

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**В.А. Крылов**  
**П.В. Мосягин**

**ТВЕРДОФАЗНОЕ И ЖИДКОФАЗНОЕ  
МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
ПРИМЕСЕЙ**

*Учебное пособие*

Рекомендовано Ученым советом химического факультета для студентов ННГУ,  
обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия», по  
специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Нижний Новгород  
2016

УДК 543.05  
ББК 24.4  
К-85

К-85 Крылов В.А., Мосягин П.В. Твердофазное и жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. – 108 с.

Рецензенты:

к.х.н. **А.Ю. Созин**  
д.х.н. **С.В. Зеленцов**

В пособии рассматриваются теоретические основы твердофазной и жидкофазной микроэкстракции, различные варианты ее реализации, области применения и тенденции развития метода.

Для студентов химического факультета ННГУ, специализирующихся по кафедре аналитической химии и изучающих специальную дисциплину «Отбор и подготовка пробы к анализу, концентрирование и разделение в аналитической химии», а также общий курс «Аналитическая химия». Будет полезно для аспирантов химического факультета.

*Пособие подготовлено в рамках «Программы повышения конкурентоспособности Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 годы» с целью методического обеспечения Исследовательской школы «Новые материалы на основе неорганических соединений».*

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии химического факультета ННГУ  
д.х.н., доцент **А.В. Маркин**

УДК 543.05  
ББК 24.4

© В. А. Крылов, П. В. Мосягин, 2016  
© Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
1. Основы теории экстракции	6
1.1. Основные понятия экстракции	6
1.2. Физико-химические основы экстракции	7
2. Твердофазная микроэкстракция	11
2.1. Типы твердофазной микроэкстракции и их разновидности	11
2.2. Факторы, влияющие на эффективность твердофазной микроэкстракции	15
2.3. Разновидности твердофазной микроэкстракции	20
2.4. Дериватизация	28
2.5. Сочетание твердофазной микроэкстракции с методами атомной спектроскопии	31
2.6. Автоматизация твердофазной микроэкстракции	33
Список литературы, используемой для подготовки разделов 1, 2	38
3. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование	48
3.1. Физико-химические основы жидкофазной экстракции	50
3.2. Классификация способов жидкофазного микроэкстракционного концентрирования	55
3.2.1. Капельная микроэкстракция	55
3.2.2. Мембранная экстракция	60
3.2.3. Экстракция с диспергированием экстрагента	64
3.3. Факторы, влияющие на эффективность жидкофазного микроэкстракционного концентрирования	72
Заключение	91
Список литературы, используемой для подготовки раздела 3 и Заключения	94
Вопросы для самоконтроля	107
Список литературы	108

## Введение

Важным этапом любого аналитического процесса является предварительная подготовка образца, которая включает разделение и концентрирование определяемых веществ. Пробоподготовка – наиболее трудоемкий и длительный этап химического анализа, который плохо поддается автоматизации и существенно влияет на надежность и точность определения. Современная аналитическая практика уделяет вопросам развития методов пробоподготовки самое серьезное внимание, выдвигая требования по их миниатюризации, значительному сокращению или полному исключению токсичных растворителей, автоматизации, простоте сочетания с методами анализа. Жидкофазная и твердофазная экстракция являются основными методами концентрирования примесей и широко применяется в аналитической практике. Жидкофазная экстракция позволяет проводить относительное и абсолютное концентрирование примесей самой различной природы. С помощью метода экстракционного концентрирования достигнуты пределы обнаружения многих органических и неорганических веществ 0.1–100 мкг/л. Тем не менее, традиционная жидкостная экстракция имеет существенные недостатки: использование больших объемов дорогостоящих растворителей, образование эмульсий, трудности автоматизации. Серьезной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объемы которых могут достигать десятков-сотен миллилитров. Эффективность концентрирования с помощью классической жидкостной экстракции (макроэкстракции) часто недостаточна. Традиционная твердофазная экстракция также обладает рядом недостатков: необходимостью использования больших объемов проб для достижения высоких коэффициентов концентрирования, трудностью десорбции аналитов из сорбента, сложностью автоматизации. Недавно разработанный метод микроэкстракции (МЭ) позволяет решить перечисленные проблемы. Микроэкстракция отвечает современным требованиям к пробоподготовке и превосходит классическую жидкостную и твердофазную экстракцию. На сегодняшний день метод микроэкстракции активно развивается, предложен ряд

новых технических решений, упрощающих процедуру жидкофазной и твердофазной экстракции и обеспечивающих хорошее сочетание пробоподготовки с современными методами определения (газовой и жидкостной хроматографией, капиллярным электрофорезом, атомной спектроскопией). Жидкофазную и твердофазную микроэкстракцию применяют для анализа биологических проб, объектов окружающей среды, пищевых продуктов, высокочистых веществ, лекарственных препаратов, в токсикологии, криминалистическом анализе и т.д.

# 1. Основы теории экстракции

## 1.1. Основные понятия экстракции

**Экстракция** (с лат. extractio – извлечение) представляет собой процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами или между жидкостью и твердым сорбентом. По агрегатному состоянию вещества, посредством которого извлекают примеси из матрицы, экстракцию разделяют на **твердофазную** (ТФЭ) и **жидкофазную** (ЖФЭ). По количеству используемого для извлечения примесей сорбента/экстрагента экстракционные методы подразделяют на традиционную экстракцию (макроэкстракцию) и **микроэкстракцию**.

Микроэкстракцией называют экстракцию аналита небольшим объемом (до 0.1 мл) жидкости или небольшой массой (обычно до 5 мг) адсорбента из жидкой или газообразной пробы. Понятие микроэкстракции введено профессором университета Ватерлоо (Канада) Янушем Павлишиным в 1989 г. [1].

Растворитель, который используется для экстракции вещества из исследуемой пробы, называется **экстрагентом**. Экстрагент, содержащий вещества, извлеченные из водной фазы при экстракции, называется **экстрактом**. Остаток исходного водного раствора после проведения экстракции называется **рафинатом**.

Обратный процесс перехода вещества из органической фазы экстракта в водную фазу называется **реэкстракцией**. Водная фаза, содержащая вещества, извлеченные из органической фазы при реэкстракции, называется **реэкстрактом**.

Экстракция является одним из методов концентрирования примесей и широко применяется в аналитической практике. Она позволяет проводить **относительное** и **абсолютное** концентрирование примесей самой различной природы.

При **абсолютном концентрировании** происходит перевод микрокомпонента из большого объема образца в малый, т.е. концентрация

микрокомпонента увеличивается. Под *относительным концентрированием* понимают уменьшение соотношения между микрокомпонентом и мешающим макрокомпонентом. При относительном концентрировании возможна частичная или полная замена матричного вещества на другое, концентрация микрокомпонента может и не увеличиваться.

## 1.2. Физико-химические основы экстракции

Экстракция, будучи гетерогенным процессом, подчиняется правилу фаз Гиббса:

$$N + F = K + 2,$$

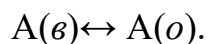
где  $N$  – число фаз,

$F$  – число степеней свободы,

$K$  – число компонентов.

При экстракции обычно имеются две несмешивающиеся фазы ( $N = 2$ ) и одно распределяемое вещество ( $K = 1$ ). Следовательно, при постоянных температуре и давлении система моновариантна ( $F = 1$ ). В условиях равновесия отношение концентраций распределяемого вещества в обеих фазах величина постоянная и не зависит от общей концентрации вещества. Эта величина, называемая константой распределения  $K_D$ , описывается уравнением закона распределения. Рассмотрим это подробнее.

Распределение вещества  $A$  в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся фаз ( $v$  и  $o$ ), можно представить в виде:



Изменение функции Гиббса для гетерогенного равновесия описывается уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{A(o)}}{a_{A(v)}}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta G$  – изменение функции Гиббса процесса экстракции,

$\Delta G^0$  – изменение функции Гиббса процесса экстракции в стандартных условиях,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура,

$a_{A(o)}$  – активная концентрация (активность) аналита в органической фазе,

$a_{A(B)}$  – активная концентрация (активность) аналита в водной фазе.

Поскольку в условиях равновесия  $\Delta G = 0$ , получим:

$$\frac{a_{A(o)}}{a_{A(B)}} = e^{-\Delta G^0 / RT} = K_D^0. \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в этих фазах – величина постоянная (закон распределения Нернста). Величину  $K_D^0$  называют **константой распределения**. В области малых концентраций примесей, особенно для органических веществ, коэффициенты активности близки к единице. Поэтому константу распределения выражают через концентрации:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(B)}}. \quad (1.3)$$

Приблизительной оценкой константы распределения является отношение растворимостей экстрагируемого вещества в отдельных фазах:

$$K_D \approx \frac{S_o}{S_B}, \quad (1.4)$$

где  $S_o$  – растворимость вещества А в органическом растворителе, насыщенном водой;

$S_B$  – растворимость вещества А при той же температуре в воде, насыщенной тем же органическим растворителем.

При количественном описании экстракционного концентрирования микропримесей, помимо характеристик, общих для всех методов концентрирования, используют коэффициент распределения  $D$ , равный отношению суммарной, аналитической концентрации примеси в органической фазе к ее суммарной, аналитической концентрации в водной фазе, причем форму существования примеси в этих фазах во внимание не принимают:

$$D = \frac{C_{(o)}}{C_{(B)}}. \quad (1.5)$$



Если примесь присутствует в одной форме, то коэффициент распределения  $D$  и константа распределения  $K_D$  совпадают.

Эффективность извлечения вещества А в фазу экстракта (жидкого или твердого) выражают *степенью извлечения R*:

$$R, \% = \frac{Q_o}{Q_B^0} 100\%, \quad (1.6)$$

где  $Q_o$  – количества вещества аналита, перешедшего в экстракт,

$Q_B^0$  – количества вещества аналита, содержавшегося в пробе (водной фазе) до экстракции.

После экстракции количество вещества в органической  $Q_o$  и водной  $Q_B$  фазах будет равно:

$Q_o = C_o V_o$  и  $Q_B = C_B V_B$ , где  $C_o$  – концентрация аналита в органической фазе после экстракции,  $C_B$  – концентрация аналита в водной фазе после экстракции,  $V_o$  и  $V_B$  – объемы органической и водной фаз соответственно.

С учетом последних выражений материальный баланс экстракции запишется следующим образом:

$$Q_B^0 = Q_o + Q_B = C_o V_o + C_B V_B, \quad (1.7)$$

где  $C_B^0$  – концентрация аналита в водной фазе до экстракции.

Тогда степень извлечения  $R$  выразится:

$$R, \% = \frac{C_o V_o}{C_B V_B + C_o V_o} \cdot 100\% = \frac{D}{D + V_B / V_o} \cdot 100\%. \quad (1.8)$$

Другой важнейшей характеристикой эффективности экстракции является коэффициент концентрирования примесей  $K_K$ ; по определению он равен:

$$K_K = \frac{C_o}{C_B^0}. \quad (1.9)$$

Следует обратить внимание на различие формул для степени извлечения и коэффициента концентрирования. В формуле для коэффициента концентрирования в знаменателе стоит концентрация аналита в водной фазе до экстракции.

Степень извлечения связана с коэффициентом концентрирования следующим образом:

$$R, \% = K_{\kappa} \frac{V_o}{V_B} \cdot 100\% \quad (1.10)$$

Более подробно взаимосвязь степени извлечения, коэффициента концентрирования и объема фаз будет рассмотрена ниже в соответствующем разделе.

Из вышеизложенного следует, что потенциальные возможности экстракционного концентрирования связаны с величиной коэффициента распределения  $D$ .

Коэффициент распределения  $D$  выражается через изменение функции Гиббса  $\Delta G$  при переходе моля вещества из одной фазы в другую:

$$D = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right).$$

Тогда соотношение коэффициентов распределения для равновесий твердое тело – жидкость (твердофазная экстракция) и жидкость –

жидкость (жидкофазная экстракция) составляет  $\frac{D_{тф}}{D_{жф}} = \exp\left(\frac{-\Delta\Delta G}{RT}\right)$ , где  $\Delta\Delta G$

разность изменения функции Гиббса для рассматриваемых равновесий. При использовании разностных величин функций Гиббса влияние энтропийного фактора ослабевает и поэтому для оценки разностей  $\Delta\Delta G$  могут быть использованы энтальпии адсорбции и растворения соответствующих веществ. Согласно монографии [2] различие в энтальпиях сорбции и растворения составляет 5–20 кДж/моль. Этому соответствует соотношение коэффициентов распределения  $D_{тф}/D_{жф} \sim 10\text{--}2500$ . Таким образом, по эффективности концентрирования твердофазная экстракция потенциально значительно превосходит жидкофазную экстракцию. Вероятно, именно по этой причине твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) появилась раньше жидкофазной. На сегодняшний день метод ТФМЭ активно развивается, позволяя решать весьма сложные проблемы концентрирования [3–8].

## 2. Твердофазная микроэкстракция\*

### 2.1. Типы твердофазной микроэкстракции и их разновидности

В ТФМЭ рассматриваются три основных типа извлечения аналита сорбентом (рис. 2.1): а) концентрированием на сорбенте, погруженном в образец; б) концентрированием на сорбенте через паровую фазу; в) концентрированием на сорбенте, покрытом мембранной оболочкой. Наибольшее распространение получил первый тип извлечения – иммерсионный (классический).

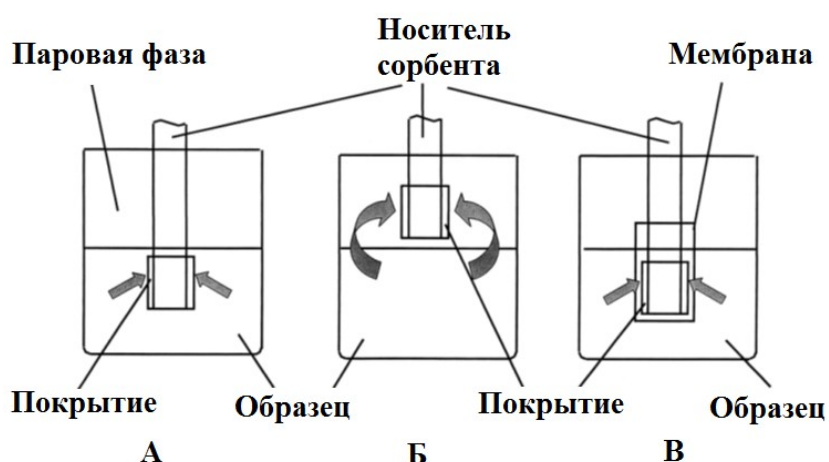


Рис. 2.1. Три типа ТФМЭ

Разработано множество разновидностей этих трех типов микроэкстракции. Можно выделить следующие: ТФМЭ на сорбционном покрытии иглы микрошприца или стержня, волокна, в микротрубке (капилляре), ТФМЭ на сорбенте, находящемся в наконечнике микродозатора, в игле микрошприца, на поверхности магнитной мешалки и нанодиспергированных магнитных частицах (рис. 2.2) [9–12]. Перечисленные способы ТФМЭ могут быть осуществлены как в проточном, так и в стационарном режиме.

Для осуществления ТФМЭ разработаны и промышленно выпускаются специальные устройства. Например, микрошприцы, иглы которых покрыты адсорбентом снаружи или внутри. Другая, более распространенная разновидность этого устройства – шприц, содержащий внутри иглы волокно,

\*Данный раздел подготовлен на основе материала обзора: Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. №8. С. 787–800.

покрытое тем или иным сорбентом. Этот стержень подвижен относительно иглы и может вводиться в пробу после прокалывания иглой септы емкости с образцом [13–18].

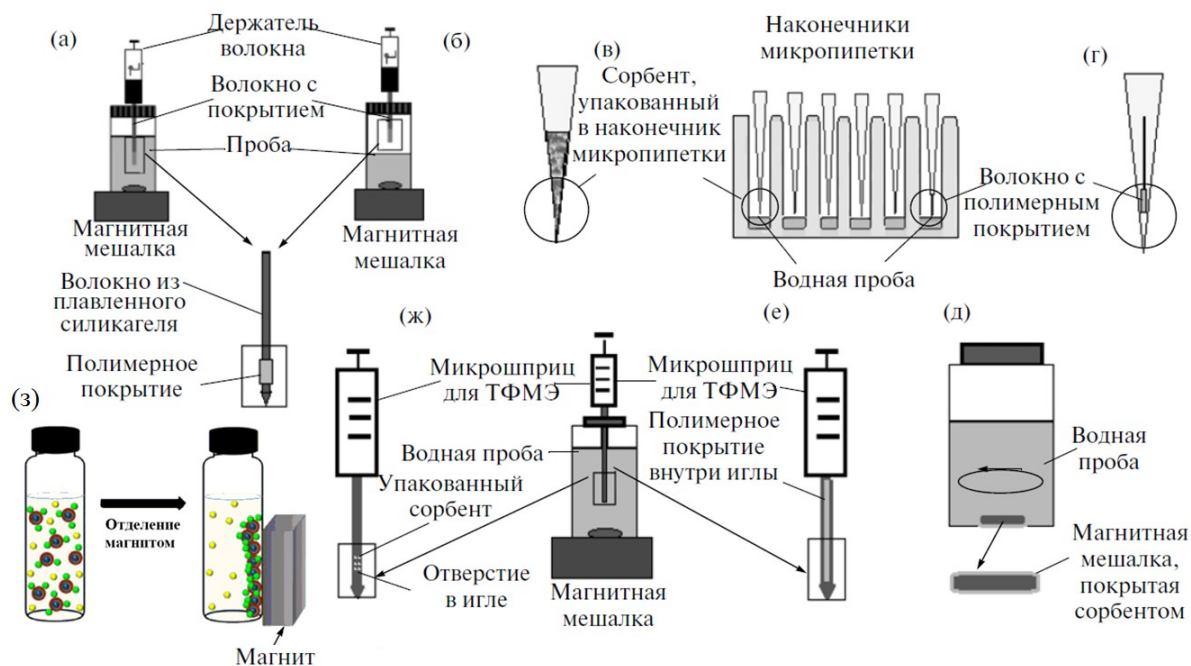


Рис. 2.2. Схематическое изображение различных способов ТФМЭ: а – волоконная МЭ в растворе, б – волоконная МЭ в паровой фазе, в, г – МЭ в наполненном сорбентом и волокнами наконечнике микродозатора, д – МЭ на покрытии мешалки, е – МЭ в игле, ж – МЭ в наполненной сорбентом игле микрошприца, з – МЭ сорбентом на магнитных частицах

Как уже отмечено количественными характеристиками микроэкстракции являются полнота извлечения и коэффициент концентрирования. Полнота извлечения или степень экстракции  $R$  (эффективность экстракции) аналита в МЭ, как и в других экстракционных методах, рассчитывается по уравнению (1.6). Коэффициент концентрирования  $K_k$  рассчитывают по формуле (1.9) [19].

В связи с тем, что экспериментальное определение концентрации аналита в твердой фазе весьма затруднительно, оценку степени экстракции  $R$  проводят через массу аналита, извлеченного сорбентом.

При наличии паровой фазы масса извлеченного аналита  $n$  выразится:

$$n = \frac{D_{fg} \cdot D_{gs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{D_{fg} \cdot D_{gs} \cdot V_s + D_{gs} \cdot V_g + V_s}, \quad \text{где } D_{fg}, D_{gs}, D_{fs} \quad - \text{ коэффициенты}$$

распределения в системах сорбент – газ, газ – образец и сорбент – образец,  $V_f$ ,  $V_s$ ,  $V_g$  – объемы сорбента, образца и газовой фазы.

Т.к.  $D_{fs} = D_{gs} \cdot D_{fg}$ , то

$$n = \frac{D_{fs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{D_{fs} \cdot V_s + D_{gs} \cdot V_g + V_s} \quad (2.1)$$

Если объем паровой фазы пренебрежимо мал, то

$$n = \frac{D_{fs} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_s}{D_{fs} \cdot V_f + V_s} .$$

В случае весьма большого объема анализируемого образца  $V_s$  имеем:

$$n = D_{fs} \cdot V_f \cdot C_o . \quad (2.2)$$

Из последнего выражения следуют два очевидных вывода:

- масса извлеченного анализа и полнота его извлечения возрастают с увеличением объема сорбента (толщины покрытия);
- для эффективного концентрирования анализов методом ТФМЭ необходимо использование адсорбентов, для которых коэффициенты распределения анализа между фазой адсорбента и фазой раствора велики.

Реальные значения степени извлечения и коэффициента концентрирования могут быть значительно меньше ожидаемых из величины коэффициента распределения. Это связано с неравновесностью процесса, т.е. с причинами кинетического характера: малыми коэффициентами диффузии, большой толщиной пленки и длинными порами сорбента. Изменение количества сорбированного анализа  $n$  описывается экспоненциальной зависимостью  $n = K_{fs} \cdot V_f \cdot C_o (1 - e^{-at})$ , где  $t$  – время,  $C_o$  – исходная концентрация примеси в образце,  $a$  – кинетическая постоянная. Время, при котором достигается 95% равновесного концентрирования составляет  $t_{e,95\%} = \frac{l^2}{2D}$ , где  $D$  – коэффициент диффузии примеси в сорбенте,  $l$  – толщина пленки сорбента. Типичные кинетические кривые извлечения анализов представлены на рис 2.3 [20].

Видно, что время достижения равновесного концентрирования зависит от молярной массы (размера молекул) анализа. Оно наименьшее для нафталина (А) и несколько большее для ацетонафта (Б). Семидесятиминутного

ожидания не достаточно для равновесного концентрирования фенантрена (В) и тем более хризена (Г). Тем не менее, даже неравновесное концентрирование весьма значительно. Поэтому, как правило, время концентрирования ограничивают 10–30 мин. МЭ можно проводить и в неравновесных условиях, максимально стандартизуя их, строго контролируя все параметры извлечения (температура, время пробоподготовки, рН раствора, скорость перемешивания раствора, концентрация добавок).

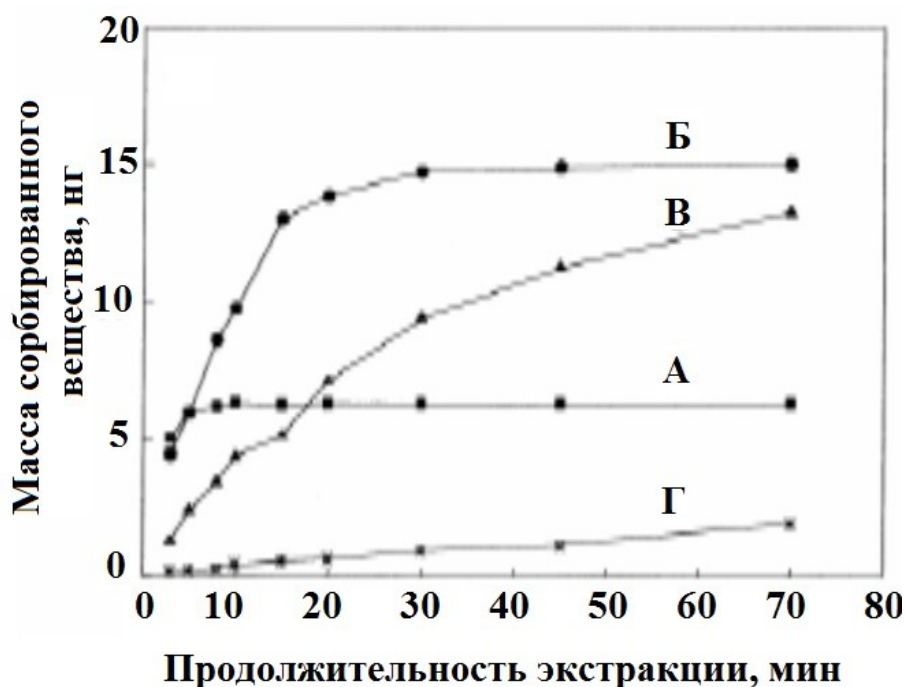


Рис. 2.3. Кинетические кривые ТФМЭ концентрирования нафталина (А), ацетонафтена (Б), фенантрена (В), хризена (Г)

Микроэкстракцию желательно проводить в присутствии внутреннего стандарта [21–23].

Неравновесность концентрирования отражается также на воспроизводимости получаемых результатов. Прорыв в этом направлении произошел в последние годы с развитием автоматизации и широким применением автосамплеров, позволивших решить проблему низкой воспроизводимости, и чувствительных масс-селективных хроматографических детекторов, позволивших резко понизить пределы обнаружения примесей после МЭ концентрирования.

## 2.2. Факторы, влияющие на эффективность твердофазной микроэкстракции

ТФМЭ может быть оптимизирована по следующим параметрам: тип ТФМЭ (жидкофазный, парофазный или с применением мембранного покрытия), состав адсорбента, толщина адсорбционного покрытия, параметры водного раствора образца (рН, природа и концентрация высаливателя), время экстракции, интенсивность перемешивания, температура, условия десорбции аналита.

**Адсорбенты для ТФМЭ.** Для создания сорбирующих покрытий в ТФМЭ используют органические и кремнийорганические полимеры, гибридные органоминеральные и нанодиспергированные неорганические адсорбенты.

В табл. 2.1 перечислены промышленно выпускаемые сорбенты, там же приведены толщины пленок сорбентов и максимальные температуры их применения.

Для концентрирования неполярных и слабополярных соединений чаще всего применяют полимерные покрытия: полидиметилсилоксан (ПДМС), полиакрилат (ПА), полидивинилбензол (ДВБ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) [24]. Для этих же целей используют блок-полимеры: ПДМС–ДВБ, ПДМС–дифенилбензол или органоминеральные адсорбенты на основе кремнеземов (например, LiChrospher) или микропористых углей (например, карбоксена (КС)) [21, 25]. В этих адсорбентах на поверхность носителя нанесена полимерная пленка (например, ПДМС) или закреплены частички неполярных органических соединений или полимеров (например, ПДМС–ДВБ, LiChrospher RP-18). Комбинированные (гибридные) адсорбенты имеют бóльшую емкость, чем полимерные. Адсорбционное равновесие для них достигается также быстрее [26].

При ТФМЭ полярных соединений широко используют органокремнеземные адсорбционные покрытия, полученные по золь–гель технологии, а также полимерные покрытия типа карбовакс (КВ), ПДМС–КС, КВ–ДБ, которые наносят на поверхность капилляра, металлического стержня

или полимерной нити [27–30]. В качестве модификаторов поверхности кремнезема описано использование краун-эфиров, хитозанов, каликсаренов и других селективных комплексообразователей.

Таблица 2.1

### Промышленно выпускаемые сорбенты

Сорбент	$l$ , мкм	Метод нанесения	Максим. температура, °С	Тип аналитов
ПДМС	7	Хим. прививание	340	среднелетучие слабополярные
ПДМС	30	Без прививания	280	неполярные
ПДМС	100	Без прививания	280	летучие
ПДМС–ДВБ	65	Хим. связывание	270	полярные летучие
ПДМС–ДВБ	60		270	разнообразные
ПДМС–ДВБ*	65	Хим. связывание	270	полярные летучие
ПА	85	Хим. связывание	320	фенолы
КС–ПДМС	75	Хим. связывание	320	Газы и летучие
КС–ПДМС*	85	Хим. связывание	320	Газы и летучие
ПЭГ–ДВБ	65	Хим. связывание	265	спирты
ПЭГ–ДВБ*	70	Хим. связывание	265	спирты
ДВБ–ПДМС–КС	50/30	Хим. связывание	270	одоранты

\*длина волокна 2 см

Иногда в инертную кремнеземную матрицу, осажденную на игле по золь–гель технологии, вводят пористые частички, на поверхности которых имеются определенные функциональные группы [31–35]. Для повышения эффективности экстракции полярных и слабополярных аналитов часто используют высаливание.

Помимо золь-гель технологии, для формирования адсорбционных покрытий используют электроосаждение. Например, таким методом получают полипиррольные покрытия (ПП) на платиновой проволоке [36, 37]. Полипиррол образует на поверхности металла токопроводящее положительно заряженное полимерное покрытие, адсорбционные свойства которого можно легко изменять



введением в адсорбционную систему противоположно заряженных ионов, например, додецилсульфата [38]. Особенностью ПП-покрытия является то, что под воздействием электрического потенциала, приложенного к Pt-носителю, оно может разряжаться и заряжаться, теряя и приобретая при этом противоион. Этот эффект используют для регулирования сорбционно-десорбционных свойств покрытия. При положительном потенциале электрода анионы адсорбируются как противоионы на положительно заряженный полимер, а при отрицательном – десорбируются с поверхности (рис. 2.4а). Авторы [39] обработали раствором полистиролсульфоната (ПСС) электрод с полипиррольным покрытием. Это позволило извлекать на таком бислойном покрытии аналиты в катионной форме (при отрицательном потенциале, приложенном к Pt-проволоке) и десорбировать их при положительном потенциале (рис. 2.4б). Данные покрытия использованы для селективной ТФМЭ дофамина с последующим его электрохимическим детектированием.

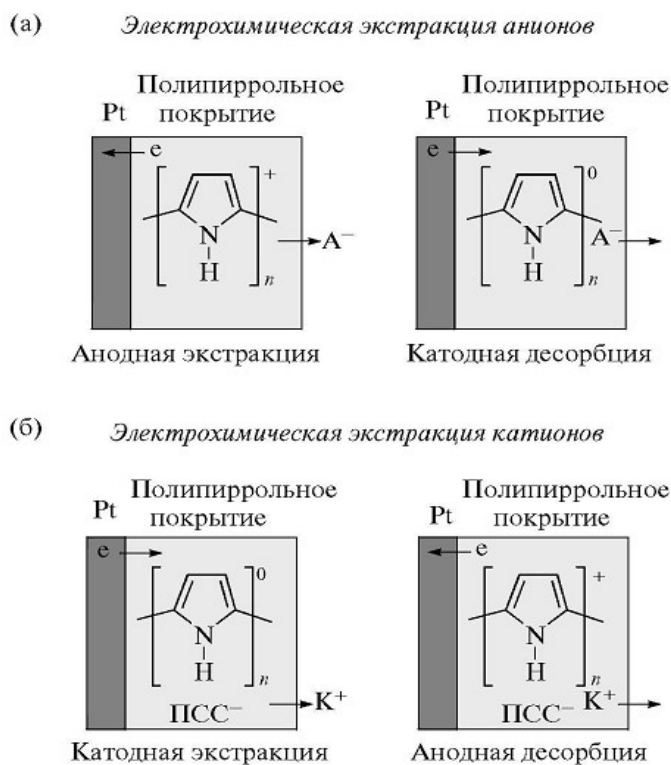


Рис. 2.4. Схема электрохимически контролируемой ТФМЭ анионов (а) и катионов (б) на полипиррольном покрытии

**Толщина адсорбционного слоя.** Типичная толщина адсорбционной пленки колеблется от 7 до 125 мкм. Увеличение толщины пленки приводит к возрастанию полноты извлечения аналита, однако снижает скорость процесса адсорбции, поэтому толстое покрытие больше подходит для извлечения низкомолекулярных (летучих), а тонкое – для высокомолекулярных (низколетучих) аналитов.

**Температура.** Увеличение температуры ускоряет как сорбцию, так и десорбцию. Учитывая, что сродство аналита к фазе акцептора значительно выше, чем к фазе донора, нагревание чаще всего улучшает условия ТФМЭ, приближая их к равновесным. Для сильнолетучих веществ желательно применять охлаждение ТФМЭ-устройства. Оптимальная температура ТФМЭ зависит от летучести аналита и применяемой сорбционной фазы [24].

**Скорость перемешивания.** Равновесные условия при сорбции аналита устанавливаются быстрее при интенсивном перемешивании раствора пробы. На рис. 2.5 представлено влияние скорости вращения мешалки на эффективность извлечения примесей. Видно, что это влияние зависит от молекулярного веса концентрируемых веществ. Это связано с лимитированием переноса вещества на адсорбент диффузионным слоем на границе вода–сорбент. Перемешивание уменьшает толщину диффузионного слоя, но не может устранить его. Молекулы меньших размеров (нафталин) быстрее диффундируют через этот слой, и равновесное концентрирование для них достигается быстрее. [40].

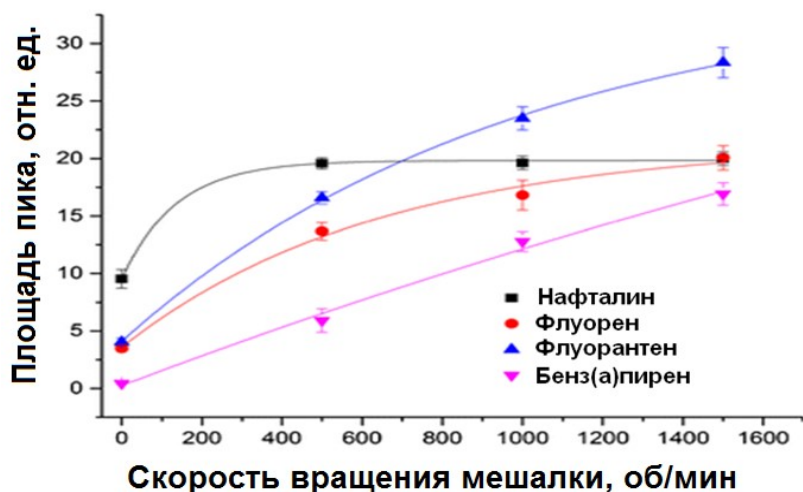


Рис. 2.5. Влияние перемешивания воды на эффективность ТФМЭ

**Десорбция.** Термодесорбцию целевых компонентов применяют при ГХ определении. Температура термодесорбции должна быть достаточно высокой для того, чтобы примеси быстро вышли из слоя сорбента. Слишком медленная десорбция может стать причиной уширения пиков и образования на тыле хроматографических пиков “хвостов” [41] (см. рис. 2.6). Этот эффект может быть устранен фокусированием примесей на начальном участке колонки при пониженной температуре. В случае толсто пленочных адсорбентов термодесорбция особенно медленна, обычно она занимает 10–30 мин. Температура инжектора газового хроматографа должна быть достаточно высокой для десорбции минимально летучего анализа. Слишком высокая температура испарителя может вызывать термическое разложение компонентов пробы, прокладки испарителя и материала сорбента [25]. Чаще всего термическое воздействие применяют для десорбции летучих анализов. Например, авторы работы [42] концентрировали из снега на ПДМС-покрытии волокна 12 ароматических соединений и далее десорбировали их при 200°C в течение 5 мин. В работе [43] выделяли ацетон, толуол, фенол, бензальдегид и другие летучие органические соединения из мочи на ДБ–КС–ПДМС-покрытии и термодесорбировали их при 250°C в течение 5 мин.

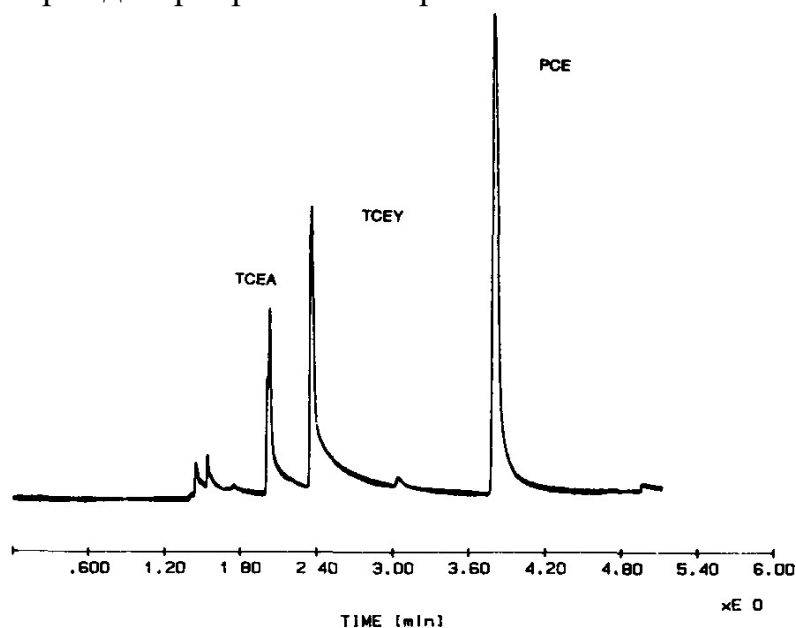


Рис. 2.6. Хроматограмма концентрата 1,1,1-трихлорэтана (ТСЕА), трихлорэтилена (ТСЕ) и перхлорэтилена (РСЕ) после их десорбции с волокна, покрытого полиимидом. Газ-носитель – He (29 см/с); температура испарителя – 275°C; колонки – 60°C; электронозахватного детектора – 325°C

«Мягкий» и эффективный метод десорбции, особенно нестабильных и труднолетучих веществ, реализован в жидкостной хроматографии. Примеси в этом случае десорбируются жидким элюентом подвижной фазы.

Интересный метод лазерной десорбции примесей применен для масс-спектрометрического анализа концентрата [44]. Принцип метода базируется на использовании лазерной десорбции и ионизации, применяемой в хорошо известном методе МАЛДИ масс-спектрометрии. Схема осуществления десорбции представлена на рис. 2.7. Излучение импульсного лазера 1 фокусируется линзой 2 на входной торец кварцевого волокна, на другом конце волокна находится пленка сорбента, в котором накоплены примеси. Энергия импульса лазерного излучения достаточна для испарения из сорбента и ионизации исследуемых аналитов. Ионизированные примеси поступают в масс-анализатор и регистрируются. Разработанный десорбер применен для прямого масс-спектрометрического определения поверхностно-активных веществ, пептидов, стероидов, наркотиков и др. веществ.

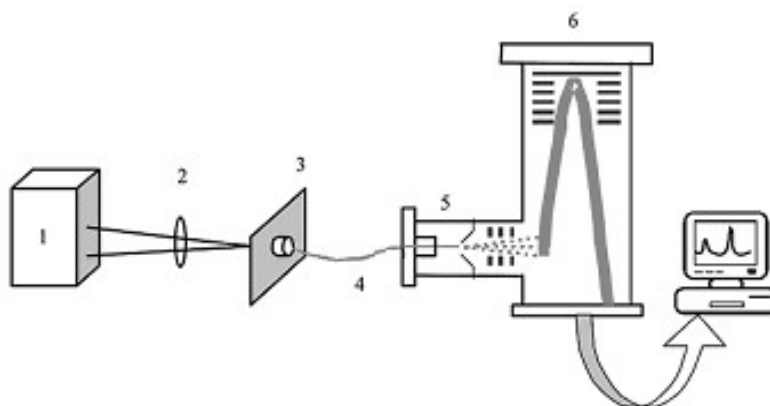


Рис. 2.7. Схема лазерной десорбции аналитов. 1 – импульсный лазер, 2 – линза, 3 – держатель волокна, 4 – кварцевое волокно, 5 – интерфейс, 6 – времяпролетный масс-анализатор

### 2.3. Разновидности твердофазной микроэкстракции

**Волоконная ТФМЭ.** В этом случае в качестве носителя сорбентов применяют волокна из кварцевого стекла, углерода, полимерные волокна, металлическую проволоку [21, 22, 33, 35]. Устройство внешне напоминает микрошприц и содержит волокно, вставленное внутрь иглы в специальный

держатель (см. рис. 2.8). Игла выполняет двойную функцию: удерживает волокно и защищает его от механических повреждений при введении сорбата в хроматограф.



Рис. 2.8. Схема волоконного концентратора

Волоконную ТФМЭ можно применять для концентрирования аналитов в жидкофазном (иммерсионном) и парофазном вариантах [45–47]. В первом случае аналит сорбируется непосредственно из водной пробы (рис. 2.2а). Парофазная волоконная ТФМЭ заключается в сорбции аналита из насыщенной паровой фазы над водной пробой или измельченным твердым образцом (рис. 2.2б). Оба типа волоконной ТФМЭ органично сочетаются с ГХ и ВЭЖХ, а также с системами капиллярного электрофореза. Парофазную ТФМЭ применяют для МЭ летучих и среднелетучих аналитов. Достоинствами парофазной ТФМЭ являются эффективное отделение аналита от нелетучих компонентов матрицы, а также отсутствие воздействия на адсорбционное покрытие труднолетучих химически агрессивных компонентов раствора. Это позволяет многократно (10–100 раз) использовать один и тот же адсорбент [48, 49]. Иммерсионную волоконную ТФМЭ применяют для экстракции среднелетучих и труднолетучих аналитов непосредственно из водных растворов [50]. Для минимизации повреждения адсорбционного слоя рекомендуется избегать сильнокислых и сильнощелочных растворов. Недостатком волоконных устройств для ТФМЭ является их хрупкость.

Волоконные сорбенты, выпускаемые основным производителем – компанией Supelco, имеют полимерные покрытия с толщиной адсорбционной

пленки от 7 до 120 мкм [35]. Стационарную фазу (полиакрилат, полидиметилсилоксан, карбовакс, полидивинилбензол или производные полиэтиленгликоля) либо в квазижидком состоянии, либо в виде твердых пористых частичек механически наносят на минеральный или металлический стержень [21, 22, 33]. Так как набухание адсорбционной пленки в процессе применения ТФМЭ крайне нежелательно (это существенно замедляет сорбционно-десорбционные процессы), необходимо контролировать наличие органических растворителей в анализируемой фазе (воде). Химически сшитые полимерные покрытия (например, полидивинилбензол) более устойчивы к присутствию органических растворителей разной природы.

В исследовательских работах описано значительно большее число современных материалов для создания адсорбционных слоев, чем это реализовано для ТФМЭ от Supelco. Исследованы адсорбционные покрытия из полипиррола [51, 52] и темплатных полимеров [25], композитные органо-минеральные покрытия на основе полимеров, импрегнированных иммуносорбентами [53, 54] и модифицированными силикагелями [55, 56], органо-силоксановые покрытия, полученные по золь–гель технологии [57, 58] с применением иммерсионной печати [59], биосовместимые (биологически инертные) полимерные сорбенты, предназначенные для выделения биомолекул (пептидов, полипептидов, олигонуклеотидов, полинуклеотидов, белков) [60].

**ТФМЭ в капилляре.** Для осуществления ТФМЭ в трубке в качестве экстракционного устройства применяют капиллярную трубку, на внутреннюю поверхность которой нанесено полимерное покрытие [61] (рис. 2.9). Устройство напоминает короткую хроматографическую капиллярную колонку. Материал трубки чаще всего кварцевое стекло. Длина капилляра от 1–2 до 60 см, внутренний диаметр – от 0.25 до 0.5 мм, толщина полимерного покрытия от 0.25 до 1.0 мкм [35]. Природа адсорбционного покрытия капиллярной трубки может быть различной. Обычно применяют полимерные (стирол-дивинилбензолные, полиэтиленгликольные) или органо-кремнеземные

покрытия [25, 56]. Покрытия для волоконной ТФМЭ также могут быть использованы для этого варианта микроэкстракции.

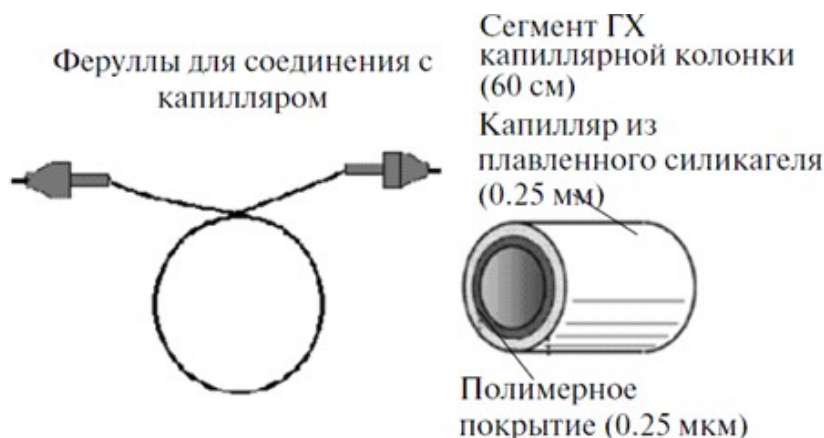


Рис. 2.9. Схема устройства для ТФМЭ в трубке

Через адсорбционную трубку можно пропускать как жидкую, так и газообразную пробы. При этом экстракцию, десорбцию и инъекцию в хроматограф удобно выполнять, применяя стандартный автосамплер [62].

Во избежание попадания влаги в ГХ систему при использовании ТФМЭ в трубке для концентрирования аналитов из водных растворов, перед десорбцией аналита ее необходимо просушить, пропустив инертный газ. Если для десорбции применяют элюирование органическим растворителем, то элюат пропускают через дополнительную осушительную колонку. Высушивание трубки перед ГХ детектированием может занимать до 30 мин, что существенно удлиняет стадию микроэкстракции [63].

При ТФМЭ в трубке могут быть оптимизированы следующие параметры [61]: ионная сила и рН водного раствора, объем водного раствора, состав адсорбционного покрытия и его толщина, природа элюента, температура и продолжительность десорбции.

При ТФМЭ в трубке адсорбционные покрытия могут иметь различную природу. Эффективными оказались полипиррольные покрытия. Это можно объяснить наличием разнообразных взаимодействий между функциональными группами такого покрытия и аналитом (дисперсионные,  $\pi$ - $\pi$ , диполь-дипольные, ионообменные) [64]. Кроме того, при ТФМЭ в трубке в качестве адсорбента

используют частички полимера, полученные методом молекулярной иммерсионной печати [65] и специальные биосовместимые полимеры [66]. Описаны капиллярные трубки для ТФМЭ, в которых в качестве адсорбирующего покрытия использован полимер с импрегнированным в него диоксидом кремния [67–71]. Такое сочетание значительно ускоряет достижение адсорбционного равновесия и, соответственно, повышает эффективность использования ТФМЭ. Для отделения аналитов основной природы используют адсорбционные покрытия на основе гидрофобных полимеров (полиметакрилаты, производные полиэтиленгликоля и полиэтилена) с привитыми кислотными группами [72–74]. Для повышения эффективности этой разновидности концентрирования иногда применяют трубки, заполненные волоконными или гранулированными адсорбентами.

**Сорбционная микроэкстракция на покрытии мешалки** – новый тип микроэкстракции, в которой в качестве экстрагента используют адсорбционный слой, нанесенный на стержень магнитной мешалки (рис. 2.2д). Данный метод похож на волоконную ТФМЭ, однако сорбция проходит в значительно более толстом слое (0.3–1.0 мм) и поэтому емкость сорбента увеличивается в 50–250 раз [24, 75]. Магнитные стержни длиной 1–1.5 см, запаянные в стеклянную оболочку, применяют для концентрирования аналитов из растворов объемом 5–10 мл [76]. Описано применение сорбционной МЭ на покрытии мешалки для экстракции неполярных и слабо полярных аналитов – летучих органических соединений [77], полициклических ароматических углеводородов [78], пестицидов разных классов [79] и др. Для ГХ определения сильнополярных компонентов рекомендуется проводить их дериватизацию [24].

Наиболее часто в сорбционной МЭ на покрытии мешалки применяют адсорбционную пленку на основе ПДМС, однако известно применение и других полимеров. Например, описано новое покрытие, содержащее полимер стеаринового эфира метакриловой кислоты и этилметакрилата для одновременного определения шести стероидных гормонов в моче [80]. Другое полимерное покрытие на основе ПДМС и полипиррола разработано для МЭ



извлечения антидепрессантов из плазмы крови в сочетании с ВЭЖХ-детектированием [81].

В иммерсионном варианте МЭ магнитный стержень с нанесенной пленкой сорбента помещают в виалу с раствором пробы и интенсивно перемешивают раствор. При парофазном варианте экстракции мешалку удерживают в паровой фазе над жидким или твердым образцами специальным устройством [76]. Экстракцию труднолетучих соединений ( $t_{\text{кип}} > 200^{\circ}\text{C}$ ) проводят при комнатной температуре ( $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ ), а летучих аналитов – при пониженных температурах (от 0 до  $-150^{\circ}\text{C}$ ) [82]. После микроэкстракции примесей мешалку вынимают, промывают деионизованной водой (для удаления посторонних неорганических компонентов пробы) и высушивают на воздухе, после чего проводят десорбцию примесей.

В отличие от других ТФМЭ методов сорбции примесей на покрытии мешалки может быть достигнуто практически стопроцентное извлечение аналита из анализируемой матрицы. Это связано с высокой сорбционной емкостью покрытия. Главный недостаток данного типа МЭ – длительность экстракции и необходимость выполнения ее вручную [25]. Время жизни мешалки-экстратора составляет всего 20–50 экстракционных циклов.

Условия сорбционной МЭ на покрытии мешалки могут быть оптимизированы по следующим параметрам: состав сорбционного покрытия, размер магнита и толщина адсорбционного покрытия, рН и ионная сила донорного раствора, объем донорного раствора, скорость перемешивания, продолжительность и температура сорбции, условия десорбции.

**Твердофазная микроэкстракция в игле** – новая разновидность ТФМЭ, в которой в качестве МЭ устройства используют иглу микрошприца, покрытую внутри полимерной пленкой (рис. 2.2ж) [35, 83]. Как правило, применяют иглы из высококачественной нержавеющей стали длиной около 8 см. Толщина полимерного покрытия составляет 50–100 мкм. Известны покрытия, содержащие кроме полимера до 10% активированного угля. Объем неподвижной фазы при ТФМЭ в игле составляет 3.0–6.0 мкл. Чаще всего такой

тип МЭ применяют для выделения летучих компонентов, сорбцию проводят из паровой фазы [84]. Иглу нагретого газового шприца на 2.5 мл вводят через септу в емкость с образцом и отбирают 1 мл пробы из паровой фазы. Целевой микрокомпонент сорбируется при этом на покрытии иглы. Затем этим же шприцом отбирают 2.5 мл высокочистого инертного газа, например, азота, и иглу шприца вводят в газовый хроматограф. Аналиты десорбируют при высокой температуре испарителя и скорости газа-носителя порядка 10 мкл/с. Важные преимущества ТФМЭ в игле [85]: достаточно большой объем покрытия и более короткое время извлечения по сравнению с другими типами ТФМЭ. Кроме того, в отличие от волоконной ТФМЭ, описанное устройство механически значительно прочнее. Описанная пробоподготовка может выполняться автоматически и повторяться не менее 10–50 раз.

**ТФМЭ в заполненной сорбентом игле микрошприца** – недавно разработанный тип ТФМЭ. Он отличается от ТФМЭ в игле тем, что в качестве адсорбента используют не полимерное покрытие, нанесенное на внутреннюю стенку иглы микрошприца, а твердые частички сорбента, которыми заполнена игла микрошприца (рис. 2.2е) [35, 86]. Масса адсорбента, набиваемого в иглу микрошприца емкостью до 100 мкл, составляет обычно 0.5–1 мг. Вместо твердых частичек иглу можно заполнять волокнистым сорбентом [87]. Иглы, заполненные сорбентом, присоединяют к газовым шприцам или к устройствам Needle and Trap Device [88].

Сорбционные материалы, применяемые при МЭ в игле, аналогичны сорбентам, применяемым для волоконной ТФМЭ [25, 85]. Описано использование разнообразных гибридных материалов: кремнеземов с привитыми  $C_2$ -,  $C_8$ - и  $C_{18}$ -группами, полимеров с молекулярной печатью, силарилен-силоксановый блок сополимеров [89].

ТФМЭ в игле легко автоматизируется, экспрессна, применима для анализа малых объемов проб. ТФМЭ в заполненной сорбентом игле микрошприца характеризуется бóльшей емкостью по сравнению с волоконной ТФМЭ, поэтому достигается более высокая эффективность экстракции и

воспроизводимость результатов анализа. Эту разновидность ТФМЭ используют для анализа сложных образцов, включая плазму крови, мочу и другие биологические объекты [90, 91]. Описано извлечение летучих углеводов, альдегидов и кетонов при анализе выдыхаемого воздуха (изопрен, бутаналь, гексаналь, гексан, ацетон и др.) [88], а также каннабиноидов из волос [92].

Еще одно устройство для ТФМЭ изготовлено на основе **микродозатора, наконечник которого заполнен** частичками сорбента (рис. 2.2в, 2.2г) [35, 84]. Эту МЭ выполняют обычно в лабораторных (стационарных) условиях. Для одновременной пробоподготовки нескольких образцов используют многоканальные дозаторы. Микродозаторы с сорбентом в наконечнике обладают большим сопротивлением потоку пробы. Поэтому используемые адсорбенты должны иметь однородный гранулометрический состав, сферическую форму и хорошо развитую систему макропор. Для этой цели в наибольшей степени подходят монолитные фазы [93] – полиметакрилаты, применяют также органоминеральные материалы на основе силикагеля и сорбционных волокон [94–96]. Полиметакрилатные сорбенты могут иметь полярные кислотные или основные группы, что позволяет их использовать для экстракции аналитов различной природы [97, 98]. Сложность создания потока пробы через экстрактор с наконечником и проведение МЭ вручную могут приводить к проблемам многократного повторения экстракционного цикла, и, следовательно, к невысоким коэффициентам концентрирования, меньшему извлечению примесей и низкой воспроизводимости по сравнению с ТФМЭ в заполненной сорбентом игле микрошприца.

**ТФМЭ магнитными нанодиспергированными сорбентами.** Весьма интересной разработкой последних лет является применение в ТФМЭ магнитных нанодиспергированных сорбентов. В качестве твердого носителя сорбентов, как правило, используются вещества, обладающие магнитными свойствами – магнетит  $Fe_3O_4$ . Магнетит в дисперсном состоянии получают осаждением из раствора соли железа. Размер частиц  $Fe_3O_4$  составляет 5–30 нм. В некоторых работах магнитные свойства композитных сорбентов обусловлены

наночастицами никеля размером 20 нм. Активными сорбентами являются нитрид углерода, углеродные нанотрубки, графен, оксиды металлов (Zn, Ti, Al, Pb). Доля сорбирующих веществ в магнитных композитах составляет 10–30%. Схема применения наносорбентов представлена на рис. 2.10.

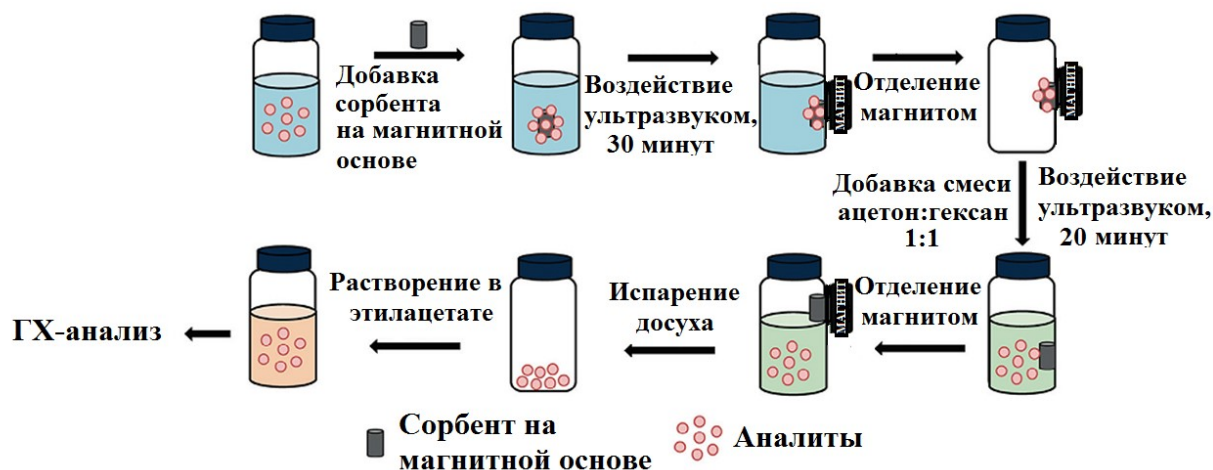


Рис. 2.10 . Схема ТФМЭ концентрирования магнитными сорбентами

Из рисунка видно, что диспергированный в исследуемой воде наносорбент концентрирует на своей поверхности примеси, после чего он с помощью постоянного магнита отделяется от раствора. Десорбция примесей проводится микроколичеством подходящего растворителя, который потом испаряется. Исследовано концентрирование полициклических ароматических углеводородов, фталатов, полихлорбифенилов, фосфорорганических пестицидов, фенолов, бромированных огнезащитных веществ [99]. Средние значения степени извлечения примесей составили 5–100%, а коэффициентов концентрирования – 17–1000. Кратность использования композитных наносорбентов составляет 5 – 30 раз.

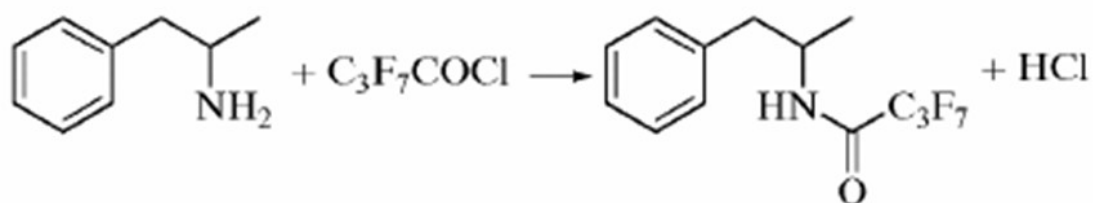
## 2.4. Дериватизация

В литературе неоднократно отмечались проблемы ТФМЭ концентрирования полярных веществ, связанные с их частичной или полной необратимой сорбцией. Для повышения надежности извлечения полярных аналитов в микроэкстракционных методах применяют химическое

превращение веществ в подходящую форму, т.е. дериватизацию. Дериватизацию анализов осуществляют непосредственно в анализируемом образце, на сорбенте или в дозаторе газового или жидкостного хроматографов [25, 29, 35, 100].

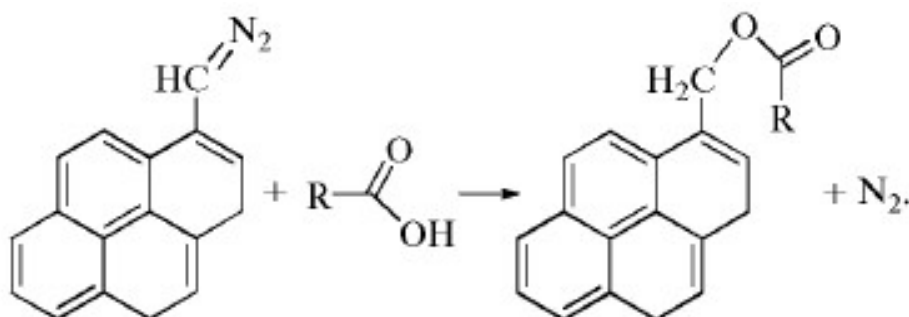
Наибольшая эффективность и распространенность характерны для дериватизации в анализируемом образце, так как позволяет легко варьировать температуру и время проведения реакции. Описано, например, превращение бусульфана [1,4-*бис*-(метилсульфокси)бутана] в 1,4-дииодбутан в присутствии иодида натрия [101]. Многие дериватирующие реагенты чувствительны к влаге, поэтому их добавляют к обезвоженным экстрактам. Например, гидролитически нестабильные алкилхлорформиаты используют для превращения аминогрупп в карбаматы [102–104], уксусный ангидрид и силилирующие реагенты (производные триметилсилиламидов, гексаметилдисилазан и др.) – для перевода карбоновых кислот и спиртов в соответствующие эфиры [105, 106]. Дериватизацию в растворе использовали для определения бензоилэкгонина [105] и вальпориевой кислоты [107]. Дериватизацию каннабиноидов раствором *бис*-(триметилсилил)трифторацетамида проводили в метанольном экстракте волос. В сочетании с парофазной ТФМЭ такая пробоподготовка приводит к 5-кратному повышению чувствительности определения наркотиков [106, 108].

При дериватизации в дозаторе дериватирующий агент вводят в инжектор перед концентратом. Взаимодействие аналита и дериватирующего агента происходит непосредственно в дозаторе. Примером дериватизации в дозаторе является определение амфетамина и фенфлурамина в крови [109]. Дериватирующий агент – гептафторбутиловый хлорангидрид вводят в дозатор перед термодесорбцией аналитов с волоконного сорбента. Происходит реакция с образованием менее полярного вещества:



Другим примером дериватизации в дозаторе аналитического прибора могут служить кислотнo-основные реакции полярных аналитов, которые извлекают сорбентом в виде ионных пар. Ионные пары разрушают в условиях повышенных температур дозатора с образованием летучих производных целевых компонентов [25].

При дериватизации на сорбенте последний предварительно обрабатывают дериватизатором. В этом случае дериватизация происходит во время сорбции аналита. При дериватизации гидролитически активными реагентами используют парофазный вариант МЭ, либо проводят ее на адсорбенте после МЭ извлечения аналита, обрабатывая адсорбент раствором или парами вещества-дериватизатора [5, 94]. Примером дериватизации на волокне может служить дериватизация короткоцепочечных жирных кислот 1-пиренилдиазометаном [110]:



Волокно первоначально погружают в гексановый раствор 1-пиренилазометана с концентрацией 15 мг/мл на 15 мин, после чего подготовленное волокно вводят в анализируемый раствор и экстрагируют кислоты при 50°C в течение 30 мин. Продукты реакции аналитов термодесорбируют в испарителе в течение 4 мин при 260°C.

Предварительная обработка адсорбента дериватирующим реагентом описана также в работах [110, 111], в которых карбоновые кислоты

дериватизировали в фазе адсорбента 1-пиренилдиазометаном. В работах [112, 113] альдегиды дериватизировали адсорбированным *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином. Данные дериватирующие реагенты не разрушаются водой, поэтому ТФМЭ может быть применена в классическом варианте.

Дериватизацию анализа после ТФМЭ проводили в работах [114–119], в которых адсорбционное устройство после сорбции вводили в виалу, содержащую трифторуксусный ангидрид [114, 118], *N*-метил-*N*-(*трет*-бутилдиметилсилил)трифторацетамид [115], гексаметилдисилазан [116], *N*-метил-*бис*-(трифторацетамид) [117] или пентафторбензоилхлорид [118]. В таком варианте парофазная дериватизация анализа предпочтительнее классической – иммерсионной, так как позволяет минимизировать возможные потери анализа за счет его десорбции в жидкую фазу при дериватизации в растворе.

## **2.5. Сочетание твердофазной микроэкстракции с методами атомной спектроскопии**

Методом ТФМЭ можно успешно выделять и концентрировать металлорганические соединения ртути, олова, мышьяка, сурьмы, хрома, селена и свинца из грунта, донных отложений и биопроб. Так как большинство металлорганических соединений недостаточно летучи, обязательна предварительная дериватизация анализов перед ГХ анализом. Исключением являются сильнолетучие анализы, которые можно определять непосредственно ГХ методом. Наиболее распространенные типы дериватизации при определении металлов – алкилирование, силилирование и восстановление до гидридов, которые широко применяют для соединений ртути, селена, свинца, мышьяка, хрома. Сочетание ТФМЭ с высокочувствительными методами детектирования (АЭС–ИСП, МС–ИСП) позволяют одновременно определять до 10 металлорганических соединений на уровне пг/г [120].

Применение ТФМЭ и ЖМЭ в сочетании с ААС для определения металлоорганических соединений рассмотрено в обзоре [121]. В данном случае кроме коммерческих ТФМЭ-волокон (например, ПДМС–ДВБ) предложены волокна из диоксида кремния, обработанные кислотой. С помощью таких волокон можно определять диметил-, диэтил- и дифенилртуть после восстановления  $\text{KBH}_4$ . Разработаны также методы ТФМЭ соединений ртути, свинца, мышьяка и др. в сочетании с ААС с электротермической атомизацией. Перед сорбцией на ТФМЭ волокнах металлоиды переводили в летучие гидриды. Медь в воде можно определить методом ААС с электротермической атомизацией после ТФМЭ сорбции ее комплекса с оксим-5-сульфонатом [122]. Для повышения чувствительности анализа и воспроизводимости результатов водный образец прокачивают несколько раз через тефлоновую трубку, покрытую внутри зефирмином.

Диметил- и диэтилртуть из водных образцов можно также концентрировать на ПДМС, ПДМС–ДВБ, кремнеземных матрицах после дериватизации тетраалкилборатом или тетрагидроборатом натрия или калия. Например, для определения метилртутьхлорида применен метод ТФМЭ в трубке в сочетании с ААС после перевода аналита в летучий продукт дериватизацией [123]. В качестве сорбционного покрытия лучше всего подошли ПДМС–ДВБ и силикагель. В работе [124] для этой цели предложены силикагельные волокна с палладиевым покрытием. Метилртутьхлорид и неорганическую ртуть определяли в тканях рыб газовой хроматографией с ИСП–АЭС детектированием после обработки проб метанольным раствором КОН, дериватизации тетраэтилборатом калия и выделения аналитов методом волоконной ТФМЭ [125]. Тетраэтилсвинец в бензине и воде определяли газохроматографически с атомно-абсорбционным детектированием после твердофазной микроэкстракции и термодесорбции [126]. Сочетание ТФМЭ и прямого масс-спектрометрического анализа с лазерной десорбцией примесей для определения поверхностно-активных веществ, пептидов, стероидов, наркотиков и других соединений описано в [44].



## 2.6. Автоматизация твердофазной микроэкстракции

Вариант волоконной твердофазной микроэкстракции автоматизирован на базе промышленных газовых и жидкостных хроматографических приборов с автодозаторами (рис. 2.11) [127]. Септа емкости с образцом автоматически прокалывается иглой микрошприца, после чего на волокне происходит сорбция примесей из паровой или жидкой фаз. Далее волокно затягивается в микрошприц и он вводится в дозатор хроматографа. Температура десорбции, время сорбции и десорбции задаются программным путем.

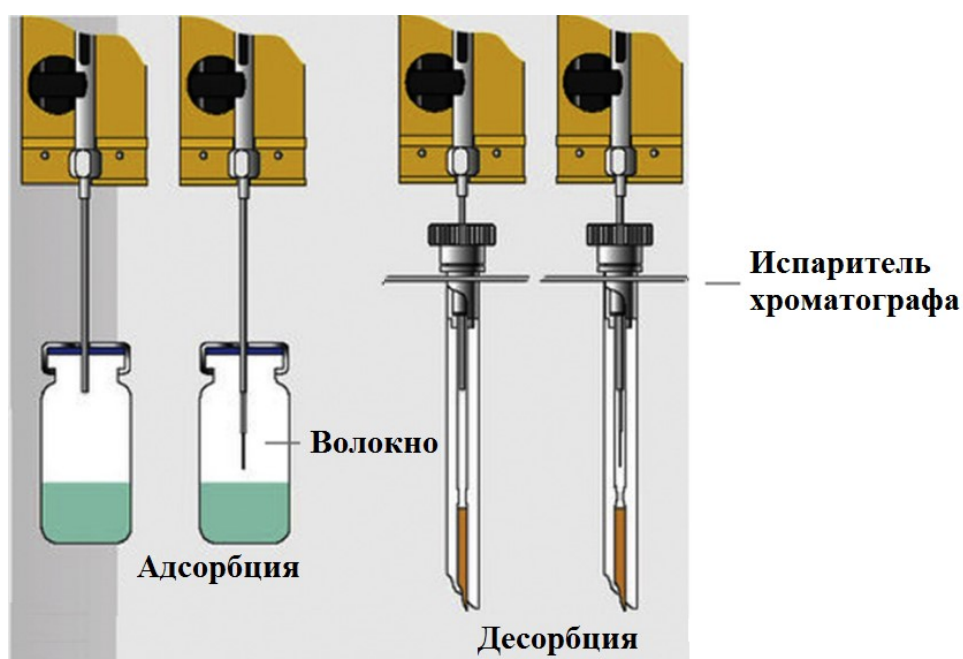


Рис. 2.11. Автоматизация анализа с ТФМЭ использованием автодозатора

Автоматизация микроэкстракции привела к повышению воспроизводимости и чувствительности хроматографического определения, уменьшению затрат, повышению производительности анализа. Эффективное сочетание пробоотбора – пробоподготовки и разновидностей хроматографического анализа позволило шире использовать автоматизированные системы на потоке для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, биологических проб. Автоматизация совмещения ТФМЭ с методами атомной спектроскопии осложняется трудностями автоматизированного переноса твердых сорбентов в

аналитический прибор и практически не разработана, имеются лишь отдельные сообщения о попытках решения этой проблемы.

В табл. 2.2 и 2.3 представлены некоторые примеры применения твердофазной микроэкстракции в сочетании с основными аналитическими методами – газовой и жидкостной хроматографией. Видно, что концентрирование примесей методом ТФМЭ позволяет достигнуть пределов обнаружения примесей на уровне  $10^{-2} - 10^{-4}$  мкг/л, что вполне достаточно для решения самых разнообразных задач экологического и биохимического характера.

## Применение ТФМЭ для анализа объектов окружающей среды

Аналит	Матрица	Сорбент или мембранный полимер	Тип МЭ	Предел обнаруж ения, мкг/л	Метод анализа	Литература
ПАУ*	Природные воды	Силикагель С18	ТФМЭ в заполненной сорбентом игле МКШЦ	0.001-0.005	ГХ-МС	[128]
ПАУ	Природные воды	ПДМС-ДВБ волокно	Волоконная ТФМЭ в паровой фазе	0.0001-0.00079	ГХ-МС-МС	[129]
Полихлорированные углеводороды	Океанические воды	ПДМС волокно	ТФМЭ	-	Тот же	[130]
Полихлорированные бифенилы, С1- и Р-органические пестициды	Морские воды	Тот же	Сорбционная МЭ на покрытии мешалки	0.0001-0.0075	ГХ-МС	[131]
Летучие и полуметучие органические соединения	Снег	ПДМС-ДВБ волокно	Волоконная ТФМЭ	0.11-1.93	Тот же	[43]
Фталаты	Природные воды	ПДМС-ДВБ, ПА, КАР-ПДМС волокно	Волоконная ТФМЭ	0.002-0.103	"	[132, 133]
УФ-фильтры	Природные, сточные воды	Силиконовые диски, ПДМС покрытие	Сорбционная МЭ на покрытии мешалки	0.3-2	"	[134]
Терпены	Растительный материал	ПДМС-ДВБ волокно	Волоконная ТФМЭ	4 пмоль/моль	"	[135]
Эстрогены	Речные воды	ПДМС покрытие	Сорбционная МЭ на покрытии мешалки	0.0002-0.005	"	[136]

\* ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

Таблица 2.3

## Применение ТФМЭ для анализа биообъектов

Аналит	Матрица	Сорбент или мембранный полимер для МЭ	Тип МЭ	Предел обнаружения, мкг/л	Метод анализа	Литература
Амфетамин, метамфетамин и их аналоги	Волосы, сыворотка крови, моча, слюна	ПДМС	Волоконная ТФМЭ	0.3	ГХ–МС	[137-143]
Анальгетики и анестетики	Моча	Тот же	Тот же	0.01-1.5	ГХ–ТИД	[144]
Диазепам, лоразепам, нордизепам и оксазепам	Кровь	ПДМС, SiO <sub>2</sub>	"	4	ВЭЖХ–МС–МС	[145]
β-Блокаторы	Моча и плазма крови	ПДМС	"	3.8-6.9	ВЭЖХ	[146]
Амфетамины и β-блокаторы	Сыворотка крови и моча	Капилляр Omegawax	ТФМЭ в трубке	0.1-1.2	ВЭЖХ–МС	[147, 148]
Бензодиазепины и кортизол	Сыворотка крови и слюна	ДВБ	Тот же	0.005	Тот же	[149, 150]
Никотин, котинин и другие алкалоиды	Моча и слюна	Тот же	"	0.015-0.04	"	[151]
Трициклические антидепрессанты	Моча	ПДМС	"	-	ВЭЖХ	[72, 73]
Кетамин	Моча	Монолитные полимеры	Тот же	6.4	Тот же	[69]

Таблица 2.3 (продолжение)

Агонисты рецептора ангиотензина II	Плазма крови и моча	Монолитные полимеры	ТФМЭ в трубке	15-20	ВЭЖХ	[70, 71]
Фармацевтические препараты и их метаболиты	Моча, кровь, биоткани	ПДМС–ДВБ	Сорбционная МЭ на покрытии мешалки	0.01-1	ГХ–МС	[152, 153]
Стероидные гормоны	Моча	Тот же	Тот же	0.0002	ВЭЖХ–УФ	[154]
Фенольные ксеноэстрогены	Моча	Тот же	"	0.01-0.05	ГХ–МС	[155]
Амфетамины, каннабиноиды и метадон	Волосы	ПДМС, октадецилсиликагель	ТФМЭ в игле	6-52 пг/мг	ГХ–МС	[156-159]
Лидокаин, прилокаин, ропивацин и мепивацин	Плазма крови	ПДМС	ТФМЭ в заполненной сорбентом игле МКШЦ	2 нмоль/л	ГХ–МС	[160, 161]

## Список литературы, используемой для подготовки разделов 1, 2

1. Belardi R. G., Pawliszyn J. *Water Pollut. Res. J. Can.* 1989. V. 24. P. 179.
2. Яшин Я.И. Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528с.
3. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. №8. С. 787–800.
4. Ridgway K., Lalljie S.P.D., Smith R.M. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1153. P. 36.
5. Quintana J.B., Rodriguez I. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 384. P. 1447.
6. David F., Hoeck E., Sandra P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387. P. 141.
7. Domini C.E., Hristozov D., Almagro B., Roman I.P, Prats S., Canals A. *Chromatographic Science Series, Chromatographic Analysis of the Environment.* Third ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 31.
8. Hyötyläinen T. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1153. P. 14.
9. Saito Y., Kawazoe M., Imaizumi M., Morishima Y., Nakao Y., Hatano K., Hayashida M., Jinno K. // *Anal. Sci.* 2002. V. 18. P. 7.
10. Dietz C., Sanz J., C'amara C. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1103. P. 183.
11. Globig D., Weickhardt C. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 381. P. 656.
12. Olejniczak J., Staniewski J. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 588. P. 64
13. Psillakis E., Kalogerakis N. // *Trends Anal. Chem.* 2002. V. 21. P. 53.
14. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen R.E. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 2650.
15. Baltussen E., Cramers C, Sandra P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 373. P. 3.
16. Fontanals N., Marce R.M., Borrull F. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1152. P. 14.
17. Tena M.T., Carrillo J.D. // *Trends Anal. Chem.* 2007. V. 26. P 206
18. Musteata F.M., Pawliszyn J. // *Trends in Anal. Chem.* 2007. V. 26. P. 36.
19. Spietelun A., Pilarczyk M., Kloskowski A., Namiesnik J. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 4524.
20. Lord H., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2000. M. 885. P. 153.

21. Ouyang G., Pawliszyn J. // Trends Anal. Chem. 2006. V. 25. P. 692.
22. Chen Y, O'Reilly J., Wang Y, Pawliszyn J. // Analyst. 2004. V. 129. P.702.
23. Chen Y, Pawliszyn J. // Anal. Chem. 2004. V. 79. P. 5897.
24. Hyötyläinen T., Riekkola M.-L. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 614. P. 27.
25. Kataoka H. // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V 396. P. 339
26. Walles M., Mullett W.M., Pawliszyn J. // J. Chromatogr. A. 2004. V 1025. P. 85.
27. Dietz C., Sanz J., Camara C. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1103. P. 183.
28. Kumar A., Gaurav, Malik A.K, Tewary D.K, Singh B. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 610. P. 1.
29. Ulrich S. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 902. P. 167.
30. Bianchi F., Bisceglie F., Careri M., Di Berardino S., Mangia A., Musci M. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1196. P. 15.
31. Bianchi F., Careri M., Mangia A., Mattarozzi M., Musci M. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1196. P. 41.
32. Theodoridis G., Koster E.H., de Jong G.J. // J. Chromatogr. B. 2000. V. 745. P. 49.
33. Pawliszyn J. // Adv. Exp. Med. Biol. 2001. V. 488. P. 73.
34. Vas G., Vekey K. // J. Mass Spectrom. 2004. V. 39. P. 233.
35. Pragst F. // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 388. P. 1393.
36. Bagheri H., Es-haghi A., Rouini M.-R. // J. Chromatogr. B. 2005. V. 818. P. 147.
37. Wu J., Pawliszyn J. // J. Chromatogr. A. 2001. V. 909. P. 37.
38. Mohammadi A., Yamini Y., Alizadeh N. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1063. P. 1.
39. Wu J., Mullett W.M., Pawliszyn J. // Anal. Chem. 2002. V. 74. P. 4855.
40. Kremser A., Jochmann M.A., Schmidt T.C. //Anal. and Bioanal. Chemistry. 2016. V. 408. 3. P. 943–952.

41. Arthur C. L., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 2145–2148.
42. Walles M., Mullett W.M., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1025. P. 85.
43. Kos G., Ariya P.A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 57.
44. Deng J., Yang Y., Wang X., Luan T. // *Trends in Analytical Chemistry.* 2014. V. 55. P. 55–67.
45. Kussano M., Mendez E., Furton K.G. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. P. 1817.
46. Aulakh J.S., Malik A.K., Kaur V., Schmitt-Kopplin P. // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. V. 35. P. 71.
47. Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Sgorbini B., Rubiolo P. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1184. P. 220.
48. Pawliszyn J. *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice.* New York: Wiley-VCH, 1997. 247 p.
49. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N. // *J. Chromatogr. B.* 1999. V. 729. P. 75.
50. Brown S.D., Rhodes D.I., Prichard B.J. // *Forensic Sci. Int.* 2007. V. 171. P. 142.
51. Guillot S., Kelly M.T., Fenet H., Larroque M. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1101. P. 46.
52. Alizadeh N., Mohammadi A., Tabrizchi M. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1183. P. 21.
53. Chaves A.R., Chiericato Junior G., Queiroz M.E. // *J. Chromatogr. B.* V. 877. P. 587.
54. Lord H.L., Rajabi M., Safari S., Pawliszyn J. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006. V. 40. P. 769.
55. Lord H.L., Rajabi M., Safari S., Pawliszyn J. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2007. V. 44. P. 506.
56. Walles M., Mullett W.M., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1025.



P. 85.

57. Mullett W.M., Pawliszyn J. // *J. Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 1081.
58. Li X., Zeng Z., Hu M., Mao M. // *J. Separation Science.* 2005. V. 28. P. 2489.
59. Zhou X., Li X., Zeng Z. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1104. P. 359.
60. Hu M., Pan J., Hu Y., Li G. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 190.
61. Vuckovic D., Shiery R., Chen Y., Sidisky L., Aurand C., Stenerson K., Pawliszyn J. // *Anal. Chem. Acta.* 2009. V. 638. P. 175.
62. Kataoka H. // *Trends Anal. Chem.* 2003. V. 22. P. 232.
63. Spietelun A., Pilarczyk M., Kloskowski A., Namiesnik J. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 4524.
64. Wu J., Lord H.L., Pawliszyn J. // *Talanta.* 2001. V. 54. P. 655.
65. Mullett W.M., Martin P., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 2383.
66. Mullett W.M., Levsen K., Lubda D., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 963. P. 325.
67. Queiroz M.E.C., Oliveria E.B., Breton F., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1174. P. 72.
68. Fan Y., Feng Y.Q., Da S.L., Gao X.P. // *Analyst.* 2004. V. 129. P. 1065.
69. Fan Y., Feng Y.Q., Da S.L., Shi Z.G. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 523. P. 251.
70. Nie J., Zhang M., Fan Y., Wen Y., Xiang B., Feng Y.Q. // *J. Chromatogr. B.* 2005. V. 828. P. 62.
71. Zhang M., Wei F., Feng Y.Q., Nie J., Feng Y.Q. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1102. P. 294.
72. Saito Y., Kawazoe M., Hayashida M., Jinno K. // *Analyst.* 2000. V. 125. P. 807.
73. Jinno K., Kawazoe M., Saito Y., Takeichi T., Hayashida M. // *Electrophoresis.* 2001. V. 22. P. 3785.
74. Saito Y., Nakao Y., Imaizumi M., Takeichi T., Kiso Y., Kiyokatsu J. // *J. Fresenius Anal. Chem.* 2000. V. 368. P. 641.
75. Chen Y., Guo Z., Wang X., Qiu C. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1184. P. 191.

76. Kawaguchi M., Ito R., Saito K., Nakazawa H. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006. V. 40. P. 500.
77. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1153. P. 130
78. Garcia-Falcon M.S., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. // *Water Res.* 2004. V. 38. P. 1679.
79. Sero Dio P., Nogueira J.M.F.// *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 517. P. 21.
80. Huang X., Yuan D., Huang B. // *Talanta.* 2008. V. 75. P. 172.
81. Melo L.P., Nogueiram A.M., Lancas F.M., Queiroz M.E. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 633. P. 57.
82. Sánchez-Rojas F., Bosch-Ojeda C., Cano-Pavón J.M. // *Chromatographia.* 2009. V. 69. P. 79.
83. Risticvic S., Niri V.H., Vuckovic D., Pawlyszyn J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 781.
84. Nerin C., Salafranca J., Aznar M., Battle R. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 809.
85. Duan C., Shen Z., Wu D., Guan Y. // *Trends Anal. Chem.* 2011. V. 30. № 10. P. 1568.
86. Blomberg L.G. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 797.
87. Saito Y., Ueta I., Ogawa M., Abe A., Yogo K., Shirai S., Jinno K. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 861.
88. Mieth M., Kischkel S., Schubert J.K., Hein D., Miekisch W. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 5851.
89. Abdel-Rehim M., Dahlgren M., Claude S., Tabacchi R., Blomberg L. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2006. V. 29. P. 2537.
90. Jinno K., Ogawa M., Ueta I., Saito Y. // *Trends Anal. Chem.* 2007. V. 26. P. 27.
91. Saito Y., Ueta I., Ogawa M., Abe A., Yago K., Shirai S., Jinno K. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 861.

92. Musshoff F., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B. // *Forensic Sci. Int.* 2003. V. 133. № 1. P. 32.
93. Xu L., Shi Z.G., Feng Y.Q. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 399. P. 3345.
94. Hasegawa C., Kumazawa T., Lee X.P., Fujishiro M., Kuriki A., Marumo A., Seno H., Sato K. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005. V. 20. P. 537.
95. El-Beqqali A., Kussak A., Abdel-Rehim M. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1114. P. 234.
96. Abdel-Rehim M. // *J. Chromatogr. B.* 2004. V. 801. P. 317.
97. Wu Y.B., Wu J.H., Shi Z.G., Feng Y.Q. // *J. Chromatogr. B.* 2009. V. 877. P. 1847.
98. Wu J.Y., Shi Z.G., Feng Y.Q. // *J. Agric. Food Chem.* 2009. V. 57. P. 3981.
99. Speltini A., Sturini M., Maraschi F., Profumo A. // *Trends in Environmental Analytical Chemistry.* 2016. V. 10. P. 11–23.
100. Kawaguchi M., Sakui N., Okanouchi N., Ito R., Saito K., Izumi S., Makino T., Nakazawa H. // *J. Chromatogr. B.* 2005. V. 820. P. 49.
101. Abdel-Rehim M., Hassan Z., Blomberg L., Hassan M. // *The Drug Monit.* 2003. V. 25. P. 400.
102. Jonsson J., Kronstrand R., Hatanpaa M. // *J. Forensic Sci.* 1996. V. 41 P. 148.
103. Proc. of TIAFT, 2000 / Eds. Sporkert F., Pragst F., Rasanan I. Tallin: Tallinna Raamatutrükikoja, 2001. P. 429.
104. Chafer-Pericas C., Campins-Falco P., Herraez-Hernandez R. // *Anal. Biochem.* 2004. V. 333. P. 328.
105. Hall B.J., Parikh A.R., Brodbelt J.S. // *J. Forensic Sci.* 1999. V. 44. P. 527.
106. Staerk U., Külpmann W.R. // *J. Chromatogr. B.* 2000. V. 745. P. 399.
107. Deng C., Li N., Jim J., Yang B., Duan G., Zhang X. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. V. 20. P. 1281.
108. Nadulski T., Pragst F. // *J. Chromatogr. B.* 2007. V. 846. P. 78.
109. Namera A., Yashiki M., Liu J., Okajima K., Hara K., Imamura T., Kojima T. // *Forensic Sci. Int.* 2000. V. 109. P. 215.

110. Mills G.A., Walker V., Mughal H. // J. Chromatogr. B. 1999. V. 730. P. 113.
111. Sporkert F., Pragst F., Hübner S., Mills G. // J. Chromatogr. B. 2002. V. 772. P. 45.
112. Deng C., Zhang W., Zhang J., Zhang X. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 805. P. 235.
113. Deng C., Zhang X. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 8. P. 1715.
114. Musshoff F., Junker H.P., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B. // J. Anal. Toxicol. 2002. V. 26. P. 554.
115. Rodriguez I., Carpinteiro J., Quintana J.B., Carro A.M., Lorenzo R.A., Cela R. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1024. P. 1.
116. Engelmann M.D., Hinz D., Wenclawiak B.W. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 375. P. 460.
117. Musshoff F., Junker H.P., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B. // J. Chromatogr. Sci. 2002. V. 40. P. 359.
118. Koster E.H., Bruins C.H., de Jong G.J. // Analyst. 2002. V. 127. P. 598.
119. Jurado C, Gimenez M.P., Soriano T., Menendez M., Repetto M. // J. Anal. Toxicol. 2000. V. 24. P. 11.
120. Díez S. and Bayona J. M. // J. Chromatogr. Sci. 2006. V. 44. P. 458.
121. Atomic Absorption Spectroscopy / Ed. Dr. Farrukh M. A. InTech, 2012. 258 p., [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com) (27.12.2013 г.).
122. Koki K., Isoshi N., Fumihide M., Kunio O. // Bunseki Kagaku. 2003. V. 52. № 10. P. 917.
123. Fragueiro S., Lavilla I. and Bendicho C. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 250.
124. Romero V., Costas-Mora I., Lavilla I., Bendicho C. // Spectrochim. Acta. Part B. 2011. V. 66. P. 156.
125. Grinberg P., Campos R. C., Mester Z., Sturgeon R. E. // Spectrochim. Acta. Part

B.003. V. 58. № 3. P. 427.

126. Fragueiro M. S., Alava-Moreno F., Lavilla I., Bendicho C. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V.15. P. 705.
127. Domínguez I., González R.R., Frenich A.G. // *Trends in Environmental Analytical Chemistry.* 2016. V. 12. P. 1–12.
128. El-Beqqali A., Kussak A., Abdel-Rehim M. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V 34. P. 114.
129. Fernández-González V., Concha-Grana E., Muniategui-Lorenzo S., Lopez-Mahia P., Prada-Rodríguez D. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 48. P. 1176.
130. Zeng E.Y., Tsukada D., Diehl D.W. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P.5737.
131. Perez-Carrera E., Len LenV.M., Gmez Parra A., Gonzdlez-Mazo E. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 82. P. 1170.
132. Polo M., Llompart M., Garcia-Jares C, Cela R. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1072. P. 63.
133. Peñalver A., Pocurull E., Borrull F., Marcé R.M. // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 872. P. 191.
134. Negreira N, Rodríguez I., Rubf E., Cela R. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. P. 603.
135. Bouvier-Brown N.C., Holzinger R., Palitzsch K, Goldstein A.H. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V 113. P. 1161.
136. Kawaguchi M., Ishii Y., Sakui N., Okanouchi N., ItoInoue R., Saito K, Nakazawa H. // *J. Chromatogr. A.* 2004. P. 1049.
137. Liu J., Hara K., Kashimura S., Kashiwagi M., Kageura M. // *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl.* 2001. V 758. P. 95.
138. Namera A., Yashiki M., Liu J., Okajima K., Hara K., Imamura T., Kojima T. // *Forensic Sci. Int.* 2000. V. 109. P. 215.

139. Okajima K., Namera A., Yashiki M., Tsukue I., Kojima T. // *Forensic Sci. Int.* 2001. V. 116. P. 15.
140. Lee M.R., Song Y.S., Hwang B.H., Chou C.C. // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 896. P. 265.
141. Jurado C, Gimenez M.P., Soriano T., Menendez M., Repetto M. // *J. Anal. Toxicol.* 2000. V. 24. P. 11.
142. Namera A., Yashiki M., Kojima T., Ueki M. // *J. Chromatogr. Sci.* 2002. V 40. P. 19.
143. Huang M.K, Liu C, Huang S.D. // *Analyst.* 2002. V. 127. P. 1203.
144. Raikos N, Theodorikis G., Alexiadou E., Gika H, Ar-giriadou H, Parlapani H, TsoukaliH. // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 1018.
145. Vuckovic D., Cudjoe E., Hein D., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 6870.
146. Hu M., Pan J., Hu Y., Li G. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 190.
147. Kataoka H., Lord H.L., Pawliszyn J. // *J. Anal. Toxi-col.* 2000. V. 24. P. 257.
148. Kataoka H., Lord H.L., Yamamoto S., Narimatsu S., Pawliszyn J. // *J. Microcolumn. Sep.* 2000. V. 12. P. 493.
149. Wei F., Fan Y., Zhang M., Feng Y.Q. // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. P. 3141.
150. Kataoka H., Matsuura E., Mitani K. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2007. V. 44. P. 160.
151. Kataoka H., Inoue R., Yagi K., Saito K. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009. V. 49. P. 108.
152. Tienpont B., David F., Benijts T., Sandra P. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. V. 32. P. 569.
153. Crifasi J.A., Bruder M.F., Long C.W., Janssen K. // *J. Anal. Toxicology.* 2006. V. 30. P. 581.
154. Tienpont B., David F., Desmet K., Sandra P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002.

V. 373. P. 46.

155. Kawaguchi M., Sakui N., Okanouchi N., Ito R., Saito K., Izumi S., Makino T., Nakazawa H. // J. Chromatogr. B. 2005. V. 820. P. 49.
156. Musshoff F., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B. // Forensic Sci. Int. 2003. V. 133. P. 32.
157. Musshoff F., Lachenmeier D.W., Kroener L., Madea B. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 958. P. 231.
158. Lachenmeier D.W., Kroener L., Musshoff F., Madea B. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003. V. 17. P. 472.
159. Miyaguchi H., Iwata Y.T., Kanamori T., Tsujikawa K., Kuwayama K., Inoue H. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 4063.
160. Abdel-Rehim M. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 801. P. 317.
161. Alturn Z., Abdel-Rehim M., Blomberg L.G. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 813. P. 129.

### 3. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование

Жидкофазная экстракция является одним из методов концентрирования примесей и широко применяется в аналитической практике. Жидкофазная экстракция 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  $(0.01–1) \times 10^{-6}$  мкг/л [1, 2]. Тем не менее, традиционная жидкофазная экстракция (макроэкстракция) имеет существенные недостатки: использование больших объемов дорогостоящих растворителей, образование эмульсий, трудности автоматизации. Серьезной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объемы которых могут достигать десятков-сотен миллилитров. Эффективность концентрирования с помощью традиционной жидкофазной экстракции часто недостаточна.

Современные аналитические методы, прежде всего газовая и жидкостная хроматография, позволяют с высокой чувствительностью определять примеси в микролитровых объемах проб анализируемых веществ. Кроме того, миниатюризация техники эксперимента является тенденцией развития естественных наук, аналитической химии в том числе. В связи с этим в последние 10–15 лет получили развитие разновидности метода жидкофазной микроэкстракции (**ЖФМЭ**), ограничивающиеся капельными объемами экстрагента (0.5–50 мкл).

Первоначально жидкофазной микроэкстракцией концентрировали органические вещества. В последние годы этот метод все чаще применяют для концентрирования примесей металлов [3–20], металлоорганических соединений [21–24] и некоторых металлоидов [25, 26]. Расширяется число аналитических методов, использующих жидкостное микроэкстракционное концентрирование. К газовой (**ГХ**) и жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**) добавились хромато-масс-спектрометрия (**ГХМС**) [27–36], атомно-абсорбционная спектрометрия (**ААС**) [11–20, 37], атомно-эмиссионная спектро-



метрия (АЭС) [8], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [10, 38], масс-спектрометрия с ионизацией лазерной десорбцией при содействии матрицы (МАЛДИ) [39, 40], капиллярный электрофорез (КЭФ) [22, 41, 42], УФ-спектрометрия (УФС) [3, 4, 43]. Сведения по сочетанию ЖФМЭ с различными аналитическими методами представлены на рис. 3.1.

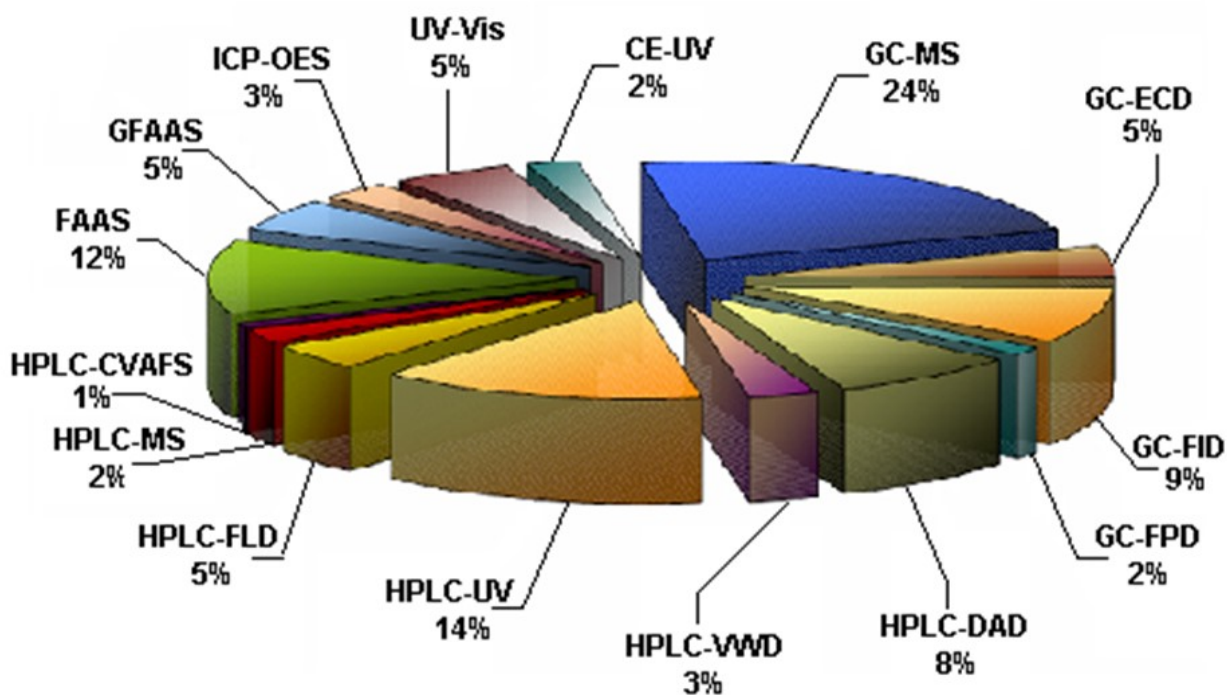


Рис. 3.1. Доля аналитических методов, применяемых совместно с ЖФМЭ  
 GC-MS – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием,  
 GC-ECD – газовая хроматография с электрозахватным детектированием,  
 GC-FID – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием,  
 GC-FPD – газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектированием,  
 HPLC-DAD – высокоэффективная жидкостная хроматография с диодно-матричным детектированием,  
 HPLC-VWD – высокоэффективная жидкостная хроматография с детектированием при переменной длине волны,  
 HPLC-UV – высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием,  
 HPLC-FLD – высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектированием,  
 HPLC-MS – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием,  
 HPLC-CVAFS – высокоэффективная жидкостная хроматография с атомно-флуоресцентным детектированием,  
 FAAS - атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной атомизацией,  
 GFAAS - атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией,  
 ICP-OES – атомно- эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой,  
 UV-Vis – спектрометрия в УФ- и видимой области,  
 CE-UV – капиллярный электрофорез с УФ-детектированием

Увеличилось также и число матриц, из которых экстрагируют примеси. Это не только вода разнообразного происхождения, но и фруктовые соки [44, 45], медикаменты [46, 47], соли [26], плазма крови [48–57], моча [57–64], топливо [67] и др.

В зарубежной печати микроэкстракционному концентрированию посвящена монография [66] и более 20 обзоров [67–87]. Несмотря на очевидную перспективность использования микроэкстракционного концентрирования в аналитической химии в отечественной литературе данная проблема практически не освещена. Имеется лишь один обзор [87] и несколько исследовательских публикаций по этому вопросу [88–91].

В этой части работы обобщены и систематизированы сведения по жидкофазному микроэкстракционному концентрированию примесей, описана методология подходов и техники эксперимента.

### 3.1. Физико-химические основы жидкофазной экстракции

Известно, что коэффициент концентрирования примесей  $K_K$  связан с коэффициентом распределения  $D$  и объемами анализируемого раствора  $V_a$  и экстрагента  $V_э$  соотношением [92, 93]:

$$\frac{1}{K_K} = \frac{1}{D} + \frac{V_э}{V_a} \quad (3.1)$$

Из выражения (2-1) видно, что коэффициент концентрирования приближается к коэффициенту распределения с уменьшением объема экстрагента.

В разделе 1.2 показано, что величина коэффициента распределения  $D$  для равновесия жидкость – твердое тело в 10–2500 раз больше, чем для систем жидкость – жидкость. Тем не менее, существует множество веществ, характеризующихся весьма низкой растворимостью в воде, что ведет к значительным величинам коэффициента межфазового распределения. На рис. 3.2 представлена корреляционная зависимость коэффициентов распределения от растворимости веществ в воде. Видно, что величины

коэффициента распределения могут достигать  $10^4$ – $10^7$ . Это позволяет эффективно концентрировать изученные вещества методом ЖФМЭ. Еще большими величинами коэффициентов распределения будет характеризоваться равновесие жидкость – сорбент. В ТФМЭ это ведет к негативным последствиям – неполноте десорбции (извлечения) примесей или их потере.

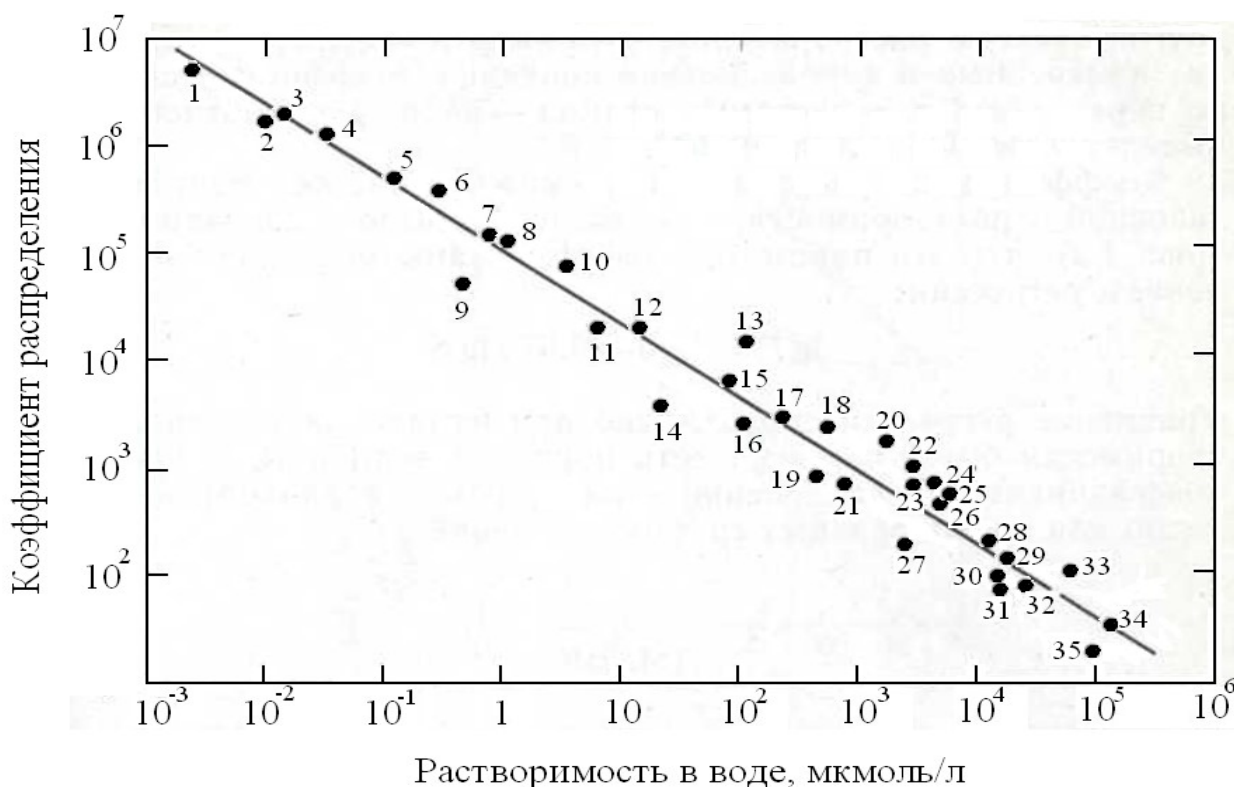


Рис. 3.2. Соотношение между коэффициентами распределения веществ в системе *n*-октанол-вода и их растворимостью в воде[154]. 1 – 2,4,5,2',4',5' – гексахлорбифенил, 2 – ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил)этан), 3 – лептофос, 4 – 2,4,5,2',5' – пентахлорбифенил, 5 - ДДЭ - (4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен), 6 – 4,4'-дихлорбифенил, 7 – дихлофентион, 8 – хлорпирифос, 9 – диалифор, 10 – роннель, 11 – фозалон, 12 - метилхлорпирифос, 13 – дифениловый эфир, 14 – дикаптон, 15 – паратион, 16 – фенитроин, 17 – нафталин, 18 – *n*-дихлорбензол, 19 – малатоин, 20 – йодбензол, 21 – фосмет, 22 – бромбензол, 23 – 2,4 – дихлорфенилуксусная кислота, 24 – хлорбензол, 25 – толуол, 26 – четыреххлористый углерод, 27 – тетрачлорэтилен, 28 – салициловая кислота, 29 – бензол, 30 – фторбензол, 31 – нитробензол, 32 – бензойная кислота, 33 – хлороформ, 34 – фенилуксусная кислота, 35 – феноксиуксусная кислота

Подтверждением возможной высокой эффективности ЖФМЭ являются также данные по *D* для органических веществ различных классов, опубликованные в монографии [94] и представленные на рис. 3.3. Видно, что коэффициенты распределения веществ составляют  $10^4$ – $10^8$ . Из формулы (3.1) следует, что коэффициент концентрирования примеси в этом случае будет

определяться отношением объемов воды и экстракта, и в реальном случае может достигать 1000. Это говорит о возможной высокой эффективности метода ЖФМЭ.

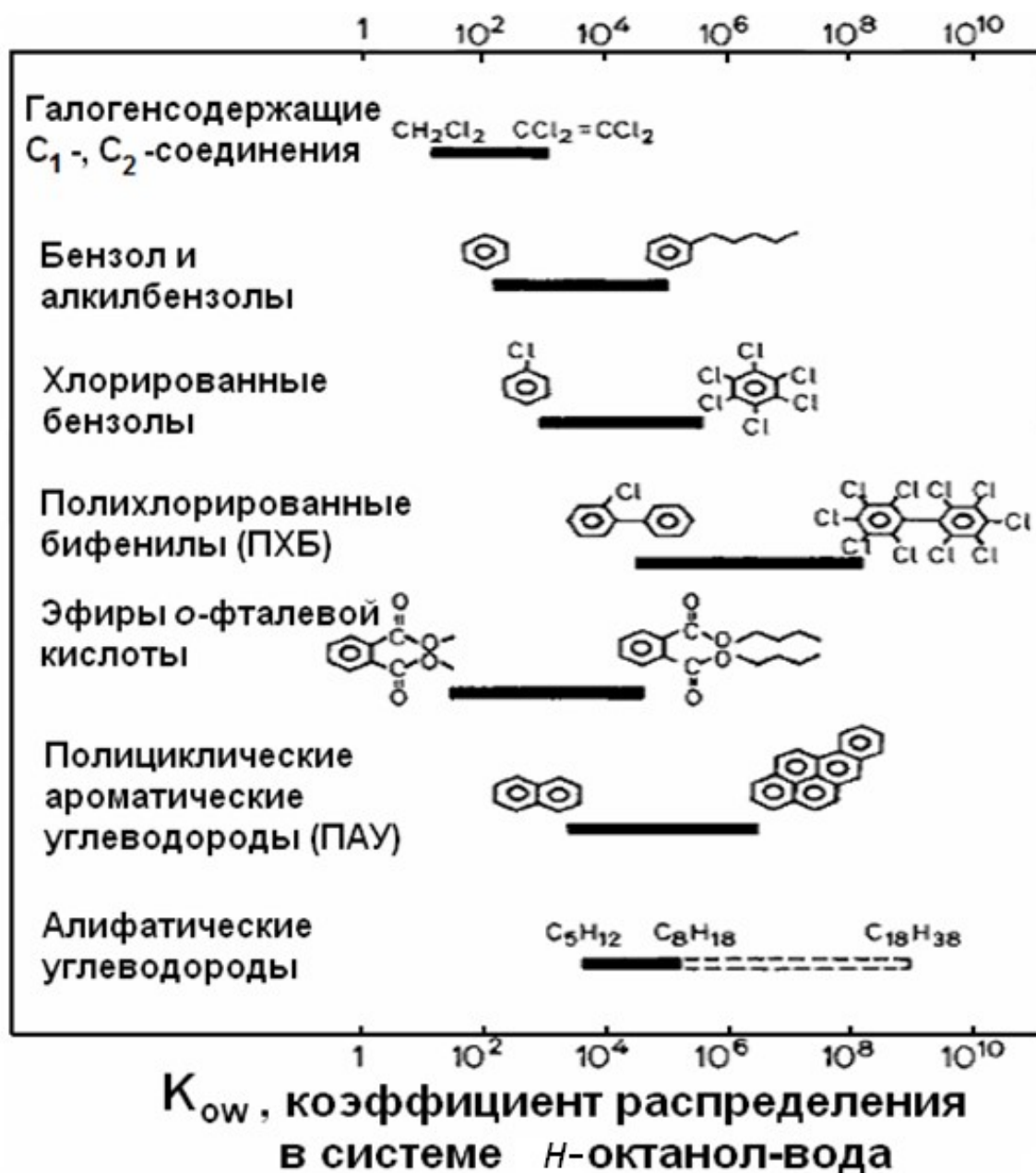


Рис. 3.3. Интервалы величин коэффициентов распределения для различных веществ

Время достижения равновесных величин коэффициента концентрирования примесей может зависеть от многих факторов [95]. Убедимся в этом.

В соответствии с материальным балансом масса аналита в органической и водной фазах должна быть равна начальной массе в образце, а именно:

$$C_B \cdot V_B + C_o \cdot V_o = C_{B,0} \cdot V_B, \quad (3.2)$$

где  $C_B$  и  $C_o$  – концентрации аналитов в водном образце и экстракте соответственно;  $V_B$  – объем водного образца и  $V_o$  – объем экстракта;  $C_{B,0}$  – начальная концентрация анализируемого вещества в водном образце.

Динамический массовый баланс анализируемых веществ в капле можно представить в следующем виде:

$$\frac{d(C_o V_o)}{dt} = k_{\text{общ}} B_i (D C_B - C_o), \quad (3.3)$$

где  $B_i$  – поверхность массообмена;  $D$  – коэффициент распределения и  $k_{\text{общ}}$  – общий коэффициент массопередачи анализируемого вещества фазы.

Коэффициент массопередачи можно представить следующим выражением:

$$\frac{1}{k_{\text{общ}}} = \frac{1}{k_o} + \frac{D}{k_B}, \quad (3.4)$$

где  $k_o$  и  $k_B$  – коэффициент массопередачи анализируемого вещества в органической и водной фазах соответственно. В первом приближении, если принять, что объем  $V_o$  и дисперсность экстрагента остаются постоянными, то  $B_i$  также постоянно. Из уравнения (3.2) и (3.3) может быть получено следующее выражение:

$$C_o = C_o^{\text{равн}} \cdot (1 - e^{-\lambda t}), \quad (3.5)$$

где  $C_o^{\text{равн}}$  – концентрация анализируемого вещества в экстракте в состоянии равновесия и  $\lambda$  – константа скорости.  $C_o^{\text{равн}}$  и  $\lambda$  можно представить следующими выражениями:

$$C_o^{\text{равн}} = D \cdot C_{B,0} \cdot \frac{V_B}{V_B + D V_o}; \quad (3.6)$$

$$\lambda = \frac{k_{\text{общ}} \cdot B_i}{V_o} \cdot \left(1 + \frac{D V_o}{V_B}\right). \quad (3.7)$$

Органический растворитель, первоначально представленный отдельной фазой, распределяется между двумя фазами.

Следовательно, мы имеем следующее соотношение:

$$C_B^{\text{раств}} V_B + \rho_o V_o = \rho_o V_{o,0}, \quad (3.8)$$

где  $\rho_o$  – плотность экстрагента;  $C_B^{\text{раств}}$  – концентрация экстрагента в водной фазе;  $V_{o,0}$  – первоначальный объем экстрагента.

Таким образом, динамический массовый баланс, можно представить в следующем виде:

$$\rho \frac{dV_o}{dt} = -V_v \frac{dC_v^{\text{раств}}}{dt} = -k_{\text{раств}} B_i (C_{\text{насыщ}} - C_v^{\text{раств}}), \quad (3.9)$$

где  $k_{\text{раств}}$  – коэффициент массопередачи экстрагента в пленке водной фазы и  $C_{\text{насыщ}}$  – равновесная концентрация органического экстрагента в водной фазе (т.е. растворимость экстрагента в воде). Коэффициент  $k_{\text{раств}}$  может быть рассчитан из независимых экспериментов без присутствия определяемого вещества. Использование формулы (3.3) и (3.9) получено следующее выражение:

$$\frac{d C_o}{dt} = \frac{k_{\text{общ}} B_i}{V_o} (D C_B - C_o) + \frac{k_{\text{раств}} B_i C_o}{V_o \rho} (C_{\text{насыщ}} - C_B^{\text{раств}}). \quad (3.10)$$

Лимитирующей стадией массопереноса анализа является транспорт его через водный диффузионный слой  $\delta$ . Общий коэффициент массопередачи анализа определяется, таким образом, коэффициентом массопередачи анализа в воде  $k_B$ , который выразится как:  $k_B = D_B / \delta$ , где  $D_B$  – коэффициент диффузии анализа в воде. Выражение (3.10) представляет собой наиболее точное описание динамики микроэкстракционного концентрирования. Из выражения видно, что скорость изменения содержания анализа в концентрате зависит от поверхности массообмена, коэффициента распределения, коэффициента диффузии анализа в воде и толщины диффузионного слоя.

### 3.2. Классификация способов жидкофазного микроэкстракционного концентрирования

В микроэкстракционном концентрировании можно выделить три основные разновидности, различающиеся методом введения экстрагента в анализируемый раствор: 1) капельную микроэкстракцию; 2) мембранную экстракцию; 3) микроэкстракцию с диспергированием (эмульгированием) экстрагента.

В капельной микроэкстракции экстрагент в виде отдельной капли погружают в анализируемую пробу на конце иглы микрошприца либо он находится на поверхности жидкости в свободном виде. Обычно объем экстрагента составляет 1–2.5 мкл. При мембранной микроэкстракции экстрагент вводится в раствор в капилляре, изготовленном из полимерного материала с мембранными свойствами. Микроэкстракция с эмульгированием экстрагента связана с диспергированием его тем или иным методом в виде микрочастиц, в которых концентрируются исследуемые аналиты. Далее экстракт выделяется в виде отдельной фазы, которая подвергается анализу.

#### 3.2.1. Капельная микроэкстракция

**Концентрирование в отдельную каплю.** Впервые этот метод предложен в 1996 г. [92]. Он заключается в следующем (рис. 3.4а). В микрошприц (1) отбирали определенный объем экстрагента, обычно не превышающий 1–3 мкл. Иглой микрошприца прокалывали прокладку виалы, помещали иглу в исследуемый раствор (2) и при помощи поршня аккуратно выдавливали в раствор экстрагент, при этом на конце иглы образовывалась капля (б). Далее включали магнитную мешалку (3) и перемешивали раствор для транспорта примесей к экстрагенту. Существует динамический вариант концентрирования в отдельную каплю, заключающийся в периодическом втягивании воды в канал иглы микрошприца и выталкивании ее в раствор. При этом происходят экстракция примесей в пленку растворителя на внутренней поверхности иглы и перемешивание в объеме капли [96]. Скорость извлечения примесей при динамическом варианте концентрирования увеличивается в несколько раз.

После накопления примесей каплю затягивают в микрошприц и вводят в аналитический прибор. Важным достоинством метода является объединение стадий концентрирования примесей и дозирования пробы в одном устройстве и его органичное сочетание с хроматографическим анализом. Сложность капельного концентрирования связана с нестабильностью капли: она может “срываться” с иглы микрошприца и частично растворяться в анализируемом растворе. Для повышения стабильности капли повышают адгезию поверхности шприца к капле [88, 97], либо вводят солевые добавки, понижающие растворимость экстрагента (эффект высаливания) и повышающие плотность раствора (увеличение выталкивающей силы, действующей на каплю).

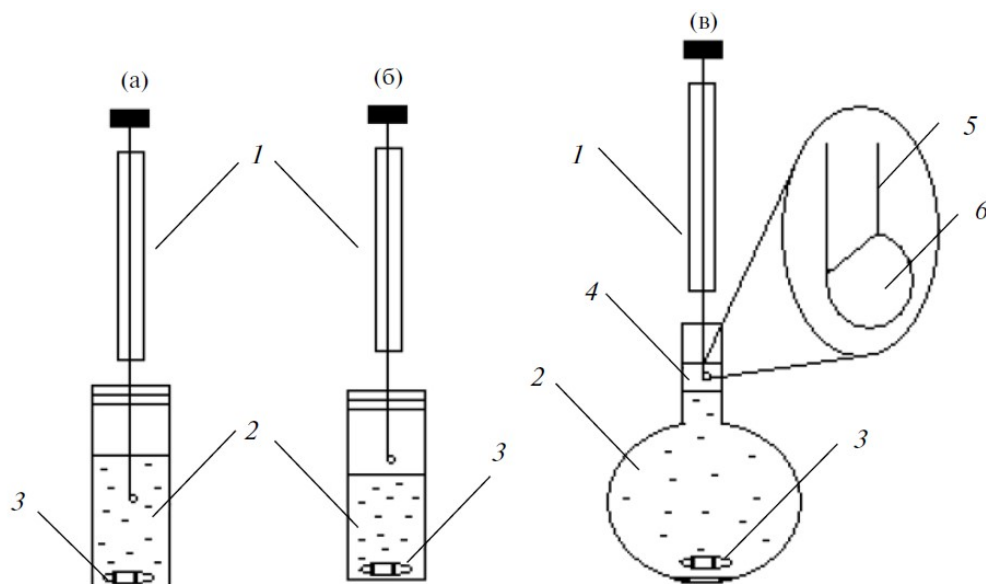


Рис. 3.4. Схемы установок для концентрирования в отдельную каплю: а) погружение капли в жидкость, б) парофазная экстракция, в) трехфазная экстракция:

1 – микрошприц, 2 – исследуемый раствор, 3 – магнитная мешалка, 4 – органическое вещество, 5 – игла микрошприца, 6 – капля экстрагента

Предложен “безшприцевый” метод введения капли в анализируемый раствор [98]. Концентрирование состоит в нанесении капли экстрагента низкой плотности на поверхность жидкости, которая перемешивается магнитной мешалкой. После достижения необходимой степени концентрирования пробу отбирают микрошприцем [98–101]. Поскольку этот способ достаточно сложен из-за “ювелирной” точности при отборе экстрагента, то предложено отделять его кристаллизацией за счет охлаждения анализируемого раствора [18, 19, 45, 102–



105]. Закристаллизовавшийся экстракт переносят в отдельную емкость, плавят и используют для анализа. В последнем случае экстрагент должен иметь температуру плавления на уровне комнатной – таким свойством обладают, например, спирты  $C_{11}$  и  $C_{12}$  с относительно большой молекулярной массой.

**Парофазная капельная экстракция.** Первая публикация, в которой описан этот способ концентрирования, появилась в 2001 г. [106]. В данном случае капля растворителя помещается не в жидкость, а находится над ее поверхностью, и примеси концентрируются из паровой фазы (рис. 3.4б). Широкое применение метод нашел для концентрирования веществ, обладающих высокой летучестью. Используемый экстрагент должен иметь сравнительно высокую температуру кипения во избежание его заметного испарения в паровую фазу в процессе экстракции. В связи с этим рекомендуется применять ионные жидкости [107–110]. Аналогично динамическому варианту предыдущего метода при экстракции примесей из паровой фазы для ускорения концентрирования прибегают к периодическому “затягиванию” в микрошприц паровой фазы [47, 111, 112].

**Трехфазная экстракция.** Этот метод экстракции предложен в 1999 г. [113] для концентрирования веществ, проявляющих либо кислотные, либо основные свойства. Механизм концентрирования состоит в следующем. В анализируемом растворе за счет создания определенной величины рН примесный компонент переводят в нейтральную форму, которая мигрирует в органическую фазу. В капле экстрагента, также находящейся в органической фазе, создаются условия перехода аналита в первоначальную ионную форму, из-за чего он реэкстрагируется в экстрагент. Нетрадиционность такого подхода заключается в том, что концентрирование происходит в каплю воды, а органическая фаза выполняет лишь роль мембраны. Схема реализации трехфазной экстракции представлена на рис. 3.4в. В пробирку помещали анализируемый образец (2), затем на поверхность образца наносили слой органического вещества (4) и включали магнитную мешалку (3). Примеси извлекали в органический слой (4), из которого они концентрировались в капле экстрагента (6), находившейся на

кончике иглы микрошприца (5). После достижения необходимой степени концентрирования каплю вводили в аналитический прибор. Применяемый растворитель должен обладать относительно низкой вязкостью, поскольку при этом ускоряется диффузионный перенос определяемого вещества в экстрагент. Объем органической фазы должен быть минимальным для ускорения рекстракции в каплю. Важное значение имеет рН фазы-донора, из которой извлекаются примеси, и фазы-акцептора (капли). Если примесь проявляет основные свойства, то в фазе-доноре поддерживается щелочная среда (рН 11.5–13), а в фазе-акцепторе – кислотная (рН 1–4) [50–52, 114]. Если примесь проявляет кислотные свойства, то в фазе-доноре поддерживается рН 2–4, а в фазе-акцепторе – 8–11 [41, 53].

**Экстракция из капли в каплю.** Впервые этот оригинальный подход описан в работе [115]. Схема концентрирования приведена на рис. 3.5.

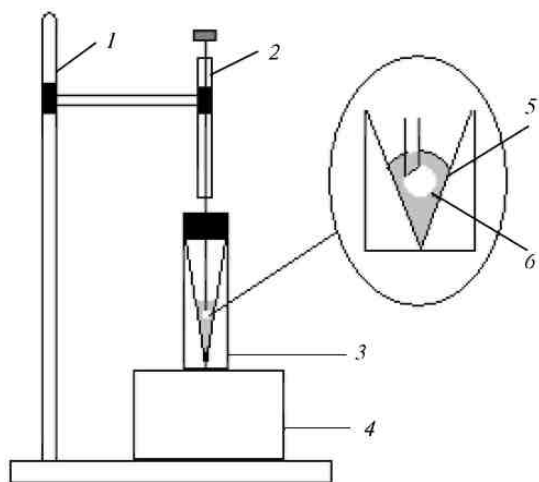


Рис. 3.5. Схема установки для проведения экстракции способом “из капли в каплю”: 1 – штатив, 2 – микрошприц, 3 – виала (100 мкл), 4 – магнитная мешалка, 5 – водный раствор, 6 – экстрагент

В микрошприц (2) предварительно отбирают 1 мкл экстрагента, после чего в виалу (3) помещают 7–10 мкл исследуемого раствора (5). Затем в него вводят кончик иглы микрошприца, выдавливают каплю экстрагента (6) и включают магнитную мешалку (4). Через 5 мин каплю затягивают в микрошприц и дозируют в испаритель хроматографа.

**Проточная капельная экстракция.** Проточная экстракция предложена в 2000 г. [114]. Концентрирование происходит следующим образом (рис. 3.6). Каплю экстрагента (4) вводят в сосуд для концентрирования при помощи микрошприца (5), капилляра [116] или крана-дозатора [117]. Затем пробу из резервуара (1) при помощи насоса (2) прокачивают через концентратор (6) с каплей. Капля, находясь в потоке жидкости, извлекает примеси. После того, как пропустили достаточный объем раствора образца, насос отключают, а каплю переносят в прибор для анализа. В работах [10, 118] для многократного контакта капли с исходным образцом предложена замкнутая схема проточной экстракции.

Применение проточного метода позволяет постоянно “привносить” в диффузионный слой на границе раздела фаз новые порции анализируемого образца. Вместе с тем следует избегать высоких скоростей потока раствора образца, поскольку возможны срыв капли с иглы микрошприца и нестабильность экстракции из-за образования на капле газовых пузырьков. Рекомендуемые скорости потока составляют 0.2–1.8 мл/мин.

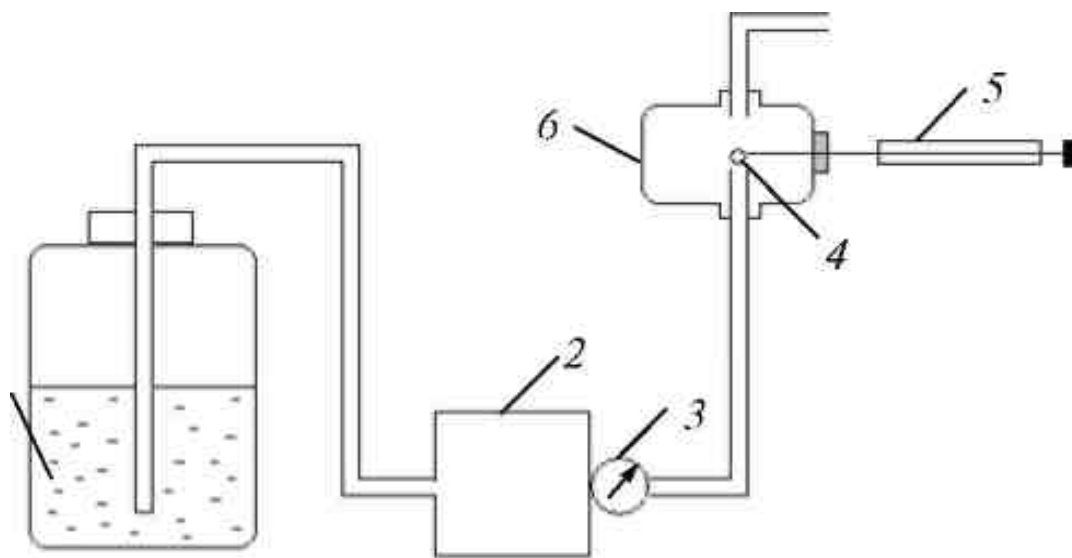


Рис. 3.6. Схема установки для проточной микроэкстракции:

1 – резервуар с пробой, 2 – насос, 3 – регулятор расхода, 4 – капля экстрагента, 5 – микрошприц, 6 – концентратор

### 3.2.2. Мембранная экстракция

**Двухфазная мембранная экстракция.** Разработка относится к 1999 г. [119]. Реализация данного варианта возможна двумя способами. В первом (рис. 3.7) – мембрану в виде полого капилляра (2) закрепляют на конце иглы микрошприца (1). Затем мембрану опускают в исследуемый раствор (4) и выдавливают из микрошприца необходимый объем экстрагента (3). Для ускорения переноса вещества включают магнитную мешалку (5). После достижения необходимой степени концентрирования экстракт затягивают в микрошприц, снимают капилляр-мембрану и вводят экстракт в аналитический прибор. Во втором варианте (рис. 3.8) использовали U-образную капиллярную мембрану (9). Введение экстрагента (8) и отбор экстракта осуществляли разными шприцами (5, 6). Это позволило частично уменьшить влияние эффекта “памяти” шприца вследствие анализа предыдущих проб.

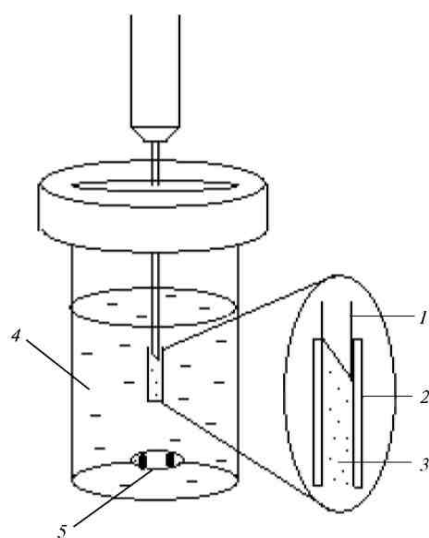


Рис. 3.7. Схема установки для мембранной микроэкстракции:

1 – игла микрошприца, 2 – мембрана, 3 – органический растворитель, 4 – исследуемый раствор, 5 – магнитная мешалка

Основной материал, из которого изготавливаются мембраны – полипропилен. Поскольку мембраны являются пористыми, то перед концентрированием ее на несколько секунд помещают в соответствующий растворитель для заполнения пор экстрагентом. Это повышает эффективность

использования мембраны. Кроме того, в некоторых работах в процессе концентрирования экстрагент перемешивали в мембране движением штока микрошприца [120–122]. Недостаток метода заключается в том, что при вторичном использовании мембран проявляется эффект “памяти” к контактировавшим с ними веществам, и мембраны, по-существу, являются одноразовыми.

**Трехфазная мембранная экстракция.** Подробно механизм трехфазной экстракции был рассмотрен выше для капельной микроэкстракции. Различие в технике экстракции состоит в том, что органическая фаза помещается в поры мембраны. Мембрана может быть размещена на конце иглы микрошприца [21, 123–129] (по аналогии с рис. 3.7), либо присоединена к двум микрошприцам и иметь *U*-образную форму [54, 62, 119, 130] (по аналогии с рис. 3.8). Исследуемый раствор перемешивают магнитной мешалкой, а экстрагент в капилляре мембраны – движением штока микрошприца [123–127]. Предложенный метод пригоден лишь для концентрирования веществ, проявляющих кислотные или основные свойства. Концентрирование веществ, проявляющих кислотные свойства, описано в работах [21, 123–127, 130], основные – в работах [54, 62, 128, 129, 131].

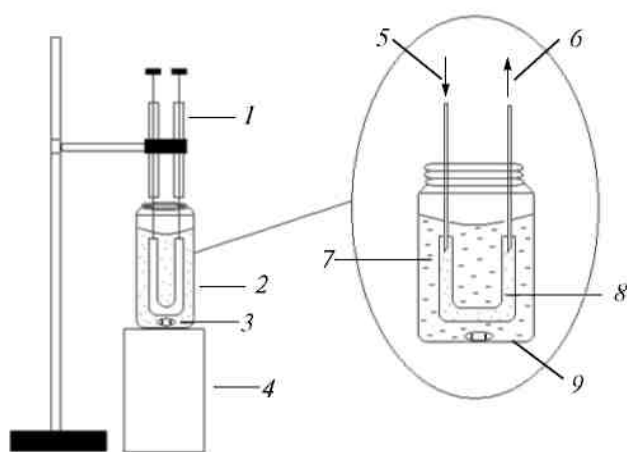


Рис. 3.8. Схема установки для капельной экстракции с применением *U*-образной мембраны: 1 – микрошприц, 2 – виала, 3 – металлическая мешалка, 4 – магнитная мешалка, 5 – игла микрошприца для введения экстрагента, 6 – игла микрошприца для отбора экстракта, 7 – исследуемый раствор, 8 – экстрагент, 9 – *U*-образная мембрана

**Экстракция во вращающуюся мембрану.** Кроме жестко фиксированных мембран использованы вращающиеся мембраны. Применение их для микроэкстракции описано в 2004 г. [132]. Схема установки представлена на рис. 3.9. Чтобы мембрана вращалась, ее закрепляют на стальной проволоке (4) и помещают во вращающееся магнитное поле. Перед концентрированием внутрь мембраны (3) микрошприцем вводят экстрагент (2) и герметизируют ее с обоих концов. Затем мембрану помещают в исследуемый раствор (1) и включают магнитную мешалку (5). При достижении необходимой степени извлечения анализа мембрану извлекают из раствора и из нее отбирают аликвоту на анализ.

Экстракция во вращающуюся мембрану реализована в вариантах двухфазной [133] и трехфазной микроэкстракции [63].

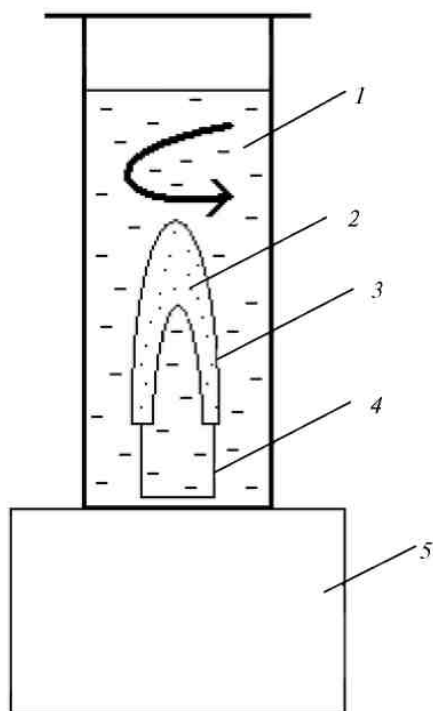


Рис. 3.9. Схема установки для микроэкстракции с вращающейся мембраной:

1 – исследуемый раствор, 2 – экстрагент, 3 – мембрана, 4 – металлическая проволока, 5 – магнитная мешалка

**Парофазная мембранная экстракция.** В данном способе экстракции мембрану помещают над поверхностью жидкости и примеси концентрируются через паровую фазу. Этот метод рекомендуют для извлечения примесей, обладающих сравнительно высокой летучестью. Мембрана может помещаться на

игле микрошприца или быть проточной [134, 135]. В последнем варианте экстрагент вводят через одно “колесо”, а отбирают экстракт через второе [64, 136]. Применяемый экстрагент должен за небольшое время (в течение нескольких секунд) заполнять поры мембраны и обладать сравнительно высокой температурой кипения во избежание его испарения в процессе экстракции. Во всех опубликованных работах в качестве экстрагента применяют спирты нормального строения с достаточно большой молярной массой (*n*-нонанол, *n*-октанол). Для ускорения концентрирования используют перемешивание раствора магнитной мешалкой, а также прибегают к перемешиванию экстрагента периодическим затягиванием его в микрошприц [64, 136].

**Мембранная экстракция из капли в каплю.** Этот вариант мембранной экстракции описан в работе [49]. Для реализации данного варианта мембранной экстракции в полость мембраны помещают 50 мкл образца, далее введением 50 мкл буферного раствора создают рН, необходимый для перевода определяемых примесей в нейтральную форму. Затем заполняют поры мембраны экстрагентом – *n*-октанолом, в мембрану вводят 20 мкл 50 мМ HCl и помещают ее в анализируемый раствор. Недостатком метода является небольшой коэффициент концентрирования, поскольку соотношение объемов водной и органической фаз невелико.

Из вышеизложенного материала следует, что скорость переноса определяемого вещества в экстрагент невелика и равновесное концентрирование не достигается. Ускорение массообмена возможно применением эффективного перемешивания исследуемого образца. Авторы работы [95] провели теоретическое и практическое изучение этого вопроса. Ими показано, что увеличение скорости вращения мешалки ускоряет массообмен, но не ведет к полному устранению слоя Нернста, через который вещество диффундирует в экстрагент (см. рис. 3.10). Даже при скорости вращения мешалки 1800 об/мин толщина диффузионного слоя составляет 8.7 мкм, а время достижения равновесного концентрирования превышает 10 мин.

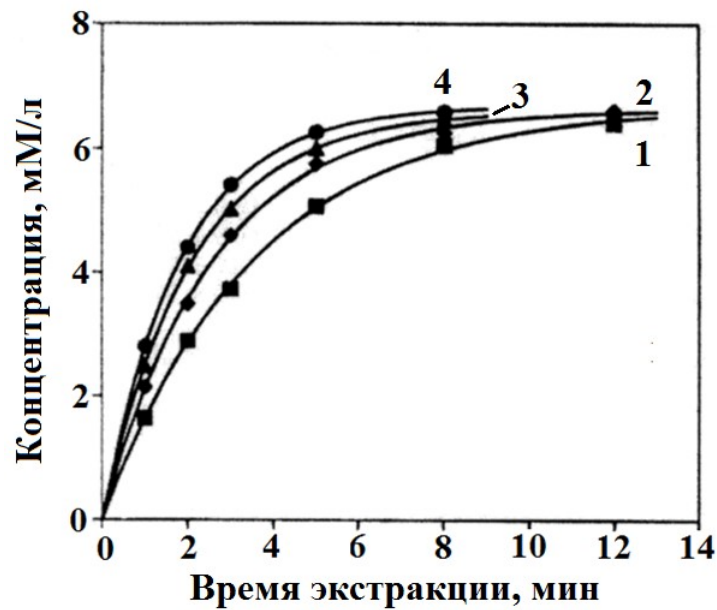


Рис. 3.10. Зависимость концентрации 4-метилацетофенона в экстракте от времени концентрирования для различных скоростей вращения мешалки: 1 – 900, 2 – 1200, 3 – 1500, 4 – 1800 об/мин

Капельный вариант ЖФМЭ при такой скорости перемешивания неосуществим из-за нестабильности капли. Возможным решением проблемы медленного массопереноса является увеличение поверхности массообмена диспергированием (эмульгированием) экстрагента.

### 3.2.3. Экстракция с диспергированием экстрагента

#### Диспергирование с применением третьего компонента-диспергента.

Диспергирование экстрагента предложено в 2006 г. [137]. Первоначально диспергирование экстрагента осуществлялось с предварительным его растворением в третьем компоненте-диспергенте, который полностью смешивается с анализируемым раствором. Схема концентрирования представлена на рис. 3.11. При введении смеси в анализируемый раствор экстрагент выделяется в виде тонкодисперсной эмульсии с размером частиц в десятые-сотые доли микрона. Это приводит к тому, что общая поверхность массообмена увеличивается не менее чем в  $10^4$ – $10^5$  раз. В результате этого, как отмечают авторы [137], межфазовое равновесие устанавливается не более чем за 1 мин.



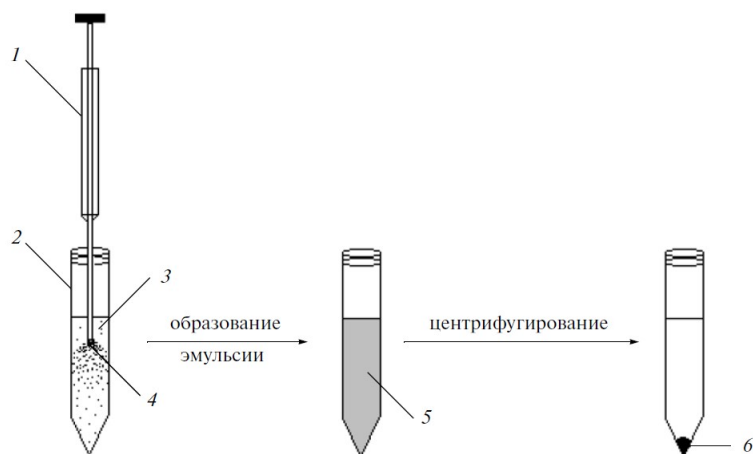


Рис. 3.11. Схема жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента:  
 1 – шприц; 2 – коническая пробирка; 3 – анализируемый раствор; 4 – диспергент с растворенным в нем экстрагентом; 5 – образовавшаяся эмульсия; 6 – экстракт

Использование органического вещества–диспергента затрудняет автоматизацию метода, может осложнять концентрирование недостаточной чистотой диспергента, а возрастание растворимости органических веществ в воде в его присутствии уменьшает коэффициенты распределения примесей. Этот недостаток устранен ультразвуковым (УЗ) и вихревым эмульгированием экстрагента.

**Диспергирование под действием ультразвука.** Ультразвуковое эмульгирование экстрагента впервые применено в 2008 г. [138–143]. Для реализации метода емкость с исследуемой пробой помещают в ультразвуковую ванну, микрошприцем вводят экстрагент в анализируемый раствор при одновременном воздействии ультразвуком. Частота ультразвукового облучения составляет обычно 40 – 45 кГц, а мощность порядка 60 Вт. В этих условиях не происходят нежелательные химические реакции между водой, экстрагентом и примесями. Схема концентрирования с ультразвуковым эмульгированием экстрагента представлена на рис. 3.12. Эффективность ЖФМЭ с ультразвуковым эмульгированием экстрагента подтверждается хроматограммами экстрактов, полученных макро- и микроэкстракционным извлечением ПАУ (см. рис. 3.13) [144]. Видно, что при МЭ концентрировании

всех исследованных аналитов достигнуты на два порядка большие значения соотношения сигнал:шум.



Рис. 3.12. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента (а – ультразвуковое диспергирование экстрагента, б – образовавшаяся эмульсия, в – полученный после центрифугирования экстракт, г – отбор экстракта микрошприцем для газохроматографического анализа) [145]

Использование ультразвукового эмульгирования позволило достигнуть коэффициентов концентрирования близких к значениям коэффициента распределения, степень извлечения аналитов составила 80–100%.

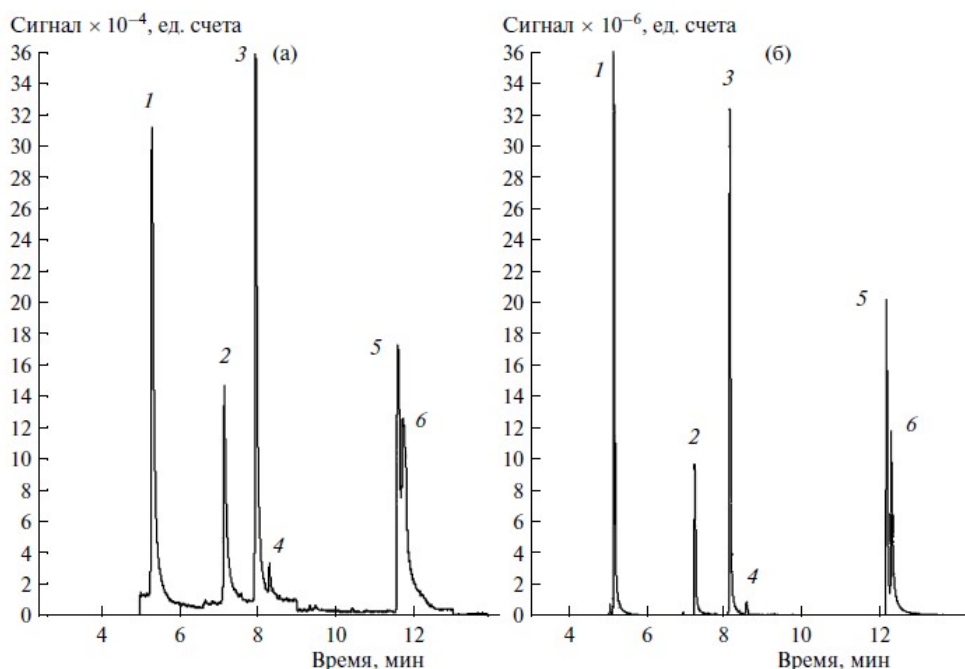


Рис. 3.13. Хроматограмма экстракта после проведения макроэкстракции.  $V_{\text{ЭКС}} : V_{\text{В}} = 1 : 1$ ; (а) и микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием экстрагента (б). 1 – нафталин; 2 – бифенил; 3 – аценафтилен; 4 – аценафтен; 5 – фенантрен; 6 – антрацен

**Вихревое диспергирование** экстрагента предложено в 2010 году [146] для концентрирования алкилфенолов. Суть вихревого диспергирования заключается в создании турбулентных потоков при весьма быстром вращении емкости с исследуемой жидкостью. Скорость вращения может составлять 2500 об/мин и более. Объем водной пробы составляет 20–25 мл, а экстрагента – 50 мкл. Время микроэкстракции находится на уровне 2 мин. Развивая технологию вихревого эмульгирования, авторы [147] применили поверхностно-активное вещество – цетилтриметиламмонийбромид для уменьшения поверхностного натяжения и за счет этого размера частиц экстрагента-толуола при концентрировании хлорфенолов и эфиров *o*-фталевой кислоты из бутилированной воды. Благодаря этому увеличена эффективность концентрирования примесей и до 1 минуты сокращено время экстракции.

**Шприцевое диспергирование с потоком воздуха** разработано в 2012 году Фарайзаде и др. [148] и заключалось в шприцевом эмульгировании экстрагента (хлороформа) потоком воздуха при многократном набирании и выдавливании шприцем анализируемой водной фазы с воздухом и экстрагентом. кислоты из водных образцов. Разработанный метод применен для концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты.

**Оригинальный метод эмульгирования ионных жидкостей** предложен авторами [4, 149, 150]. Тонкодисперсные эмульсии ионных экстрагентов образованы за счет охлаждения насыщенного ионной жидкостью раствора в течение 10–30 мин в бане из холодной воды и льда [4, 150].

Агрегирование частиц эмульсий в отдельную фазу во всех случаях осуществляется центрифугированием. В зависимости от плотности экстракт локализуется или на поверхности жидкости [140, 144–147], или в конической донной части центрифужной пробирки [24, 56, 137, 148–152]. Желательно, чтобы различие плотностей экстрагента и анализируемой жидкости было максимальным.

В наибольшем числе работ с диспергированием экстрагента применялись растворители бóльшей, чем анализируемые водные растворы, плотностью [24, 56, 137, 148–152]. Чаще всего использовались хлорпроизводные углеводов.

Число публикаций по применению “легких” экстрагентов намного меньше [140, 144–147]. Это связано с тем, что микрообъемы “легких” растворителей распределяются по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую весьма непросто собрать.

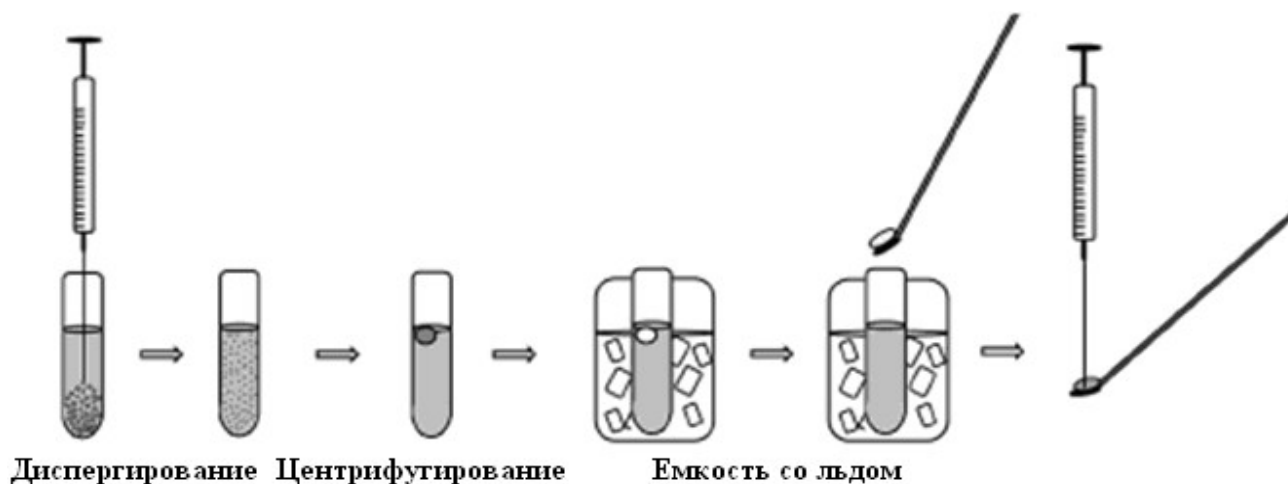


Рис. 3.14. Диспергирование с отверждением экстрагента

В первых работах предложено использование легких экстрагентов с температурами плавления на уровне комнатной ( $7\text{--}25^\circ\text{C}$ ) и относительно высокими значениями поверхностного натяжения. После отверждения экстрактов их можно отделить от раствора и подвергнуть анализу (рис. 3.14) [153]. Недостатком способа является низкая экспрессность и ограниченность круга возможных экстрагентов (спирты  $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$  и *n*-гексадекан). Для сбора растекающихся по поверхности экстрактов предложено несколько вариантов экстракторов.

Авторы [154] предложили в качестве экстракторов применять пластиковые емкости с зауженной верхней частью (рис. 3.15а). Сжатием средней части емкости можно выдавливать микрообъем экстракта в суженую часть для отбора пробы. Недостатком предложенного решения является эффект “памяти” полимерных материалов к органическим веществам. Эта же проблема характерна для полиэтиленовых экстракторов с верхним капиллярным сборником (рис. 3.15б) [155]. Авторы [156] предложили проводить микроэкстракционное концентрирование легким экстрагентом в устройстве на основе газового шприца (рис. 3.15в). После проведения центрифужного

выделения экстракта на шприц надевали тонкий калиброванный капилляр, надавливали на плунжер шприца и выдавливали экстракт в капилляр. Более подходящими являются экстракторы, изготовленные из стекла и снабженные капиллярным сборником концентрата или имеющие суженную верхнюю часть. Перемещение экстракта в капиллярный сборник происходит под действием добавления исходного исследуемого раствора снизу (рис. 3.15г), через слой экстракта – сверху (рис. 3.15д) или через дополнительный боковой капилляр (рис. 3.15е).

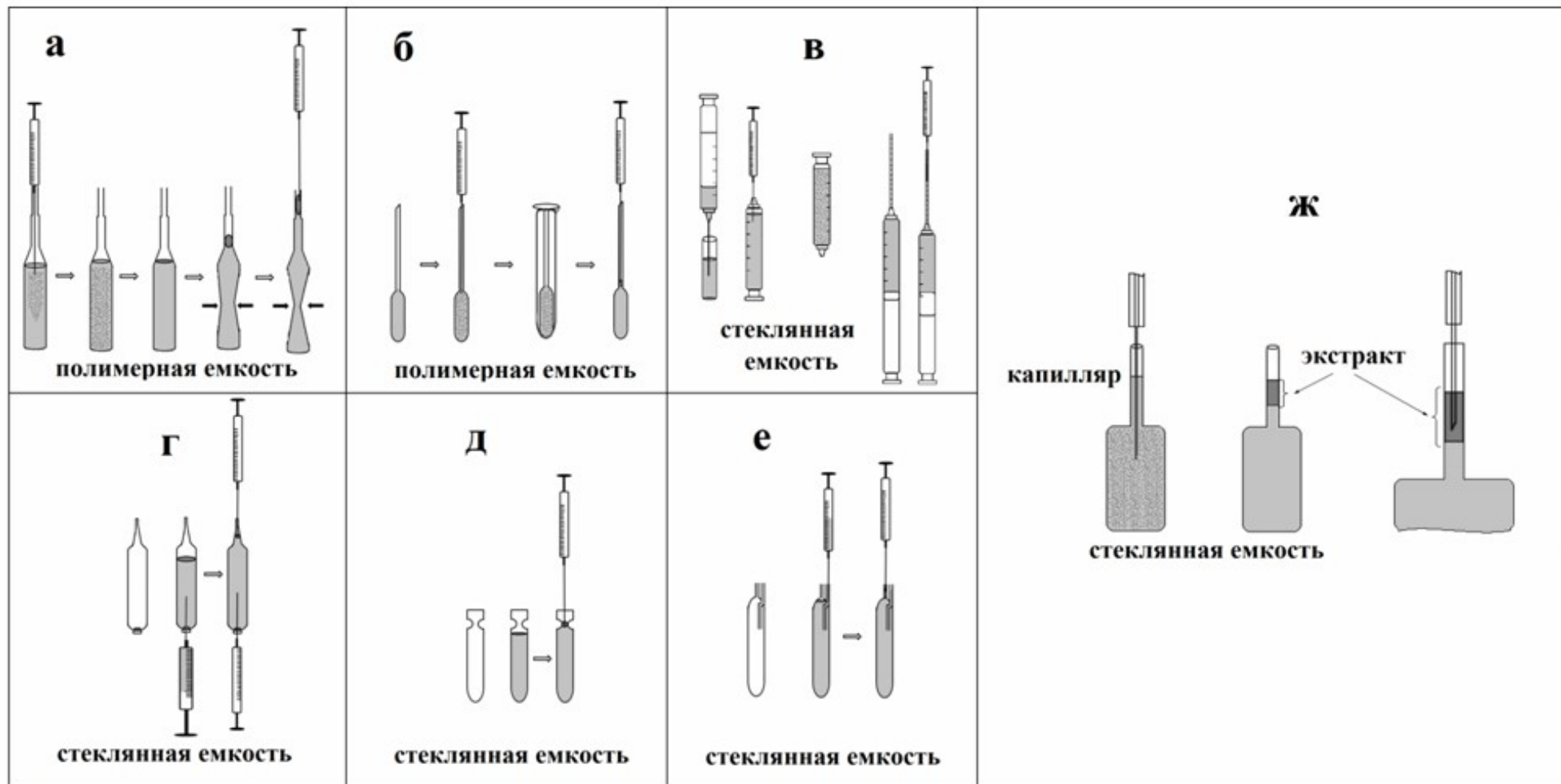


Рис. 3.15. Экстракторы для ЖФМЭ с применением «легких» экстрагентов

Следует отметить, что использование газового шприца в качестве экстрактора затрудняет центрифугирование смеси, а введение дополнительной жидкости может привести к изменению состава экстракта. Оптимальным решением аппаратного оформления для использования “легких” экстрагентов является применение стеклянного экстрактора с припаянным капилляром (рис. 3.15ж), который также заполняется исходной анализируемой жидкости. В этом варианте добавление жидкости после экстракции не требуется. При внутреннем диаметра капилляра 1.2–1.4 мм высота столбика выделенного центрифугированием экстракта составляет около 7–10 мм, что удобно для отбора его микрошприцем.

Статистика по применению различных способов эмульгирования экстрагента отображена на рис. 3.16. Из рисунка следует, что основным методом эмульгирования экстрагентов является ультразвуковое воздействие.



Рис. 3.16. Долевой вклад различных способов эмульгирования экстрагента в дисперсионную жидкофазную микроэкстракцию [157]

### 3.3. Факторы, влияющие на эффективность жидкофазного микроэкстракционного концентрирования

**Свойства аналита.** Метод микроэкстракции позволяет концентрировать вещества с самыми различными свойствами. Легколетучие соединения, характеризующиеся значительными коэффициентами распределения в системе вода–пар, целесообразно концентрировать парофазной капельной или мембранной экстракцией. Важное влияние на выбор метода концентрирования оказывает растворимость аналита в воде. В монографии [158] приведена корреляционная зависимость коэффициента распределения от растворимости аналита в воде для равновесной системы: вода–экстрагент. Для наименее растворимых веществ (обычно это соединения средней и низкой летучести) возможно достижение коэффициентов концентрирования, превышающих  $10^3$ . Такие вещества эффективно концентрируются любым вариантом метода микроэкстракции. Если определяют органические соединения, диссоциирующие в воде, то концентрировать их возможно трехфазным методом с изменением pH раствора и последующей реэкстракцией. Для концентрирования неорганических веществ нашел применение метод дериватизации с переводом их в подходящее органическое производное [26].

**Природа экстрагента и его чистота.** Выбор экстрагента – это один из важнейших этапов оптимизации методики концентрирования. Отмечается, что по-прежнему самым простым принципом выбора селективного экстрагента является “подобное растворяется в подобном” [68]. Тем не менее, для микроэкстракционного концентрирования характерны специфические требования к экстрагентам.

Общим требованием к экстрагентам в микроконцентрировании является низкая растворимость в воде и относительно низкая летучесть. Эти свойства определяют стабильность и в некоторой степени эффективность концентрирования. Классическими растворителями являются легкие углеводороды ( $C_5$ – $C_8$ ), ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.), хлорированные углеводороды (дихлорметан, четыреххлористый углерод,



хлороформ). Если концентрирование предполагает кристаллизацию экстрагента, то его температура плавления должна быть на 10–20°C ниже температуры проведения экстракции. Чаще всего применяют следующие экстрагенты: *n*-ундеканол, *n*-додеканол, 2-додеканол, *n*-гексадекан. Новыми экстрагентами являются ионные жидкости. Авторы монографии [66] и обзора [85] отмечают, что с применением ионных жидкостей начался новый этап развития микроэкстракционного концентрирования. Ионные жидкости представляют собой электролиты с низкими температурами плавления. В микроэкстракции нашли применение ионные жидкости с температурой плавления ниже комнатной. Чаще всего эти ионные жидкости образованы катионами алкиламмония, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, 1,3-диалкилимидазолия, *N*-алкилпиридиния и анионами со слабыми нуклеофильными свойствами – бис(трифторметилсульфонил)имидом, гексафторфосфатом, тетрафторборатом, перфторалкилсульфонатом. К преимуществам ионных жидкостей можно отнести незначительную летучесть и высокую термическую стабильность. Вязкость этих жидкостей позволяет получать стабильные капли объемом до 10 мкл [159]. Важным преимуществом ионных жидкостей является их меньшая токсичность по сравнению с большинством органических растворителей.

Чувствительность определения примесей зависит не только от применяемого аналитического метода, но и от используемого для концентрирования экстрагента. Основным критерием выбора экстрагента для хроматографического окончания является совместимость его с неподвижной фазой. Так, использование в качестве экстрагента ионных жидкостей потребовало доработки системы ввода пробы, предотвращающей их поступление в хроматографическую колонку [106, 156–158]. Наибольшие успехи применения ионных жидкостей достигнуты в сочетании с методами жидкостной хроматографии [109, 110, 159, 160–162] и УФ-спектрометрии [3, 4]. В методе атомной спектроскопии нежелательно использование в качестве экстрагента хлорсодержащих растворителей из-за образования летучих хлоридов, приводящего к существенному занижению

результатов анализа [163, 164]. Следует отметить, что при трехфазной экстракции вода также играет роль экстрагента. В этом случае аналитические возможности газовой хроматографии ограничены. Физико-химические свойства основных экстрагентов приведены в табл. 3.1. Число применяемых в микроэкстракции растворителей составляет около 20–25. Статистика применения экстрагентов в наиболее эффективном методе МЭ с ультразвуковым эмульгированием представлена на рис. 3.17.

Таблица 3.1

## Физические свойства экстрагентов, используемых в микроэкстракционном концентрировании [185]

Экстрагент	Температура кипения, °С	Давление пара, мм рт. ст.	Растворимость в воде, мг/л	Плотность, г/см <sup>3</sup> (25°С)	Вязкость, сП	Поверхностное натяжение, дин·см <sup>1</sup>	Дипольный момент, Дебай	Диэлектрическая константа
Циклогексан	80.7	97.8	55	0.78	0.90	24.65	0.00	2.02 (20°С)
<i>n</i> -Пентан	36.1	502	3.6 (16°С)	0.62	0.215	15.5	0.00	–
<i>n</i> -Гексан	68.7	151.3	1.2	0.65	0.29	17.94	0.00	1.88
Октан	125.7	14.0	$6.6 \times 10^{-2}$	0.70	0.51	21.18	0.00	19.5 (20°С)
<i>изо</i> -Октан	99.2	49	2.4	0.69	0.50	18.8	0.00	1.94 (20°С)
Декан	174.2	1.3	0.05	0.73	0.86	23.37	0.00	1.99 (20°С)
Бензол	80.1	95.2	1791	0.87	0.60	28.2	0.00	2.27
Толуол	110.6	28.5	515	0.86	0.55	27.92	0.31	2.38
<i>о</i> -Ксилол	144.4	6.6	175	0.88	0.76	29.49	0.45	2.57 (20°С)
<i>м</i> -Ксилол	139.1	8.3	146	0.85	0.58	28.10	0.30	2.37 (20°С)
<i>п</i> -Ксилол	138.4	8.7	156	0.86	0.60	27.76	0.02	2.27 (20°С)
Этилбензол	136.2	9.6	152	0.86	0.64	28.48	0.37	2.40 (20°С)

Таблица 3.1 (продолжение)

1-Октанол	195.2	0.08	538	0.82	7.36	26.92	1.76	10.34
$\alpha, \alpha, \alpha$ - Трифтортолуол	102.0	38.5	–	1.18	0.57 (19.8°C)	23.41 (20°C)	2.56	9.03
Хлорбензол	131.7	11.7	327	1.10	0.72	31.98	1.62	5.62
Дихлорметан	39.6	435.8	1980	1.32	0.39	26.54	1.14	893
Хлороформ	61.2	194.8	8500	1.48	0.54	26.53	1.15	4.81 (20°C)
Тетрахлорметан	76.6	115.2	770	1.58	0.90	26.13	0.00	2.23
1,2-Дихлорэтан	83.5	83.3	8100	1.25	0.73	30.84	1.83	10.37
1,2-Дихлорбензол	180.5	1.3	156	130	132	26.48 (20°C)	2.14	9.93
Тетрахлорэтилен	121.1	18.5	150	1.61	0.80 (30°C)	31.30	0.00	2.28
Бромбензол	155.9	4.2	424	1.48	10.1	35.09	1.55	5.40
[C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	–	–	18800	1.36–1.37	148–450	48.8–49.8	–	–
[C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	–	–	7500	1.29–1.31	560–586	–	–	–
[C <sub>8</sub> MIM] [PF <sub>6</sub> ]	–	–	2000	1.20–1.23	682–710	34.2–36.3	–	–
[C <sub>6</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	–	–	3400	1.33	–	–	–	–
Вода	100.0	23.8	–	1.00	0.89	71.81	1.82	78.36



Рис. 3.17. Частота использования экстрагентов в наиболее эффективном методе МЭ с ультразвуковым эмульгированием [157]

Чистота экстрагента также играет важную роль в надежности получаемых результатов, особенно при определении следов веществ. Основными загрязнениями любых экстрагентов являются вещества, близкие к ним по химическим и физическим свойствам. Подтверждением влияния чистоты экстрагента на предельные возможности аналитической методики являются результаты, полученные в работе [165]. В табл. 3.2 приведена чистота некоторых экстрагентов и веществ-диспергентов. Видно, что достаточной чистотой характеризуются только доочищенные специальными методами соединения. Концентрация примесей в промышленных веществах в 8–600 раз выше, чем требуется для микроэкстракции.

К сожалению, в публикациях не всегда приводят данные по содержанию в экстрагентах примесей, одноименных определяемым. Поэтому вызывают сомнения результаты, например, работы [166], где для концентрирования хлорпроизводных бензола в качестве экстрагента применен хлорбензол.

**Содержание диалкил-*о*-фталатов в экстрагентах и веществах-диспергентах, мкг/л ( $n = 3, P = 0.95$ )**

Вещество	Диметил-*	Диэтил-	Дибутил-	Ди-(2-этилгексил)-	Динонил-
CCl <sub>4</sub> ТУ 6-09-3219 (доочищен ректификацией)	<1	<0.8	<3	<2	<1
Толуол ТУ 2631-020-44493179-98	<1	<0.8	8±3	23±5	50±10
Ацетонитрил х. ч. ТУ 6-09-4326-76	<1	<0.8	<3	<2	<1
Этанол техн. ГОСТ 1830087	<1	500±60	<3	<2	<1
Этанол техн. (доочищен ректификацией)	<1	<0.8	<3	<2	<1
Метанол ТУ 6-09-1709-77	<1	<0.8	27±6	620±60	<1
<i>n</i> -Октан МРТУ 6-09-3748-74	<1	<0.8	8±2	7±3	<1
Гексан “Криохром” ТУ 6-09-14-2167-84	<1	<0.8	150±20	<2	<1
Изооктан ГОСТ 12433-83	<1	<0.8	200±20	400±30	<1
CCl <sub>4</sub> ТУ 6-09-3219	<1	<0.8	(150±20)·10 <sup>3</sup>	(5.2±0.6)·10 <sup>3</sup>	(320±40)·10 <sup>3</sup>

\* - название углеводородного радикала в диалкил-*о*-фталате

**Объем экстрагента.** Из нижеприведенного уравнения (3.11), отражающего влияние различных параметров на скорость массопередачи [86], следует, что ее величина пропорциональна поверхности массообмена  $A$ :

$$\frac{dc_o}{dt} = \frac{A\beta}{V_o(K \cdot c_B - c_o)}, \quad (3.11)$$

где  $A$  – поверхность массообмена, см<sup>2</sup>;  $c_o$  – мгновенная концентрация примеси в экстракте, мкг/см<sup>3</sup>;  $c_B$  – мгновенная концентрация примеси в водной фазе, мкг/см<sup>3</sup>;  $V_o$  – объем экстракта, см<sup>3</sup>,  $t$  – время экстракции, с;  $D$  – коэффициент распределения,  $\beta$  – коэффициент массообмена, см/с.

Поверхность капли возрастает с увеличением ее объема. Таким образом, при увеличении объема экстрагента должна возрастать скорость массообмена. Однако увеличение объема капли до 3–4 мкл и более делает ее нестабильной. Нижняя граница объема экстрагента – 1 мкл определяется его растворимостью в матрице и испарением в процессе концентрирования. Поэтому объем экстрагента для капельной экстракции чаще всего составляет 1–2.5 мкл.

При использовании мембран капля “защищена” от действия гравитационной силы. Но увеличение объема экстрагента при постоянном объеме матрицы приводит к уменьшению коэффициента концентрирования. Поэтому рекомендуемый объем экстрагента составляет 3–15 мкл [85].

При диспергировании экстрагента достигается наибольшая поверхность массообмена. Поэтому критерием выбора оптимального объема экстрагента служит минимальный объем, который можно отобрать после разделения фаз в качестве аликвоты для последующего анализа (если метод анализа не накладывает никаких ограничений на минимальный объем пробы). Рекомендуемый объем экстрагента в варианте диспергирования – 10–50 мкл [69].

**Объем анализируемого образца и паровой фазы.** Из уравнения (3.1) следует, что коэффициент концентрирования зависит от соотношения объемов капли и анализируемого раствора. Для оптимального объема капли 1 мкл объем раствора составляет обычно 1–4 мл. Этого достаточно для достижения коэффициента концентрирования более  $10^3$ , если определяют, например, малорастворимые полихлорированные бифенилы (ПХБ), галогенированные пестициды или полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Большие объемы анализируемого раствора приводят к значительному увеличению времени концентрирования [167]. Доля объема пробоотборника, заполненного паровой фазой, не должна превышать 10–20% для уменьшения неконтролируемого перехода и потерь аналитов в паровой фазе. Особенно это существенно для определения примесей летучих веществ. При парофазной капельной экстракции объем паровой фазы не должен превышать 25–30% объема раствора, т.е. для 1.5–

4 мл раствора он составляет 0.5–1 мл [85]. Увеличение объема паровой фазы увеличивает время концентрирования.

**Диспергирующий агент.** Диспергент должен хорошо смешиваться с экстрагентом и с матрицей, из которой концентрируют, а также должен способствовать образованию мелкодисперсной эмульсии экстрагента. Для уменьшения разбавления анализируемого раствора объем диспергента должен быть минимальным. При объеме анализируемого раствора 10–15 мл обычно используемые объемы диспергента составляют 0.2–2.5 мл (в 90% работ они не превышали 1 мл). Чистота вещества-диспергента также важна в концентрировании примесей (см. табл. 3.2). В качестве диспергента чаще всего применяют метанол, ацетон, этанол, ацетонитрил, реже – тетрагидрофуран [69].

**Время экстракции** зависит от скорости массопереноса аналита из матричного раствора в каплю экстрагента. Малая поверхность капли и мембраны увеличивает время достижения равновесия до часа и более. Так, для эффективного извлечения фосфорорганических эфиров мембранным концентрированием потребовалось более 15 ч [167]. В среднем время экстракции составляет 15–30 мин, очень часто концентрирование осуществляется в неравновесных условиях. При экстракции диспергированным экстрагентом из-за большой поверхности массообмена равновесие достигается не более чем за 1 мин [137]. Стадией, лимитирующей время пробоподготовки, является центрифугирование, продолжительность которого зависит от соотношения плотностей раствора и экстрагента. Время разделения фаз обычно не превышает 2–15 мин [69].

**Солевые добавки** или изменение ионной силы раствора представляют собой весьма сложный и неоднозначный фактор влияния на микроэкстракционное концентрирование. С одной стороны, гидратация ионов приводит к эффекту высаливания и, соответственно, к увеличению коэффициента распределения примесей [53, 111, 124, 135, 168, 169]. С другой стороны, появление в растворе малоподвижных гидратированных ионов уменьшает коэффициент диффузии



примесей и затрудняет перенос ананта в диффузионном слое на границе фаз раствор – экстрагент. Это замедляет экстракцию примесей, равновесие не достигается, а коэффициент концентрирования оказывается заниженным. Особенно это характерно для концентрирования в отдельную каплю, когда площадь поверхности раздела капля–раствор весьма мала. Тем не менее, стабильность концентрирования в капельном варианте экстракции возрастает из-за уменьшения неконтролируемых потерь экстрагента (растворимость его падает) и стабилизации капли благодаря выталкивающей силе для экстрагентов большой плотности [88].

В методе с диспергированием экстрагента диффузионные затруднения в массопереносе не являются определяющими из-за резкого увеличения поверхности массообмена. Негативным является дополнительное выделение экстрагента за счет высаливания, что уменьшает концентрацию ананта в экстракте. В итоге, как отмечено в работах [170–174], коэффициент концентрирования незначительно зависит от ионной силы раствора или имеет тенденцию к уменьшению. Существенное влияние солевые добавки оказывают на эффективность выделения экстракта из эмульсии. В случае экстрагентов меньшей, чем вода, плотности, выделение экстракта в отдельную фазу упрощается. При концентрировании “тяжелыми”, по сравнению с водой, экстрагентами плотность раствора с солевой добавкой не должна совпадать с плотностью экстрагента – иначе агрегирование экстракта центрифугированием может стать невозможным.

При парофазной капельной экстракции примесей солевые добавки желательны, так как площадь поверхности раздела анализируемый раствор–паровая фаза велика, а высаливающий эффект способствует выделению примесей в паровую фазу и, соответственно, в каплю экстрагента.

**Температура.** Повышение температуры благоприятно сказывается на кинетических характеристиках концентрирования – время, требуемое для концентрирования, уменьшается [55, 175]. Сложное влияние оказывает температура на термодинамические характеристики процесса. Если рассматривать

распределение примеси в системе вода (матрица)–экстрагент, то с ростом температуры растворимость ананта в экстрагенте фактически не изменяется, а в водной фазе заметно возрастает, поэтому коэффициент распределения падает. Кроме того, с ростом температуры растёт и растворимость в воде самого экстрагента. Это также уменьшает коэффициент распределения примеси и приводит к нестабильности экстракции. По этим причинам двухфазное концентрирование чаще всего осуществляют при комнатной температуре. Для трёхфазной системы раствор–пар–экстрагент влияние температуры ещё сложнее. Рост температуры увеличивает константу Генри и массовое содержание ананта в паровой фазе. Вместе с тем уменьшается коэффициент распределения в системе пар–жидкий экстрагент, что в итоге может понизить эффективность концентрирования. Кроме того, при увеличении температуры испаряется и сама матрица, затрудняя диффузию ананта в паровой фазе, что ведёт к нестабильности концентрирования. При высоких температурах заметно испарение экстрагента, что также ухудшает воспроизводимость концентрирования. Для предотвращения испарения экстрагента и получения воспроизводимых результатов предложена система охлаждения капли [136], основанная на помещении иглы микрошприца в охлаждаемую зону ( $-1^{\circ}\text{C}$ ). Для повышения температуры водных растворов предложено использовать воздействие микроволнового излучения [107].

**Перемешивание** раствора существенно повышает эффективность микроэкстракционного концентрирования. Однако при слишком интенсивном перемешивании возможны нежелательные последствия. При быстром вращении мешалки возможен отрыв капли с кончика иглы микрошприца, образование пузырьков воздуха в растворе и брызг над его поверхностью. Все это ведёт к нестабильности концентрирования. Особенно это существенно при концентрировании в отдельную каплю. Скорость вращения мешалки в этом случае не должна превышать 300–600 об/мин [61, 66, 85, 176, 177]. При концентрировании с кристаллизацией экстрагента и скоростях вращения мешалки выше 500 об/мин возможно дробление плавающей на поверхности

капли и смешивание ее с анализируемым раствором. Защита капли экстрагента мембраной позволяет повысить скорость перемешивания до 300–1500 об/мин. При более высоких скоростях возможна потеря экстрагента мембраной [63, 132, 133]. Наименьшее влияние перемешивание оказывает на стабильность концентрирования через паровую фазу. Поскольку экстрагент не находится в перемешиваемом растворе, то колебания жидкости, вызванные вращением мешалки, практически не влияют на стабильность капли. Следует избегать образования микробрызг раствора. Скорость вращения мешалки может достигать 1000–1580 об/мин [110]. В динамической микроэкстракции используют перемешивание в самой капле поступательным движением штока микрошприца – до 30–90 повторений на весь процесс. Эта утомительная процедура в настоящее время автоматизирована [66, 85]. Эффективное перемешивание раствора достигнуто с применением ультразвука [84].

**Автоматизация** микроэкстракционного концентрирования позволяет существенно повысить воспроизводимость и правильность этой процедуры пробоподготовки. В наибольшей степени автоматизированы мембранная экстракция [178], концентрирование через паровую фазу [178–181], проточная микроэкстракция и концентрирование в отдельную каплю [112, 178, 181]. Разработаны устройства, позволяющие выдавливать каплю и затягивать ее обратно в дозатор, перемешивать раствор и каплю, а также влиять на температуру процесса.

Как видно из вышеизложенного материала на результаты микроэкстракционного концентрирования влияет множество взаимозависимых факторов. Для поиска оптимальных параметров концентрирования предложено проведение факторного эксперимента [76]. Данные факторного эксперимента обрабатывают вариационным или регрессионным анализом. В итоге оценивают одновременное влияние двух или более переменных, а также исследуют взаимосвязи различных параметров и их воздействие на конечные результаты концентрирования. В табл. 3.3–3.5 приведены примеры наиболее эффективного

применения микроэкстракционного концентрирования для решения различных аналитических задач. Видно, что с помощью метода жидкофазной микроэкстракции решаются разнообразные практически важные задачи определения органических веществ, металлоорганических соединений, металлов и металлоидов. Концентрирование проводится из воды различного происхождения, соков и напитков, плазмы крови, мочи, медикаментов. Достигнутые пределы обнаружения составляют 0.0002–100 мкг/л. Чаще всего пределы обнаружения на уровне 0.0002–0.005 мкг/л достигнуты с применением микроэкстракции с эмульгированием экстрагента. Разброс в значениях пределов обнаружения для капельного и мембранного концентрирования наибольший, что, вероятно, связано с их невысокой воспроизводимостью.

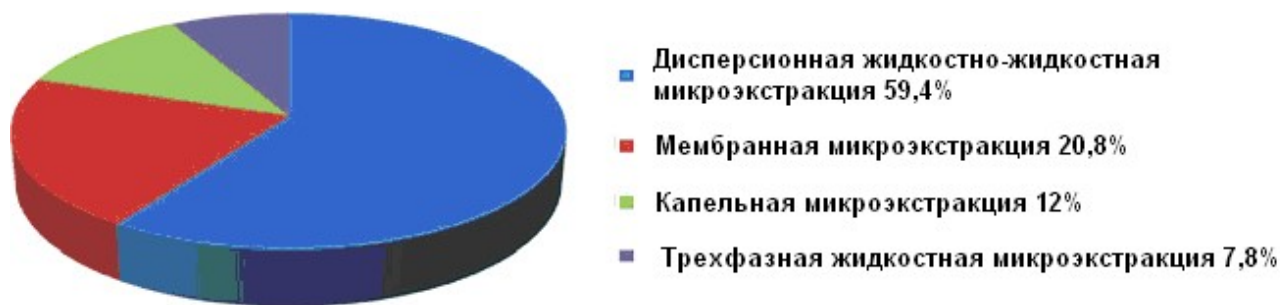


Рис. 3.18. Доля работ по различным разновидностям жидкофазной микроэкстракции [182]

Доля работ, выполненных с применением мембранного и капельного концентрирования, составляет 20.8 и 12%, соответственно. Жидкофазная микроэкстракция с диспергированием экстрагентов применяется в основном для анализа воды. Несмотря на то, что эта разновидность ЖФМЭ используется всего восемь лет, доля работ с ее применением составляет 59,4% (рис. 3.18) и непрерывно увеличивается.

Таблица 3.3

## Концентрирование капельной микроэкстракцией

Аналит	Матрица	Экстрагент	$V_{\text{эстр}}$ , мкл	Метод анализа	Предел обнаружения, мкг/л	Вариант	Ссылка
Амфетамин, метамфетамин	Моча, плазма крови, сточная вода	0.02 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	ВЭЖХ-УФ	0.5	Трехфазная экстракция	[183]
Ароматические амины	Сточная вода	Вода, pH 2	2	ВЭЖХ-УФ	0.8–1.80	Трехфазная экстракция	[184]
Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы	Питьевая, природная вода	Ионная жидкость	2	ГХ-МС	0.022–0.091	Парофазная экстракция	[185]
Бисфенол А	Природная вода	Толуол	4	ГХ-МС	0.002	ЖФМЭ в отдельную каплю	[186]
Боевые отравляющие вещества	Вода	Дихлорметан – тетрахлорметан	1	ГХ-МС	10–75	ЖФМЭ в отдельную каплю	[187]
Бупивакаин, лидокаин, тетракаин	Моча, природная вода	<i>o</i> -Дибутилфталат	1	ВЭЖХ-УФ	30–50	ЖФМЭ в отдельную каплю	[188]
Дихлорметан, <i>n</i> -ксилол, <i>n</i> -ундекан	Вода	Ионная жидкость	2	ГХ-МС	5.6–15.6	Парофазная экстракция	[189]
Кофеин	Напитки, кофе, чай	Хлороформ	1	ГХ-МС	4	Экстракция из капли в каплю	[190]
Летучие галогенуглеводороды	Питьевая вода	<i>n</i> -Гексан	3	ГХ-микроЭЗД	0.001–0.02	Проточная экстракция	[191]
Метоксиацетофены	Вода	Толуол	1	ГХ-МС	1	Экстракция из капли в каплю	[192]

Таблица 3.3 (продолжение)

ПАУ	Питьевая вода	Бензол	3	ГХ-МС	0.001–0.01	Проточная экстракция	[193]
Пестициды	Сточная вода	Толуол	2	ГХ-МС	0.022–0.101	ЖФМЭ в отдельную каплю	[194]
Растворимые в жирах витамины (А, D2, D3)	Питьевая вода, соки, моча	<i>n</i> -Ундеканол	15	ВЭЖХ-УФ	1.0–3.5	С отверждением капли	[195]
Спирты С1-С5	Вода, пиво	<i>n</i> -Октанол	0.8	ГХ-МС	1–97	Парофазная экстракция	[196]
Терпены	Вода	<i>n</i> -Ксилол	2.5	ГХ-МС	1–26	ЖФМЭ в отдельную каплю	[197]
Алюминий	Природная вода, кофе, чай	8-Гидроксихинолин	4	ИСП-МС	0.0033	Проточная экстракция	[198]
Висмут, мышьяк, олово, ртуть, свинец, сурьма	Природная вода	Вода, содержащая палладий (II)	3	ИСП-МС	0.01–0.8	Парофазная экстракция	[199]
Кадмий	Природная вода	Бензиловый спирт	4	ААС	0.0035	ЖФМЭ в отдельную каплю	[200]
Кобальт (II), Никель (II)	Питьевая, природная, сточная вода	<i>n</i> -Ундеканол	20	ААС	0.0003–0.0004	С отверждением капли	[201]
Ртуть	Вода	<i>m</i> -Ксилол	10	ААС	0.01	ЖФМЭ в отдельную каплю	[202]
Свинец	Питьевая, природная, сточная вода	<i>n</i> -Ундеканол	20	ААС	0.0009	С отверждением капли	[203]

Таблица 3.4

## Концентрирование мембранной микроэкстракцией

Аналит	Матрица	Экстрагент	$V_{\text{экстр}}$ , мкл	Метод анализа	Предел обнаружения, мкг/л	Вариант	Ссылка
Алкилфосфоновые кислоты	Вода	Трихлорэтилен	8	ГХ-МС	0.10–0.75	Двухфазная экстракция	[204]
Амитриптилин, имипрамин, сертралин	Питьевая вода, плазма крови, моча	Вода, рН 2.1	24	ВЭЖХ-УФ	0.5–0.7	Трехфазная экстракция	[205]
Амфетамин, метиллендиоксиметамфетамин	Моча	<i>n</i> -Нонанол	3	ГХ-МС	0.25–1.00	Парофазная мембранная	[206]
Ароматические амины	Природная, сточная вода	Вода, рН 2	5	ВЭЖХ-УФ	0.01–0.25	Трехфазная экстракция	[207]
Боевые отравляющие вещества	Вода	Хлороформ	5	ГХ-МС	0.02–0.09	Двухфазная экстракция	[208]
Галогенуксусные кислоты	Вода	<i>n</i> -Октанол	20	ГХ-ЭЗД	0.1–18	Парофазная мембранная	[209]
Галогенпроизводные эфиров	Природная вода	Толуол	4	ГХ-ПИД ГХ-ЭЗД	0.55–4.30 0.11–0.34	Двухфазная экстракция	[210]
Гербициды	Природная, сточная вода	<i>n</i> -Октанол	4	ГХ-МС	0.00051–0.0137	Двухфазная экстракция	[211]
Длинноцепочечные жирные кислоты (C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> )	Сточная вода	<i>n</i> -Октанол	4	ГХ-МС	0.0093–0.015	Двухфазная экстракция	[212]

Таблица 3.4 (продолжение)

Ингибиторы обратного захвата серотонина	Природная, сточная вода	Вода, pH 2	20	ВЭЖХ-МС-МС	0.0041–0.618	Трехфазная экстракция	[213]
Карбаминатные пестициды	Питьевая, природная вода	<i>n</i> -Октанол	2	ГХ-МС	0.2–0.8	Двухфазная экстракция	[214]
Кленбутерол	Моча	5 М HCOOH	10	ВЭЖХ-МС-МС	0.007	Экстракция во вращающуюся мембрану	[215]
Медпрепараты	Плазма крови	50 мМ HCl	20	ВЭЖХ-МС	25–50	Мембранная экстракция из капли в каплю	[216]
Нитрофенолы	Вода	Вода, pH 13	4	ВЭЖХ-УФ	0.45–0.98	Трехфазная экстракция	[217]
ПАУ	Питьевая, природная вода	Толуол	3	ГХ-МС	0.005–0.011	Двухфазная экстракция	[218]
Первичные амины	Природная вода	Тот же	3	ГХ-МС	0.29–0.44	Двухфазная экстракция	[219]
ПХБ	Природная вода	Толуол	3	ГХ-МС	0.013–0.041	Двухфазная экстракция	[220]
Сальбутамол, тер-буталин	Питьевая, природная вода, моча	1 М водный раствор NaBr	24	ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-МС	0.5–2.5	Трехфазная экстракция	[221]
Серосодержащие пестициды	Питьевая, природная вода, зеленый чай	<i>o</i> -Ксилол	5	ГХ-ПФД	1.16–48.48	Двухфазная экстракция	[222]
Сульфонамиды	Вода	0.15 М раствор NaOH	7.5	ВЭЖХ-УФ	0.11–0.77	Трехфазная экстракция	[223]



Таблица 3.5

## Микроэкстракционное концентрирование с диспергированием экстрагента

Аналит	Матрица	Экстрагент	$V_{\text{экстр}}$ , мкл	Метод анализа	Предел обнаружения, мкг/л	Плотность экстрагента	Ссылка
Галогенированные органические вещества	Питьевая, природная вода	2-Додеканол	10	ГХ-ЭЗД	0.005–0.05	«легкий»	[224]
ПАУ	Природная вода	Тетрахлорэтилен	8	ГХ-ПИД	0.007–0.030	«тяжелый»	[225]
Ароматические амины	Питьевая, природная, сточная вода	Ионная жидкость	50	ВЭЖХ-УФ	0.46–2.6	«тяжелый»	[226]
ПХБ	Природная, сточная вода	Хлорбензол	10	ГХ-ЭЗД	0.001–0.002	«тяжелый»	[227]
Серосодержащие пестициды	Питьевая, техническая вода, зеленый чай	Тетрахлорметан	10	ГХ-ПФД	0.21–3.05	«тяжелый»	[228]
Фосфорсодержащие пестициды	Природная, сточная, техническая вода	Хлорбензол	12	ГХ-ПФД	0.003–0.02	«тяжелый»	[229]
Хлорсодержащие пестициды	Питьевая, природная вода	Гексадекан	10	ГХ-ЭЗД	0.011–0.11	«легкий»	[230]
Эфиры фталевой кислоты	Питьевая, природная вода	Хлорбензол	10	ГХ-МС	0.002–0.008	«тяжелый»	[231]
Хлорфеноксиуксусные кислоты	Природная вода	Тетрахлорэтилен	80	ВЭЖХ-УФ	2.3–3.3	«тяжелый»	[232]

Таблица 3.5(продолжение)

Триазин-гербициды	Питьевая, природная вода	Хлорбензол	12	ГХ-МС	0.021–0.12	«тяжелый»	[233]
Хлорфенолы	Питьевая, природная вода	Хлорбензол	10	ГХ-ЭЗД	0.010–2.0	«тяжелый»	[234]
Трициклические антидепрессантные препараты	Вода, плазма крови	Тетрахлорметан	18	ГХ-ПИД	0.005–0.01	«тяжелый»	[235]
Золото (III)	Питьевая вода	Хлорбензол	40	ААС	0.005	«тяжелый»	[236]
Кобальт (II)	Питьевая, природная вода	Смесь ионных жидкостей	70	УФС	0.14	«тяжелый»	[237]
Кобальт, никель	Природная вода	Тетрахлорметан	15	ААС	0.021–0.033	«тяжелый»	[238]
Кобальт, палладий	Питьевая, природная вода	1,2-Дихлорбензол	70	УФС	0.2–0.25	«тяжелый»	[230]
Палладий	Питьевая, природная вода	Тетрахлорметан	40	ААС	0.0024	«тяжелый»	[240]
Ртуть (II)	Питьевая, природная вода	Смесь ионных жидкостей	70	УФС	0.3	«тяжелый»	[241]
Свинец (II)	Питьевая, природная вода	Тетрахлорметан	35	ААС	0.02	«тяжелый»	[242]
Селен	Питьевая, природная вода	Тетрахлорметан	35	ААС	0.05	«тяжелый»	[243]

## Заключение

Наиболее распространенным методом микроэкстракционного концентрирования примесей по-прежнему является твердофазная микроэкстракция [66, 244]. По эффективности концентрирования летучих и среднелетучих веществ даже в неравновесном варианте ТФМЭ заметно превосходит. По уровню автоматизации ЖФМЭ также пока отстает от твердофазной. Промышленного производства автоматизированных устройств для концентрирования жидкофазной микроэкстракцией пока еще нет, имеются лишь отдельные исследовательские разработки. Тем не менее, ЖФМЭ обладает многими достоинствами, а ряде случаев она опережает ее. Это фактически отсутствие экстрагента – растворителя, объединение стадий концентрирования и дозирования, экспрессность и высокая эффективность концентрирования. В отличие от ТФМЭ жидкофазная микроэкстракция не требует дорогостоящих волокон-адсорбентов. Кроме того, для этих волокон характерен “эффект памяти” и они склонны к потере своих сорбционных свойств при длительной работе. В ЖФМЭ “эффект памяти” может быть обусловлен лишь иглой микрошприца, которая может быть легко заменена. Метод ЖФМЭ позволяет концентрировать и определять лабильные соединения, что затруднено для ТФМЭ. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагента позволяет концентрировать полярные вещества, что методом ТФМЭ выполнимо только с применением дериватизации. Степень извлечения примесей в ТФМЭ невелика и обычно не превышает нескольких процентов, что связано с затруднением диффузионного массопереноса в твердом сорбенте [66]. Для жидких экстрагентов этот фактор влияет гораздо меньше, и поэтому степень извлечения даже труднолетучих веществ в ЖФМЭ может составлять 60–100%. В отличие от твердофазной микроэкстракции, ЖФМЭ позволяет более гибко применять различные химические реакции дериватизации в процессе извлечения примесей. Для ЖФМЭ значительно проще реализуется сочетание с хроматографическими методами анализа. Достигнутая

чувствительность определения примесей высока и продолжает повышаться. Разработанные методики ЖФМЭ-концентрирования отвечают концепции “зеленой химии”, т.к. позволили уменьшить объем применяемого экстрагента в 5000–30000 раз по сравнению с традиционной жидкостной макроэкстракцией. Примеры применения ЖФМЭ для решения различных аналитических задач приведены в табл. 3.3–3.5. Высокие темпы развития ЖФМЭ проиллюстрированы гистограммой, помещенной на диаграмме. Видно, что в 2001 г. число публикаций по ЖФМЭ только с УЗ-эмульгированием экстрагентов составляло 18% от работ по ТФМЭ, в 2011 г. – 33%. С учетом всех разновидностей ЖФМЭ ее доля превышает 60%.

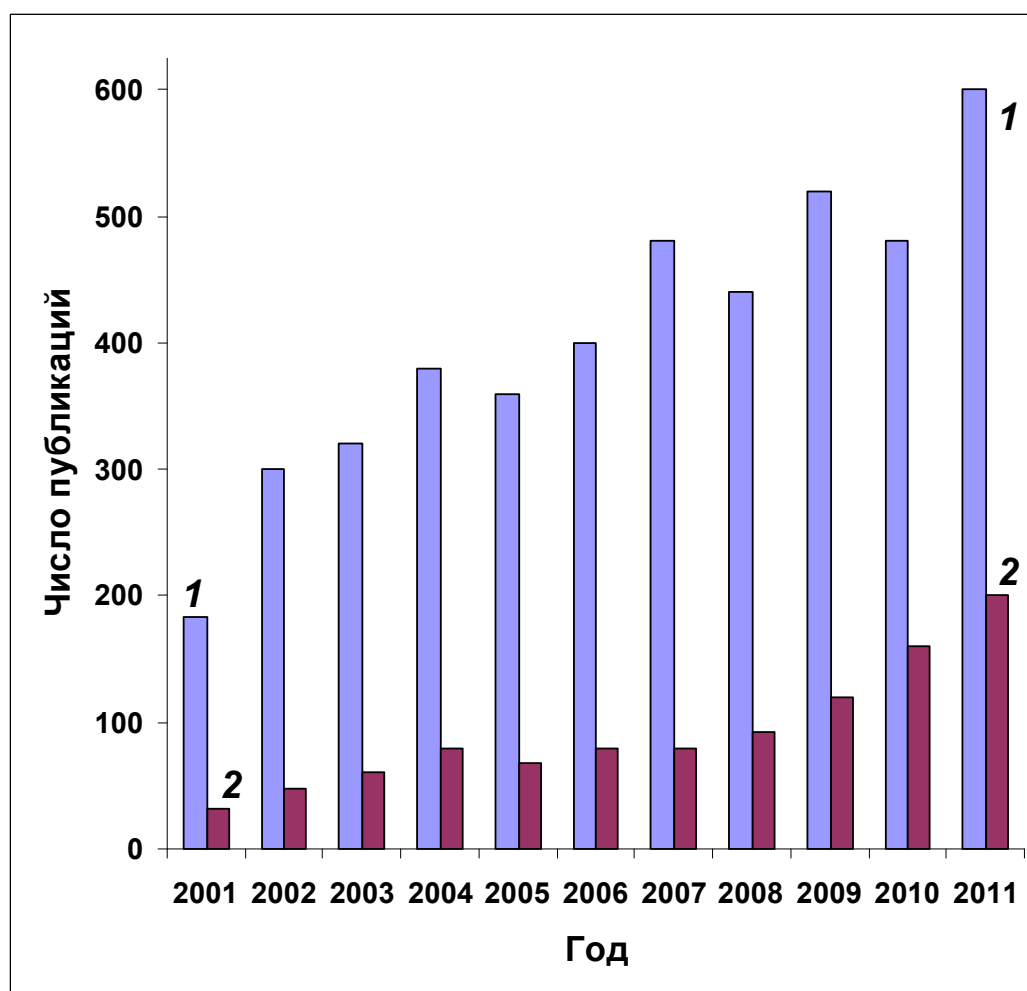


Диаграмма. Сравнение числа публикаций по ТФМЭ (1) и ЖФМЭ (2) с ультразвуковым эмульгированием экстрагента 59.4–58% [245]

Дальнейшее совершенствование обоих методов связано с применением новых селективных экстрагентов и сорбционных покрытий, например, хирально активных фаз, новых ионообменников, иммуноаффинных и полимерных сорбентов с применением иммерсионной печати. Решение проблемы микроэкстракции примесей из образцов биологического характера связано с разработкой новых биосовместимых экстрагентов и сорбентов для прямого определения аналитов, минуя стадию очистки проб. Безусловным требованием развития ТФМЭ и ЖФМЭ является полная автоматизация концентрирования примесей от их извлечения до введения в аналитический прибор [246]. Наиболее информативный анализ веществ возможен сочетанием обоих методов концентрирования [247].

### **Список литературы, используемой для подготовки раздела 3 и Заключения**

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов. М.: Химия, 1988. 268 с.
2. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004. 323 с.
3. Shokoufia N., Shemirani F., Assadi Y. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. P. 349.
4. Gharehbaghi M., Shemirani F., Davudabadi Farahani M. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 165. P. 1049.
5. Taghi Naseri M., Payam H., Milani Hosseini M.-R., Assadi Y. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 610. № 1. P. 135.
6. Jiang H., Qin Y., Hu B. // *Talanta.* 2008. V. 74. № 5. P. 1160.
7. Shamsipur M., Ramezani M. // *Talanta.* 2008. V. 75. P. 294.
8. Li L., Hu B. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 472.
9. Kokya T.A., Farhadi K. // *J. Hazard Mat.* 2009. V. 169. P. 726.
10. Xia L., Hu B., Jiang Z., Wu Y., Li L., Chen R. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 441.
11. Nazari S. // *Microchem. J.* 2008. V. 90. P. 107.
12. Nazari S. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 165. P. 200.
13. Bagheri H., Naderi M. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 165. P. 353.
14. Chamsaz M., Arbab-Zavar M.H., Darroudi A., Salehi T. // *J. Hazard Mat.* 2009. V. 167. P. 597.
15. Zeini Jahromi E., Bidari A., Assadi Y., Milani Hosseini M.-R., Jamali M.R. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 585. P. 305.
16. Taghi Naseri M., Milani Hosseini M.-R., Assadi Y., Kiani A. // *Talanta.* 2008. V. 75. № 1. P. 56.
17. Liang P., Sang H. // *Anal. Biochem.* 2008. V. 380. P. 21.
18. Shirani Bidabadi M., Dadfarnia S., Haji Shaban A.M. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 166. P. 291.

19. Dadfarnia S., Salmanzadeh A.M., Haji Shabani A.M. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 623. P. 163.
20. Cao J., Liang P., Liu R. // *J. Hazard. Mat.* 2008. V. 152. P. 910.
21. Xia L., Hu B., Wu Y. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1173. P. 44.
22. Fan Z., Liu X. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1180. P. 187 .
23. Xiao Q., Hu B., He M. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1211. P. 135.
24. Birjandi A.P., Bidari A., Rezaei F., Milani Hosseini M.-R., Assadi Y. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. № 1–2. P. 19.
25. Bidari A., Zeini Jahromi E., Assadi Y., Milani Hosseini M.-R. // *Microchem. J.* 2007. V. 87. P. 6.
26. Reddy-Noone K., Jain A., Verma K.K. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1148. P. 145.
27. Nagaraju D., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1161. P. 89.
28. Kawaguchi M., Ito R., Endo N., Okanouchi N., Sakui N., Saito K., Nakazawa H. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1110. P. 1.
29. Chia K.-J., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1103. P. 158.
30. Cortada C., Vidal L., Tejada S., Romo A., Canals A. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 638. P. 29.
31. Romero J., López P., Rubio C., Batlle R., Nerín C. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1166. P. 24.
32. Liu Y., Hashi Y., Lin. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 585. P. 294.
33. Pardasani D., Kanaujia P.K., Gupta A.K., Tak V., Shrivastava R.K., Dubey D.K. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1141. P. 151.
34. Chiang J.-S., Huang S.-D. // *Talanta.* 2008. V. 75. P. 70.
35. Sereshti H., Karimi M., Samadi S. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 198.
36. Shrivastava K., Wu H.-F. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1170. P. 9.
37. Jiang H., Hu B., Chen B., Xia L. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 634. № 1. P. 15.
38. Gil S., de Loos-Vollebregt M.T.C., Bendicho C. // *Spectrochim. Acta. Part B.*

2009. V. 64. № 3. P. 208.

39. Sekar R., Wu H.F. // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 18. P. 6306.
40. Shrivastava K., Wu H.-F. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 605. P. 153.
41. Xu L., Gong X.Y., Lee H.K., Hauser P.C. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1205. P. 158.
42. Petersen N.J., Jensen H., Hansen S.H., Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 1496.
43. Baghdadi M., Shemirani F. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 613. P. 56.
44. Fu L., Liu X., Hu J., Zhao X., Wang H., Wang X. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 632. № 2. P. 289.
45. Sobhi H.R., Yamini Y., Esrafilian A., Abadi R.H.H.B. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1196–1197. P. 28.
46. Deng C., Yang X., Zhang X. // *Talanta.* 2005. V. 68. P. 6.
47. Deng C., Yao N., Wang A., Zhang X. // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 536. P. 237.
48. De Santana F.J.M., De Oliveira A.R.M., Bonato P.S. // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 549. № 1–2. P. 96.
49. Ho T.S., Reubsæet J.L., Anthonsen H.S., Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1072. № 1. P. 29.
50. Ebrahimzadeh H., Yamini Y., Gholizade A., Sedighi A., Kasraee S. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 626. P. 193.
51. Ebrahimzadeh H., Yamini Y., Sedighi A., Rouini M.R. // *J. Chromatogr. B.* 2008. V. 863. P. 229.
52. Bagheri H., Khalilian F., Babanezhad E., Eshaghi A., Rouini M.R. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 610. P. 211.
53. Shariati S., Yamini Y., Darabi M., Amini M. // *J. Chromatogr. B.* 2007. V. 855. P. 228.
54. Esrafilian A., Yamini Y., Shariati S. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 604. P. 127.
55. He Y., Kang Y.-J. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1133. P. 35.
56. Yazdi A.S., Razavi N., Yazdinejad S.R. // *Talanta.* 2008. V. 75. P. 1293.



57. Agrawal K., Wu H.-F. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007. V. 21. P. 3352.
58. Lai B.-W., Liu B.-M., Malik P.K., Wu H.-F. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 576. P.
59. Melwanki M.B., Chen W.-S., Bai H.-Y., Lin T.-Y., Fuh M.-R. // *Talanta.* 2009. V. 78. P. 618.
60. Ma M., Kang S., Zhao Q., Chen B., Yao S. // *J. Pharm. and Biomed. Anal.* 2006. V. 40. № 1. P. 128.
61. Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. P. 32.
62. Yamini Y., Reimanna C.T., Vatanara A., Jönsson J.Å. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1124. P. 57.
63. Melwanki M.B., Huanga S.-D., Fuh M.-R. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 373.
64. Chiang J.-S., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1185. P. 19.
65. Kokosa J.M., Przyjazny A. // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 983. № 1–2, 3. P. 205.
66. Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. *Solvent microextraction: theory and practice.* New Jersey: J. Wiley & Sons, 2009. 324 p.
67. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1153. P. 130.
68. Xu L., Basheer C., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1152. P. 184.
69. Zang X.-H., Wu Q.-H., Zhang M.-Y., Xi G.-H., Wang Z. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2009. V. 37. № 2. P. 161.
70. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. // *J. Chromatogr. B.* 2005. V. 817. P. 3.
71. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64. P. 1.
72. Hyötyläinen T., Riekkola M.-L. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 614. P. 27.
73. Nováková L., Vlcková H. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 656. P. 8.
74. Xu L., Basheer C., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 701.
75. Hakkarainen M. // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2007. V. 70. P. 229.
76. Stalikas C, Fiamegos Y, Sakkas V., Albanis T. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 175.

77. Sarafraz-Yazdi A., Amiri A. // Trends Anal. Chem. 2010. V 29. № 1. P. 1.
78. Arce L., Nozal L., Simonet B.M., Ríos A, Valcárcel M. // Trends Anal. Chem. 2009. V. 2817. P. 842.
79. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. // J. Chromatogr. A. 2008. V 1184. P. 132.
80. Stalikas CD., Fiamegos Y.C. // Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. № 6. P. 533.
81. Vieira M.A, Grinberg P., Bobeda C.R.R., Reyes M.N.M., Campos R.C // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64. P. 459.
82. Anthemidis A.N., Ioannou K.-I.G. // Talanta. 2009. V. 80. P. 413.
83. Quintana M.C, Ramos L. // Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. № 5. P. 418.
84. Wardencki W., Curylo J., Namies'nik J. // J. Biochem. Biophys. Methods. 2007. V. 70. P. 275.
85. Jeannot M.A., Przyjazny A., Kokosa J.M. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2326.
86. Ganjali M.R., Sobhi H.R., Farahani H., Norouzi P., Di-narvand R., Kashtiaray A. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2337.
87. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341.
88. Крылов В.А., Пылова Е.В., Чернова О.Ю., Лизунова Г.М., Крылов А.В. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 11. С. 1132.
89. Амелин В.Г., Лаврухин Д.К., Третьяков А.В. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 10. С. 1007.
90. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 77.
91. Fan Y.C, Chen M.L., Shen-Tu S., Zhu Y. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 10. С. 1046.
92. Jeannot M.A., Cantwell F.F. // Anal. Chem. 1996. V. 68. № 13. P. 2236.
93. Jeannot M.A., Cantwell F.F. // Anal. Chem. 1997. V. 69. № 2. P. 235.

94. Wells, M.J.M., Somenath M.M. Principles of extraction and the extraction of semivolatile organics from liquids /Ed. J. D. Winefordner. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003. 37 p.
95. Psillakis E., Kalogerakis N. Developments in single-drop microextraction // Trends in Anal. Chem. 2002. V. 21. № 1. P. 54-64.
96. Xu J., Liang P., Zhang T. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 597. P. 1.
97. López-Jiménez F.J., Rubio S., Pérez-Bendito D. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1195. P. 25.
98. Yangcheng L., Quan L., Guangsheng L., Youyuan D. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 566. P. 259.
99. Sarafraz-Yazdi A., Raouf-Yazdinejad S., Eshaghi Z. // Chromatographia. 2007. V. 66. № 7/8. P. 613.
100. Sarafraz-Yazdi A., Mofazzeli F, Eshaghi Z. // Chromatographia. 2008. V. 67. № 1/2. P. 49.
101. Yazdia A.S., Mofazzeli F., Eshaghi Z. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 5086.
102. Khalili Zanjani M.R, Yamini Y, Shariati S., Jönsson J. A. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 585. P. 286.
103. Khalili-Zanjani M.R., Yamini Y, Yazdanfar N., Shariati S. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 606. P. 202.
104. Farahani H., Yamini Y., Shariati S., Khalili-Zanjani M.R., Mansour-Baghahi S. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 626. P. 166.
105. Farahani H., Ganjali M.R., Dinarvand R., Norouzi P. // Talanta. 2008. V. 76. № 4. P. 718.
106. Theis A.L., Waldack A.J., Hansen S.M., Jeannot M.A. // Anal. Chem. 2001. V. 73. № 23. P. 5651.
107. Vidal L., Domini C.E., Grané N., Psillakis E., Canals A. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 592. P. 9.
108. Aguilera-Herrador E., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1201. P. 106.

109. Peng J.-F., Liu J.-F., Jiang G.-B., Tai C., Huang M.-J. // *J. Chromatogr.* 2005. V. 1072. P. 3.
110. Vidal L., Psillakis E., Domini C.E., Grané N., Marken F., Canals A. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 584. P. 189.
111. Saraji M. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1062. P. 15.
112. Myung S.-W., Yoon S.-H., Kim M. // *Analyst.* 2003. V. 128. P. 1443.
113. Ma M., Cantwell F.F. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. № 2. P. 388.
114. Liu W., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. № 18. P. 4462.
115. Wu H.-F., Yen J.-H., Chin C.-C. // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 5. P. 1707.
116. Anthemidis A.N., Adam I.S.I. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 632. P. 216.
117. He Y., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1122. P. 7.
118. Xia L., Li X., Wu Y., Hu B., Chen R. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63. P. 1290.
119. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. № 14. P. 2650.
120. Li G., Zhang L., Zhang Z. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1204. P. 119.
121. Chiang J.-S., Huang S.-D. // *Talanta.* 2007. V. 71. P. 882.
122. Wu J., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1133. P. 13.
123. Lin C.-Y., Huang S.-D. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 612. P. 37.
124. Lin C.-Y., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. P. 79.
125. Wu J., Ee K.H., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1082. № 2. P. 121.
126. Jiang X., Oh S.Y., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 6. P. 1689.
127. Chen C.-C., Melwanki M.B., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1104. P. 33.
128. Yazdi A.S., Es'haghi Z. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1082. P. 136.
129. Wu J., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1092. № 2. P. 182.
130. Peng J.-F., Liu J.-F., Hu X.-L., Jiang G.-B. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1139. P. 165.

131. Ho T.S., Vasskog T., Anderssen T., Jensen E., Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 592. P. 1.
132. Jiang X., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. № 18. P. 5591.
133. Yu C., Liu Q., Lan L., Hu B. // *J. Chromatogr. A.* V. 1188. № 2. P. 124.
134. Vora-Adisak N., Varanusupakul P. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1121. P. 236.
135. Varanusupakul P., Vora-Adisak N., Pulpoka B. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 598. P. 82.
136. Huang S.-P., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1176. P. 19.
137. Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.-R., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1116. P. 1.
138. Ozcan S., Tor A., Aydin M.E. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 647. P. 182.
139. Fontana A.R., Wuilloud R.G., Luis D. Martínez L.D., Altamirano J.C. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 147.
140. Saleh A., Yamini Y., Faraji M., Rezaee M., Ghambarian M. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 6673.
141. Ma J.J., Du X., Zhang J.W., Li J.C., Wang L.Z. // *Talanta.* 2009. V. 80. P. 980.
142. Regueiro J., Llompart M., Psillakis E., Garcia-Monteagudo J.C., Garcia-Jares C. // *Talanta.* 2009. V. 79. P. 1387.
143. Regueiro J., Llompart M., Garcia-Jares C., Garcia-Monteagudo J.C., Cela R. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1190. P. 27.
144. Xu H., Ding Z., Lv L., Song D., Feng Y.-Q. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 636. P. 28.
145. Leong M.-I., Huang S.-D. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1211. P. 8.
146. Hashemi P., Beyranvand S., Mansur R.S., Ghiasvand A.R. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 655. P. 60.
147. Moinfar S., Milani Hosseini M.-R. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 169. P. 907.
148. Berijani S., Assadi Y., Anbia M., Milani Hosseini M.-R., Aghaee E. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1123. № 1. P. 1.

149. Baliza P.X., Teixeira L.S.G., Lemos V.A. // *Microchem. J.* 2009. V. 93. P. 220.
150. Wu Q., Li Y., Wang C., Liu Z., Zang X., Zhou X., Wang Z. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 638. P. 139.
151. Li S., Cai S., Hu W., Chen H., Liu H. // *Spectrochim. Acta. Part. B.* 2009. V. 64. P. 666.
152. Mohammadi S.Z., Afzali D., Baghelani Y.M. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 653. P. 173.
153. Khalili-Zanjani M.R., Yamini Y., Shariati S., Jönsson J.A. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 585. P. 286.
154. Guo L., Lee H.K. // *J.Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 5040.
155. Hu X.-Z., Wu J.-H., Feng Y.-Q. // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 7010.
156. Su Y.-S., Jen J.-F. // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 5043.
157. Andruch V., Burdel M., Kocúrová L., Šandrejová J., Balogh I.S. // *Trends in Analytical Chemistry* 2013.V. 49. P. 19.
158. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 281 с.
159. Liu J.-F., Chi Y.-G., Jiang G.-B., Tai C., Peng J.-F., Hu J.-T. // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1026. P. 143.
160. Liu J.-F., Jiang G.-B., Chi Y.-G., Cai Y.-Q., Zhou Q.-X., Hu J.T. // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 5870.
161. Vidal L., Chisver A., Canals A., Salvador A. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1174. P. 95.
162. Liu J.-F., Peng J.-F., Chi Y.-G., Jiang G.-B. // *Talanta.* 2005. V. 65. P. 705.
163. Tserovsky E., Arpadjan S., Karadjova I. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 85.
164. Tserovsky E., Arpadjan S. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 6. P. 487.
165. Крылов В.А., Волкова В.В. // *Журн. аналит. химии.* 2015. № 5. С. 510.
166. Kozani R.R., Assadi Y., Shemirani F., Milani Hosseini M.-R., Jamali M.R. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 387.

167. García-López M., Rodríguez I., Cela R. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625. P. 145.
168. Palit M., Pardasani D., Gupta A. K., Dubey D.K. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 2. P. 711.
169. Lee H.S.N., Sng M.T., Basheer C., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1196–1197. № 1–2. P. 125.
170. Liang P., Xu J., Li Q. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609. P. 53.
171. Guo J.-H., Li X.-H., Cao X.-L., Li Y., Wang X.-Z., Xu X.-B. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 3038.
172. Rezaei F., Bidari A., Birjandi A.P., Milani Hosseini M.-R., Assadi Y. // *J. Hazard. Mat.* 2008. V. 158. P. 621.
173. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M.R. // *J. Chromatogr. A.* V. 1172. P. 105.
174. Li Y., Wei G., Hu J., Liu X., Zhao X., Wang X. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 615. P. 96.
175. Hou L., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 2784.
176. Tor A., Aydin M. E. // *Anal. Chim. Acta.* V. 575. № 1. P. 138.
177. Amvrazi E.G., Tsiropoulos N.G. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 2789.
178. Ouyang G., Zhao W., Pawliszyn J. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1138. P. 47.
179. Ouyang G., Zhao W., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 8122.
180. Mohammadi A., Alizadeh N. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1107. P. 19.
181. Kokosa J.M. / US Patent. 7.178.414 B1. (20.02.2007).
182. Kokosa J.M. // *Trends in Analytical Chemistry.* V. 43. 2013. P. 2–13.
183. He Y., Kang Y.J. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1133. P. 35.
184. Yazdi A. S., Eshaghi Z. // *Talanta.* 2005. V. 66. № 3. P. 664.
185. Pena Pereira F., Lavilla I. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64. P. 1.
186. Kawaguchi M., Ito R., Endo N., Okanouchi N., Sakui N., Saito K., Nakazawa H. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1110. P. 1.

187. Palit M., Pardasani D., Gupta A. K., Dubey D.K. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 2. P. 711.
188. Ma M., Kang S., Zhao Q., Chen B., Yao S. // *J. Pharm. and Biomed. Anal.* 2006. V. 40. № 1. P. 128.
189. Aguilera Herrador E., Lucena R., Córdenas S., Valcárcel M. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. № 3. P. 793.
190. Shrivastava K., Wu H.F. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1170. P. 9.
191. Li Y., Zhang T., Liang P. // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 536. P. 245.
192. Wu H.F., Yen J.H., Chin C.C. // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 5. P. 1707.
193. Liu Y., Hashi Y., Lin // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 585. P. 294.
194. Cortada C., Vidal L., Tejada S., Romo A., Canals A. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 638. P. 29.
195. Sobhi H.R., Yamini Y., Esrafil A., Abadi R.H.H.B. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1196–1197. P. 28.
196. Saraji M. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1062. P. 15.
197. Romero J., Lope P., Rubio C., Batlle R., Negró C. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1166. P. 24.
198. Xia L., Hu B., Jiang Z., Wu Y., Li L., Chen R. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 441.
199. Gil S., de Loos Vollebregt M.T.C., Bendicho C. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64. № 3. P. 208.
200. Nazari S. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 165. P. 200.
201. Shirani Bidabadi M., Dadfarnia S. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 166. P. 291.
202. Bagheri H., Naderi M. // *J. Hazard. Mat.* 2009. V. 165. P. 353.
203. Dadfarnia S., Salmanzadeh A.M., Haji Shabani A.M. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 623. P. 163.
204. Pardasani D., Kanaujia P.K., Gupta A.K., Tak V., Shrivastava R.K., Dubey D.K. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1141. P. 151.
205. Esrafil A., Yamini Y., Shariati S. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 604. P. 127.
206. Chiang J.S., Huang S.D. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1185. P. 19.



207. Yazdi A.S., Eshaghi Z. // *J. Chromatogr. A.* 2005.V. 1082. P. 136.
208. Lee H.S.N., Basheer C., Lee H.K. // *J. Chromatogr.* 2006. V. 1124. № 1–2. P. 91.
209. Varanusupakul P., VoraAdisak N., Pulpoka B. // *Anal.Chim. Acta.* 2007. V. 598. P. 82.
210. Chiang J.S., Huang S.D. // *Talanta.* 2007. V. 71.P. 882.
211. Wu J., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 20. P. 7292.
212. Wu J., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1133. P. 13.
213. Vasskog T., Anderssen T., Pedersen Bjergaard S., Kallenborn R., Jensen E. // *J. Chromatogr. A.* 2008.
214. Zhang J., Lee H.K. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1117. P. 31.
215. Melwanki M.B., Huanga S.D., Fuh M.R. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 373.
216. Ho T.S., Reubsæet J.L., Anthonsen H.S., Pedersen Bjergaard S., Rasmussen K.E. // *J.Chromatogr. A.* 2005. V. 1072. № 1. P. 29.
217. Jiang X., Oh S.Y., Lee H.K. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. №6. P. 1689.
218. Charalabaki M., Psillakis E., Mantzavinos D., Kalogerakis N. // *Chemosphere.* 2005. V. 60. P. 690.
219. Chia K.J., Huang S.D. // *J. Chromatogr. A.* 2006.V. 1103. P. 158.
220. Li G., Zhang L., Zhang Z. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1204. P. 119.
221. Yamini Y., Reimanna C.T., Vatanara A., Jönsson J.E. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1124. P. 57.
222. Xiong J., Hu B. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. №1–2. P. 7.
223. Lin C.Y., Huang S.D. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 612. P. 37.
224. Leong M.I., Huang S.D. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1211. P. 8.
225. Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.R., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. // *J. Chromatogr. A.* 2006.V. 1116. P. 1.
226. Fan Y.C., Hu Z.L., Chen M.L., Tu C.S., Zhu Y. // *Chinese Chemical Letters.* 2008. V. 19. P. 985.
227. Rezaei F., Bidari A., Birjandi A.P., Milani Hosseini M.R., Assadi Y. // *J. Hazard. Mat.* 2008. V. 158. P. 621.
228. Xiong J., Hu B. // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. №1–2. P. 7.

229. Berijani S., Assadi Y., Anbia M., Milani Hosseini M.R., Aghae E. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1123. № 1. P. 1.
230. Leong M.I., Huang S.D. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 7645.
231. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M.R. // J. Chromatogr. A. V. 1172. P. 105.
232. Melwanki M.B., Fuh M.R. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1207. P. 24.
233. Nagaraju D., Huang S.D. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1161. P. 89.
234. Fattahi N., Assadi Y., Hosseini M.R., Jahromi E.Z. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1157. № 1–2. P. 23.
235. Yazdi A.S., Razavi N., Yazdinejad S.R. // Talanta. 2008. V. 75. P. 1293.
236. Shamsipur M., Ramezani M. // Talanta. 2008. V. 75. P. 294.
237. Gharehbaghi M., Shemirani F., Davudabadi Farahani M. // J. Hazard. Mat. 2009. V. 165. P. 1049.
238. Jiang H., Qin Y., Hu B. // Talanta. 2008. V. 74. № 5. P. 1160.
239. Shokoufia N., Shemirani F., Assadi Y. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 597. P. 349.
240. Liang P., Zhao E., Li F. // Talanta. 2009. V. 77. P. 1854.
241. Baghdadi M., Shemirani F. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 613. P. 56.
242. Taghi Naseri M., Milani Hosseini M.R., Assadi Y., Kiani A. // Talanta. 2008. V. 75. № 1. P. 56.
243. Bidari A., Zeini Jahromi E., Assadi Y., Milani Hosseini M.R. // Microchem. J. 2007. V. 87. P. 6.
244. Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice. New York: Wiley-VCH., 1997. 264 p.
245. Szreniawa-Sztajnert A., Zabiegała B., Namieśnik J. // Trends in Analytical chemistry. 2013.V. 49. P. 45.
246. Pawliszyn J., Pedersen-Bjergaard S. // J. Chromatogr. Sci. 2006. V. 44. P. 291.
247. M.T. Jafari, M. Saraji, M. Mossaddegh // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1466. P. 50.

## Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте основные позиции теории микроэкстракционного концентрирования.
2. Что такое коэффициент распределения и коэффициент концентрирования?
3. Что такое степень извлечения аналита? От чего она зависит?
4. Назовите основные разновидности твердофазной микроэкстракции.
5. Какие сорбенты используются в твердофазной микроэкстракции?
6. В чем заключаются основные достоинства и недостатки твердофазной микроэкстракции?
7. Какие факторы влияют на эффективность твердофазного микроэкстракционного концентрирования?
8. Что такое дериватизация?
9. Каковы преимущества жидкофазной микроэкстракции по сравнению с традиционной экстракцией?
10. Какие требования предъявляются к сорбентам и экстрагентам в микроэкстракционном концентрировании?
11. Каковы причины, приводящие к неравновесному концентрированию в микроэкстракции?
12. Какие существуют способы диспергирования экстрагента при проведении жидкофазной микроэкстракции?
13. В чем заключается главный недостаток жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента с помощью вещества-диспергента?
14. Какие факторы влияют на эффективность жидкофазного микроэкстракционного концентрирования?
15. В чем заключается преимущество твердофазной микроэкстракции по сравнению с жидкофазной микроэкстракцией?
16. Опишите особенности сочетания микроэкстракции с методами определения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. №8. С. 787–800.
2. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341.
3. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. 352 с.
4. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький, 1973. 160 с.
5. Основы аналитической химии. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2004. 361 с.
6. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. Отв. ред. академик И.П. Алимарин. Москва: Наука, 1988. 268 с.
7. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. Москва: ТрансЛит 2009. 528 с.
8. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.

Валентин Алексеевич **Крылов**  
Павел Валерьевич **Мосягин**

**ТВЕРДОФАЗНОЕ И ЖИДКОФАЗНОЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ**

*Учебное пособие*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского».  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.