, разделение пиков удовлетворительное, что говорит об отсутствии помех (этилацетат, метанол, примеси в органических растворителях, сопутствующие компоненты в пробах мочи).

Таблица 3

Данные градуировочных характеристик (число образцов для градуировки – 5; диапазон концентраций 0.01-10 мкг/см³)

Параметры градуировки	Значения	
Матрица модельного раствора для градуировки	моча	дистиллированная вода
Уравнение градуировочной характеристики	$Y = 979x$	$Y = 949x$
Относительная погрешность градуировочного коэффициента, %	6	3
Коэффициент корреляции	0.999	0.999
Отношение градуировочных коэффициентов	1.03	

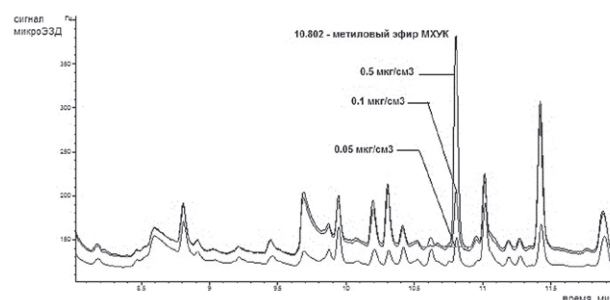


Рис. 3. Наложённые хроматограммы модельных растворов МХУК в моче ($C = 0.05; 0.1$ и 0.5 мкг/см³)

Оценены следующие метрологические характеристики: повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, правильность и точность, которые представлены в табл. 4 [13-14].

Результаты оценки правильности, проведённые с использованием аттестованных смесей монохлоруксусной кислоты в моче, представлены в табл. 5.

Вследствие перекрытия интервалов значений определённых концентраций с интервалами аттестованных значений, расхождение носит случайный характер, т.е. систематическая погрешность незначима на фоне случайной погрешности. Относительная расширенная неопределённость (показатель точности) определения МХУК в моче в диапазоне концентраций 0.01-10 мкг/см³ составляет 19 %.

Методика апробирована на образцах мочи лиц, работающих в контакте с хлорорганическими соединениями, а именно с винилхлоридом и 1,2-дихлор-

Таблица 4

Метрологические характеристики методики определения МХУК в моче

Метрологические характеристики	Значения
Диапазон определяемых концентраций, мкг/см ³	0.01-10
Повторяемость (относительное стандартное отклонение σ_r), %	10-0.5
Внутрилабораторная прецизионность (относительное стандартное отклонение $\sigma_{РЛ}$), %	8.4
Точность (расширенная неопределённость U , $P = 0.95$), %	19

Таблица 5

Оценка правильности определения МХУК в моче с использованием аттестованных смесей (АС): $C_{ат}$ – значение концентрации в аттестованной смеси АС; $C_{опр}$ – определённое значение концентрации в АС; U – расширенная неопределённость; $U_{ат}$ – неопределённость содержания вещества в АС

№ АС	$C_{ат} \pm U_{ат}$, мкг/см ³	$C_{опр} \pm U$, мкг/см ³ ($P = 0.95$)	$(C_{опр} - C_{ат})/C_{ат}$, %
1	0.050 ± 0.002	0.051 ± 0.009	2
2	0.100 ± 0.003	0.114 ± 0.021	14
3	0.50 ± 0.02	0.54 ± 0.10	8
4	2.00 ± 0.06	2.12 ± 0.40	6
5	4.00 ± 0.12	4.24 ± 0.80	6

лорэтаном, на производстве поливинилхлорида ОАО "Саянскимпласт". Всего проанализировано 42 образца на содержание монохлоруксусной кислоты. Значения найденных концентраций составляют 0.01-0.04 мкг/см³.

Заключение

Таким образом, разработанная методика газохроматографического определения МХУК в моче имеет ряд преимуществ перед известными методиками: проведение всех стадий пробоподготовки (внесение реактивов, дериватизация, микроэкстракция, центрифугирование) в хроматографической виале; более низкий предел обнаружения (0.01 мкг/см³) и точность (19 %) при использовании небольшого объёма анализируемой пробы (0.1 см³); малый расход особо чистых растворителей (этилацетат, метанол), небольшая продолжительность дериватизации (15 мин). Следует также отметить, что мы использовали сначала дериватизацию монохлоруксусной кислоты с метанолом, а затем жидкостно-жидкостную микроэкстракцию метилового эфира этилацетатом.

ЛИТЕРАТУРА

- Каспаров А. А. Токсикометрия химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: Центр международных проектов ГЖНТ, 1986. 428 с.
- The Environmental health criteria 215. Vinyl Chloride. Geneva: International programme on chemical safety, 1999. 331 p.
- Гигиенические критерии состояния окружающей среды 62. 1,2-Дихлорэтан. Женева: Международная программа по химической безопасности, 1990. 80 с.
- Monitoring the effluents of the trichloroacetic acid process by high-performance liquid chromatography / S. Husain et [al.] // J. of chromatography A. 1992. V. 600, № 2. P. 316-319.
- Hashimoto S. Simultaneous Determination of haloacetic acids in environmental waters // J. of High Resolution Chromatography. 1998. V. 21, № 1. P. 55-58.
- Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid by liquid-liquid extraction and ion chromatography / Ya-Wen Ko et [al.] // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 244-248.
- Martnez D. Capillary zone electrophoresis with indirect UV detection of haloacetic acids in water // J. of chromatography A. 1998. V. 808, № 1-2. P. 229-236.
- Кириченко В. Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения // Ж. Российского химического общества им. Менделеева. 2002. Т. XLVI, № 4. С. 18 -27.
- Masana Ogata. Measurement of chloral hydrate, trichloroethanol, trichloroacetic acid and monochloroacetic acid in the serum and the urine by gas chromatography // Int. Arch. Arbeitsmed. 1974. V. 33. P. 49-58.
- Nomiyama H. Gas-liquid chromatographic determination of trichloroethylene metabolites in urine // American Industrial Hygiene Association J. 1978. V. 39, № 6. P. 506-510.
- Fengwu Wu. Improved gas chromatography methods for micro-volume analysis of haloacetic acids in water and biological matrices // Analyst. 2002. V. 127. P. 1318- 1323.
- Смагунова А. Н., Козлов В. А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1990. 228 с.
- Смагунова А. Н., Карпукова О. М., Белых Л. И. Алгоритмы определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа. Учебное пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2006. 98 с.
- РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2005.

DETERMINATION OF MONOCHLOROACETIC ACID IN URINE IN THE FORM OF THEIR METHYL ESTER USING LIQUID- LIQUID MICROEXTRACTION AND CAPILLARY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

A. N. Alexeyenko^{1, 2}, O. M. Zhurba¹, A. V. Merinov, G. N. Koroleva²

¹Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology - Branch of Federal State Budget Establishment «East-Siberian Scientific Centre of Human Ecology» of Siberian Department of Russian Academy of Medical Sciences, Laboratory of physical-chemical methods of researches,

Block 12^a, 3, Angarsk, 665827, Russia

*²Irkutsk State University, Chemical faculty, Department of analytical chemistry
K. Marx St., 1, Irkutsk, 664003, Russia*

A procedure for the determination of the trace concentrations of monochloroacetic acid (MCAA) in urine in the range of 0.01-10 µg/cm³ has been developed. The sample preparation is based on the derivatization of MCAA by methanol with sulfuric acid, subsequent liquid-liquid microextraction of methyl ester MCAA by ethyl acetate. Gas chromatographic analysis of extract is performed in capillary column "HP-FFAP" with electron-capture detection. Relative uncertainty of the procedure is less than 20 %.

Key words: monochloroacetic acid in urine, liquid-liquid microextraction, derivatization, capillary gas-liquid chromatography.