

На правах рукописи

Крылов Алексей Валентинович

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ВАЖНЕЙШИХ ТОКСИКАНТОВ В ПРИРОДНОЙ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ
С МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ**

Специальности 03.02.08 – экология

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2011

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Сергеев Геннадий Михайлович

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук, профессор

Гришин Дмитрий Федорович

доктор химических наук, профессор

Штыков Сергей Николаевич

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «__» апреля 2011 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 по экологии (биология, химия) в Нижегородском государственном университете (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 1, биологический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета.

Е-mail: ecology@bio.unn.ru

факс: (831)462-30-85

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

к.б.н.



Н.И. Зазнобина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из наиболее важных критериев защищенности живых организмов нашей планеты является сохранение естественного водного цикла, являющегося регулятором различных процессов жизнедеятельности. Антропогенное загрязнение озер, рек и морей началось еще в Месопотамии и постоянно возрастало до настоящего времени, когда оно достигло планетарных масштабов. Важными токсикантами являются хлорорганические вещества и ароматические углеводороды. Эти соединения присутствуют в воде в ничтожно малых количествах. Самым распространенным методом определения органических токсикантов является капиллярная газовая хроматография. Возможности этого метода ограничиваются малыми объемами проб, вводимых в хроматографические колонки. Поэтому разработка методик, решающих проблему дозирования больших проб, является очень важной задачей газохроматографического анализа. Другой возможностью снижения уровня определяемых концентраций токсикантов является предварительное концентрирование примесей. Существующие в настоящее время методы концентрирования имеют общие недостатки, связанные с применением больших объемов дорогостоящих и токсичных экстрагентов и недостаточной эффективностью. Недостаточно проработаны вопросы миниатюризации концентрирования примесей. Практически не рассмотрено объединение стадий концентрирования, пробоотбора и дозирования, что существенно влияет на надежность определения низких концентраций токсикантов.

Таким образом, развитие микроэкстракционного концентрирования, повышение чувствительности и надежности определения важнейших токсикантов в воде различного происхождения являются актуальными проблемами экологии и аналитической химии.

Цель исследования. Целью настоящего исследования являлась разработка высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического (ХМС) определения некоторых высокотоксичных хлорорганических веществ и ароматических углеводородов с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием, обеспечивающим снижение пределов обнаружения этих токсикантов в природных и питьевых водах.

Для этого было необходимо решить **следующие задачи:**

1. Исследовать влияние различных факторов на возможности использования бинарных фаз переменной емкости для высокочувствительного ХМС определения примесей в экстрагенте;

2. Определить примесный состав экстрагента;
3. Исследовать возможности микроэкстракционного концентрирования токсикантов в отдельную каплю и концентрирования с диспергированием экстрагента;
4. Определить условия осуществления эффективного микроэкстракционного концентрирования токсикантов;
5. Понизить пределы обнаружения хлорорганических и ароматических веществ в воде до величин на 1–2 порядка меньше ПДК;
6. Провести мониторинг природных и питьевых вод. Подтвердить правильность полученных результатов;
7. Провести анализ источников неопределенности результатов определения концентрации токсикантов в воде и дать ее оценку.

Научная новизна работы. Для повышения чувствительности хромато-масс-спектрометрического определения хлорорганических и ароматических веществ в экстракте впервые применены бинарные фазы переменной емкости (БФПЕ), которые в условиях дозирования больших проб (до 1 мкл) позволяют реализовать эффективное колоночное концентрирование примесей, элюирующихся на тыле хроматографической полосы основного компонента. Достигнута рекордная эффективность хроматографической капиллярной колонки – 220000 ТТ/м.

Впервые в России разработано жидкофазное микроэкстракционное концентрирование токсикантов в отдельную каплю и с диспергированием экстрагента. Установлены факторы, влияющие на эффективность капельного микроэкстракционного концентрирования и концентрирования с диспергированием экстрагента. Показано, что концентрирование с диспергированием экстрагента является наиболее экспрессным и эффективным. Величины достигнутых коэффициентов концентрирования хлорорганических соединений, моно- и полициклических ароматических углеводородов составили 41–1020.

Научно-практическая значимость. Впервые в стране разработаны высокочувствительные методики определения хлорорганических соединений, моно- и полициклических ароматических углеводородов в природной и питьевой воде, характеризующиеся пределами обнаружения $3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ мг/л.

Разработаны эффективные и экологичные, т.е. не требующие утилизации экстрагента, методики концентрирования токсикантов из воды. Объем экстрагента уменьшен по сравнению с существующими методиками в 5000–30000 раз.

Установленные закономерности влияния состава бинарной фазы переменной емкости на параметры хроматографического разделения и чувствительность

определения могут быть использованы для улучшения газохроматографического анализа других веществ, в том числе высокой степени чистоты.

Разработанные методики хромато-масс-спектрометрического анализа воды использованы для мониторинга токсикантов в воде г. Н. Новгорода и Нижегородской области. Метрологические характеристики разработанных методик позволяют проводить мониторинг загрязнений на уровне концентраций в 10–100 раз меньших предельно допустимых, что необходимо для прогнозирования развития экологической ситуации.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивалась применением современного оборудования. Подтверждение правильности хромато-масс-спектрометрического определения токсикантов проведено в рамках разработанных методик методом варьирования навески и сравнением с результатами, полученными независимым методом.

Совокупность результатов исследований представляет собой решение важной научно-практической задачи – разработку высокочувствительных методик хромато-масс-спектрометрического анализа природных и питьевых вод, а также осуществление мониторинга не только на уровне ПДК, но и в области значительно меньших концентраций. Разработанные методики использованы для анализа водного конденсата, полученного из воздуха. Работа проведена в рамках гранта РФФИ 08-03-97047-р_поволжье_а «Разработка конденсационного концентрирования для чувствительного и быстрого определения токсикантов в воздухе методами иммуноанализа и хромато-масс-спектрометрии».

На защиту выносятся следующие положения.

1. Условия формирования бинарных фаз переменной емкости, образуемых четыреххлористым углеродом с неподвижными жидкими фазами DB-5ms и FFAP, и их влияние на эффективность хроматографической колонки и чувствительность определения примесных компонентов.
2. Выбор оптимального экстрагента для жидкофазного микроэкстракционного концентрирования токсикантов и определение его чистоты.
3. Микроконцентрирование токсикантов в отдельную каплю экстрагента и его особенности.
4. Микроконцентрирование токсикантов с диспергированием экстрагента и его особенности.
5. Методики определения некоторых галогенорганических, моно- и полициклических ароматических углеводородов в природной и питьевой воде с предварительным микроэкстракционным концентрированием, обеспечивающие снижение пределов обнаружения токсикантов до $3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ мг/л.

6. Результаты качественного и количественного анализа природной и питьевой воды. Мониторинг содержания искомым токсикантов в природной и питьевой воде.
7. Оценка неопределенности результатов измерений.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международной конференции «Analytical chemistry and chemical analysis» (Киев, 2005), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (Москва, 2008) и «Ломоносов-2009» (Москва, 2009), Одиннадцатой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (Н.Новгород, 2008), Симпозиуме «Новые высокочистые материалы» (Н.Новгород, 2008), XIV Нижегородской сессии молодых ученых, естественнонаучные дисциплины (Н.Новгород, 2009), III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России 2009» (Краснодар, 2009) и Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010). По теме диссертации опубликована 21 работа, в т.ч. 7 статей, из них один аналитический обзор, в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 19 таблиц и библиографию из 122 наименований.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментальных работ по изучению микроэкстракционного концентрирования примесей четыреххлористым углеродом из воды, разработке методик высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического анализа экстракта. Автором проведены исследования по изучению примесного состава воды различного происхождения. Автор обобщил результаты своих исследований в виде научных статей, опубликованных в центральной печати, и ряде тезисов докладов. Автором, впервые в российской печати, подготовлен и опубликован обзор, посвященный жидкофазному микроэкстракционному концентрированию примесей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследований, сформулирована цель работы, освещены научная новизна и практическая ценность результатов, определены основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Возможности хромато-масс-спектрометрического определения примесей в природной и питьевой воде с микроэкстракционным концентрированием (обзор литературы)

Хлорированные и ароматические углеводороды являются одними из наиболее опасных загрязнений природных и питьевых вод. Они обладают канцерогенной, тератогенной, мутагенной активностью, оказывают общетоксическое воздействие, способны накапливаться в организмах. Хромато-масс-спектрометрия является надежным методом определения примесей и характеризуется низкими пределами обнаружения ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л). Тем не менее, концентрации высокотоксичных веществ весьма малы и поэтому практически всегда требуется их концентрирование.

Наиболее распространенными методами концентрирования являются парофазная, микротвердофазная (МТФЭ) и жидкостно-жидкостная экстракции (ЖЖЭ). В парофазном методе затруднено концентрирование высококипящих веществ. В МТФЭ существует проблема десорбции высококипящих соединений. Подходящим методом концентрирования рассматриваемых токсикантов является ЖЖЭ.

Однако традиционная ЖЖЭ имеет существенный недостаток – использование больших объемов дорогостоящих растворителей. В последние 10–15 лет разработан новый метод жидкофазного микроэкстракционного (ЖФМЭ) концентрирования, отличающийся высокой эффективностью, экспрессностью, простотой реализации и экологичностью. Подробное описание ЖФМЭ и факторов, влияющих на эффективность этого метода концентрирования, приведено в опубликованном нами обзоре.

Глава 2. Экспериментальная база хромато-масс-спектрометрического анализа воды с микроэкстракционным концентрированием

Аппаратура и техника для хромато-масс-спектрометрического анализа:

Хроматографический анализ выполняли с использованием:

- хромато-масс-спектрометрической системы, включающей в себя газовый хроматограф Thermo-Finnigan Focus, масс-спектрометр Thermo-Finnigan DSQ II квадрупольного типа, систему управления приборным комплексом обработки и хранения данных XCalibur 1.4, библиотеку масс-спектров NIST 05;
- хроматографа «Цвет-800» с фотоионизационным детектором (ФИД).

Разделение веществ осуществляли в кварцевых капиллярных колонках с неподвижной жидкой фазой FFAP ($50\text{м} \times 0.32\text{мм} \times 0.5\text{мкм}$) и DB-5ms ($30\text{м} \times 0.25\text{мм} \times 0.25\text{мкм}$).

В качестве газа-носителя применяли гелий марки «60» (анализ с масс-спектрометрическим детектором) и аргон «высший сорт» по ГОСТ 10157-79 (анализ с ФИД).

Объектами аналитического контроля были образцы природной, питьевой и высокочистой воды.

Аппаратура и техника для концентрирования примесей.

Схемы концентрирования примесей из воды представлены на рисунках 1 и 2.

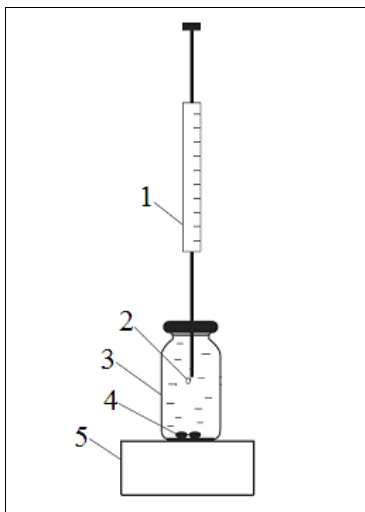


Рис. 1. Схема жидкостной микроэкстракции в отдельную каплю:

1 – микрошприц; 2 – капля экстрагента; 3 – пробоотборник; 4 – вращающаяся никелевая мешалка; 5 – магнитная мешалка.

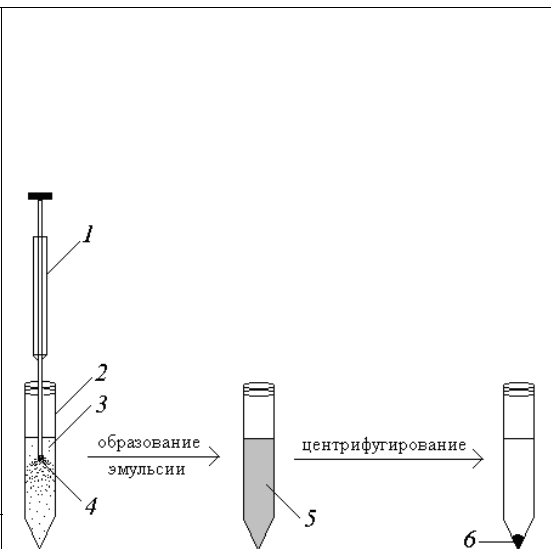


Рис. 2. Схема жидкостной микроэкстракции с диспергированием экстрагента:

1 – шприц; 2 – коническая пробирка; 3 – анализируемый раствор; 4 – диспергатор с растворенным в нем экстрагентом; 5 – образовавшаяся эмульсия; 6 – экстракт

Концентрирование в отдельную каплю. В микрошприц (1) набирали экстрагент, далее иглой микрошприца прокалывали уплотнение из силиконовой резины емкости (3) с образцом и вводили иглу в исследуемый раствор, после чего движением штока шприца выдавливали из кончика иглы каплю экстрагента объемом 1 мкл (2). Концентрирование примесей в каплю происходило в течение 15 минут, после чего ее опять затягивали в микрошприц, иглу извлекали из пробоотборника и экстракт вводили в испаритель хроматографа.

Концентрирование с диспергированием экстрагента. Для диспергирования

готовили 1.5 об. % раствор четыреххлористого углерода в этиловом спирте. В коническую пробирку помещали 6 мл анализируемого раствора. Затем шприцем в пробирку вносили 1 мл диспергатора, содержащего четыреххлористый углерод. Экстракцию проводили при комнатной температуре. Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63) при скорости вращения 6000 об/мин. в течение 3 минут. Объем органической фазы, образующейся на дне пробирки, составлял 4.5 ± 0.5 мкл. Далее микрошприцем МШ-10 (ТУ 2.833.106) отбирали аликвоту экстракта в количестве 1 мкл и вводили ее в хроматограф.

Важной аналитической характеристикой метода является коэффициент концентрирования. Он представляет собой величину, равную отношению концентраций определяемого вещества в экстракте C_o (мг/л) к его концентрации $C_{в,0}$ (мг/л) в исходной матрице. Таким образом, эта величина показывает во сколько раз можно улучшить чувствительность определения путем концентрирования примесей.

$$K = \frac{C_o}{C_{в,0}} \quad (1.1)$$

Для расчета коэффициента концентрирования готовили водный раствор с известной концентрацией определяемых веществ ($C_{в,0} \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ мг/л). Затем проводили концентрирование примесей и анализировали экстракт. В результате анализа экстракта оценивали содержание в нем примесей (C_o , мг/л) и рассчитывали коэффициент концентрирования K . Определение коэффициента концентрирования проводили при температуре $T = (23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Глава 3. Разработка микроэкстракционного концентрирования примесей из воды

Выбор экстрагента и определение его чистоты. Для экстракционного определения примесей в воде на уровне 10^{-3} мг/л и менее требуются экстрагенты с еще более низким содержанием искомым примесей. С целью выбора растворителя, соответствующего по чистоте, были проанализированы четыреххлористый углерод (ос.ч. 18-4 (ТУ 6-09-3219-84), очищенный ректификацией, толуол (х.ч., ТУ-22П-14-69), *n*-гексан (ос.ч. «Криохром»), *n*-гептан (ч., МРТУ 6-09-6519-67), *n*-октан (ч., МРТУ 6-09-1299-64) и *изо*-октан (эталонный, ГОСТ 12433-83). Наиболее чистым растворителем по содержанию искомым примесей является четыреххлористый углерод. Изучалось концентрирование ароматических веществ и хлорорганических соединений, обладающих низкой полярностью. Четыреххлористый углерод обладает сродством к хлорорганическим соединениям, а нулевой дипольный момент благоприятствует концентрированию слабо полярных веществ. Растворимость CCl_4

в воде составляет 0.08 мас. % (0.5 мкл/мл), что соответствует требованиям к растворимости экстрагента при ЖФМЭ. Относительно низкая летучесть ($P = 112.2$ мм.рт.ст., $T_{\text{кип}} = 76.8^{\circ}\text{C}$) позволяет получать воспроизводимые результаты при проведении экстракции. Поэтому в качестве экстрагента был выбран четыреххлористый углерод.

Многокомпонентный анализ примесного состава экстрагента был проведен с применением хроматографического концентрирования, осуществляемого за счет образования бинарной фазы переменной емкости. В этом случае основной компонент играет роль дополнительной неподвижной фазы и позволяет значительно увеличить емкость колонки. Эффект БФПЕ состоит в следующем. При дозировании больших проб пары основного компонента близки к насыщению, реализуется вогнутая изотерма распределения и формируется хроматографическая полоса основы с резким тылом. Фронт полосы примеси, испытывая влияние комбинированной фазы, замедляет свое движение, а тыльная часть полосы примеси подтягивается к фронту, что приводит к ее сужению. Это позволяет резко повысить эффективности колонки по примесям, элюирующимся после основы, и увеличить величину вводимой в колонку пробы до 1 мкл. Таким образом, была решена наиболее сложная проблема капиллярной хроматографии – введение больших проб.

Установлены условия, в которых для четыреххлористого углерода реализуется вогнутая изотерма сорбции. Температуре колонки должна быть на $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения основного компонента (76.8°C). Пик четыреххлористого углерода становится резко ассиметричным и имеет отвесный тыл. Оптимальная температура колонки с неподвижной жидкой фазой DB-5ms составляет 40°C . В этих условиях CCl_4 выполняет роль дополнительной неподвижной жидкой фазы, при этом улучшается разделение и снижается фоновый сигнал, обусловленный испарением неподвижной жидкой фазы.

Результаты исследования влияния объема пробы на эффективность колонки с неподвижной фазой DB-5ms в изотермическом режиме приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что увеличение объема пробы, поступающей в хроматографическую колонку от 0.01 до 1.0 мкл, ведет к существенному росту эффективности для примесей, элюирующихся после основного компонента. Это влияние усиливается с приближением примеси на хроматограмме к основному компоненту. В изотермическом режиме при объеме пробы CCl_4 1 мкл полуширина пика одной из лимитирующих примесей – трихлорэтилена составляет 0.54 с, чему соответствует эффективность колонки 220000 ТТ/м. Это в несколько раз превосходит приводимые в литературе величины.

Поскольку CCl_4 является неполярным соединением, то для более эффективного определения полярных токсикантов целесообразно использовать колонки с полярной неподвижной фазой. Нами применена колонка с неподвижной фазой FFAP. Колонка позволяет разделять такие близкие по температурам кипения соединения, как бензол, 1,2-дихлорэтан, а также ксилолы и этилбензол.

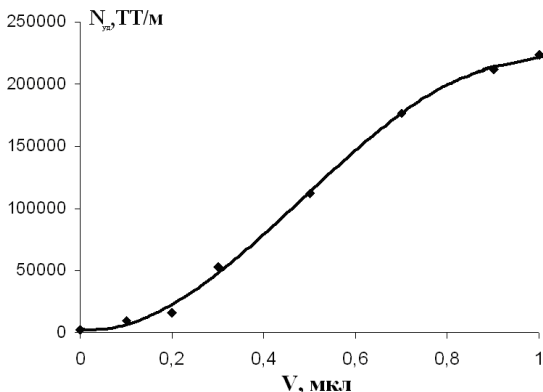


Рис. 3. Зависимость удельной эффективности колонки по трихлорэтилену от объема пробы, вводимой в колонку. Колонка DB-5ms 30м × 0.25мм × 0.25мкм, $T_{\text{кол}} = 40^\circ\text{C}$

Для разделения полициклических ароматических углеводородов применяли колонку с неподвижной фазой DB-5ms. Дозирование проб осуществлялось с применением термического фокусирования [1]. После введения пробы без деления потока газа-носителя в течение 1 минуты в колонке поддерживалась температура 50°C . В этих условиях малолетучие примеси удерживаются неподвижной фазой на начальном участке колонки. Растворитель элюируется из колонки и не мешает определению примесей. После этого осуществляли программированное повышение температуры колонки.

Концентрации примесей определяли методом абсолютной градуировки. Результаты анализа наиболее чистых образцов CCl_4 и пределы обнаружения, достигаемые с применением БФПЕ и термофокусирования, представлены в табл. 1. Пределы обнаружения токсикантов C_{min} рассчитывали с использованием градуировочных зависимостей по утроенному стандартному отклонению холостого опыта.

Таблица 1

Результаты количественного анализа образцов четыреххлористого углерода
(мг/л, $n = 5, P = 0.95$)

Примесь	m/e	C_{min}	ос.ч.-18-4	Выставка-коллекция ИХВВ РАН	ос.ч., доочищенный ректификацией
1	2	3	4	5	6
Бензол	78	$4 \cdot 10^{-4}$	100 ± 20	$(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Толуол	91	$3 \cdot 10^{-4}$	0.8 ± 0.1	$(1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Этилбензол	91	$3 \cdot 10^{-4}$	0.27 ± 0.05	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
<i>n</i> -Ксилол	91	$5 \cdot 10^{-4}$	0.35 ± 0.06	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
<i>m</i> -Ксилол	91	$5 \cdot 10^{-4}$	3.0 ± 0.5	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -Ксилол	91	$4 \cdot 10^{-4}$	0.37 ± 0.06	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$
Стирол	104	$3 \cdot 10^{-4}$	0.11 ± 0.02	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Хлорбензол	112	$2 \cdot 10^{-4}$	0.29 ± 0.06	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Псевдокумол	105	$3 \cdot 10^{-4}$	0.16 ± 0.03	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Мезитилен	105	$3 \cdot 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Хлороформ	83	$1 \cdot 10^{-3}$	3.0 ± 0.5	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2
ТХЭ	95	$5 \cdot 10^{-4}$	90 ± 10	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
ТТХЭ	166	$3 \cdot 10^{-4}$	1.6 ± 0.3	$(2.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
ДХЭ	62	$1 \cdot 10^{-3}$	52 ± 8	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
НАФ	128	$1 \cdot 10^{-3}$	0.7 ± 0.1	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
ДНАФ	156	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
АЦЕ	152	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
АЦН	153	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
БИФ	154	$2 \cdot 10^{-3}$	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
ФЛУ	166	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
ФЕН	178	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
АНТ	178	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
ФЛР	202	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
БаП	252	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$

Сокращения:

ТХЭ – трихлорэтилен, ТТХЭ – тетрахлорэтилен, ДХЭ – 1,2-дихлорэтан, НАФ – нафталин, ДНАФ – 2,6-диметилнафталин, АЦЕ – аценафтилен, АЦН – аценафтен, БИФ – бифенил, ФЛУ – флуорен, ФЕН – фенантрен, АНТ – антрацен, ФЛР – флуорантен, БаП – бенз(а)пирен.

Микроконцентрирование в отдельную каплю и его особенности.

Потенциальные возможности микроэкстракции в отдельную каплю определяются величиной коэффициента распределения примесей D , равного отношению равновесных концентраций примеси в органической и водной фазах. Величины коэффициентов распределения токсикантов представлены в табл. 2. Они составляют 170–320 и экстракционный метод может быть использован для эффективного

концентрирования токсикантов. Одной из проблем реализации микроэкстракции примесей в отдельную каплю является неустойчивость самой капли на кончике иглы микрошприца и растворение ее в исследуемой воде. Поэтому для повышения воспроизводимости процесса экстракции в каплю повышали смачиваемость иглы шприца каплями путем силанизации поверхности кончика иглы, а также увеличивали стабильность капли, добавляя в исследуемый раствор соли. Другим недостатком микроэкстракции в отдельную каплю является невысокая скорость массообмена, связанная с медленным переносом веществ в диффузионном слое. Даже 30 минутного контакта капли с водой недостаточно для достижения равновесного коэффициента концентрирования.

Таблица 2

Величины коэффициентов распределения (D), равновесного (K) и экспериментального ($K_{\text{эк}}$) коэффициентов концентрирования искомым токсикантов

$$T = (23 \pm 1)^\circ\text{C} \quad (n = 5, P = 0.95)$$

Вещество	D	K	$K_{\text{эк}}$
Бензол	240 ± 20	214	112 ± 9
ТХЭ	170 ± 10	157	72 ± 7
Толуол	320 ± 30	276	160 ± 10

Из табл. 2 следует, что различие величин равновесного и эффективного коэффициентов концентрирования довольно велико и составляет 1.7–2.1 раза. Для уменьшения сопротивления массообмену нами использовано диспергирование экстрагента в капли субмикронного размера.

Изучение возможностей микроконцентрирования с диспергированием экстрагента. Методами оптической микроскопии и лазерной ультрамикроскопии было показано, что при диспергировании экстрагента образуются жидкие микрочастицы экстрагента микронного и субмикронного размера. При этом общая поверхность массообмена оказывается в $5 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^4$ раз большей, чем в варианте отдельной капли. Это является причиной значительного повышения эффективности и экспрессности концентрирования.

Оценка чистоты диспергатора. Для определения примесных компонентов в этаноле применяли, как и в случае с четыреххлористым углеродом, бинарные фазы переменной емкости. Установлено, что содержание искомым примесей в образце этанола ос.ч. 20-5, дополнительно очищенном ректификацией, ниже пределов обнаружения.

Продолжительность процесса экстракции. Исследован интервал времени в диапазоне от 30 секунд до 15 минут. Из рис. 4(1) видно, что отсутствует статистически значимое изменение коэффициента концентрирования. Это можно объяснить установлением равновесия за 10–20 секунд, что согласуется с литературными сведениями. На рис. 4(2) представлена зависимость объема выделяемого экстрагента от времени центрифугирования. Суммарное время пробоподготовки не превышало 5 минут, что свидетельствует о высокой экспрессности этой разновидности микроэкстракции.

Объем экстрагента. Исследована зависимость коэффициента концентрирования от объема экстрагента. Из рис. 4(3) видно, что с ростом объема экстрагента наблюдается уменьшение коэффициента концентрирования. Это связано с разбавлением смеси большим объемом экстрагента. Для исследования микроэкстракционного концентрирования примесей использовали объем CCl_4 , равный 15 мкл. Работа с меньшими объемами экстрагента затруднена из-за сложности отбора аликвоты экстракта для последующего анализа.

Объем диспергатора. Объем диспергатора варьировали в интервале 0.25–1.5 мл. Из рис. 4(4) следует, что наибольшая эффективность концентрирования достигается при объеме диспергатора 1.0 мл. При меньших объемах спирта образуется эмульсия с относительно крупными частицами четыреххлористого углерода, поверхность массообмена уменьшается, что снижает эффективность извлечения примесей. Большие объемы спирта повышают растворимость примесей в воде и коэффициент концентрирования уменьшается.

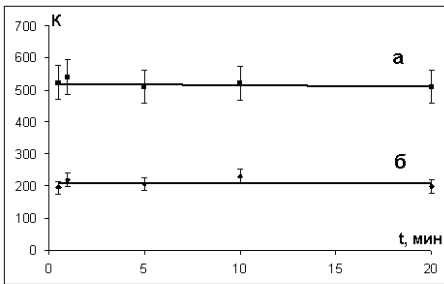
Концентрация высаливателя (NaCl). В качестве высаливателя применяли хлорид натрия (1–20 мас. %). Исследование показало, что практически для всех веществ коэффициент концентрирования уменьшается в 3–10 раз. Это можно объяснить появлением в растворе малоподвижных гидратированных ионов, уменьшающих диффузионную подвижность примесей на границе раздела фаз раствор – экстрагент. Исключением является 1,2-дихлорэтан, для которого наблюдается рост коэффициента концентрирования в 1.5 раза. Это вещество обладает достаточно высокой растворимостью в воде (0.87 г/100 мл), и поэтому для него преобладает эффект высаливания аналита.

Величины коэффициентов концентрирования, полученные в оптимальных условиях, представлены в табл. 3. Следует отметить, что прослеживается зависимость коэффициента концентрирования от растворимости веществ в воде. Для наиболее растворимого в воде 1,2-дихлорэтана он составляет 41 ± 3 , а для наименее растворимого бенз(а)пирена 1020 ± 80 . Степень извлечения моно- и полициклических ароматических углеводородов для ЖФМЭ концентрирования довольно высока и составляет 16–38 и 32–75% соответственно.

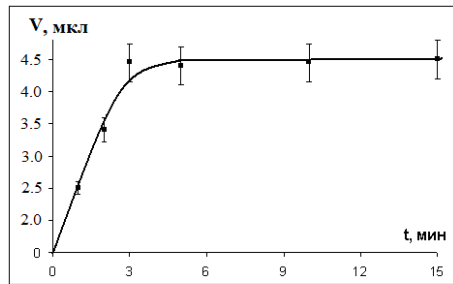
Таблица 3

Величины коэффициентов концентрирования примесей $T = (23 \pm 1)^\circ\text{C}$ ($n = 5, P = 0.95$)

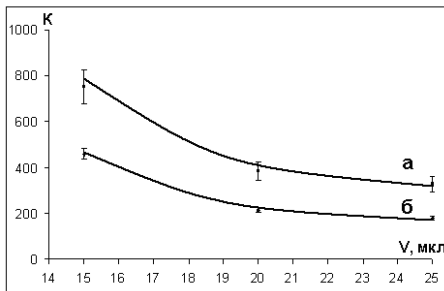
Примесь	K	Примесь	K	Примесь	K
1	2	3	4	5	6
Бензол	210 ± 20	Псевдокумол	470 ± 40	АЦН	680 ± 50
Толуол	350 ± 30	Мезитилен	470 ± 40	БИФ	470 ± 40
Этилбензол	460 ± 40	ТХЭ	180 ± 10	ФЛУ	520 ± 40
<i>n</i> -Ксилол	510 ± 40	ТТХЭ	150 ± 10	ФЕН	530 ± 40
<i>m</i> -Ксилол	480 ± 40	ДХЭ	41 ± 3	АНТ	750 ± 60
<i>o</i> -Ксилол	440 ± 30	НАФ	520 ± 40	ФЛР	600 ± 50
Стирол	420 ± 30	ДНАФ	420 ± 30	БаП	1020 ± 80
Хлорбензол	350 ± 30	АЦЕ	590 ± 50		



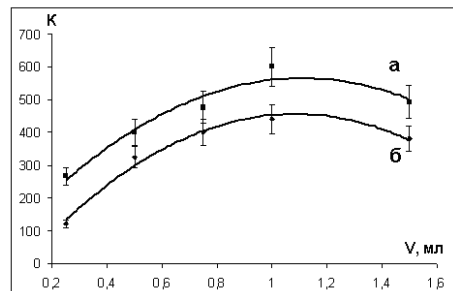
1



2



3



4

Рис. 4. Зависимость коэффициента концентрирования от различных параметров

- 1- от времени экстракции, *а* – бензол, *б* – нафталин;
- 2- зависимость объема выделяемого экстрагента от продолжительности центрифугирования;
- 3- от объема экстрагента, *а* – антрацен, *б* – этилбензол;
- 4- от объема диспергатора, *а* – флуорантен, *б* – *o*-ксилол;

Глава 4. Анализ природной и питьевой воды. Метрологическое обеспечение анализа.

Отбор проб осуществляли в соответствии с правилами ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». Пробы отбирали в емкости, изготовленные из химически стойкого стекла с притертыми пробками. Вода подвергалась анализу в день отбора пробы. Если это невозможно, отобранную пробу охлаждали и хранили в холодильнике при температуре 4°C.

Примеси идентифицировали в режиме полного ионного тока (SCAN) сравнением их масс-спектров с данными базы NIST-2005. Для примесей, концентрации которых в экстракте находились на уровне $1 \cdot 10^{-1}$ мг/л и менее, использовали режим селективного ионного детектирования (SIM) в сочетании со сравнением времен удерживания примесей и индивидуальных веществ.

Предел обнаружения аналитов находили делением предела прямого обнаружения на соответствующий коэффициент концентрирования. За предел прямого обнаружения принимали величину, реализуемую при соотношении объемов вода/экстрагент 1:1. Из табл. 4 видно, что пределы обнаружения C_{\min} определяемых примесей в воде составляют $3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Достижимые в разработанных нами методиках пределы обнаружения в 10–1600 раз меньше, чем величины гигиенических нормативов (ПДК), представленных в табл. 5–7, а также лучше соответствующих показателей существующих методик определения. Это позволяет исследовать динамику изменения экологической ситуации вдали от критической.

Таблица 4

Пределы обнаружения примесей в воде C_{\min} (мг/л)

Примесь	Прямой	С конц-нием	Примесь	Прямой	С конц-нием
Бензол	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	ДХЭ	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Толуол	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	НАФ	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Этилбензол	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$	ДНАФ	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -Ксилол	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	АЦЕ	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
<i>m</i> -Ксилол	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	АЦН	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
<i>o</i> -Ксилол	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	БИФ	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Стирол	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	ФЛУ	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Хлорбензол	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	ФЕН	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Псевдокумол	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$	АНТ	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Мезитилен	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$	ФЛР	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
ТХЭ	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	БаП	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ТТХЭ	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$			

Результаты анализа образцов природной и питьевой воды.

Проанализирована водопроводная вода в Автозаводском и Приокском районах г.Нижнего Новгорода, а также в г.Балахна и г.Арзамас, а также речная вода в реках Волга, Ока, Линда, Сейма, Керженец и Теша. Результаты представлены в табл. 5–7. Из таблиц видно, что водопроводная вода по сравнению с речной отличается повышенным содержанием хлорорганических веществ. Это обусловлено обеззараживанием воды централизованного водоснабжения хлорированием. Показано, что содержание галогенорганических соединений в водопроводной воде Приокского района г. Н.Новгорода ниже, чем в воде Автозаводского района. Это связано с обеззараживанием воды Приокского района методом озонирования. Концентрация большинства примесей близка к величинам гигиенических нормативов, но не превосходит их. В результате проведенного мониторинга показано увеличение концентрации токсикантов в весенне-летний период.

Таблица 5

Содержание хлорорганических примесей в образцах воды, мг/л $\times 10^4$ ($n = 3, P = 0.95$)

Объект	ТХЭ	ТТХЭ	ДХЭ	Хлорбензол
ПДК				
	50	50	30	–
Речная вода				
р.Волга	3.7 ± 0.7	9 ± 2	< 0.2	1.5 ± 0.3
р.Ока	2.5 ± 0.5	10 ± 2	< 0.2	5.1 ± 0.9
р.Линда	0.34 ± 0.06	1.1 ± 0.2	< 0.2	1.4 ± 0.3
р.Сейма	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	< 0.2	0.42 ± 0.07
р.Керженец	0.54 ± 0.09	1.0 ± 0.2	< 0.2	0.7 ± 0.1
р.Теша	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	< 0.2	0.6 ± 0.1
Водопроводная вода				
г.Арзамас	3.0 ± 0.6	7 ± 2	0.5 ± 0.2	2.0 ± 0.3
Автозаводский район г.Н. Новгорода	3.4 ± 0.6	35 ± 6	1.1 ± 0.3	10 ± 2
Автозаводский район г.Н. Новгорода (дополнительная очистка Аквафором Арт)	0.14 ± 0.03	10 ± 2	< 0.2	0.020 ± 0.004
Приокский район г.Н.Новгорода	2.6 ± 0.5	13 ± 2	< 0.2	4.5 ± 0.8
г.Балахна	4.0 ± 0.7	15 ± 3	0.6 ± 0.2	2.2 ± 0.4

неопределенность результата измерения оценивалась в соответствии с бюджетом неопределенности (таблица 8)

Метрологическое обеспечение результатов анализа. Анализ источников и оценка расширенной неопределенности результатов анализа природной и питьевой воды с применением предварительного концентрирования проведен по рекомендациям [2]. Бюджет неопределенности представлен в табл. 8.

Содержание бензола и его гомологов в образцах воды, мг/л×10⁴ (n = 3, P = 0.95)

Объект	Бензол	Толуол	Этилбензол	ПДК					Мезтиллен	Стирол	Псевдокумол
				n-Ксилол	m-Ксилол	o-Ксилол	суммарно 500				
	10	5000	20						--	--	--
Речная вода											
р.Волга	4.2±0.8	10±2	4.1±0.8	3.0±0.6	10±2	7±1	3.1±0.6	1.7±0.4	10±2		
р.Ока	8±1	7±1	3.2±0.6	2.2±0.4	12±2	7±1	1.1±0.2	1.4±0.3	12±2		
р.Линда	1.1±0.2	1.9±0.4	0.8±0.1	0.50±0.09	1.8±0.3	1.7±0.4	0.46±0.09	0.6±0.1	2.6±0.5		
р.Сейма	1.8±0.3	0.51±0.09	0.53±0.09	0.32±0.06	1.1±0.2	0.8±0.1	0.6±0.1	0.37±0.06	1.2±0.2		
р.Керженец	1.1±0.2	0.6±0.1	1.2±0.2	0.6±0.1	0.15±0.03	1.1±0.2	0.7±0.1	0.46±0.07	2.4±0.5		
р.Теша	0.7±0.1	1.5±0.3	0.7±0.1	0.43±0.08	2.1±0.4	0.49±0.09	0.6±0.1	0.52±0.09	1.9±0.4		
Водопродная вода											
г.Арзамас	2.5±0.5	1.9±0.3	1.0±0.2	1.1±0.2	2.7±0.5	0.9±0.2	1.0±0.2	0.6±0.1	3.1±0.6		
Авгатоводский район г.Н.Новгорода	6±1	10±2	2.4±0.4	1.7±0.3	10±2	4.4±0.8	0.9±0.2	1.1±0.2	13±3		
Авгатоводский район г.Н.Новгорода (очистка Аквафором Арт)	1.4±0.3	6±1	1.8±0.3	1.3±0.2	7±1	3.2±0.6	0.7±0.1	0.7±0.1	8±1		
Приокский район г.Н.Новгорода	7±1	7±1	2.7±0.5	2.1±0.4	10±2	4.6±0.8	1.5±0.3	1.2±0.2	9±2		
г.Балахна	3.2±0.6	7±1	3.1±0.6	1.9±0.3	8±1	4.0±0.8	1.9±0.4	0.9±0.2	6±1		

неопределенность результата измерения оценивалась в соответствии с бюджетом неопределенности (таблица 8)

Содержание ПАУ и бифенила в образцах воды, мг/л×10⁴ (n=3, P=0.95)

Объект	НАФ	ДНАФ	АЦЕ	АЦН	БИФ	ФЛУ	ФЕН	АНТ	ФЛР	БаП
	100	--	--	--	--	--	--	--	--	0.1
Речная вода										
р.Волга	14±3	1.9±0.3	0.6±0.1	0.8±0.1	5.3±0.9	2.9±0.5	4.5±0.8	0.29±0.05	0.8±0.1	0.03±0.01
р.Ока	8±1	1.1±0.2	0.50±0.09	0.36±0.07	4.0±0.7	2.8±0.5	3.7±0.7	0.31±0.06	0.52±0.09	0.04±0.01
р.Линда	0.7±0.1	0.31±0.06	0.21±0.04	0.11±0.02	0.47±0.08	0.29±0.06	0.46±0.08	0.06±0.01	0.09±0.02	<0.01
р.Сейма	1.0±0.2	0.44±0.8	0.23±0.04	0.14±0.03	0.7±0.1	0.7±0.1	0.53±0.09	0.10±0.02	0.06±0.01	<0.01
р.Керженец	1.0±0.2	0.7±0.1	0.14±0.03	0.09±0.02	0.6±0.1	0.54±0.09	0.41±0.07	0.07±0.02	0.07±0.02	<0.01
р.Теша	1.1±0.2	0.56±0.09	0.16±0.03	0.31±0.06	0.56±0.09	0.6±0.1	0.6±0.1	0.053±0.009	0.11±0.02	<0.01
Водопрводная вода										
г.Арзамас	1.0±0.2	0.6±0.1	0.26±0.05	0.27±0.05	1.0±0.2	0.8±0.2	0.6±0.1	0.09±0.2	0.33±0.06	<0.01
Автозаводский район										
г.Н. Новгорода	8±1	1.0±0.2	0.32±0.06	0.32±0.06	2.5±0.5	2.2±0.4	1.9±0.3	0.10±0.02	0.12±0.02	<0.01
Приокский район										
г.Н.Новгорода	11±2	1.7±0.3	0.7±0.1	0.6±0.1	4.3±0.8	2.3±0.4	3.8±0.7	0.25±0.05	0.8±0.1	<0.01
г.Балахна	10±2	1.6±0.3	0.27±0.05	0.39±0.07	4.0±0.7	2.9±0.5	3.9±0.8	0.38±0.07	0.9±0.2	<0.01

неопределенность результата измерения оценивалась в соответствии с бюджетом неопределенности (таблица 8)

Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределённости	Обозначение	Интервал значений	Тип неопр-ти	Относит. неопр-ть, %
Приготовление водного раствора для концентрирования	$C_{в,0}$	10^{-5} – 10^{-3} мг/л	В	$u = 2.5$
Концентрация в стандартных смесях, применяемых при градуировке	$C_{ст}$	От 0.005 до 0.5 мг/л	В	$u = 2.6$
Оценка коэффициента концентрирования	K	От 41 до 1020	А, В	$u = 3.9$
Определение концентрации по градуировочному графику (в CCl_4)	$C_{конц}$	$S/N^{*} \gg 10:1$	В	$u = 0.4$ – 15.0
		$S/N^{*} \sim 10:1$	В	$u = 20.0$ – 25.0
Прецизионность измерения площади хроматографического пика	S	$S/N^{*} \gg 10:1$	А	$u = 3.0$
		$S/N^{*} \sim 10:1$	А	$u = 5.0$ – 10.0
Дозирование пробы	$V_{пр}$	1 мкл	В	$u = 6.0$
Суммарная стандартная неопределенность (в пересчете на воду)	u_c	$S/N^{*} \gg 10:1$		$u = 8.4$ – 15.3
		$S/N^{*} \sim 10:1$		$u = 23.7$ – 29.4
Расширенная неопределенность ($k = 2$)	U	$S/N^{*} \gg 10:1$		$U = 16.8$ – 30.3
		$S/N^{*} \sim 10:1$		$U = 47.4$ – 58.8

* под величиной S/N понимается отношение сигнала примесного компонента к величине стандартного отклонения сигнала холостого опыта.

Как видно из табл. 8, основной вклад в неопределенность результата анализа воды вносит определение концентрации по градуировочному графику, стадия дозирования и оценка коэффициента концентрирования.

Правильность результатов анализа подтверждали методами варьирования навески и сравнением их с результатами определения независимым методом. Установлено, что разница в результатах определения концентраций искомых примесей не превышает максимальную погрешность этой разницы. Таким образом,

различие результатов определения разными методами объясняется только случайными погрешностями, что подтверждает правильность анализа.

ВЫВОДЫ

1. Установлены условия, в которых формируется бинарная фаза переменной емкости в системах: CCl_4 – неподвижная жидкая фаза DB-5ms и CCl_4 – неподвижная жидкая фаза FFAP. С использованием БФПЕ в изотермических условиях достигнута рекордная эффективность хроматографической колонки 220000 ТТ/м.
2. Расширены данные о примесном составе четыреххлористого углерода различной степени чистоты, предложенного в качестве экстрагента. Впервые идентифицировано 25 примесей и достигнуты пределы прямого обнаружения $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ мг/л.
3. Впервые в отечественной практике предложены способы капельного микроэкстракционного концентрирования и концентрирования с диспергированием экстрагента. Объем экстрагента уменьшен по сравнению с существующими методиками в 5000–30000 раз.
4. Показано, что концентрирование с диспергированием экстрагента является наиболее экспрессным и эффективным. Экспериментально определенные коэффициенты концентрирования токсикантов составляют: 41–350 для хлорорганических соединений, 210–510 для моноциклических ароматических углеводородов и 420–1020 для полициклических ароматических углеводородов.
5. Впервые в отечественной практике с применением хромато-масс-спектрометрии и микроэкстракционного концентрирования важнейших экотоксикантов достигнуты пределы обнаружения на уровне $3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-7}$ мг/л.
6. Проведен мониторинг примесного состава образцов природной и питьевой воды. Показано, что концентрация галогенорганических примесей в воде, прошедшей обеззараживание хлорированием, в 3–6 раз выше, чем в озонированной воде. Установлено, что наибольшее содержание примесных компонентов характерно для весенне-летнего периода.
7. Рассчитаны величины неопределенности полученных результатов. Относительная расширенная неопределенность определений в области концентраций примесных компонентов в воде $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л составляет 17–30%, и увеличивается от 30% до 58% в диапазоне концентраций искомых аналитов от $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ мг/л.

Список цитированной литературы.

1. David F., Sandra P., Stafford S. Application of retention gaps for optimized capillary GC. // Hewlett Packard Application Note 228-245. March 1994. P. 1–11.
2. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание. СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 142 с.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Пылова Е.В., Созин А.Ю., **Крылов А.В.** Капельное экстракционное концентрирование примесей галогенорганических и ароматических веществ четыреххлористым углеродом // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 11. С. 1132–1136.
2. Крылов В.А., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Созин А.Ю., Губинов А.В. Хроматомасс-спектрометрическая идентификация примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6, №1. С. 31–36.
3. Крылов В.А., **Крылов А.В.**, Сергеев Г.М., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О., Бочкарева Л.В. Определение ароматических и хлорорганических соединений в воде с применением дисперсионного микроэкстракционного концентрирования // Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 3. С. 100–106.
4. Крылов В.А., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Маткивская Ю.О., Бочкарева Л.В. Сравнение возможностей микроэкстракции с диспергированием и микроэкстракции в отдельную каплю при концентрировании ароматических и хлорорганических соединений из воды // Вода: химия и экология. 2010. № 7. С. 29–35.
5. Крылов В.А., Мосягин П.В., **Крылов А.В.**, Бочкарева Л.В., Маткивская Ю.О. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов, содержащих полициклические ароматические углеводороды // Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 4. С. 79–85.
6. Крылов В.А., Мосягин П.В., **Крылов А.В.**, Созин А.Ю., Нуштаева Л.Б. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 10. С. 1084–1090.
7. Крылов В.А., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 341–360.

Материалы конференций:

1. Krylov V.A., Chernova O.J., Pylova E.V., Sozin A.J., Ganina A.V., **Krylov A.V.**, Mosjagin P.V. High effective method of impurity preconcentration by microdrop extraction // International conference «Analytical chemistry and chemical analysis». Book of abstracts. Ukraine, Kiev, 2005. P.54.
2. Krylov V.A., Potanina L.S., Pylova E.V., Sozin A.J., **Krylov A.V.** Method of binary phases of variable capacity for Gas chromatographic analysis of high purity volatile substances // International conference «Analytical chemistry and chemical analysis». Book of abstracts. Ukraine, Kiev, 2005. P.114.
3. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Pylova E.V., Sozin A.Yu., **Krylov A.V.** High effective method of impurity preconcentration by microdrop extraction // International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006. Book of abstracts. Moscow, 2006. P.586.
4. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Асабина Е.А., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Соколова Я.А. Капельная экстракция – возможность совмещения концентрирования и дозирования в хроматографическом анализе // II Всероссийская конференция "Аналитика России" с международным участием. Тезисы докладов. Краснодар, 2007. С. 43.
5. **Крылов А.В.**, Мосягин П.В. Хромато-масс-спектрический анализ CCl_4 высокой чистоты методом бинарных фаз переменной емкости // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008». Тезисы докладов. Москва, 2008.
6. **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрический анализ четыреххлористого углерода высокой чистоты // Одиннадцатая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. Тезисы докладов. Нижний Новгород, 2008. С. 26.
7. Крылов В.А., Мосягин П.В., **Крылов А.В.**, Губинов А.В. Высокочувствительное определение примесей в четыреххлористом углероде методом хромато-масс-спектрометрии // Симпозиум «Новые высокочистые материалы». Тезисы докладов. Нижний Новгород, 2008. С.159.
8. **Крылов А.В.**, Мосягин П.В. Возможности капельной экстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим детектированием для определения ароматических веществ в различных объектах // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009». Тезисы докладов. Москва, 2009.
9. Крылов В.А., Сергеев Г.М., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В. Высокоэффективное концентрирование органических примесей методом микрокапельной экстракции и

- последующее определение методом хромато-масс-спектрометрии // XIV Нижегородская сессия молодых ученых, естественнонаучные дисциплины. Тезисы докладов. Нижний Новгород, 2009. С. 85.
10. Крылов В.А., Сергеев Г.М., **Крылов А.В.**, Кальянова Ю.О., Мосягин П.В. Газохроматографическое определение ароматических и хлорорганических веществ в воде с концентрированием капельной экстракцией // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии». Тезисы докладов. Самара, 2009. С.28.
 11. Крылов В.А., Сергеев Г.М., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Кальянова Ю.О., Нуштаева Л.Б. Миниатюризация экстракционных методов. Концентрирование капельной экстракцией для определения ароматических и хлорорганических веществ в воде // III Всероссийская конференция с международным участием «Аналитика России 2009». Тезисы докладов. Краснодар, 2009. С. 180.
 12. Krylov V., **Krylov A.**, Mosyagin P., Matkivskaya Yu., Chernova O. Gas chromatographic-mass-spectrometric analysis high purity substances based on method of binary phases of variable capacity // The 34th ISCC and the 7th GC×GC Symposium. Book of abstracts. Italy, Riva del Garda, 2010. P. 200.
 13. Крылов В.А., **Крылов А.В.**, Мосягин П.В., Маткивская Ю.О., Бочкарева Л.В. Сопряжение хроматографии и жидкость-жидкостной микроэкстракции: современное состояние и перспективы // Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Тезисы докладов. Краснодар, 2010. С. 65.
 14. Крылов В.А., Мосягин П.В., **Крылов А.В.**, Бочкарева Л.В., Нуштаева Л.Б. Возможности метода бинарных фаз переменной емкости в газохроматографическом определении микропримесей // Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Тезисы докладов. Краснодар, 2010. С. 19.

Подписано в печать 11.03.2011. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ № 188.

Редакционно-издательское управление (РИУ)
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.