

Повышение чистоты органических растворителей для микроэкстракционного концентрирования примесей

***В.А. Крылов¹, П.В. Мосягин¹, Л.В. Смирнова¹,
С.А. Буланова¹, И.А. Житухина¹, Г.В. Пушкарев²**

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²АО «Научно-производственное предприятие «Салют»,
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, 7

*Адрес для переписки: Крылов Валентин Алексеевич, E-mail: k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 8 ноября 2018 г., после исправления 29 ноября 2018 г.

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии исследована чистота различных промышленно выпускаемых экстрагентов – гексана, *n*-октана, четыреххлористого углерода и этанола. Показано, что наиболее характерными примесями в этих экстрагентах являются летучие хлорорганические соединения (ЛХС) и труднолетучие эфиры *o*-фталевой кислоты (**о-фталаты**). Содержание примесей этих веществ в экстрагентах может достигать десятков мг/л. На основе расчета коэффициентов распределения примесей в системе «жидкость-пар» предложены методы удаления примесей из экстрагентов – рэлеевская дистилляция и ректификация. Хромато-масс-спектрометрический и газохроматографический анализ очищенных экстрагентов показал, что эффективное удаление примесей эфиров *o*-фталевой кислоты возможно с применением рэлеевской дистилляции при перегонке экстрагентов со скоростью не более $6 \cdot 10^{-4}$ мл·см⁻²·с⁻¹. Это позволяет в течение 5 минут получить объем экстрагента достаточный для проведения 50–55 микроэкстракций. Эффективное удаление легколетучих хлорорганических соединений достигнуто с использованием многоступенчатого дистилляционного метода – ректификации. Концентрация примесей исследованных веществ в очищенных экстрагентах не превышает 10^{-3} – 10^{-5} мг/л. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование с применением очищенных экстрагентов позволяет понизить пределы обнаружения ЛХС и *o*-фталатов в воде до $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л, соответственно.

Ключевые слова: микроэкстракционное концентрирование, экстрагент, ректификация, рэлеевская дистилляция, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 136–142

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.008

Improving the organic solvents purity for microextraction preconcentration of impurities

***V.A. Krylov¹, P.V. Mosyagin¹, L.V. Smirnova¹, S.A. Bulanova¹,
I.A. Zhituhina¹, G.V. Pushkarev²**

¹N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Russian Federation, 603950,
Nizhny Novgorod, Gagarin pr., 23

²Joint –Stock Company «Scientific - Production Enterprise «Salyut»,
Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, Larina Str., 7

*Corresponding author: Valentin A. Krylov, E-mail: k658995@mail.ru

Submitted 08 November 2018, received in revised form 29 November 2018.

The purity of different industrially produced extractants, such as hexane, *n*-octane, carbon tetrachloride, and ethanol, was studied using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography. It was shown that the most characteristic impurities in these extractants were volatile organochlorine compounds

(LHS) and hard volatile esters of *o*-phthalic acid (***o*-phthalates**). The impurity content of these substances in extractants could reach tens of mg/l. Based on the calculation of the distribution coefficients of impurities in the “liquid-vapor” system, the methods of Rayleigh distillation and rectification were proposed for removing the impurities from the extractants. Gas chromatographic mass spectrometric and gas chromatographic analysis of purified extractants showed that the effective removal of impurities of *o*-phthalic acid esters was possible using the Rayleigh distillation during the distillation of extractants at an evaporation rate of no more than $6 \cdot 10^{-4} \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. This allowed obtaining a volume of extractant enough to carry out 50-55 microextractions in 5 minutes. The effective removal of volatile LHS was achieved by a multi-stage distillation method - rectification. The concentration of impurities of the investigated substances in the purified extractants did not exceed 10^{-3} – 10^{-5} mg/l. The liquid-phase microextraction preconcentration with the use of purified extractants decreased the detection limits of LHS and *o*-phthalates in the water to $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ and $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mg/l, respectively.

Keywords: microextraction preconcentration, rectification, Rayleigh distillation, detection limits, extractant, gas chromatography, gas chromatography–mass spectrometry.

Введение

Растворители высокой степени чистоты (экстрагенты) необходимы для проведения жидкофазной макро- и микроэкстракции, десорбции аналитов из сорбента для высокочувствительного определения токсикантов на уровне 10^{-1} – 10^{-3} мг/л. Высокая чистота экстрагентов необходима для снижения поправки холостого опыта, что имеет принципиальное значение для снижения предела обнаружения примесей. В литературе вопрос о чистоте используемых растворителей практически не затрагивается. Как правило, авторы публикаций ограничиваются лишь указанием марки используемых в работе соединений, хотя известно, что сохранить чистоту вещества гораздо сложнее, чем ее достигнуть. Загрязнение растворителей-экстрагентов может происходить из материала емкостей для хранения, запорной арматуры или из атмосферы лаборатории. Очистка растворителей от летучих веществ может быть проведена методами сорбции [1] и ректификации [2], для удаления труднолетучих веществ применяют сорбционные методы [1], метод рэлеевской дистилляции [3] и ректификацию [4].

Примеси, содержащиеся в органических растворителях, можно разделить на две разновидности. Первая – это вещества, близкие по температурам кипения к основному компоненту. Это трудноудаляемые примеси, например, достаточно распространенные летучие хлорорганические соединения. Содержание этих примесей в коммерческих растворителях находится на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ – 13 мг/л [5]. Вторая группа примесей – высококипящие соединения, поступающие в экстрагенты при их контакте с полимерными материалами посуды и аппаратуры. Прежде всего, это широко распространенные пластификаторы полимеров – эфиры *o*-фталевой кислоты [6]. Концентрация эфиров *o*-фталевой кислоты в промышленно выпускаемых растворителях превышает 10^{-2} мг/л [7].

Метод рэлеевской дистилляции [8] весьма эффективен для удаления труднолетучих веществ из экстрагентов и основан на различии примесного

состава жидкости и пара. Это различие характеризуют величиной коэффициента разделения α :

$$\alpha = \frac{x}{y}, \quad (1)$$

где x и y – содержание примеси в жидкости и паре, соответственно. Величину идеального коэффициента разделения рассчитывали через соотношение давлений насыщенных паров основы p_1 и примеси p_2 [9]:

$$\alpha = \frac{p_1}{p_2}. \quad (2)$$

В табл. 1 приведены идеальные коэффициенты разделения α , рассчитанные для температуры 25 °С [10,11].

Процесс дистилляции описывается уравнением Рэля, которое связывает соотношение содержаний примеси в паре и жидкости с объемом растворителя V , оставшемся в перегонной колбе, и имеет вид:

$$\frac{y}{x_0} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{(\alpha-1)/\alpha}, \quad (3)$$

где V_0 – исходный объем жидкости, x_0 – исходное содержание примеси в жидкости.

Пар, конденсирующийся при дистилляции, представляет собой очищенный продукт. Из уравнения

Таблица 1
Коэффициенты разделения в системе «жидкость-пар»

Table 1
Partition coefficients in the «liquid-vapor» system

Растворитель	Примесь			
	CHCl ₃	CCl ₄	ТХЭ	ТТХЭ
<i>n</i> -Гексан	0.8	1.3	1.7	8.7
-	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ
Этанол	$2.2 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^6$	$4.4 \cdot 10^8$
Тетрахлорметан	$4.6 \cdot 10^3$	$4.4 \cdot 10^4$	$4.6 \cdot 10^6$	$9.2 \cdot 10^8$

Примечание: CHCl₃ – хлороформ, CCl₄ – четыреххлористый углерод, ТХЭ – трихлорэтилен, ТТХЭ – тетрахлорэтилен, ДМФ – диметил-*o*-фталат, ДЭФ – диэтил-*o*-фталат, ДБФ – дибутил-*o*-фталат, ДЭГФ – бис-(2-этилгексил)-*o*-фталат.

(3) следует, что эффективность очистки зависит от величины коэффициента разделения α и соотношения объемов исходной жидкости и оставшейся неиспаренной жидкости. Если α более десяти, то показатель степени близок к 1. При малом объеме отбираемого очищенного дистиллята отношение объемов начальной и неиспаренной жидкости в перегонной колбе также приближается к 1. В этом случае уменьшение концентрации примеси в паровой фазе (очищенном экстрагенте) составит α раз.

Из табл. 1 видно, что идеальные коэффициенты разделения для *о*-фталатов находятся в интервале $2.2 \cdot 10^3 - 9.2 \cdot 10^8$, что позволяет проводить их эффективное удаление из экстрагентов. Рассчитанные коэффициенты разделения для системы «растворитель – ЛХС» малы, что затрудняет очистку экстрагента одноступенчатым методом. В этом случае целесообразно применять многоступенчатый метод – ректификацию.

Экспериментальная часть

Реактивы. Хлороформ «х.ч.» ТУ 2631-066-44493179-01, четыреххлористый углерод «х.ч.» ГОСТ 20288-74, трихлорэтилен «ос.ч.» ТУ 20631-031-44493179-99, тетрахлорэтилен «ч.» ТУ 20631-031-44493179-99, диметил-*о*-фталат «ч.» ГОСТ 9657-61, диэтил-*о*-фталат «ч.» ТУ 6-09-3663-74, дибутил-*о*-фталат «ч.» ГОСТ 2102-78, бис-(2-этилгексил)-*о*-фталат «ч.» ГОСТ 8728-88, этанол техн. ГОСТ 1830087, гексан (сорт 1) «Криохром» ТУ 2631-001-04715285-2012, гексан «х.ч.» SIGMA-ALDRICH # 158941, *n*-октан «х.ч.» ТУ 6-09-3748-74.

Очистка растворителей методом рэлеевской дистилляции. Рэлеевскую дистилляцию проводили в устройстве, изображенном на рис. 1 [3]. В перегонную колбу 1 наливали растворитель, затем колбу вакуумировали. Температура емкости с растворителем составляла 25 ± 2 °С, приемник дистиллята 2 охлаждали смесью воды со льдом.

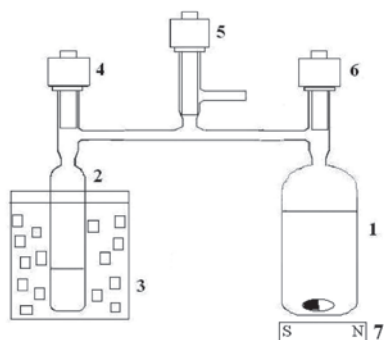


Рис. 1. Устройство для рэлеевской дистилляции. 1 – перегонная колба; 2 – приемник дистиллята; 3 – емкость с водно-ледяной смесью; 4, 5, 6 – бесшмазочные краны из стекла и фторопласта; 7 – магнитная мешалка.

Fig. 1. Appliance for Rayleigh distillation. 1 – distillation flask; 2 – distillate receiver; 3 – container with water-ice mixture; 4, 5, 6 – oil-free glass and fluoroplastic valves; 7 – magnetic stirrer.

Исходный объем растворителей составлял 50 – 100 мл. Согласно [3] наибольшая эффективность разделения достигается при скоростях испарения жидкости не более $(3-6) \cdot 10^{-4}$ мл·см⁻²·с⁻¹. Поэтому для удаления *о*-фталатов скорость перегонки поддерживали на уровне $6 \cdot 10^{-4}$ мл·см⁻²·с⁻¹. Перегонку проводили из ампулы с зеркалом испарения 11 см². Время очистки 1 мл экстрагента составляло 5 минут. Такого объема растворителя достаточно для проведения 50–55 микроэкстракций.

Очистка экстрагентов методом ректификации. Удаление высококипящих примесей из экстрагентов проводили в ректификационной колонне, схема которой показана на рис. 2. Ректификационная колонна цельнопаянная, выполненная из кварцевого стекла. Основные технологические параметры ректификационной установки рассчитаны для ее работы в режиме оптимального дискретного отбора фракций.

Объем питающего резервуара (РС1) составлял 4 л, высота насадочной разделительной секции (КВ1) – 0.6 м при внутреннем диаметре 26 мм (насадка никромовая, спирально – призматическая, 5×5×0.25 мм). Поток растворителя через колонну составлял 2.1 дм³/час. Концентрат примесей отбирали из верхней части колонны. Очищенный растворитель отбирали

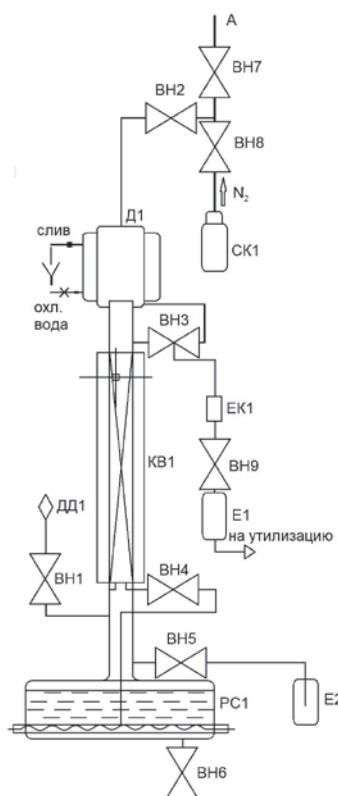


Рис. 2. Схема установки для ректификации: КВ1 – разделительная секция, РС1 – нижний куб, Д1 – дефлегматор, Е2 – емкость с исходным гексаном.

Fig. 2. Installation system for rectification: KB1 – separation section, PC1 – bottom cube, D1 – dephlegmator, E2 – container with the original hexane.

в контейнер, предварительно промытый очищенным растворителем после отбора концентрата легких примесей. Верхнюю часть колонны во время ректификации обдували сухим высокочистым азотом для предотвращения попадания влаги из воздуха внутрь колонны. Процесс ректификации осуществляли в течение 19 часов.

Определение ЛХС в растворителях газохроматографическим методом проводили на хроматографе «ХРОМОС GX-1000» с электрозахватным детектором. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке DB-624 (30 м × 0.32 мм × 1.8 мкм). Условия анализа: начальная температура колонки – 50 °С (8.5 мин), далее температуру колонки со скоростью 10 °С/мин увеличивали до 150 °С и поддерживали 25 минут. Температура испарителя – 150 °С. Температура электрозахватного детектора – 250 °С. Газ-носитель – азот («ос.ч.», 1-й сорт, ГОСТ 9293-74), линейная скорость азота – 20 см/с. Деление потока 1 : 10. Для уменьшения размывания пробы в детекторе вводили дополнительный поток газа-носителя 30 мл/мин. Определение концентраций анализов в экстракте проводили с использованием градуировочной зависимости площади пика от содержания аналита. Образцы сравнения готовили на основе гексана, очищенного ректификацией.

Определение о-фталатов в растворителях хромато-масс-спектрометрическим методом проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Режим работы масс-детектора: селективный ионный мониторинг ионов с $m/z = 163$ (для определения

диметил-о-фталата) и $m/z = 149$ (для определения других о-фталатов). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке DB-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в следующем температурном режиме: начальная температура составляла 80 °С (1 минута), далее проводили нагрев колонки до 190 °С со скоростью 20 °С/мин, затем скорость нагрева повышали 30 °С/мин до достижения 280 °С, эта температура оставалась постоянной до конца анализа. Температура инжектора хроматографа – 170 °С, переходной камеры хроматограф–масс-спектрометр – 300 °С. Газ-носитель – гелий марки 60 (ТУ 0271-011-6045905715-02). Газ-носитель через колонку продували со скоростью 1.5 мл/мин. В течение первой минуты анализа использовали режим работы испарителя без деления потока газа-носителя, затем оно составляло 1 : 10. Определение концентраций анализов в экстракте проводили с использованием градуировочной зависимости площади пика от содержания аналита в растворах сравнения, которые готовили на основе очищенного эрлеевской дистилляцией тетрахлолорметана.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены хроматограммы гексана торговой марки «Криохром» до и после очистки ректификацией. Из хроматограмм видно, что в исходном гексане «Криохром» присутствуют хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен и тетрахлолорэтилен. Содержание летучих хлорорганических соединений в гексане приведено в табл. 2.

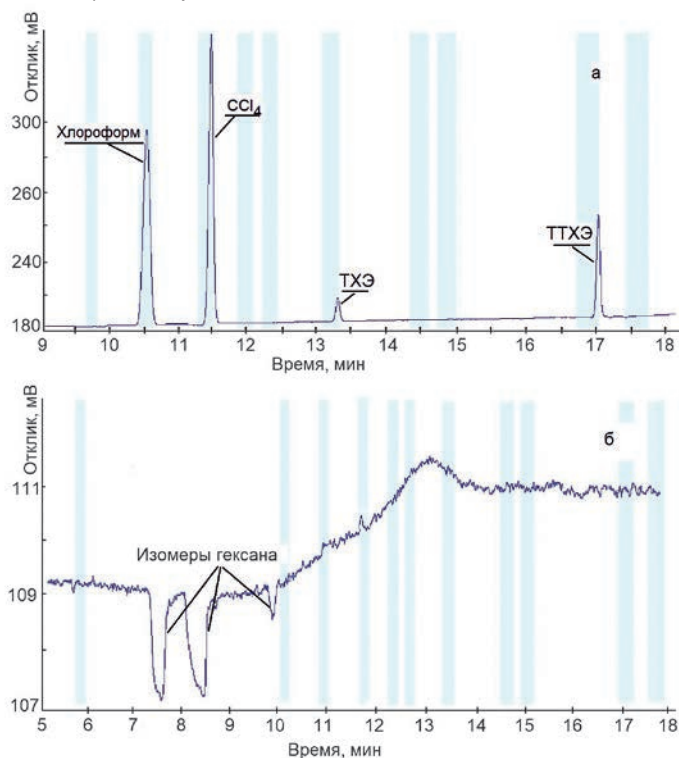


Рис. 3. Хроматограмма гексана: а – до очистки ректификацией, б – после очистки ректификацией.

Fig. 3. Chromatogram of hexane: а – before the purification by rectification, б – after the purification by rectification.

Таблица 2

Концентрация летучих хлорорганических соединений в гексане до и после очистки ректификацией, мг/л ($P = 0.95, n = 3$)

Table 2

Concentration of volatile organochlorine compounds in hexane before and after the purification by distillation, mg/l ($P = 0.95, n = 3$)

Примесь	Гексан SIGMA-ALDRICH		Гексан «Криохром»	
	исходный	после очистки	исходный	после очистки
CHCl ₃	0.12 ± 0.02	< 1 × 10 ⁻³	0.30 ± 0.05	< 1 × 10 ⁻³
CCl ₄	0.60 ± 0.01	(7 ± 2) × 10 ⁻⁴	(5 ± 1) × 10 ⁻³	< 6 × 10 ⁻⁵
ТХЭ	3.0 ± 0.3	(5 ± 1) × 10 ⁻³	0.30 ± 0.04	< 3 × 10 ⁻³
ТТХЭ	12 ± 1	(7 ± 2) × 10 ⁻³	0.50 ± 0.06	< 3 × 10 ⁻⁴

Из табл. 2 видно, что концентрация примесей ЛХС в очищенном гексане ниже 1×10⁻³–6×10⁻⁵ мг/л. Таким образом, метод ректификации эффективно удаляет примеси легколетучих веществ.

Результаты определения *o*-фталатов в гексане «Криохром», *n*-октане (ТУ 6-09-3748-74) и этиловом спирте (ГОСТ 1830087) представлены на рис 4 и в табл. 3.

Из рисунка видно, что в исходном этаноле обнаружены диэтил-*o*-фталат, дибутил-*o*-фталат и бис-(2-этилгексил)-*o*-фталат. Содержание эфиров *o*-фталевой кислоты после очистки рэлеевской дистилляцией не превышает 1·10⁻² мг/л, что более чем в 10³ раз ниже, чем в исходных экстрагентах и не противоречит проведенным выше оценкам.

Методом рэлеевской дистилляции более чем в 500-800 раз понижено содержание *o*-фталатов по сравнению с очисткой ректификацией (см. рис. 4, б и в), а время очистки в 230 раз меньше. Вероятной причиной различия могут быть факторы кинетического характера, связанные с низкими коэффициентами диффузии *o*-фталатов, влияющими на массообменные процессы.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование с применением очищенных экстрагентов позволило понизить пределы обнаружения ЛХС и *o*-фталатов в воде с 2·10⁻⁶–3·10⁻⁴ до 2·10⁻⁷–1·10⁻⁵ мг/л [5] и с 6·10⁻⁵–1·10⁻⁴ до 4·10⁻⁶–1·10⁻⁵ мг/л [12], соответственно.

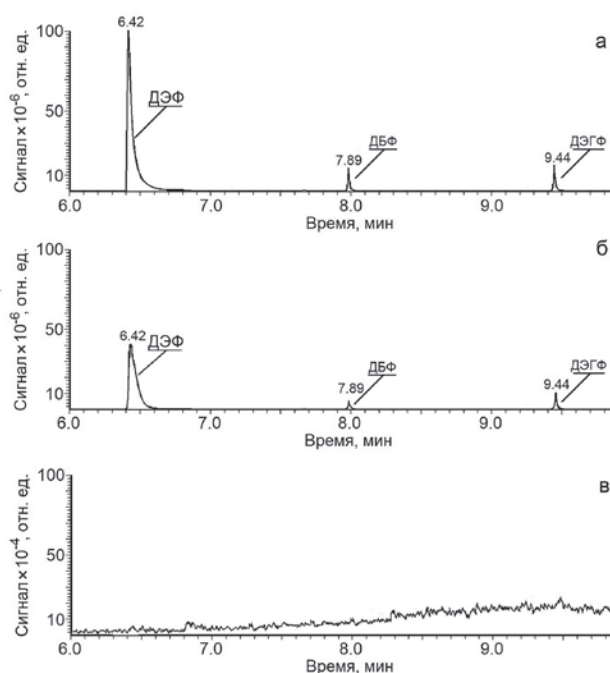


Рис. 4. Хроматограмма этилового спирта: а – до очистки, б – очищенного ректификацией, в – очищенного рэлеевской дистилляцией.

Fig. 4. Chromatogram of ethyl alcohol: а – before the purification, б – purified by rectification, в – purified by Rayleigh distillation.

Таблица 3

Концентрация *o*-фталатов в растворителях до и после очистки рэлеевской дистилляцией, С·10³ мг/л ($n = 3, P = 0.95$)

Table 3

Concentration of *o*-phthalates in solvents before and after the purification by Rayleigh distillation, C·10³ mg/l, ($P = 0.95, n = 3$)

Примесь	Гексан «Криохром»		<i>n</i> -Октан ТУ 6-09-3748-74		Этанол техн. (ГОСТ 1830087)	
	исходный	после очистки	исходный	после очистки	исходный	после очистки
ДМФ	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ДЭФ	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	500 ± 80	<0.8
ДБФ	150 ± 30	<3	30 ± 6	<3	300 ± 40	<3
ДЭГФ	<2	<2	20 ± 4	<2	200 ± 30	<2

Заключение

Методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии показано, что рэлеевская дистилляция экстрагентов позволяет эффективно удалять примеси труднолетучих веществ, а ректификация – легколетучих соединений. Концентрация примесей в очищенных экстрагентах не превышает $6 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники (договор № 6 от 26.12.2017).

Acknowledgements

The work was done with the financial support of a grant from the Nizhny Novgorod region in the field of science, technology and technics (contract No. 6 of December 26.12.2017).

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 3. С. 389-400.
2. Глубокая очистка четыреххлористого углерода / Г.Л. Мурский [и др.] // Высококачественные вещества. 1988. № 3. С. 78-80.
3. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю., Пылова Е.В. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом рэлеевской дистилляции // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 20-23.
4. Вязьмина Н.А. Совершенствование технологии вакуумной экстрактивной ректификации этанола и методов контроля его качества: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. М., 2004. 18 с.
5. Бочкарева Л.В. Газохроматографическое определение летучих галогенорганических соединений в воде с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Н.Новгород, 2015. 116 с.
6. МУК 4.1.3169-14. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в воде и водных вытяжках из материалов различного состава. М., 2015. 24 с.
7. Крылов В.А., Волкова В.В. Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении диалкил-о-фталатов в воде // Ж. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 5. С. 510-516.
8. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ: учеб. пособие по хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1990. 192 с.
9. Степанов В.М., Колесников А.Н. Термодинамика межфазного распределения примесей при получении высококачественных веществ. Н.Новгород: Печатная Мастерская Радонеж, 2013. 203 с.
10. Справочник химика. В 6 т. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Б.П. Никольский [и др.]. М. –Л.: Химия, 1964. 1168 с.

11. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
12. Крылов В.А., Нестерова В.В. Определение эфиров о-фталевой кислоты в воде методом хромато-масс-спектрометрии с эмульсионным микроэкстракционным концентрированием // Ж. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 8. С. 809-817.

REFERENCES

1. Nikitina S.Yu. Rudakov O.B, Kudukhova I.G. [Sorption and ion-exchange methods of purification of food ethyl alcohol and semi-products from micro-impurities]. *Sorbusionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 389-400 (in Russian).
2. Murskiy G.L., Loginov A.V., Rodchenkov V.I., Sorochkin A.M. [Deep cleaning carbon tetrachloride]. *Vysokochistye veshchestva* [High purity substances], 1988, no. 3, pp. 78-80 (in Russian).
3. Krylov V. A., Mitin A.V., Chernova O.Yu., Pylova E.V. [Gas chromatographic analysis of ethyl alcohol with concentration of impurities by the method of Rayleigh distillation]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 1, pp. 20-23 (in Russian).
4. Vyazmina N.A. *Sovershenstvovanie tekhnologii vakuumnoi ekstraktivnoi rektifikatsii etanola i metodov kontrolya ego kachestva: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Improving the technology of vacuum extractive distillation of ethanol and methods for controlling its quality. Cand. tech. of sci. author. dis.]. Moscow 2004, 18 p. (in Russian).
5. Bochkarova L.V. *Gazokhromatograficheskoe opredelenie letuchikh galogenorganicheskikh soedinenii v vode s zhidkofaznym mikroekstraktsionnym kontsentririvaniem: dis. ... kand. khim. nauk* [Gas chromatographic determination of volatile organohalogen compounds in water with liquid-phase microextraction concentration. Cand. chemical sci. dis.] Nizhny Novgorod, 2015. 116p. (in Russian).
6. МУК 4.1.3169-14. *Gazokhromatograficheskoe opredelenie dimetilftalata, dimetiltereftalata, dietilftalata, dibutilftalata, butilbenzilftalata, bis(2-etilgeksil)ftalata i dioktilftalata v vode i vodnykh vytyazhkakh iz materialov razlichnogo sostava. [Methodical instructions 4.1.3169-14. Gas chromatographic determination of dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) phthalate and dioctyl phthalate in water and aqueous extracts from materials of different composition].* Moscow, Standartinform Publ., 2015. 24 p. (in Russian).
7. Krylov V.A. Volkova V.V. Sources of systematic errors in the gas-chromatographic determination of dialkyl o-phthalates in water. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015, vol. 70, no 5, pp. 586-592. doi: 10.7868/S0044450215050084
8. Devyatyy G.G., Elliev Yu.E. *Glubokaia ochistka veshchestv* [Deep cleaning substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 192 p. (in Russian).
9. Stepanov V.M., Kolesnikov A.N. *Termodinamika mezhfaznogo raspredeleniya primesei pri poluchenii vysokochistyykh veshchestv* [Thermodynamics of interphase distribution of impurities in the production of high-purity substances] Nizhny Novgorod, Pechatnaya Masterskaya Radonezh Publ., 2013. 203 p. (in Russian).
10. Nikolskiy, B.P., *Spravochnik khimika. Kn 2: Osnovnyye svoystva neorganicheskikh i organicheskikh soedinenii* [Chemist Handbook, Vol. 2: Basic properties of inorganic and organic compounds], Moscow - Leningrad.: Chemistry Publ., 1964. 1168 p. (in Russian).

11. Barshtejn R.S., Kirilovich V.I., Nosovskij Yu.E. *Plastifikatory dlia polimerov* [*Plasticizers for polymers*]. Moscow, Chemistry Publ., 1982. 200 p. (in Russian).
12. Krylov V.A. Nesterova V.V. Determination of o-phthalic acid esters in water by chromatography–mass spectrometry

with emulsion dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016. vol. 71. no 8. pp. 777-785. doi: 10.7868/S0044450216080090