

## МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДЫ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА

**В.А. Крылов<sup>1,2</sup>, В.В. Волкова<sup>1</sup>, О.А. Савельева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН  
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49  
[k658995@mail.ru](mailto:k658995@mail.ru)

Поступила в редакцию 12 ноября 2012 г.,  
после исправления – 29 января 2013 г.

Показано, что микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента превосходит по эффективности капельную микроэкстракцию и микроэкстракцию с диспергированием вспомогательным компонентом. Капиллярный сбор микроэкстракта упрощает его отбор и устраняет потери экстракта, связанные с его испарением. Достигнуты пределы обнаружения эфиров о-фталевой кислоты  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  мг/л, не уступающие лучшим мировым результатам.

**Ключевые слова:** микроэкстракционное концентрирование, ультразвуковое диспергирование, капиллярный сбор микроэкстракта, пределы обнаружения.

**Крылов Валентин Алексеевич** – заведующий кафедрой аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, концентрирование примесей, метрология.

Автор более 200 публикаций.

**Волкова Вера Васильевна** – магистрант химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: аналитическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, концентрирование примесей.

Автор 10 публикаций.

**Савельева Ольга Александровна** – магистрант химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: аналитическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, концентрирование примесей.

Автор 3 публикаций.

### Введение

Важным этапом любого аналитического процесса является предварительная подготовка образца, которая включает разделение и концентрирование примесей определяемых веществ. Это наиболее трудоемкий этап анализа, существенно влияющий на надежность и точность определения примесей. В настоящее время выдвигаются требования по повышению эффективности концентрирования, его миниатюризации, значительному сокращению объема токсичных растворителей, автоматизации и органичности сочетания с методами определения. Жидкостно-жидкостная экстракция является одним из методов концентрирования примесей, широко

применяется в аналитической практике, позволяет проводить относительное и абсолютное концентрирование примесей самой различной природы. Тем не менее, традиционная жидкостно-жидкостная экстракция имеет существенные недостатки: использование больших объемов дорогостоящих растворителей, трудности автоматизации. Серьезной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объемы которых могут достигать десятков и сотен миллилитров. Эффективность концентрирования с помощью традиционной жидкостно-жидкостной экстракции (макроэкстракции) часто недостаточна.

Эффективность жидкостно-жидкостной экстракции характеризуется такими параметрами как

степень извлечения  $\alpha$  и коэффициент концентрирования  $K$ . Степень извлечения  $\alpha$  представляет собой отношение абсолютного количества примеси  $m_o$  в экстракте к абсолютному количеству примеси  $m_b$  в исходном водном растворе:

$$\alpha = \frac{m_o}{m_b} \quad (1)$$

Коэффициент концентрирования – это отношение концентрации примеси  $C_o$  в экстракте к концентрации примеси  $C_b$  в исходном водном растворе:

$$K = \frac{C_o}{C_b} \quad (2)$$

В классической макроэкстракции стремятся к полноте извлечения аналита. Это возможно при соизмеримых объемах воды  $V_b$  и экстрагента  $V_o$ . Заметного увеличения концентрации аналита при этом не происходит.

В последние годы создан метод жидкостно-жидкостной микроэкстракции, основанный на использовании микрообъемов экстрагентов, не превышающих 50-100 мкл [1, 2]. Объем экстрагента в этом случае на 1.5-3 порядка меньше объема анализируемой воды, что, как видно из соотношения (3), ведет к резкому увеличению коэффициента концентрирования  $K$  и приближению его к коэффициенту распределения  $D$ :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{V_o}{V_b} \quad (3)$$

Связь степени извлечения с коэффициентом концентрирования имеет вид

$$\alpha = K \cdot \frac{V_o}{V_b} \quad (4)$$

На рис. 1 представлена зависимость  $\alpha$  и  $K$  от соотношения объемов водной фазы и экстрагента  $V_b/V_o$  для различных значений коэффициента рас-

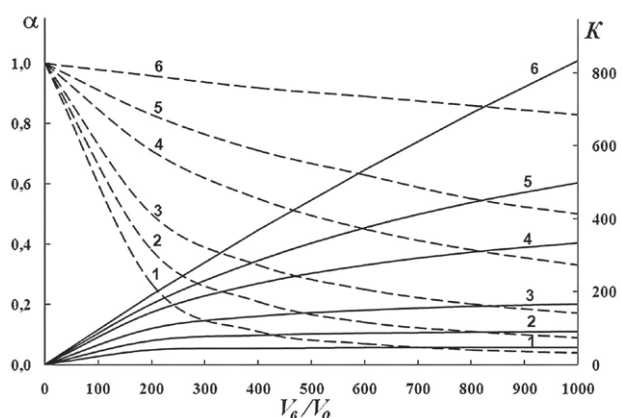


Рис. 1. Связь коэффициента концентрирования  $K$  и степени извлечения  $\alpha$  с отношением объемов воды и экстрагента  $V_b/V_o$  при различных коэффициентах распределения  $D$ : 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 500; 5 – 1000; 6 – 5000

пределения. Зависимость  $\alpha$  от  $V_b/V_o$  обозначена пунктирной линией, а  $K$  от  $V_b/V_o$  – сплошной.

Из рис. 1 видно, что при реальных соотношениях  $V_b/V_o$  от 500 до 1000 для достаточно больших коэффициентов распределения 100-1000, степень извлечения не превышает 0.2-0.6. При этом достигаются значительные коэффициенты концентрирования – на уровне 100-500. Коэффициент концентрирования, таким образом, является более информативной характеристикой эффективности концентрирования, чем степень извлечения. Следует отметить, что объемы экстрактов от 1 до 100 мкл близки к максимальным объемам вводимых проб в методах газовой и жидкостной хроматографии, поэтому микроэкстракционное концентрирование органично сочетается с ними.

Разработано несколько разновидностей микроэкстракционного метода. Первоначально использовалась капельная микроэкстракция [3]. Примеси концентрировались в капле экстрагента объемом 1-2 мкл, находившейся на кончике иглы микрошприца, погруженной в воду. Особенностью капельной микроэкстракции является неустойчивость капли на кончике иглы. Для повышения стабильности процесса микроконцентрирования предложена мембранная микроэкстракция. Микрообъем экстрагента помещался в пористый капилляр из полипропилена. Объем экстрагента достигал 50 мкл. Оба способа микроэкстракции имеют существенный недостаток, связанный с небольшой площадью контакта экстрагента и воды. Это приводит к неравновесным коэффициентам концентрирования или к весьма продолжительному эксперименту, достигающему 12 ч. [4]. Решение этой проблемы заключается в диспергировании экстрагента, предложенном в 2006 году Резаи с соавторами [5]. В основе концентрирования лежит получение эмульсии экстрагента в фазе анализируемого раствора с образованием частиц субмикронного размера. Это резко увеличивает поверхность массообмена, равновесие в системе устанавливается не более чем за минуту [6]. Недостатком предложенного метода является то, что экстрагент вводят в водную фазу с помощью третьего компонента – диспергатора, который хорошо растворяется в экстрагенте и воде. Присутствие в системе третьего компонента – диспергатора может увеличивать растворимость примесей в водной фазе и, следовательно, уменьшать коэффициент концентрирования примесей. Возникают также проблемы, связанные с чистотой диспергатора. В 2008 году Регузэро с соавторами применили для диспергирования экстрагента ультразвуковое излучение [7]. Это позволило отказаться от вещества-диспергатора. В качестве источника ультразвука используют ультразвуковой волновод или ультразвуковую ванну. Протекание ультразвукового диспергирования идет за счет кавитации – процесса образования в жидкости пульсирующих микропузырьков (каверн, полостей),

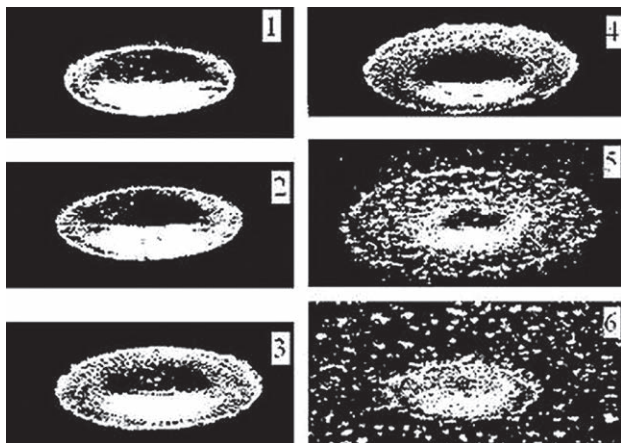


Рис. 2. Воздействие ультразвуковой волны на каплю. Пояснения в тексте

заполненных паром, газом или их смесью [8]. На рис. 2 представлены микрофотографии отдельных стадий ультразвукового воздействия на каплю экстрагента [9]. Из изображения 1 видно, что капля сплющивается в тонкий диск. Изображения 2, 3 – на периферийной части диска появляются и увеличиваются капиллярные волны, вызванные параметрической неустойчивостью образовавшегося диска. Изображение 4 – амплитуда волн достигает величины, сравнимой с толщиной диска. Изображения 5, 6 – диск распадается на отдельные микрокапли. Микроэкстракционное концентрирование с ультразвуковым диспергированием экстрагента является весьма эффективным методом концентрирования. Примеры микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием получены с экстрагентами, имеющими плотность большую, чем вода [7, 10-12]. Работ по применению «легких» экстрагентов нами не найдено.

В настоящей работе, на примере определения примесей – эфиров *о*-фталевой кислоты в воде, рассмотрено микроэкстракционное концентрирование с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Эфиры *о*-фталевой кислоты выбраны в качестве аналитов, так как они являются весьма токсичными и могут содержаться в питьевой воде и пищевых продуктах. В качестве экстрагента использован *n*-октан, имеющий плотность меньше, чем у воды. Рассмотрено влияние различных факторов на эффективность микроконцентрирования.

## Экспериментальная часть

### Реактивы и вспомогательные вещества.

Для исследований использовали диметилфталат (ДМФ) ч. (ГОСТ 9657-61), диэтилфталат (ДЭФ) ч. (ТУ 6-09-3663-74), дибутилфталат (ДБФ) ч. (ГОСТ 2102-78), бис-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) ч. (ГОСТ 8728-88), динонилфталат (ДНФ) ч. д. а. (ТУ 6-09-2800-75). В качестве экстрагента применяли *n*-октан х. ч. (МРТУ 6-09-3748-74), очищенный рэлеевской дистилляцией [13]. *n*-Октан удовлетворяет требованиям, предъявляемым к экстрагентам для

микроэкстракции. Он малорастворим в воде и имеет невысокую летучесть. Кроме этого, *n*-октан не вызывает затруднений при газохроматографическом определении фталатов. В качестве высаливающей добавки использовали хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией каждого эфира фталевой кислоты  $3 \cdot 10^{-8}$ - $10^{-5}$ % мас. готовили на основе бидистиллированной воды методом последовательного разбавления со взвешиванием. Так как фталаты труднорастворимы в воде, растворы готовили с использованием этилового спирта, очищенного ректификацией [14]. Для проведения микроэкстракции с диспергированием третьим компонентом в качестве вещества-диспергатора использовали тот же этиловый спирт.

**Объем экстрагента.** Объем экстрагента составлял 10 мкл. Меньшие объемы затрудняют 3-5 разовый отбор аликвоты экстракта на анализ. Увеличение объема приводит к уменьшению коэффициентов концентрирования примесей.

**Концентрирование с ультразвуковым диспергированием.** Концентрирование проводили в центрифужной пробирке, к верхней части которой был припаян калиброванный капилляр диаметром  $1.40 \pm 0.05$  мм. Капилляр предназначен для сбора микроэкстракта. Схема проведения концентрирования представлена на рис. 3. В центрифужную пробирку помещали 3 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем Hamilton 701N вносили в нее 10 мкл экстрагента – *n*-октана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением (рис. 3, а). Облучение проводили в ультразвуковой ванне модели GY 3560. Частота ультразвуковых колебаний составляла 42 кГц, мощность излучения – 60 Вт. Частота 42 кГц, согласно [8], входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для микроэкстракции. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе (рис. 3, б). Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63 N2509). С целью предотвращения испарения

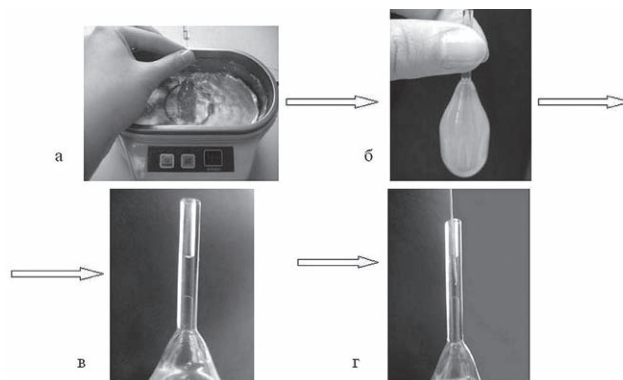


Рис. 3. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента



экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт скапливался в капилляре в виде столбика жидкости (рис. 3, в), из которого микрошприцем отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мкл (рис. 3, г) и вводили ее в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла  $25 \pm 1$  °С.

Для расчета коэффициента концентрирования примесей по формуле (2), анализ исходной воды проводили при соотношении объемов воды и экстрагента 1:1.

**Концентрирование с третьим компонентом – диспергатором.** В центрифужную пробирку объемом 3 мл с капилляром для сбора экстракта при помощи микрошприца вводили смесь 0.25 мл этанола – диспергатора и 10 мкл экстрагента – *n*-октана. При этом образовывалась эмульсия экстрагента. Затем полученную систему центрифугировали. В результате происходило выделение экстракта в капилляре центрифужной пробирки в виде столбика жидкости.

**Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей.** Определение примесей проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Детектирование проводили в режиме селективного ионного сканирования по наиболее интенсивным линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Сканируемые ионы:  $m/z = 163$  – для диметилфталата,  $m/z = 149$  – для ди(*n*-бутил)фталата, динонилфталата и бис-(2-этилгексилфталата). Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку RESTEC 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой RTx-5 (30 м x 0.25 мм x 0.1 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру 50 °С поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С/мин до  $T = 120$  °С, затем со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, эту температуру

поддерживали в течение 10 минут. Температура испарителя составляла 170 °С, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр – 300 °С. Поток газа-носителя через колонку составлял 1 мл/мин. Деление потока в первую минуту после дозирования не проводилось, а в дальнейшем составляло 1:10. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Во время выхода основного компонента – *n*-октана, питание катода отключали для предотвращения выхода его из строя. Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили при помощи образцов сравнения, которые готовили на основе *n*-октана в ампулах из стекла с притертыми пробками. Погрешность взвешивания исходных веществ и растворов составляла 0.0001 г (весы Shimadzu aux 220). Диапазон концентраций растворов сравнения составлял  $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$  % мас.

## Результаты и их обсуждение

**Экстрагент и его чистота.** На рис. 4 и 5 приведены хроматограммы *n*-октана до и после очистки рэлеевской дистилляцией.

Как видно из хроматограмм, в исходном *n*-октане обнаружены дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат. В табл. 1 приведено содержание фталатов в исходном *n*-октане и *n*-октане после очистки рэлеевской дистилляцией. После очистки фталаты не обнаружены.

**Время облучения ультразвуком.** Исследовали влияние времени облучения системы ультразвуком на концентрирование в интервале от 10 с до 8 мин. Зависимость коэффициента концентрирования от времени облучения представлена на рис. 6.

С увеличением времени облучения коэффициенты концентрирования фталатов возрастали, достигая к 3-4 минутам некоторого предельного равновесного значения. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведенными в работах по определению фталатов в бутилированной воде [15] и концентрированию 2,4,6-трихлоранизола из воды [16]. Как отмечено выше, при диспергировании третьим компонентом

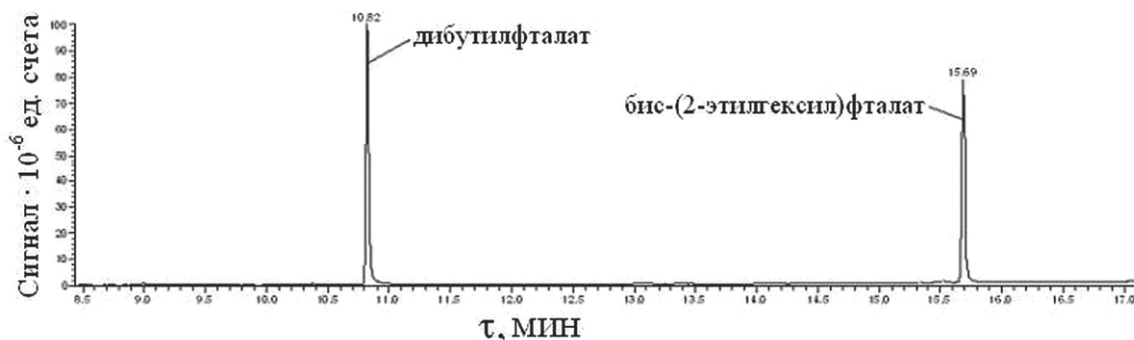


Рис. 4. Хроматограмма исходного *n*-октана

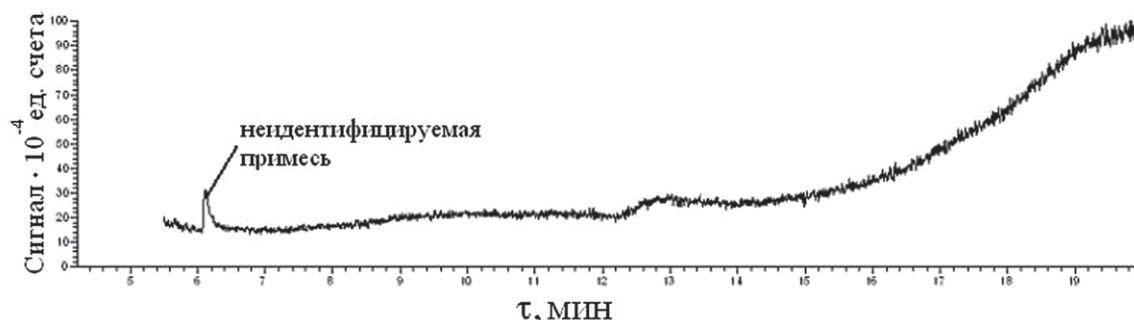


Рис. 5. Хроматограмма *n*-октана после очистки рэлеевской дистилляцией со скоростью испарения  $6 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Таблица 1

Содержание эфиров фталевой кислоты в *n*-октане до и после очистки рэлеевской дистилляцией ( $n = 3, P = 0.95$ )

<i>n</i> -Октан	Содержание эфира фталевой кислоты, мг/л				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
Исходный	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$
После очистки	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$

равновесие устанавливается не более чем за минуту. Различие, скорее всего, связано с тем, что образование частиц эмульсии при диспергировании ультразвуком идет через дробление крупных частиц экстрагента в мелкие, а в случае диспергирующего агента – путем укрупнения частиц молекулярных размеров до субмикронных. Эффективная поверхность массообмена в последнем случае больше, а время достижения равновесия – меньше.

**Скорость центрифугирования.** Исследовали влияние скорости вращения ротора центрифуги на процесс концентрирования в интервале 3000-9000 об/мин. Изучение показало, что при скоростях вращения более 6000 об/мин происходит растрескивание центрифужных пробирок и частое отламывание тонкого стеклянного капилляра. По этой причине в качестве оптимальной была выбрана скорость вращения равная 6000 об/мин.

**Время центрифугирования.** Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 мин. За время 1-2 мин ротор центрифуги не успевал на-

брать необходимое число оборотов, из-за чего в капилляре выделялось около 50 % полученного экстракта, а раствор сохранял опалесценцию. При времени центрифугирования более 3 мин не происходило статистически значимого изменения объема выделяющегося экстракта, поэтому время 3 мин было выбрано как оптимальное.

**Влияние солесодержания в образцах.**

Влияние солесодержания на коэффициент концентрирования исследовали на образцах речной, водопроводной и бутилированной питьевой воды, а также на искусственных смесях, приготовленных на основе бидистиллированной воды.

Как видно из рис. 7, содержание солей в водном образце не более 1 % мас. (как в бутилированной питьевой, водопроводной и речной воде) не влияет на коэффициенты концентрирования. Начиная с концентрации NaCl в водном образце 1 % мас. и более, происходит снижение коэффициентов концентрирования по всем эфирам фталевой кислоты. Вероятно, уменьшение эффективности

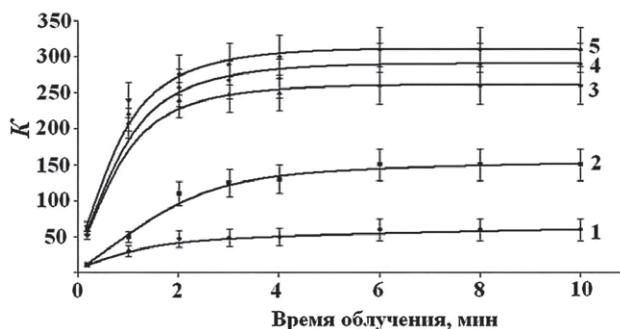


Рис. 6. График зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты из воды от времени ультразвукового облучения: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДБФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДНФ

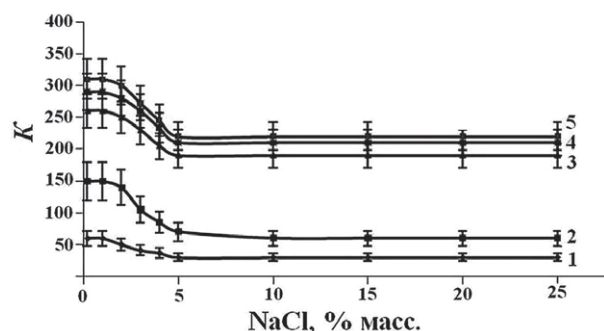


Рис. 7. Зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты от содержания солевой добавки: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДБФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДНФ

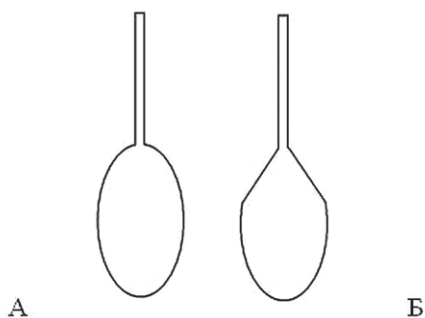


Рис. 8. Центрифужные пробирки для микроэкстракции «легкими» экстрагентами

концентрирования связано с тем, что добавление солевой примеси приводит к образованию в растворе малоподвижных гидратированных ионов, которые снижают скорость диффузии определяемых примесей в органический экстрагент. Подобные результаты получены авторами других работ [17, 18].

В дальнейших исследованиях от высаливающей добавки отказались.

**Форма емкости для микроэкстракции.** В работе использовали способ капиллярного сбора экстракта. Его осуществляли с помощью центрифужной пробирки с капиллярным сужением, которая впервые применена в работах [19, 20]. Преимущество этой пробирки над ранее использованными емкостями для проведения микроэкстракции в том, что облегчается отбор экстракта и уменьшается количество испаренного экстракта. Для микроэкстракции в настоящей работе применяли два вида пробирок с капилляром, схематически они изображены на рис. 8. Экспериментально показано, что более удобна пробирка типа Б с конусным заострением верхней части. На сферической верхней части ампулы типа А при центрифугировании задерживается («прилипает») часть экстракта, в результате чего в капилляре собирается не весь его объем, «потери» экстракта увеличиваются с уменьшением используемого объема и могут достигать 20-30 %. Эти потери не устраняются даже при увеличении скорости вращения ротора центрифуги от 6000 до 9000 об/мин.

**Материальный баланс экстрагента в экстракционной системе.** Проведен контроль воз-

можных потерь экстрагента за счет его растворения в воде и испарения. Для этого при помощи штангенциркуля измеряли высоту столбика экстракта в капилляре после центрифугирования и рассчитывали объем выделившегося экстракта. Высота столбика экстракта составила величину  $6.35 \pm 0.05$  мм. Это соответствует объему экстракта  $9.8 \pm 1.4$  мкл. Исходное количество экстрагента, введенного в центрифужную пробирку, составляло  $10 \pm 0.1$  мкл. Эти результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счет его растворения и испарения в ходе микроэкстракции. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью *n*-октана в воде ( $0.66$  мг/л [21]) и его невысокой летучестью ( $T_{\text{кип}} = 125.7$  °С).

**Аналитические характеристики методики.**

Предел обнаружения для макроэкстракции ( $C_{\text{мин (1:1)}}$ ) находили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Стандартное отклонение рассчитывали по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемой примеси при анализе очищенного *n*-октана, контактировавшего с бидистиллированной водой. Предел обнаружения для микроэкстракции  $C_{\text{мин, дисп}}$  находили с учетом коэффициента концентрирования:

$$C_{\text{мин, дисп}} = C_{\text{мин (1:1)}} / K \quad (5)$$

Достигнутые коэффициенты концентрирования, пределы обнаружения  $C_{\text{мин, дисп}}$  и ПДК примесей представлены в табл. 2.

Согласно табл. 2 метод диспергирования ультразвуком более эффективен, чем метод диспергирования с помощью вещества-диспергатора. Такое же заключение следует из сравнения полученных результатов с литературными данными [23], где для диметилфталата, диэтилфталата и дибутилфталата при диспергировании ацетонитрилом были получены меньшие коэффициенты концентрирования: 44, 92 и 196 соответственно. Это подтверждает предположение о том, что вещество-диспергатор увеличивает растворимость примесей в воде, из-за чего снижается эффективность их концентрирования.

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования, пределы обнаружения и ПДК примесей при диспергировании ультразвуком и этанолом

Примесь	K		C <sub>мин (1:1)</sub> , мг/л	C <sub>мин, дисп</sub> , мг/л		ПДК, мг/л [22]
	ультразвук	диспергатор-этанол		ультразвук	диспергатор-этанол	
ДМФ	60 ± 5	40 ± 5	2·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-1</sup>
ДЭФ	150 ± 10	70 ± 6	1·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	3
ДБФ	260 ± 20	150 ± 12	4·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-1</sup>
ДЭГФ	290 ± 20	220 ± 18	4·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	8·10 <sup>-3</sup>
ДНФ	310 ± 30	240 ± 20	2·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	-

Эффективность еще одного распространенного метода концентрирования – динамической капельной микроэкстракции также ниже. Для диметилфталата, диэтилфталата и дибутилфталата получены относительно невысокие коэффициенты концентрирования: 28, 59 и 95 соответственно [24]. Капельная микроэкстракция характеризуется меньшей скоростью массообмена и более длительным временем установления равновесия.

Как видно из табл. 2, пределы обнаружения, достигнутые нами с ультразвуковым диспергированием экстрагента, на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и осуществление прогнозирования развития экологической ситуации задолго до критической. Достигнутые пределы обнаружения ниже [23, 24] или находятся на уровне лучших мировых результатов [25, 26].

## Заключение

Показано, что микроэкстракционное концентрирование примесей с ультразвуковым диспергированием экстрагента превосходит по эффективности капельную микроэкстракцию и микроэкстракцию с диспергированием вспомогательным компонентом. Использование капиллярного сбора экстракта упрощает его отбор и устраняет потери экстракта, связанные с его испарением. Микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента позволила достигнуть пределов обнаружения эфиров *о*-фталевой кислоты  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  мг/л, не уступающих лучшим мировым результатам.

## ЛИТЕРАТУРА:

- Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. Solvent microextraction: theory and practice. New Jersey: J. Wiley & Sons. 2009. 324 p.
- Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов и [др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 341-360.
- Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop // *Anal. Chem.* 1996. V. 68, № 13. P. 2236-2240.
- Garcia-Lopez M., Rodriguez I., Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625, № 2. P. 145-153.
- Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / M. Rezaee et [al.] // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1116, № 1-2. P. 1-9.
- Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection / A.P. Birjandi et [al.] // *J. Chromatogr. A* 2008. V. 1193, № 1-2. P. 19-25.
- Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters / J. Regueiro et [al.] // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1190, № 1-2. P. 27-38.
- «Ультразвук». Энциклопедия / [Под ред. И. П. Голяминой]. М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.
- Сайт «Промышленные ультразвуковые технологии». [Электронный ресурс]: <http://usonic.info/> (дата обращения: 23.09.2012).
- Cortada C., Vidal L., Canals A., Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry // *Talanta.* 2011. V. 85, № 5. P. 2546-2552.
- Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction for Determination of 2,4,6-Trichloroanisole in Wine Samples by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry / A.R. Fontana et [al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2010. V. 58, № 8. P. 4576-4581.
- Ozcan S., Tor A., Aydin M. E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 665, № 2. P. 193-199.
- Зельвенский Я.Д., Титов А. А., Шалыгин В. А. Ректификация разбавленных растворов // Л.: Химия, 1974. 15 с.
- Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования / Г.Г. Девярых и [др.] // *Высокоочищенные вещества.* 1988. № 6. С. 129-131.
- Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection / H. Yan et [al.] // *Analyst.* 2010. V. 135, № 10. P. 2585-2590.
- Fontana A. R. Sensitive determination of 2,4,6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis // *Talanta.* 2010. V. 81, № 4-5. P. 1536-1541.
- Su Y., Jen J. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217, № 31. P. 5043-5049.
- Simultaneous determination of four synthesized metabolites of mequindox in urine samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography / J. Zhang et [al.] // *Talanta.* 2012. V. 88. P. 330-337.
- Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта / В.А. Крылов и [др.] // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 1-8.
- «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»: тез. докл. Всероссийской конференции. Краснодар, 2010. 288 с.



21. [Электронный ресурс]: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=655> сайт «Химия и токсикология» (дата обращения: 23.10.2012).
22. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. М., 2003. 77 с.
23. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609, №1. P. 53-58.
24. Xu, J., Liang P., Zhang T. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597, № 1. P. 1-5.
25. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples / H. Farahani et [al.] // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1172, № 2. P. 105-112.
26. Psillakis E., Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 999. № 1-2. P. 145-153.

## MICROEXTRACTION PRECONCENTRATION OF IMPURITIES WITH ULTRASONIC DISPERSION OF EXTRACTION SOLVENT

V.A. Krylov<sup>1,2</sup>, V.V. Volkova<sup>1</sup>, O.A. Saveleva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Chemical Department  
Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarina prosp., 23*

<sup>2</sup>*G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences  
Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49  
[K658995@mail.ru](mailto:K658995@mail.ru)*

Microextraction preconcentration of impurities with ultrasonic dispersion of extractant exceeds in efficiency drop microextraction and microextraction with dispersion on auxiliary component. Capillary gathering of an extractant simplifies its selection and eliminates the losses of an extract connected with its evaporation. Limits of detection of esters of *o*-phthalic acid are  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mg/l which are not conceding to the best world results are reached.

**Key words:** Microextraction concentration, ultrasonic dispersion, capillary gathering of a extraction solvent, detection limits.