

УДК 543.05

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ С ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

© 2013 г.

В.А. Крылов^{1,2}, *Л.В. Бочкарева*¹, *Л.Б. Нуштаева*²,
*О.Ю. Чернова*², *В.Ф. Урьяш*¹

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Н. Новгород

neptvtw@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2012

Предложен новый метод сбора экстракта при проведении микроэкстракционного концентрирования с диспергированием растворителя с меньшей, чем у воды, плотностью. Впервые для проведения микроэкстракции с диспергированием в качестве экстрагента предложено использование *n*-гексана.

Ключевые слова: микроэкстракционное концентрирование, хроматография, хлороорганические соединения.

Введение

Хлороорганические соединения высокотоксичны, являются канцерогенными и мутагенными веществами [1], поэтому очень важно контролировать их содержание в воде, для чего необходимы простые и надежные высокочувствительные методики пробоподготовки и анализа.

В настоящее время в научной литературе описано большое количество методик для определения в воде галогенорганических соединений, многие из них используются в санитарно-гигиенической и исследовательской практике. Определение этих соединений базируется исключительно на разновидностях газохроматографического метода [2].

Прямой анализ воды капиллярной хроматографией на уровне содержаний примесей 10^{-3} мг/л затруднен. Кроме того, вода вызывает эрозию внутренней поверхности кварцевых капиллярных колонок, приводит к их растрескиванию и сокращает срок их использования. По этим причинам используется предварительное концентрирование примесей. Общими способами подготовки пробы являются различные виды статического и динамического анализов равновесной паровой фазы, экстракция растворителями и твердыми сорбентами. Существующие варианты концентрирования различаются по селективности, эффективности, экспрессности и объемам используемых сорбентов и экстрагентов [3–5].

Жидкостно-жидкостная экстракция является широко распространенным методом концентрирования и позволяет проводить относительное и абсолютное концентрирование примесей

самой различной природы. С помощью этого метода концентрирования достигнуты пределы обнаружения многих органических и неорганических веществ 0.1–100 мкг/л, а диоксиноподобных соединений даже на уровне $(0.01–1) \cdot 10^{-6}$ мкг/л. Тем не менее, традиционная жидкостно-жидкостная экстракция имеет существенные недостатки: использование больших объемов дорогостоящих растворителей и трудности автоматизации. Серьезной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объемы которых могут достигать десятков и сотен миллилитров. Эффективность концентрирования с помощью традиционной жидкостно-жидкостной экстракции часто недостаточна.

Решением проблем жидкостно-жидкостной экстракции является применение микроварианта этого метода с диспергированием экстрагента. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента, предложенное в 2006 г. [6], является наиболее экспрессным, отличается высокой эффективностью и развивается весьма высокими темпами [7]. Отличительной особенностью этого метода концентрирования является введение экстрагента в анализируемую водную систему в виде раствора в третьем компоненте, неограниченно смешивающимся с водой. После образования тонкодисперсной эмульсии ее подвергают центрифугированию с выделением микрообъема экстракта в виде отдельной фазы. В экстракционном концентрировании чаще всего используют около тридцати растворителей [8]. Наибольшие успехи микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента достигнуты с применением экстрагентов с

большой, чем анализируемые водные растворы, плотностью. Концентрат в этом случае собирается в донной части экстрактора. Это так называемое диспергирование экстрагента «снизу» [9]. Число публикаций по применению экстрагентов с меньшей, чем у воды, плотностью весьма ограничено. Это связано с тем, что микрообъемы «легких» растворителей распределяются по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую весьма непросто собрать. Применяются «тяжелые» спирты C_{10} – C_{12} и *n*-гексадекан, т.е. вещества с температурами плавления на уровне комнатной (7 – 25°C) и относительно высокими значениями поверхностного натяжения. После отверждения их можно отделить от раствора и подвергнуть анализу [10]. Сведений по реализации микроэкстракции с диспергированием классических экстрагентов с малой плотностью и низкими температурами плавления – углеводов C_5 – C_{10} , бензола и его гомологов – нами не найдено [11]. Цель настоящей работы – разработка микроэкстракционного концентрирования хлорорганических соединений с диспергированием практически любых «легких» экстрагентов.

Экспериментальная часть

Реагенты и материалы. В качестве индивидуальных примесных веществ использовали этил йодистый (ТУ 6-09-4117-83), изобутил йодистый (ТУ 6-02-1047-76), хлороформ (ТУ 2631-054-44493179-00), четыреххлористый углерод (ТУ 6-09-3219-84), трихлорэтилен (ТУ 20631-031-44493179-99), тетрахлорэтилен (ТУ 2631-002-11291058-94). В качестве экстрагента применяли *n*-гексан (ТУ 2631-025-44439179-98). В качестве диспергатора использовали этиловый спирт («ос. ч.» 20-5), дополнительно очищенный ректификацией [12]. Модельные рас-

творы готовили на основе воды, очищенной дистилляцией.

Выбранный нами «легкий» экстрагент – *n*-гексан – отвечает общим требованиям, предъявляемым к экстрагентам в микроконцентрировании: растворимость его в воде мала (0.014 масс.% при 25°C), а летучесть вполне приемлема (15.1 мм рт. ст. при 25°C). Чувствительность примененного нами электрозахватного детектора к *n*-гексану весьма низка.

Методика концентрирования. Схема проведения концентрирования представлена на рис. 1. В сосуд для проведения экстракции с диспергированием шприцем вводили 5 мл исследуемой воды, туда же добавляли 0.5 мл этилового спирта, содержащего 25 мкл *n*-гексана. Образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение 2 – 5 минут в центрифуге ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63) при скорости 6000 об./мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре с внутренним диаметром 1.2 ± 0.1 мм. Объем выделившегося экстракта определяли измерением штангенциркулем высоты столба жидкости концентрата. После разделения фаз экстракт отбирали при помощи микрошприца МШ-1 и вводили в испаритель хроматографа. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл.

Эффективность концентрирования примесей определяли по величине коэффициента концентрирования K . Он рассчитывается как отношение концентрации определяемого вещества в экстракте $C_{\text{экс}}$ (мг/л) к его концентрации в исходной воде C_0 .

$$K = \frac{C_{\text{экс}}}{C_0}$$

Концентрацию примеси в исходной воде определяли анализом экстракта, полученного при соотношении объемов воды и *n*-гексана $1:1$. Воду и гексан помещали в пробоотборник объемом в 2 мл (Agilent 5182-0714), который закрывали крышкой с силиконовой прокладкой, покрытой фторопластовой пленкой. В предварительных опытах было показано, что степень извлечения примеси при соотношении объемов воды и гексана $1:1$ составляет 95 – 98% , и концентрации в экстракте и воде совпадают.

Анализ. Определение примесей проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М с электрозахватным детектором. Для разделения примесей использовали капиллярную колонку «ВИТОКАП-AL-0.3» из высокочистого кварцевого стекла (30 м \times 0.32 мм \times 0.51 мкм), с привитой неполярной фазой VS-1 на основе полидиметилсилоксана. Анализ осуществляли в ре-

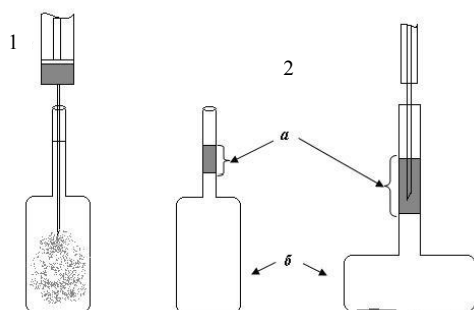


Рис. 1. Схема жидкостной микроэкстракции с диспергированием «легкого» экстрагента:
1 – образование эмульсии;
2 – водная система после проведения центрифугирования: а – экстракт (*n*-гексан); б – водная фаза

жиме программирования температуры. Начальную температуру 30°C поддерживали в течение 7 мин, далее температуру колонки со скоростью 10°C/мин увеличивали до $T = 100^\circ\text{C}$, после чего поддерживали ее в течение 16 мин. Температура испарителя равнялась 150°C. Температура детектора – 200°C.

Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Дозирование проб осуществляли микрошприцем МШ-1. В качестве газ-носителя применяли азот особой чистоты (ГОСТ 9293-74). Линейная скорость газ-носителя 24 см/с. Деление потоков 1:25. Поддув азота в детектор 30 мл/мин.

Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили на основе анализа образцов сравнения, которые готовили в виалах *Agilent* (5182-0714) методом взвешивания. Массу веществ контролировали весами *Shimadzu* AUV-220 первого класса точности (ГОСТ 24104-01).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены реальные фотографии этапов проведения процесса концентрирования. Высота столбика экстракта после накопления его в капилляре составляла 4.5–6.5 мм и была достаточна для отбора экстракта микрошприцем. Объем собранного в капилляре *n*-гексана 6.5 ± 0.7 мкл.

Объем экстрагента. Для исследования микроэкстракционного концентрирования примесей использовали *n*-гексан объемом 25 мкл. Работа с меньшими объемами экстрагента затруднена из-за сложности отбора аликвоты экстракта для последующего анализа.

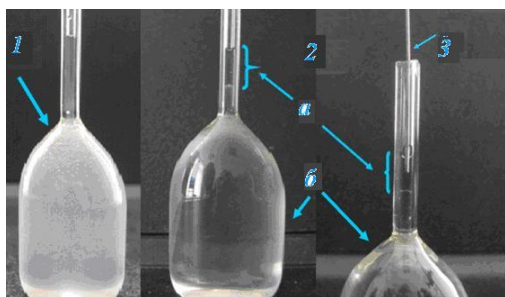


Рис. 2. Проведение жидкостной микроэкстракции с диспергированием экстрагента: 1 – образование эмульсии, 2 – раствор после проведения центрифугирования; а – экстракт (*n*-гексан); б – водная фаза, 3 – игла микрошприца

Объем диспергатора. Для проведения микроэкстракции с диспергированием оптимальный объем диспергатора составил 0.5 мл.

Время экстракции. Путем варьирования времени между экстракцией с диспергированием и центрифугированием установлено, что эффективность концентрирования практически не зависит от времени экстракции. В интервале от 30 секунд до 15 минут не происходит статистически значимого изменения коэффициента концентрирования. Это можно объяснить практически мгновенно образующейся весьма большой поверхностью массообмена, резко увеличивающей скорость экстракции [6, 9].

Центрифугирование. Время центрифугирования варьировали от 1 до 15 минут при скорости вращения ротора 1000–9000 об./мин. При больших скоростях вращения часто происходил отрыв припаянного капилляра от сосуда. За короткое время (1–2 минуты) ротор центрифуги не успевал набрать максимальные обороты. По этой причине в отдельную фазу отделялось менее 50% максимального объема, раствор при этом имел заметную опалесценцию. Установлено, что при продолжительности центрифугирования более 3 минут изменение коэффициента концентрирования не происходит. Поэтому время 3 минуты было выбрано как оптимальное.

Аналитические характеристики методики. На рис. 3 приведены хроматограммы исходного экстрагента и микроэкстракта после проведения экстракции с диспергированием. Как видно из рисунка, после проведения концентрирования происходит резкое увеличение величины сигнала детектора по сравнению с исходной величиной.

Достигнутые коэффициенты концентрирования примесей и пределы их обнаружения представлены в табл. 1, из которой видно, что значения коэффициентов концентрирования, достигнутые в результате микроэкстракции с диспергированием растворителя, плотность которого меньше плотности воды, не уступают, а в ряде случаев превосходят значения, полученные при использовании экстрагентов, плотность которых больше плотности воды.

Пределы обнаружения исследованных примесей, достигнутые в результате капиллярного сбора экстрагента, находятся на уровне 10^4 – 10^5 мг/л, что на 1–2 порядка ниже величины ПДК для исследованных примесей в питьевой воде. Данный факт наряду с определением примесей позволяет прогнозировать развитие экологической ситуации задолго до критической.

Таблица 1

Сравнение эффективности предложенного метода концентрирования с приведенными в литературе

Примесь	Предлагаемая методика		Диспергирование «снизу» [9]		Диспергирование с последующим отверждением экстракта [10]	
	K	C_{\min} , мг/л	K	C_{\min} , мг/л	K	C_{\min} , мг/л
Хлороформ	63±10	2·10 ⁻⁴	–	–	116	4·10 ⁻⁵
Четыреххлористый углерод	289±10	3·10 ⁻⁶	–	–	–	–
Трихлорэтилен	145±10	7·10 ⁻⁵	179±10	6·10 ⁻⁶	–	–
Тетрахлорэтилен	246±10	9·10 ⁻⁶	150±10	5·10 ⁻⁶	–	–

Таблица 2

Результаты анализа образцов водопроводной воды, мг/л ($n = 5, P = 0.95$)

Примесь	Предлагаемая методика	Газохроматографическое определение с фотоионизационным детектированием	ПДК [13, 14]
Хлороформ	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	–	$6 \cdot 10^{-2}$
Четыреххлористый углерод	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	–	$6 \cdot 10^{-3}$
Трихлорэтилен	$(10 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Тетрахлорэтилен	$(10 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$(10 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$

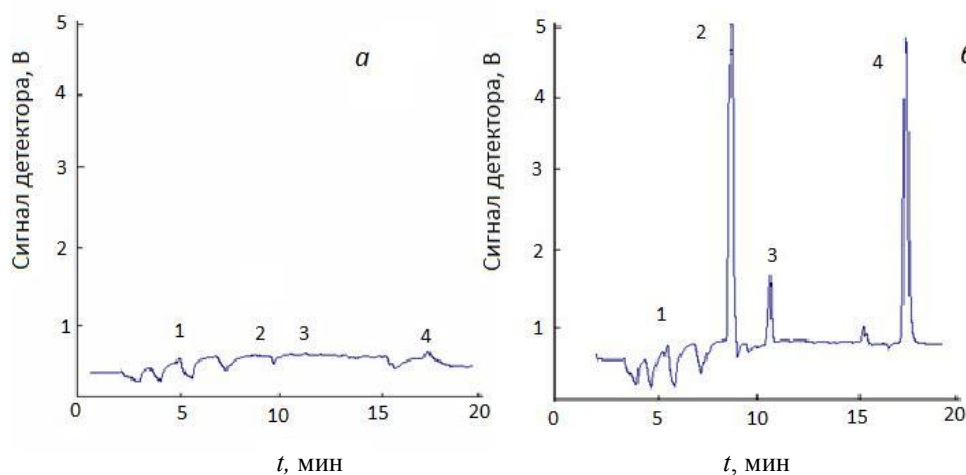


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов хлороорганических соединений из модельных растворов воды: *а* – при экстракции $V_{\text{орг}} : V_{\text{воды}} = 1 : 1$, *б* – при микроэкстракции с диспергированием хлороорганических соединений в водопроводной воде: 1 – хлороформ, 2 – четыреххлористый углерод, 3 – трихлорэтилен, 4 – тетрахлорэтилен

Практическое применение, подтверждение правильности определения примесей. В табл. 2 представлены результаты анализа образцов водопроводной воды города Нижнего Новгорода. Были идентифицированы: хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен. Правильность полученных результатов подтверждали методом добавок, а также срав-

нением с данными, полученными в результате газохроматографического определения примесей с фотоионизационным детектором, при микроэкстракционном концентрировании примесей с диспергированием растворителя, с использованием в качестве экстрагента четыреххлористого углерода. Как видно из табл. 2, результаты определения примесей по нашей ме-

тодике статистически незначимо отличаются от результатов газохроматографического определения с фотоионизационным детектором. Это является подтверждением правильности разработанной нами методики.

Заключение

Капиллярный метод сбора экстракта позволяет использовать в качестве растворителей соединения с меньшей, чем у воды, плотностью. Эффективность концентрирования не уступает результатам, полученным при использовании экстрагентов с плотностью большей, чем плотность воды. Достигнутые значения коэффициентов концентрирования составили 63–289. Предлагаемая методика характеризуется экспрессностью, эффективностью и позволяет реализовать предел обнаружения на уровне 10^{-4} – 10^{-6} мг/л, что не уступает значениям, приводимым в отечественной и зарубежной литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00524-а).

Список литературы

1. Richardson S.D. // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 10. P. 666–684.

2. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18–24.

3. Luis J., Pavyn P., Martin S.H., Garcia Pinto C., Cordero B.M. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 629. P. 6–23.

4. Li Y., Zhang T., Liang P. // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 536. P. 245–249.

5. Dubey D.K., Pardasani D., Gupta A.K., Palit M., Kanaujia P.K., Tak V. // J. Chromatogr. 2006. V. 1107. P. 29–35.

6. Rezaee M. et al. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116. № 1–2. P. 1–9.

7. Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. Solvent microextraction: Theory and Practice // New Jersey: J. Wiley & Sons, 2009. P. 324.

8. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64. P. 1–15.

9. Rahnama Kozani R. et al. // Chromatographia. 2007. V. 66. P. 81–86.

10. Leong M-I., Huang S-D. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1211. P. 8–12.

11. Крылов В.А. и др. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341–360.

12. Девятых Г.Г. и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С. 129–131.

13. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

14. ГН 2.1.5.2280-07. Дополнения и изменения N 1 к гигиеническим нормативам «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03».

GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN WATER WITH DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION PRECONCENTRATION

V.A. Krylov, L.V. Bochkareva, L.B. Nushtaeva, O.Yu. Chernova, V.F. Uryash

A new method is proposed to collect the extract during dispersive microextraction preconcentration with a solvent less dense than water. For the first time, *n*-hexane is proposed as an extractant for dispersion microextraction.

Keywords: microextraction preconcentration, chromatography, organochlorine compounds.