

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. ЛОМОНОСОВА**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи



**Толмачева Наталия Геннадьевна**

**Новый подход к использованию микроэмульсий для  
извлечения и концентрирования органических гидрофобных  
соединений с последующим хроматографическим определением**

02.00.02. – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Пирогов А.В.

Москва 2017

## Содержание

Список используемых сокращений .....	4
Введение.....	6
Глава 1. Обзор литературы.....	11
1.1. Микроэмульсии .....	11
1.2. Свойства мицеллярных и микроэмульсионных систем .....	14
1.3. Применение солубилизационных свойств мицеллярных и микроэмульсионных растворов.....	19
1.4. Применение микроэмульсий и мицеллярных растворов в пробоподготовке .....	21
1.4.1.Извлечение высокомолекулярных биологически активных веществ с помощью микроэмульсий и мицеллярных растворов.....	23
1.4.2.Извлечение ионов металлов с использованием микроэмульсий и мицеллярных растворов.....	26
1.5. Полициклические ароматические углеводороды и их хроматографическое определение.....	34
1.5.1.Общие сведения .....	34
1.5.2.Применения микроэмульсий и мицеллярных растворов для определения полициклических ароматических углеводородов.....	42
1.6. Диалкилфталаты: свойства и способы хроматографического определения.....	45
Глава 2.Аппаратура, материалы и техника эксперимента .....	52
2.1. Используемые реактивы.....	52
2.2. Аппаратура .....	52
2.3. Способ приготовления микроэмульсий.....	53
2.4. Пробоподготовка образцов .....	54
2.4.1. Извлечение полициклических ароматических углеводородов из почв .....	54
2.4.2. Извлечение диалкилфталатов из почв .....	54
Глава 3. Общий подход к использованию микроэмульсий для концентрирования гидрофобных соединений (на примере Судана III).....	56
Глава 4. Микроэмульсионное извлечение и концентрирование полициклических ароматических углеводородов из почвы с последующим ВЭЖХ анализом .....	65
4.1. Определение бенз( <i>a</i> )пирена в почве.....	66
4.1.1. Зависимость коэффициента концентрирования бенз( <i>a</i> )пирена от типа соПАВ.....	68

4.1.2. Зависимость коэффициента концентрирования от концентрации соПАВ.....	69
4.1.3. Зависимость коэффициента концентрирования бенз( <i>a</i> )пирена от типа масла .....	70
4.1.4. Зависимость коэффициента концентрирования от времени расслаивания микроэмульсии .....	71
4.1.5. Зависимость коэффициента концентрирования от температуры.....	72
4.1.6. Анализ реального объекта.....	73
4.2. Использование микроэмульсии для извлечения с последующим концентрированием десяти полициклических ароматических углеводородов из различных типов почв .....	74
Глава 5. Микроэмульсионное извлечение и концентрирование диалкилфталатов из почвы с последующим ГХ-МС анализом.....	85
5.1. Определение диалкилфталатов в почве .....	85
5.2. Определение диалкилфталатов в воде .....	93
Выводы .....	97
Список литературы .....	99

## Список используемых сокращений

АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия  
АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество  
БаП – бенз(а)пирен  
ББФ – бензилбутилфталат  
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография  
ГДТАХ - гексадецилтриметиламмония хлорид  
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс  
ГХ – газовая хроматография  
ДБСН - додецилбензосульфоната натрия  
ДДСН – додецилсульфат натрия  
ДБФ - дибутилфталат  
ДиБФ – ди-изо-бутилфталат  
ДиДФ – ди-изо-децилфталат  
ДиНФ – ди-изо-нонилфталат  
ДМФ - диметилфталат  
ДОФ - диоктилфталат  
ДЭГФ – бис(2-этилгексил)фталат  
ДЭФ - диэтилфталат  
ДЭГФNa - ди-(2-этилгексил)фосфата натрия  
КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество  
МС – масс-спектрометрия  
МС/МС – тандемная масс-спектрометрия  
МЭ – микроэмульсия  
МЭЖХ – микроэмульсионная жидкостная хроматография  
МЭР – эфир рапсового масла  
МЭКХ – мицеллярная электрокинетическая хроматография  
МЭЭКХ – микроэмульсионная электрокинетическая хроматография  
НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество  
ОФ-ВЭЖХ – обращенно-фазовая ВЭЖХ  
ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды  
соПАВ – неицеллообразующее поверхностно-активное вещество  
ЭТП – экстракция в точке помутнения  
СФ - спектрофотометрия  
СФЭ – сверхкритическая флюидная хроматография  
ТДМБАХ - тетрадецилдиметилбензиламмония хлорида  
ТФЭ – твердофазная экстракция  
ФЛД – флуориметрическое детектирование  
ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромид  
5-Br-PADAP - 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-(диэтиламино)фенол  
Ca(ДДС)<sub>2</sub> – додецилсульфат кальция  
МОРЕО-PLA – поли(этиленоксид моноолеат)-блокполи(D,L-лактид)

## Введение

**Актуальность работы.** Поиск новых способов экстракции и концентрирования целевых компонентов является актуальной задачей. Существующие на сегодняшний день способы экстракции не всегда способны количественно извлекать определяемые соединения из объектов со сложной матрицей, и часто включают в себя несколько долгих стадий пробоподготовки, что приводит к значительному увеличению общего времени анализа и погрешности определения. В последние годы в аналитической химии используют организованные среды или микроэмульсии. Такие системы обладают рядом уникальных свойств. Микроэмульсии обладают большой солюбилизующей емкостью и способны одновременно растворять как гидрофильные, так и гидрофобные соединения. Это позволяет применять их для солюбилизации и удаления различных видов загрязнений, в медицине и косметологии, в химическом анализе для извлечения различных по природе соединений из объектов со сложной матрицей. Варьируя состав микроэмульсий можно изменять свойства организованных сред, тем самым влияя на селективность и чувствительность химического анализа. Под действием внешних факторов (температура, добавки ионов металлов, изменения состава) микроэмульсии могут терять термодинамическую стабильность и расслаиваться на две несмешивающиеся фазы: водную и органическую, причем гидрофобные соединения будут переходить в органическую фазу, а гидрофильные – в водную. Микроэмульсии менее токсичные и более дешевые по сравнению с другими растворителями, что является еще одним из преимуществ таких систем. В литературе встречаются работы по использованию микроэмульсий в пробоподготовке при определении металлов, биологически-активных соединений, но их очень мало. В силу этого, представляется актуальным разработать способы извлечения и одновременного концентрирования органических соединений из сложных смесей и объектов со сложной матрицей с последующим хроматографическим анализом. Такой подход позволит значительно упростить процесс пробоподготовки, уменьшив общее время анализа и увеличив его чувствительность. Еще одной актуальной задачей, которая ранее не была представлена в литературе, является использование микроэмульсионной

пробоподготовки с последующим газохроматографическим анализом с масс-спектрометрическим детектированием, что может значительно повысить селективность разделения и чувствительность определения целевых компонентов.

**Цель работы** состояла в разработке подхода к использованию микроэмульсий в качестве экстрагентов для различных соединений из объектов со сложной матрицей с последующим расслоением микроэмульсии и концентрированием гидрофобных органических соединений в одной из образовавшихся фаз. Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- Выявление преимуществ использования микроэмульсий в качестве экстрагентов при извлечении гидрофобных органических соединений из объектов со сложной матрицей.
- Изучение влияния состава микроэмульсии на распределение гидрофобных органических соединений между двумя фазами: водной и «маслом», образующимися после разрушения микроэмульсии.
- Применение микроэмульсий для извлечения и одновременного концентрирования различных по природе соединений из почвы и воды на примере сильно гидрофобных соединений.
- Изучение возможности использования микроэмульсионной пробоподготовки с последующим масс-спектрометрическим детектированием.

**Научная новизна.** Предложен новый подход к извлечению и одновременному концентрированию гидрофобных органических соединений, состоящий в применении микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия в качестве экстрагентов для извлечения гидрофобных соединений с последующим расслаиванием этих микроэмульсий с помощью сухих солей кальция и образованием двух несмешивающихся фаз (органической и водной), концентрированием гидрофобных соединений за счет уменьшения общего объема фазы с последующим хроматографическим определением целевых компонентов.

На примере полициклических ароматических углеводородов показано, что в этом случае достигается высокая степень извлечения, увеличение чувствительности метода, упрощение пробоподготовки и сокращение общего времени анализа.

Установлено, что после разрушения микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия с помощью солей кальция остаточная концентрация поверхностно-активного вещества в органической фазе остается ниже 0,025 мг/л. Это позволяет комбинировать микроэмульсионную пробоподготовку с дальнейшим анализом органической фазы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, что показано на примере определения диалкилфталатов в почве.

Изучены закономерности извлечения и концентрирования гидрофобных органических соединений с использованием микроэмульсий, а также условия осаждения ДДСН из микроэмульсий с помощью сухого хлорида кальция.

На примере определения диалкилфталатов в воде показана возможность применения микроэмульсий для извлечения и одновременного концентрирования соединений из водных объектов.

**Практическая значимость.** Продемонстрировано значительное упрощение процедуры извлечения и концентрирования целевых компонентов из объектов со сложной матрицей. Время подготовки сокращается в 4,5 раза (с 90 до 20 минут) при количественном извлечении веществ.

Разработан высокочувствительный и селективный метод определения десяти полициклических ароматических углеводородов в различных типах почв с использованием микроэмульсии в качестве экстрагентов с последующим расслоением микроэмульсии и концентрированием полициклических ароматических углеводородов в масляной фазе и ВЭЖХ анализом с флуориметрическим детектированием. Степень извлечения выше 90% для всех исследуемых соединений, а полученные пределы обнаружения в 5 – 20 раз ниже пределов обнаружения аттестованных методик.

Продемонстрирована возможность использования микроэмульсий в пробоподготовке для извлечения диалкилфталатов из почвы и их концентрирования в масляной фазе с последующим высокочувствительным газохроматографическим анализом с масс-спектрометрическим детектированием. Коэффициент концентрирования достигает 18.

Разработан способ извлечения и одновременного концентрирования диалкилфталатов из воды с последующим ВЭЖХ анализом со



спектрофотометрическим детектированием. Коэффициент концентрирования достигает 8 -10.

Разработан высокочувствительный метод определения диалкилфталатов в воде с использованием микроэмульсии в качестве экстрагентов с последующим расслоением микроэмульсии и концентрирование диалкилфталатов в масляной фазе с последующим ВЭЖХ анализом и спектрофотометрическим детектированием.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Влияние состава микроэмульсии и условий проведения эксперимента (температура, время) на коэффициент концентрирования соединений в масляной фазе после расслаивания МЭ.
- Условия полного осаждения ДДСН при расслаивании микроэмульсии на основе ДДСН с помощью солей кальция.
- Влияние природы вещества (гидрофобность) на степень его распределения между двумя фазами.
- Условия извлечения и концентрирования бенз(а)пирена из почвы с последующим ВЭЖХ анализом.
- Условия высокочувствительного, экспрессного и селективного определения 10 ПАУ в почве с использованием микроэмульсий в качестве экстрагентов.
- Условия хромато-масс-спектрометрического определения диалкилфталатов в почве с использованием микроэмульсий в качестве экстрагентов.
- Условия извлечения и концентрирования ДАФ из воды с последующим ВЭЖХ анализом.

**Апробация работы.** Основное содержание работы изложено в 7 публикациях. Результаты исследования докладывались на Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013), "Теория и практика хроматографии" (Самара, 2015), 30th International symposium on chromatography "Communicating separation science for the future" (Зальцбург, Австрия, 2014), РОЛЬ SEPARATION SCIENCE В РАЗВИТИИ ПРОРЫВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ (НАНО- И БИОХИМИЯ) (Адлер, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи (все в журналах, рекомендованных ВАК) и 4 тезиса докладов.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Микроэмульсии

Микроэмульсии (МЭ) представляют собой сложные многокомпонентные, на макроскопическом уровне гомогенные, термодинамически стабильные и высокодинамичные системы с небольшим размером капель (10 – 200 нм). Они состоят из отдельных доменов воды и масла, разделенных слоем поверхностно-активного вещества (ПАВ), способным снижать поверхностно-активное натяжение на границе раздела двух фаз, тем самым стабилизируя МЭ. Под маслом понимают органическую жидкость, малорастворимую в воде. В качестве ПАВ используют соединения, которые одновременно содержат полярную гидрофильную «голову», обращенную в воду, и углеводородный гидрофобный радикал, развернутый в сторону масла.

МЭ могут образовываться в смеси отдельного ПАВ, масла и воды, но чаще требуется введение второго немицеллообразующего ПАВ, так называемого соПАВ, чаще это спирт с гидрофобным радикалом среднего размера или простой эфир. Благодаря своему строению соПАВ подобно ПАВ углеводородным хвостом остается в масле, а полярной головой – в воде, тем самым снижая поверхностно-активное напряжение на границе раздела двух фаз и стабилизируя МЭ [1].

В зависимости от того, какая фаза образует макрофазу, МЭ могут быть трех типов (рис.1):

- Прямая микроэмульсия, или МЭ типа «масло в воде»: капля масла во взвешенном состоянии находится в одной фазе;
- Обратная микроэмульсия, или МЭ типа «вода в масле»: капли воды во взвешенном состоянии находятся в масляной фазе;
- Биконтинуальная МЭ, представляет собой переплетение сеток воды и масла, стабилизированные монослоем ПАВ, обычно характеризуется большой вязкостью.

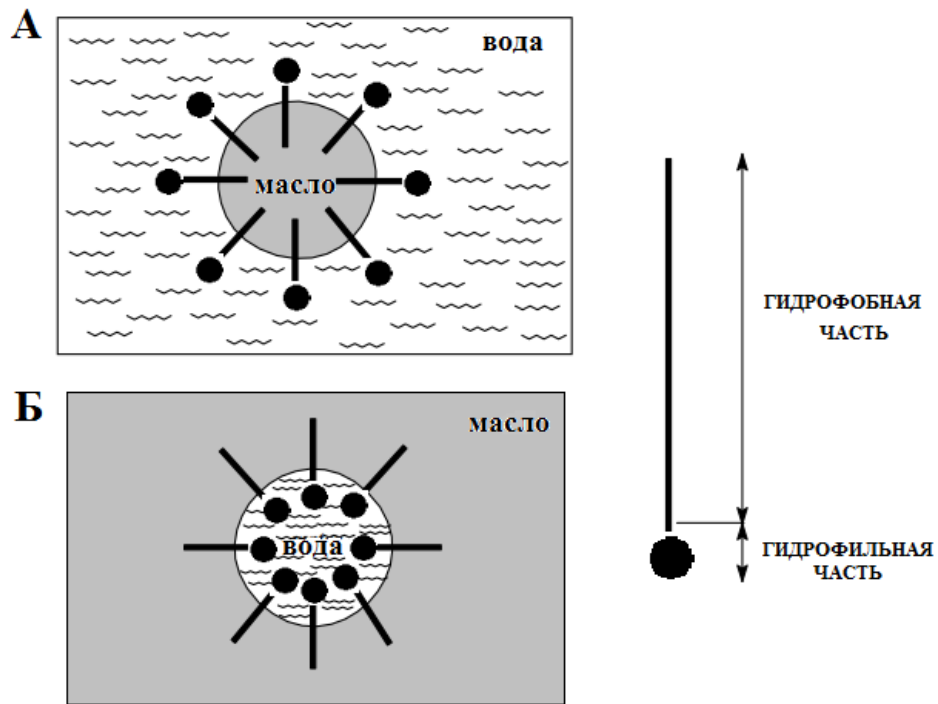


Рис. 1. Расположение молекул ПАВ в МЭ прямого типа (А) и обратного типа (Б).

Микроэмульсии характеризуются фазовыми диаграммами Винзора, которые представляют собой графическое изображение состояния системы в зависимости от состава МЭ (рис. 2).

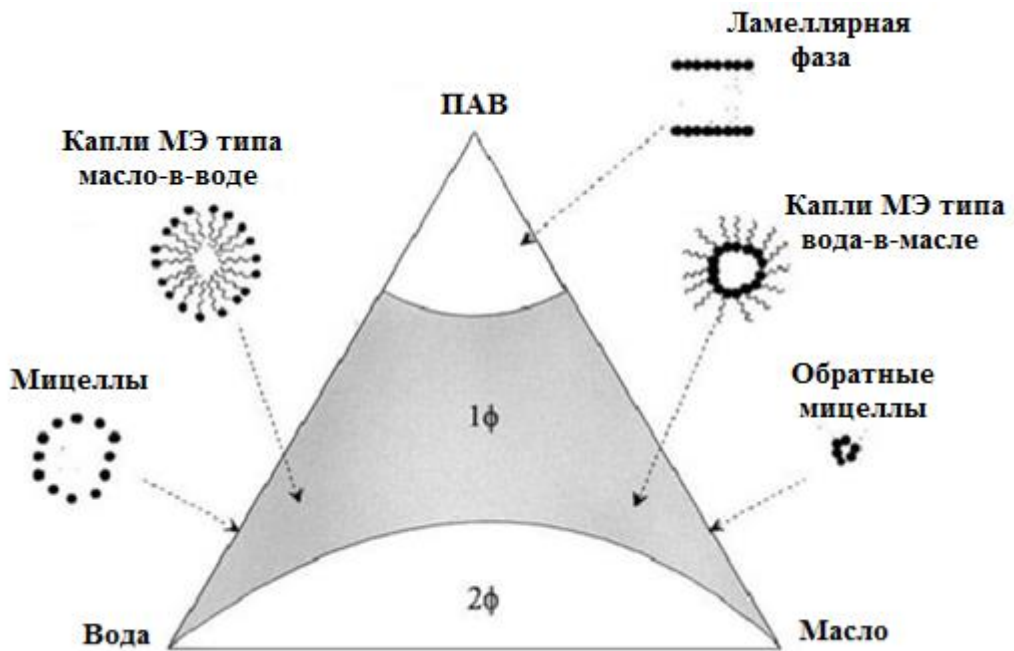


Рис. 2. Фазовая диаграмма для трехкомпонентной системы вода – ПАВ – масло [2].

Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность – способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

В зависимости от способности полярной группы к электролитической диссоциации ПАВ делятся на ионогенные (катионные, анионные и амфотерные) и неионогенные.

*Анионные ПАВ* в водных растворах диссоциируют с образованием анионов, обуславливающих поверхностную активность. К этому типу ПАВ относятся: карбоновые кислоты, алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты и др.

*Катионные ПАВ* в водных растворах диссоциируют с образованием катионов, обуславливающих поверхностную активность. К ним относятся алифатические и ароматические амины (первичные, вторичные и третичные) и их соли, четвертичные аммониевые основания и их соли, четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые основания, пиридиновые соединения и др.

*Амфотерные ПАВ* – вещества, в составе молекул которых присутствует и кислотная, и основная группы. В водных растворах такие ПАВ ионизируются и ведут себя в зависимости от условий (главным образом от pH – среды), т. е. в кислом растворе проявляют свойства катионных ПАВ, а в щелочном растворе – анионных ПАВ. К этому типу ПАВ относятся многие природные вещества, например, аминокислоты и белки.

*Неионогенные ПАВ* – соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. Не менее 80–90 % таких ПАВ получают присоединением окиси этилена к спиртам, алкилфенолам, карбоновым кислотам, аминам и др.

Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешевые и достаточно универсальные анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60 % мирового производства; до 30 % составляют неионогенные ПАВ, около 10 % – катионные и лишь доли процента – синтетические амфолитные ПАВ [3].

## 1.2. Свойства мицеллярных и микроэмульсионных систем

### Критическая концентрация мицеллообразования

Одной из наиболее важных характеристик ПАВ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – эта та концентрация ПАВ, при которой молекулы перестают существовать в системе в отдельном виде и образуют агрегаты, или так называемые мицеллы. Эта величина сильно зависит от строения молекулы ПАВ [1]. Обычно:

ККМ снижается с увеличением длины алкильной цепи ПАВ. Для ионогенных ПАВ ККМ снижается примерно в два раза, для неионогенных ПАВ в три раза при увеличении алкильной цепи на одну метиленовую группу.

Для неионогенных ПАВ ККМ ниже примерно на два порядка по сравнению с ионогенными ПАВ.

ККМ зависит от природы противоиона. Простые однозарядные противоионы не влияют на ККМ, двузарядные понижают величину ККМ в 4 раза.

Увеличение полярности гидрофобной части молекулы ПАВ (разветвление алкильных цепей, наличие двойных или ароматических групп) сильно влияют на величину ККМ.

Введение электролитов в систему приводит к снижению ККМ. Это связано с так называемым эффектом экранирования противоионами электрического заряда частицы. Возрастание ионной силы раствора уменьшает степень диссоциации поверхностно-активного электролита, возрастает доля противоионов, связанных с поверхностью мицеллы. Это уменьшает положительный вклад в электрическую составляющую свободной энергии мицеллообразования. В результате отрицательное изменение энергии Гиббса возрастает, что облегчает мицеллообразование. В табл. 1 приведены значения ККМ для некоторых ПАВ.

Таблица 1. Значения ККМ для наиболее распространенных ПАВ.

ПАВ	Значение ККМ, моль/л
Додецилсульфат натрия	0,0083
Децилсульфат натрия	0,033
Додецилбензосульфат натрия	0,00012
<i>n</i> -Октилбензосульфат натрия	0,0147
Бромид додецилтриметиламмония	0,016
Бромид гексадецилтриметиламмония	0,00092
Хлорид додециламмония	0,0147
Твин 80	0,000096

#### Точка Крафта

Известно, что температура влияет на процесс образования мицелл. Например, при низких температурах растворимость ПАВ может быть очень маленькой и недостаточной для образования мицелл, но резко возрастать при увеличении температуры. Температуру начала резкого возрастания растворимости называют точкой Крафта [4].

#### Точка помутнения

При более высоких температурах мицеллярный раствор теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы. Это явление, которое носит название точка помутнения, присуще растворам неионогенных и цвиттер-ионных ПАВ и может проявляться также при изменении кислотности или ионной силы мицеллярных растворов. Существует норматив [5], устанавливающий пять методов определения точек помутнения неионогенных ПАВ, полученных на основе оксиэтилена и смеси неионогенных ПАВ.

### Полиморфизм мицелл

«Традиционная» мицелла имеет сферическую форму. При увеличении температуры и концентрации ПАВ происходит увеличение их размера и формы, причем последовательность превращения структур следующая: сферические мицеллы, которые затем самопроизвольно перерастают в эллипсоидные мицеллы, которые, в свою очередь, самоорганизуются в цилиндрические. Последние при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ образуют крупные агрегаты гексагональной структуры, в которых цилиндрические частицы расположены параллельно друг другу. Наконец, в концентрированных растворах (сПАВ  $\gg$  ККМ) гексагональные структуры преобразовываются в предельно асимметричные ламеллярные (пластинчатые) мицеллы – протяженные бимолекулярные слои молекул ПАВ ориентированных параллельно друг другу и образующих чередующиеся слои полярных групп и углеводородных радикалов (рис. 3).

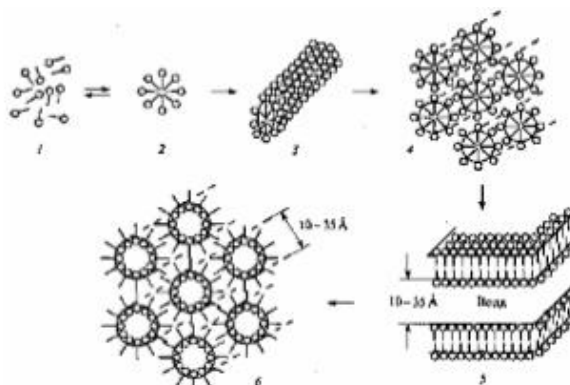


Рис. 3. Схема структурных превращений в растворе ПАВ при увеличении концентрации: 1 - мономерное ПАВ, 2 – сферическая мицелла, 3 – цилиндрическая мицелла, 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, 5 - ламеллярные (пластинчатые) мицеллы, 6 – гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе.

Форма мицелл зависит не только от концентрации ПАВ в системе, но и от структуры самой молекулы ПАВ. Например, было показано, что циклогексаноат натрия не может участвовать в образовании цилиндрических/эллипсоидных структур [6], в то время как его ароматический аналог может. Более того, из-за



короткой углеводородной цепи циклогексаноат не может образовывать анизотропные, упорядоченные микроструктуры, в то время как его более гидрофобные аналоги гептаноат и октаноат способны вызывать переходы от сферических капель к эллипсоидным.

### Гидрофильно-липофильный баланс

Для количественной характеристики соотношений гидрофильных и липофильных свойств вводят понятие гидрофильно-липофильного баланса или чисел ГЛБ.

В настоящее время пользуются предложенной Гриффином [7] полуэмпирической системой, позволяющей количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, из которых состоит молекула ПАВ. Чем больше в молекуле ПАВ гидрофильная часть по сравнению гидрофобной, иначе говоря, чем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ.

Обычно оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств характерен для молекул, которые содержат сильно гидрофильную (обычно ионизированная) полярную группу при наличии достаточно крупного (длинного) углеводородного радикала. Таковы ПАВ с длинной углеводородной цепью (обычно  $C_8-C_{16}$ ) и ионизированной сильно взаимодействующей с водой полярной группой ( $COO^-$ ,  $SO_3$ ,  $OSO_3$  и др.). Сюда относятся, например, щелочные соли средних и высших жирных кислот (мыла), алкилсульфаты, алкил- и алкилбензолсульфонаты, соли длинноцепочечных жирных аминов и др. Примером неионогенных мицеллообразующих ПАВ являются полиэтиленгликолевые эфиры карбоновых кислот, спиртов, алкилфенолов [8]. При нарушении ГЛБ в ту или иную сторону, способность молекул ПАВ к мицеллообразованию утрачивается.

Числа ГЛБ для всех известных ПАВ составляют шкалу («шкала Гриффина») от 1 до 20. Число 10 является приближенной границей между липофильными и гидрофильными ПАВ. Маслорастворимые эмульгаторы, дающие эмульсии В/М характеризуются числами ГЛБ ниже 10. Чем выше число ГЛБ, тем больше склонность к образованию эмульсии М/В. Шкала ГЛБ, которая служит в основном

для выбора эмульгатора, имеет значение и для определения другого назначения ПАВ (табл. 2).

Таблица 2. Влияние ГЛБ на поведение ПАВ в растворе и их применение [9].

<b>Значение ГЛБ</b>	<b>Растворимость в воде</b>	<b>Применение</b>
0-3	Не диспергируются	Пеногасители
3-6	Диспергируются плохо	Эмульгаторы типа В/М
6-9	Диспергируются плохо	Смачиватели (моющие средства)
9-13	Мутная дисперсия	Эмульгаторы типа М/В
13-15	Образуют полупрозрачный раствор	Пенообразователи
15-20	Образуют прозрачный раствор	Солюбилизаторы

### Солюбилизация

Важнейшим свойством мицеллярных растворов является их способность (при высокой концентрации ПАВ, выше ККМ) растворять практически нерастворимые в воде липофильных органические вещества (алифатические и ароматические углеводороды, маслорастворимые красители, высшие спирты и т. д.). Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, принято называть солюбилизатом, а ПАВ – солюбилизатором [10].

Существует несколько вариантов локализации солюбилизата в мицеллах в зависимости от силы и природы его взаимодействия с молекулами ПАВ. Неполярные соединения углубляются вглубь мицеллы, устраняя термодинамически невыгодные контакты углеводород – вода. При наличие полярных групп солюбилизат внедряется в поверхностный слой мицелл, ориентируясь параллельно молекулам ПАВ, обращая полярными группами в

сторону водной фазы. При значительном преобладании гидрофильного характера солюбилизат адсорбируется на гидрофильной поверхности мицелл.

Процесс солюбилизации протекает в две стадии. Первая – быстрая, обусловлена адсорбцией солюбилизата на поверхности, вторая – медленная, связанная с его глубоким проникновением в мицеллу и его ориентацией в ней [11].

При увеличении гидрофобности молекул ПАВ увеличивается их солюбилизирующая способность. Напротив, при введении в молекулы ПАВ кратных связей, гетероатомов, полярных групп снижается гидрофобность молекул ПАВ и, соответственно, олеофильность мицелл. Если рассматривать влияние природы солюбилизата, то при уменьшении длины углеводородной цепи или при переходе от алканов к ароматическим соединениям (с таким же количеством углеродных атомов в молекуле) будет уменьшаться гидрофобность молекулы солюбилизата и увеличиваться солюбилизация.

Солюбилизация масла обычно приводит к образованию трехфазной системы, в которой микроэмульсия находится в равновесии с избытком масла и воды. При достаточном количестве ПАВ и оптимальной температуре вся смесь переходит в микроэмульсию. Микроэмульсии, будучи микрогетерогенными смесями масла, воды и ПАВ, являются прекрасными растворителями и для неполярных органических соединений, и для неорганических солей. Способность микроэмульсий солюбилизировать широкий спектр веществ в однофазных системах можно с успехом использовать для очистки поверхностей твердых тел от загрязнений, представляющих собой смесь гидрофильных и гидрофобных компонентов.

Различные добавки, например введение соПАВ, влияют на свойства МЭ (вязкость, форма капель), что в свою очередь приводит к изменению солюбилизирующих свойств.

### **1.3. Применение солюбилизационных свойств мицеллярных и микроэмульсионных растворов**

Так как МЭ способны одновременно растворять как полярные, так и неполярные соединения, их часто используют в качестве детергентов для удаления загрязнений с различных видов поверхностей (текстильных материалов, шерсти и

кожи). В работе [12] показано, что МЭ, образованные гексадеканом (8 -16 % по массе) и водным раствором додецилового эфира тетраэтиленгликоля, являются хорошими детергентами триглицеридов на шерсти. В [13] изучили влияние различных факторов на солюбилизацию триолеина микроэмульсией типа масло – в – воде состава *n*-додецилтетраэтиленгликоль (C12E4) / вода / гексадекан. Показали, что МЭ, содержащая 10% C12E4 и 15% гексадекана, способна удалять около 50% триолеина.

В [14] исследована фазовая диаграмма МЭ состава вода / Synperonic L7 бениловый спирт и определена зависимость солюбилизационной способности этой МЭ по отношению к текстильным краскам от объема «масляной» фазы. Было исследовано и влияние температуры на солюбилизационную емкость системы Твин 80 – вода – толуол [15].

Микроэмульсия может использоваться в качестве среды для лекарственных средств белковой природы, что позволяет предупреждать их денатурацию. При контакте с кожей или слизистой оболочкой МЭ выполняет функцию носителя для трансдермальной доставки лекарственных средств. Доза лекарственного средства, применяемого с помощью МЭ, может быть существенно снижена. При местном применении МЭ способны повышать трансдермальную абсорбцию одновременно и липофильных, и гидрофильных лекарственных средств благодаря повышению их растворимости и созданию градиента концентрации при контакте с кожей. МЭ увеличивают биодоступность плохо растворимых лекарственных средств в желудочно-кишечном тракте. МЭ используются в создании лекарственных форм противоопухолевых средств, иммуносупрессивных препаратов, стероидов и нестероидных противовоспалительных препаратов, антимикробных средств и др. Солюбилизирующие свойства МЭ используют для доставки медицинских препаратов в организм человека. В [16] рассмотрены МЭ как носители многих лекарственных средств: противоопухолевые агенты (доксорубицин, идарубицин, тетрабензаминовые производные), пептидные препараты (циклоспорин, инсулин, вазопрессин), симпатолитики (тимолол, левобунолол, пропранолол), местные анестетики (лидокаин, бензокаин, тетракаин), стероиды (тестостерон, тестостерон пропионат, тестостерона энантат, прогестерон), транквилизаторы

(бензодиазепины), противомикробных препаратов (нитрат эконазол, тетрациклина гидрохлорид), витамины (менадион, аскорбиновая кислота).

В [17] использовали обратные МЭ для доставки цитрата тамоксифена, используемого в борьбе против рака. Изучили две МЭ системы, на основе кунжутного масла, выбранного в качестве масла и Твин 80, выбранного в качестве ПАВ. В первой системе использовали глицерин в качестве соПАВ а во второй добавляли Span 80, для образования смеси ПАВ. Тестирование на мышах показало, что МЭ увеличивают терапевтический эффект препарата, повышая его биодоступность и растворимость.

В работе [18] была изучена совместная солубилизация лекарственного препарата амлодипина и глицерил монолаурата в водных мицеллярных растворах Твин 80. Обнаружено, что растворимость амлодипина возрастает с ростом концентрации Твин 80 и может превышать растворимость данного лекарства в воде на 1–2 порядка и более. Полученные в результате солубилизации смешанные мицеллы на основе Твин 80 являются эффективными носителями и лекарства.

#### **1.4. Применение микроэмульсий и мицеллярных растворов в пробоподготовке**

Известно, что фазовое разделение растворов ПАВ различных типов зависит от ряда факторов: температуры, концентрации ПАВ, различных неорганических и органических высаливателей, pH и др. [1].

Водные растворы неионогенных ПАВ очень чувствительны к изменению температуры и выше определенного значения разделяются на две фазы. Такое фазовое разделение принято называть экстракцией в «точке помутнения» («cloud point extraction», ЭТП). Метод основан на разделении гомогенного раствора ПАВ на две изотропные фазы: одна из них, обогащённая ПАВ, содержит вещества (имеющие гидрофобный характер), до фазового разделения распределённые по всему объёму; другая – водная фаза, содержащая ПАВ до ККМ и остаточные количества не проэкстрагированных веществ (рис. 4) [19].

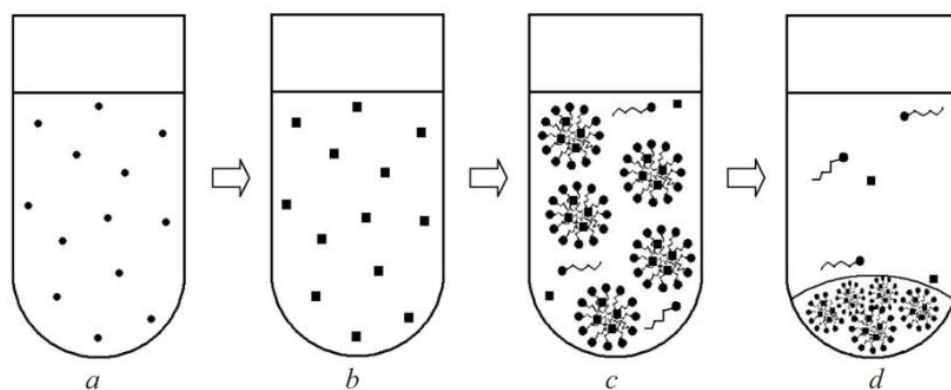


Рис. 4. Схематическое изображение ЭТП металлов [20]: а – раствор иона металла с низкой концентрацией; б – хелаты металлов, образованные путем добавления комплексообразующего реагента в матрицу раствора; в – концентрирование ионов металлов в мицеллах ПАВ; д – выделение мицеллярно-насыщенной фазы после нагрева и центрифугирования.

Такой эффект наблюдается и для цвиттер-ионных ПАВ [21] и может проявляться также и при изменении кислотности [22] и ионной силы [23] мицеллярных растворов. Возросший интерес к такому способу разделения и концентрирования целевых компонентов обусловлен достижением высоких коэффициентов концентрирования при малых объемах проб, возможностью определения разных по природе веществ (гидрофильных и гидрофобных) в сложных матрицах, простотой и экономичностью метода, низкой токсичностью используемых ПАВ по сравнению с другими органическими растворителями – экстрагентами [24]. Поэтому данный способ удобен как предварительная ступень концентрирования для анализа или извлечения органических или неорганических (ионов металлов) веществ из разбавленных водных растворов. Так например, в работе [25] применили экстракцию на основе «точки помутнения» растворов неионогенных ПАВ и их смесей с катионными ПАВ при комнатной температуре для определения карбонил-содержащих органических аналитов (алифатические и ароматические альдегиды, кетоны, хиноны). Это позволило понизить пределы обнаружения карбонил-содержащих аналитов на 1-2 порядка по сравнению с известными в литературе методиками.

Анионные ПАВ подвергаются фазовому разделению уже при комнатной температуре, но при добавлении кислоты [26]. Этот факт может быть использован

для развития способов экстракции, очистки и концентрирования [27]. На основании этих свойств водных растворов ПАВ развивается новый способ разделения, выделения и концентрирования – мицеллярная экстракция – как альтернатива другим вариантам разделения и концентрирования [28].

#### **1.4.1. Извлечение высокомолекулярных биологически активных веществ с помощью микроэмульсий и мицеллярных растворов**

Благодаря своими уникальным свойствам МЭ нашли широкое применение в пробоподготовке. Микроэмульсии типа вода в масле используются для жидкость-жидкостной экстракции белков, при этом белковые полимеры могут быть легко извлечены и повторно экстрагированы [29]. Предложено селективное извлечение гемоглобина из образца крови с помощью обратной микроэмульсии, состоящей из воды / АОТ / 1-бутил-3-метилимидазол гексафторфосфат (6 / 50 / 5) [30]. Степень извлечения составила 96 %. Гемоглобин в МЭ может существовать либо в объеме ионной жидкости, либо в «водной фазе» МЭ. Электростатические взаимодействия являются главной движущей силой, способствующей перемещению гемоглобина от водной к микроэмульсионной фазе. Ионы железа, входящие в состав гемоглобина, координационно связываются с катионами ионной жидкости, за счет чего и происходит распределение в объеме фазы ионной жидкости.

Предложено разделение гидролизата пептида от гема с использованием микроэмульсионной системы Винзора III [31], которая, как известно, нестабильна, быстро распадается самопроизвольно. Была выбрана МЭ система - дециловый эфир тетраэтиленгликоля (C10E4)/n-октан/1% пептидный гидролизат бычьего гемоглобина. Такой ПАВ способен образовывать трехкомпонентную МЭ при комнатной температуре без добавок соПАВ. Более того, ионная природа ПАВ способствует переходу от системы Винзора I к системе Винзора III при увеличении его концентрации и температуры от 20 до 30°C, что используется для увеличения степени извлечения гидролизата пептида и его селективного отделения от гема. Использование обычных органических растворителей приводит к образованию сильных межмолекулярных взаимодействий гема с протеинами, что делает его хорошо растворимым в воде, что сильно снижает селективность разделения, использование ПАВ снижает поверхностно-активное натяжения на границе раздела

водной и органической фаз, что является хорошим условием для извлечения гема в органическую фазу.

Экстракция белка с использованием МЭ типа вода-в-масле впервые рассмотрена [32]. В качестве модельного образца использовали белок цитохром С. Максимальная степень извлечения белка в микроэмульсионную фазу поли(этиленоксил монолеат)-блокполи(D,L-лактид) (MOPEO-PLA) / метанол / хлороформ наблюдалась при pH 10,1, что совпадает с изоэлектрической точкой цитохрома С. Недостатком такой МЭ системы является сильная зависимость степени извлечения от таких факторов, как pH, температура, концентрация буферного раствора, что может приводить к уменьшению образования комплексов между определяемым белком цитохромом с и ПАВ MOPEO-PLA.

Микроэмульсии являются подходящими экстрагентами для белков, аминокислот, и нуклеиновых кислот, так как такие биологические соединения нерастворимы и часто денатурируются или теряют свои свойства в органических растворителях. Поэтому в МЭ типа вода-в-масле белки находятся в каплях воды, защищенных от объема органического растворителя слоем ПАВ.

В работе [33] варьировали состав МЭ для определения ликопина (каротиноидный пигмент, определяющий окраску плодов некоторых растений) из томатов. Были рассмотрены различные типы ПАВ (Спан 20, Твин 20, Твин 60, Твин 80, сапоин, монопальмитат саркозы и лецитин) и соПАВ (глицерол, пропиленгликоль, 1-пропанол и этанол). Однако отмечено, что в данном случае недостатком использования МЭ является низкая эффективность экстракции, которую можно повысить с помощью ультразвуковой и ферментной пробоподготовки.

Был применен метод ЭТП для извлечения липазы [34]. Наблюдали зависимость типа образующейся МЭ от природы и объема полярной добавки (изобутанол, 2-фенилэтанол, 1-октанол), это влияло и на степень извлечения липазы. Максимальная степень извлечения липазы не превышала 80% .

В [35] провели сравнение микроэмульсионного извлечения кверцетина из листьев гуавы с классическим вариантом жидкостной экстракции. Показано, что хоть при использовании МЭ извлечение проходило не количественно (72%), но степень извлечения была выше, чем при использовании обычных растворителей. В



работе [36] рассмотрели возможность использования МЭ типа вода-в-масле состава АОТ / н-гептан / водный раствор хлорида натрия для извлечения небольших заряженных молекул на примере триптофана. Показано, что скорость проникновения триптофана в микроэмульсионную каплю зависит от ряда факторов: электрический заряд на границе раздела двух фаз, размер капли, концентрация соПАВ. В другой [37] работе изучили солубилизационный механизм нескольких аминокислот с использованием этой же микроэмульсионной системы. Наличие у аминокислот гидрофобных и гидрофильных групп сильно влияет на их распределение между двумя фазами и может привести к изменению формы микроэмульсионной капли. В таком случае аминокислота встраивается в структуру микроэмульсионной капли и может выступать в роли соПАВ.

Изучены факторы, определяющие мицеллярную экстракцию двух пищевых фенилазонафтолов Е-110 и Е-122 в мицеллах неионного ПАВ Тритона Х-100 [38]. Найдены оптимальные условия мицеллярной экстракции в смешанных мицеллах неионогенных и катионных ПАВ по механизму разделения фаз при «температуре помутнения» и проведено определение содержания указанных пищевых красителей в четырех напитках.

В [39] изучена классическая при нагревании и фенол-индуцированная мицеллярная экстракция винпоцетина фазами неионного ПАВ Triton X 100 при температуре помутнения. Разработаны условия обращенно-фазового ВЭЖХ определения винпоцетина в моче с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в присутствии понижающих температуру помутнения добавок фенола. Этот же подход был использован для извлечения и концентрирования с последующим ВЭЖХ определением фуросемида в моче [40]. Коэффициент концентрирования равен 80. Предел обнаружения фуросемида 0,3 мг/л.

В работе [41] рассматривали МЭ систему рапсовое масло / лецитин / пропанол / вода для извлечения пищевых масел. Природный лецитин является одним из наиболее перспективных и полезных агентов в анализе пищевых продуктов и в медицине, так как является природным ПАВ, не токсичен, биосовместим и способен ускорять транспорт веществ через кожу. Однако, для образования стабильных систем лецитин – вода – масло требуется введение

дополнительного компонента – соПАВ [42]. Недостатком таких МЭ является присутствие в качестве соПАВ токсичных алифатических спиртов.

Рассмотрено использование обратных МЭ для извлечения органических соединений средней полярности из листьев чая [43]. Показано, что МЭ увеличивают солюбилизацию ферруловой кислоты. Недостатком предложенного метода является неполнота извлечения определяемых компонентов и мешающее влияние жирорастворимых компонентов, которые хорошо экстрагируются МЭ из листьев чая.

Метод ЭТП широко используется как способ извлечения из водных растворов и/или концентрирования некоторых органических веществ, например производных фенолов [44], а также белков, гормонов, вирусов [45, 46] или пигментов [47]. Найдены оптимальные условия экстракции двух красителей, экстрагированных мицеллярной фазой полиоксиэтилированного алкилфенола (ОП-10), при которых степень извлечения достигала 80 %. Метод ЭТП подходит для разделения ионизованных органических соединений от неионогенных ПАВ, которые используют для их извлечения. Однако, он не подходит для молекул с большим гидрофобными группами, которые увеличивают их солюбилизацию в мицелле.

В [48] изучена возможность удаления дубильных кислот из водных растворов экстракцией в точке помутнения. Использовали два неионогенных ПАВ Lutensol ON 30 и Тритон X-114, при оптимальных условиях степень извлечения была 87 и 95 % соответственно.

#### **1.4.2. Извлечение ионов металлов с использованием микроэмульсий и мицеллярных растворов**

МЭ часто используют для извлечения различных ионов металлов. Совсем недавно в работе [49] использовали двух- и трехфазные микроэмульсионные системы, состоящие из коксового масла, 1-бутанола и керосина для удаления ионов хрома (III) из водных объектов. Был подобран оптимальный состав МЭ, при котором степень извлечения составила 96%. МЭ такого же состава использовали для одновременного извлечения хрома, меди, железа, марганца, никеля и свинца из воды [50]. Для всех металлов степень извлечения была выше 98 %.

В [51] использовали МЭ на основе циклогексана, гексанола, солянокислого раствора и ионной жидкости 1-н-тетрадецил-3-метилимидазол бромид для извлечения ионов золота (III). В этом случае ионная жидкость за счет своего дифильного строения выполняла роль ПАВ и экстрагента, участвующего в анионном обмене с ионами золота. Предложенный подход обладал высокой селективностью при одновременном присутствии в системе ионов других металлов. В других работах для извлечения ионов золота были использованы МЭ на основе цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) [52] и тетрадецилдиметилбензиламмония хлорида (ТДМБАХ) [53], выбранных качестве ПАВ. Образование ионных комплексов между золотом и такими ПАВ помогает достичь селективного извлечения в присутствии других металлов в системе.

Введение в систему реагентов, способных образовывать с ионами металлов гидрофобные комплексы, с последующей их солюбилизацией в мицеллы ПАВ, может значительно увеличить эффективность микроэмульсионной экстракции. В свою очередь, хелатирующий агент может быть как нерастворимым в воде и локализованным в мицеллах НПАВ, так и водорастворимым и имеющим ионизированные донорные центры, способные связывать ионы металлов. В последнем случае, координация иона металла должна понизить заряд и, тем самым, повысить сродство образующегося комплекса к мицеллам НПАВ [54].

Новый подход к извлечения ртути из бензина путем разрушения МЭ был предложен группой ученых из Бразилии [55]. К исследуемым пробам бензина добавляли пропанол и водный солянокислый раствор, при этом образовывалась оптически прозрачная стабильная МЭ. После этого к ней добавляли деионизованную воду, после МЭ расслаивалась и образовывалось два слоя, причем верхний содержал в себе остатки бензина, а нижний (водно-спиртовой) – ртуть (рис. 5). Степень извлечения ртути находилась в интервале 88 – 109%.



Рис. 5. Микроэмульсия до (А) и после (В) расслаивания путем добавления дистиллированной воды [55].

Такой же подход с расслаивание МЭ применили и в других работах. Например, в работе [56] использовали МЭ на основе Тритон X-114 с последующим ее разрушением путем добавления деионизованной воды для извлечения ионов цинка или одновременно нескольких металлов (меди, марганца и никеля) из дизельного масла [57], для определения меди, железа и марганца в смазочном масле [58], хрома и магния в пищевых маслах [59]. Чуть позже этой группой ученых было предложено использовать МЭ на основе Тритон X-100 с последующим расслаиванием системы с помощью нагрева до температуры 90°C [60] для одновременного определения кальция, магния и кобальта в образцах дизельного топлива. Степень извлечения составила 88 – 106%. Этот способ достаточно прост и не требует дополнительных реагентов, но не может быть применен для определения термочувствительных соединений так как требует нагревания системы.

Китайскими учеными впервые были использованы МЭ типа вода – в – масле на основе ионной жидкости 1-метил-3-[три-(метилсилокси)]силан пропил-имидазол хлорида ([Si4mim]Cl) для селективного извлечения ионов палладия (II)

[61]. Была изучена стабильность такой микроэмульсионной системы и подобраны условия экстракции (ионная сила, концентрация  $[\text{Si4mim}]\text{Cl}$ , время, соотношения микроэмульсионной и водной фаз, влияние добавок хлорида натрия и соляной кислоты) так, что степень извлечения Pd (II) из водной фазы достигает 98% при одновременном присутствии ионов других металлов (Cu (II), Co (II), Ni (II), Fe (III), Al (III) Zn (II), Ce (III), Li (I), Mg (II) and Sn (IV)).

Разработан способ извлечения и экстракции следовых количеств ионов Cu(II) в питьевой воде и крови пациентов зараженных гепатитом С [62]. Метод основан на жидкостной экстракции ионов меди (II) с помощью МЭ на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазол гексафторфосфата ( $[\text{C4mim}][\text{PF}_6]$ ) и неионогенного ПАВ Тритон X-100 с последующим концентрированием на основе точки помутнения. Предложенный подход характеризуется низким пределом обнаружения и высоким коэффициентом концентрирования: 0,132 мкг/л и 70 соответственно.

В работе [63] рассмотрена МЭ состава олеиновая кислота / *n*-бутанол / раствор карбоната натрия (5 / 5 / 4, масс. %) для извлечения ионов никеля (II). Степень извлечения составила 99%. Для извлечения никеля использовали и другие микроэмульсионные системы вода / изо-пропанол / Бридж 30 / сосновое масло и вода / Бридж 30 / этилацетат в [64]. В работе были изучены факторы, влияющие на степень извлечения (соотношение микроэмульсионной и водной фаз, тип масла, концентрация и тип соПАВ). При содержании никеля в исследуемом растворе до 1000мг/л его степень извлечения составила 85%.

Способ селективного извлечения ионов кобальта (II) в присутствии ионов никеля из солянокислых растворов представлен в [65]. Предложенный подход предполагал использование МЭ состава гексадецилтриметиламмония хлорид (ГДТАХ) / *n*-пентанол / *n*-гептан / солянокислый раствор / третичный амин. Третичный амин в данном случае увеличивал стабильность МЭ и повышал степень извлечение кобальта, которая составила 92 % в то время как степень извлечения никеля была ниже 6,7 %. Еще одним примером использования МЭ для извлечения ионов кобальта является работа [66]. Использовали МЭ, состоящую из 2-этилгексил фосфорной кислоты, моно-2-этилгексилового эфира и керосина. При количестве моно-2-этилгексилового эфира 6 %, рН 2 и времени извлечения 6 минут

степень извлечения выше 90 %. Такой подход обладает хорошей эффективностью и небольшим расходом органических растворителей.

Российскими учеными [67] было предложено использовать структурированные системы (МЭ и мицеллярные растворы) для извлечения металлов из частиц твердой фазы (микроэмульсионное выщелачивания). Схема процесса приведена на рис. 6.

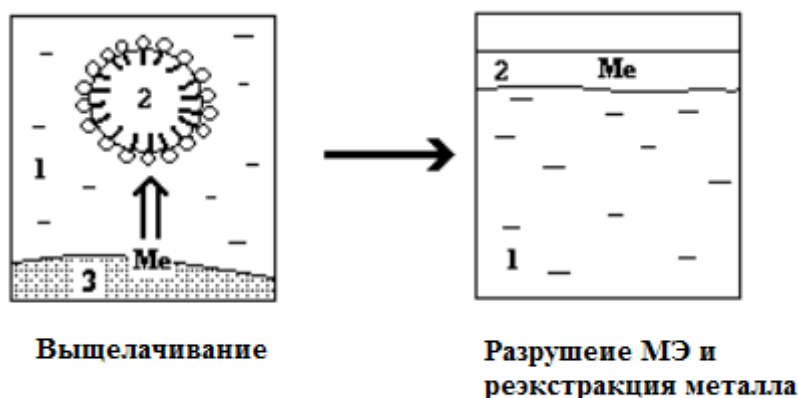


Рис. 6. Схема микроэмульсионного выщелачивания металлов из твердых образцов. Экстракция металлов с помощью МЭ на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, с дальнейшей рекстракцией металла и расслоением МЭ путем добавления избытка водного раствора кислоты при интенсивном перемешивании в течение 1 мин с дальнейшим стоянием системы в течение суток для завершения процесса рекстракции и разделения фаз [67].

Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путём его контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет сочетать выщелачивание и экстракцию в одном процессе [68]. В качестве перспективных агентов для выщелачивания металлов могут рассматриваться МЭ на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (ДЭГФNa). Такие МЭ могут найти применение при извлечении металлов, которые хорошо экстрагируются ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, например редкоземельные элементы (РЗЭ), цирконий, гафний, ванадий и др. Например, такой подход был использован для извлечения меди в виде ди-(2-этилгексил)фосфата меди из оксида меди (II),

образцов медьсодержащих гальванических шламов и медной руды [69]. Способ включал измельчение сырья и выщелачивание меди с помощью микроэмульсии, водная фаза которой состояла из раствора гидроксида натрия в воде, а органическая – раствор ДЭГФНа в керосине. Извлечение меди в виде ди-(2-этилгексил)фосфата меди с помощью микроэмульсии проводилось в закрытом сосуде при постоянной температуре и перемешивании. Медь реэкстрагировали из микроэмульсии путем энергичного перемешивания в течение одной минуты с трехкратным (по объему) количеством 10 % (мас.) раствора серной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее суток при комнатной температуре. Затем определяли содержание меди в реэкстракте фотометрическим методом с купризом. При выщелачивании прямой микроэмульсией в течение нескольких суток степень извлечения меди из образца руды составила 13%, из образца гальванического шлама - 80%.

Предложено селективное извлечение и разделение ионов рения (VII) и молибдена (VI) с использованием микроэмульсии состава Тритон X-100 / триалкиламин / изо-амиловый спирт / н-гептан / раствор хлорида натрия [70]. Степень извлечения рения составила 80% в то время как степень извлечения молибдена была ниже 20%. В работе [71] рассмотрена возможность извлечения европия МЭ типа вода-в-масле состава олеат натрия / пентанол / гептан / водный раствор хлорида натрия. При оптимальных условия экстракции степень извлечения выше 99 %.

Еще они примером использования МЭ для извлечения ионов металлов является работа, посвященная определению алюминия в образцах чая [72]. Метод основан на образовании прочных комплексов алюминия (III) с 8-гидроксихинолином с его последующей экстракцией микроэмульсией состава Тритон X-100 / н-пентанол / н-гексан. Степень извлечения алюминия лежала в интервале 96,8 – 103,5 %.

В работе [73] рассмотрена возможность использования МЭ для экстракции и последующей повторной реэкстракции тяжелых металлов (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Pb). Процесс включал две стадии: экстракция ионов тяжелых металлов с помощью МЭ и подключение раствора с одновременным переходом металлов в новую водную фазу. Использовали МЭ, состоящие из кокосового масла / н-бутанола / керосина,

степень извлечения составила 98% для всех металлов. Такой же подход был использован для одновременного извлечение галлия и алюминия из спиртных напитков [74]. Для обоих металлов степень извлечения достигала 100%. Другие примеры использования МЭ для извлечения металлов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Примеры использования МЭ для извлечения металлов.

Определяемый металл	Состав МЭ	Степень извлечения, %	Литература
Co (II)	АОТ / н-пентанол / н-гептан / водный раствор хлорида натрия	95	75
Ge (IV)	АОТ/н-бутанол/н-гептан/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	99	76
Co(II), Cd(II), Cu (II), Pb(II), Zn(II), Eu(III), La(III) и Sr(II)	АОТ / перфторполиэфир фосфат	90	77
Sm (III)	Олеат натрия (0,24 моль/л) / пентанол (20 % по об)	100	78
Nd (III)	ОР-4 [полиоксиэтилен(4)нонилфенол] или ОР-7 [полиоксиэтилен(7)нонилфенол] / бензиловый спирт / 2-(2-этилгексилфосфоновая кислота) / керосин / водный раствор соляной кислоты	95,3	79
Co (II)	ЦТАБ 0.10 моль/л / пентанол 30% по об. / гептан / 4% по мас. солянокислый раствор	93	80
Ur (VI)	N,N-диметилдодециламин / 1-гексанол / н-гептан / триалкилфосфоновая кислота / 4.0 моль/л водный раствор азотной кислоты	95	81
Eu(III)	АОТ / N,N <sub>0</sub> -диоктил-N,N -диметил-2-(30 - оксапентадецил)пропан-1,3-диамид / гексан	Нет данных	82

Эффективным методом извлечения и концентрирования ионов металлов из водных растворов является ЭТП. Для экстракции урана предложены оксиэтилированные производные алкилдиамидов, обладающие одновременно и приемлемой (в температурном интервале до 100°C) точкой помутнения, и комплексообразующей способностью по отношению к ионам U(IV) [83]. Метод экстракции урана в точке помутнения в виде комплекса U(IV) с пирокатехиновым фиолетовым был разработан на основе смешанных мицеллярных растворов TX100



и ЦТАБ [84]. Однако большим недостатком использования перечисленных хелатирующих агентов является то, что эффективная экстракция лантанидов наблюдается только в нейтральных и слабощелочных средах, в то время как при рН 2-3 степень извлечения менее 1%. Одним из способов расширить интервал рН мицеллярной экстракции с использованием температурно-индуцированного фазового разделения является использование рН-независимых хелатирующих агентов, хорошо растворимых в водных растворах НПАВ.

В работе [85] предложено использовать 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-(диэтиламино)фенол (5-Br-PADAP) в качестве комплексообразователя и Тритон X-114 в качестве НПАВ для извлечения и концентрирования ванадия из образцов природных вод. Подход обладает высокой степенью извлечения и пригоден для определения следовых количеств ванадия.

Предложен способ экстракции лантанидов мицеллярными растворами Тритона X100 и каликс[4]резорцинарен фосфоновой кислоты в качестве хелатирующего агента [86]. Он позволяет достаточно эффективно экстрагировать ионы гадолиния в кислой среде (степень экстракции 30% при рН 2), однако такие лантаниды, как Yb, Lu не могут быть количественно экстрагированы, поскольку образуют осадки, а экстракция ионов лантана в этих условиях нулевая.

В [87] изучена ЭТП ионов гадолиния (III) и лантана (III) в широкой области рН в мицеллярных растворах Твин X100. В отсутствие хелатирующих агентов экстракция в точке помутнения происходит при рН > 6 и не является селективной. При использовании п-сульфонатотиакаликс[6(8)]аренов в качестве хелатирующих агентов степень извлечения достигала 100% при рН 2-6, при рН > 6 комплексы металлов, образованные с хелатирующим агентом, были не устойчивы.

\*\*\*

Таким образом, на основании обзора литературы можно сделать вывод о том, что:

1. МЭ и мицеллярные системы обладают большой солюбилизующей емкостью и способны солюбилизировать гидрофобные вещества различных классов.

2. Микроэмульсионные системы широко применяются в пробоподготовке для извлечения и концентрирования различных ионов металлов, в основном, из водных и масляных растворов. За последние годы получили развитие и широкое применение способы извлечения металлов с помощью ЭТП, образования ионных пар с металлом с одновременным его переходом в органическую фазу МЭ в виде комплекса, выщелачивание с последующей реэкстракцией металлов из твердых руд с помощью МЭ. Преимуществом таких техник является простота проведения пробоподготовки, использование менее токсичных растворителей, возможность варьирования состава МЭ для повышения селективности извлечения и чувствительности определения.

3. Экстракция в «точке помутнения» - основной способ разрушения МЭ на основе НП АВ, такой эффект наблюдается и для цвиттер-ионных ПАВ и может проявляться также и при изменении кислотности и ионной силы.

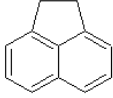
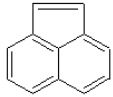
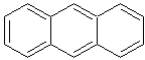
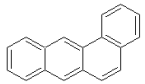
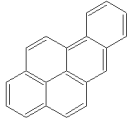
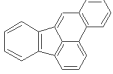
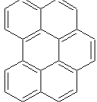
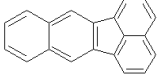
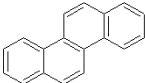
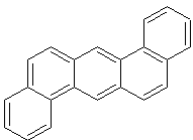
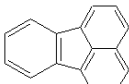
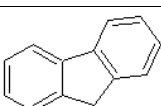
4. МЭ на основе анионных ПАВ не могут быть разрушены путем разбавления или температурной инверсии фаз. Для их разрушения требуется создание новых способов деструкции.

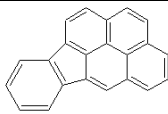
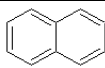
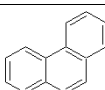
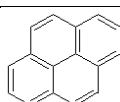
## **1.5. Полициклические ароматические углеводороды и их хроматографическое определение**

### **1.5.1. Общие сведения**

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относят к веществам I степени опасности – супертоксикантам [88]. Из-за своей высокой токсичности и мутагенности Агентствами по охране окружающей среды (EPA) США и стран Европейского Союза (ЕС) они внесены в список опасных загрязнителей воды, воздуха и почвы [89]. В табл. 5 представлены названия и структурные формулы 16 наиболее распространенных ПАУ.

Таблица 5. Названия и структурные формулы 16 наиболее распространенных и контролируемых ПАУ.

Название	Структурная формула	Брутто формула	Молекулярная масса
Аценафтен		$C_{12}H_{10}$	154
Аценафтилен		$C_{12}H_8$	152
Антрацен		$C_{14}H_{10}$	178
Бенз(а)антрацен		$C_{18}H_{12}$	228
Бенз(а)пирен		$C_{20}H_{12}$	252
Бенз(б)флуорантен		$C_{20}H_{12}$	252
Бенз(g,h,i)перилен		$C_{22}H_{12}$	276
Бенз(k)флуорантен		$C_{20}H_{12}$	252
Хризен		$C_{18}H_{12}$	228
Дибенз(а,һ)антарцен		$C_{22}H_{14}$	278
Флуорантен		$C_{16}H_{10}$	202
Флуорен		$C_{13}H_{10}$	166

Название	Структурная формула	Брутто формула	Молекулярная масса
Инден(1,2,3-с,d)пирен		$C_{22}H_{12}$	276
Нафталин		$C_{10}H_8$	128
Фенантрен		$C_{14}H_{10}$	178
Пирен		$C_{16}H_{10}$	202

ПАУ могут переходить из почвы в растения, которые служат кормами для животных, а затем с мясными и молочными продуктами попадать в организм человека [90].

В зарубежных нормативах установлены ПДК для 16 приоритетных ПАУ в объектах окружающей среды (табл. 6, 7). В России нормируется содержание только бенз(а)пирена в воде и почве и еще содержание 5 ПАУ (но пока только в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе).

Таблица 6. Пределы допустимых концентраций ПАУ в почве.

<b>Название</b>	<b>ПДК для с/х почвы (Канада) [91], мг/кг</b>	<b>ПДК для почвы (Голландия ) [91], мг/кг</b>	<b>ГН 2.1.7.2041-06 (Россия), мг/кг</b>
Аценафтен	-	-	-
Аценафтилен	-	-	-
Антрацен	-	0,12	-
Бенз(а)антрацен	-	0,25	-
Бенз(а)пирен	0,1	0,26	0,02
Бенз(б)флуорантен	-	-	-
Бенз(г,н,і)перилен	-	7,5	-
Бенз(к)флуорантен	-	2,4	-
Хризен	-	10,7	-
Дибенз(а,н)антарцен	-	-	-
Флуорантен	-	2,6	-
Флуорен	-	-	-
Инден(1,2,3-	-	-	-
Нафталин	0,1	0,14	-
Фенантрен	-	0,51	-
Пирен	-	-	-

Таблица 7. Пределы допустимых концентраций ПАУ в воде.

Название	ПДК для воды (Канада) [91], мкг/л	ПДК для воды (Голландия ) [91], мкг/л	ГН 2.1.5.1315-03 (Россия), мкг/л
Аценафтен	-	-	-
Аценафтилен	-	-	-
Антрацен	-	0,07	-
Бенз(а)антрацен	-	0,01	-
Бенз(а)пирен	0,01	0,05	0,001
Бенз(б)флуорантен	-	-	-
Бенз(g,h,i)перилен	-	0,033	-
Бенз(к)флуорантен	-	0,04	-
Хризен	-	0,34	-
Дибенз(а,h)антарцен	-	-	-
Флуорантен	-	0,3	-
Флуорен	-	-	-
Инден(1,2,3-	-	-	-
Нафталин	0,1	1,2	-
Фенантрен	-	0,3	-
Пирен	-	-	-

При низких содержаниях ПАУ при их одновременном определении в экологических объектах требуются высокоселективные и высокочувствительные методы. В 1970-90 е годы разрабатывались и применялись различные методы определения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды: спектральные [92, 93], электрохимические [94] и хроматографические. Последующее внедрение и развитие ВЭЖХ позволило одновременно определять и содержание других ПАУ. Поэтому современные методы определения ПАУ в объектах окружающей среды чаще всего основаны на ВЭЖХ с флуориметрическим и спектрофотометрическим детектированием [95].

Разработана методика измерения массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах [96]. Она предполагает извлечение ПАУ с помощью гексана с дальнейшим упариванием экстракта на песчаной бане, перерастворением в ацетонитриле и дальнейшим ВЭЖХ анализом на обращенной фазе (например, на колонке Phenomenex C18 (3.2 × 125 мм) в режиме градиентного элюирования смесями ацетонитрил – вода (скорость потока 0,5 см<sup>3</sup>/мин) с детектированием на спектрофотометрическом детекторе при длине волны 254 нм и флуориметрическом детекторе с программированием длин волн возбуждения и излучения во времени. В табл. 8 приведены пределы обнаружения для ПАУ [96].

Таблица 8. Пределы обнаружения ПАУ при их определении в сточных и природных водах методом ВЭЖХ с спектрофотометрическим и флуориметрическим детектированием.

Наименование ПАУ	Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup>	
	Питьевые и природные	Сточные воды
Нафталин	0,02	0,1
Аценафтен	0,006	0,025
Флуорен	0,006	0,025
Фенантрен	0,006	0,025
Антрацен	0,001	0,004
Флуорантен	0,02	0,1
Пирен	0,02	0,1
Бенз(а)антрацен	0,006	0,025
Хризен	0,003	0,015
Бенз(в)флуорантен	0,006	0,025
Бенз(к)флуорантен	0,001	0,004
Бенз(а)пирен	0,01	0,004
Дибенз(а,h)антрацен	0,006	0,025
Бенз(q,h,i)перилен	0,006	0,025
Инден(1,2,3-cd)пирен	0,02	0,1

В работе [97] использовали сверхкритическую флюидную экстракцию (СФЭ) ПАУ из почвы и последующим ВЭЖХ анализом с УФ- и флуориметрическим детектированием. Показано, что СФЭ является хорошей альтернативой экстракции в аппарате Сокслета, степень извлечения достигает 100% для всех исследуемых ПАУ, предел обнаружения 0,1 мг/кг.

В аттестованной методике МУК 4.1.1062-01 [98] предлагали извлечение ПАУ из почвы с помощью диэтилового эфира с дальнейшим упариванием на водяной бане и перерастворением в хлороформе. Полученный экстракт анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектированием. Предел обнаружения для всех ПАУ составил 0,01 мг/кг. Еще одна методика [99] регламентируется определение ПАУ в почве с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии. Извлечение ПАУ проводили с помощью гексана в течение 1 часа при температуре 68°C, степень извлечения составила 97%, предел обнаружения 0,01 мг/кг. Несколько растворителей, такие как этанол, 2-пропанол, ацетон, 1-пентанол и этилацетат, рассматривали в качестве добавок к воде для извлечения ПАУ из почвы [100]. Показано, что наибольшая степень извлечения достигается при использовании смеси 1-пентанол / вода / этанол (5 / 10 / 85 %) и лежит в интервале 65 – 90 %. В [101] в качестве экстрагента флуорантена из почвы использовали смесь циклогексан / этанол (3/1), степень извлечения составила 93 %.

Достигается высокая степень извлечения при использовании твердофазной экстракции 16 ПАУ из растений – 70%, 74%, 79% и 89% для нафталина, аценафтилена, аценафтена и хризена, соответственно, и выше 94% для всех остальных ПАУ [102].

Недостатками многих предложенных методик определения ПАУ является долгая пробоподготовка, которая зачастую включает в себя несколько стадий, что увеличивает общее время анализа и погрешность определения целевых компонентов. К тому же используемые органические растворители не всегда количественно извлекают одновременно все определяемые ПАУ.

Другие примеры определения ПАУ в объектах окружающей среды приведены в табл. 9.



Таблица 9. Примеры определения ПАУ в объектах окружающей среды с использованием различных методов определения.

Объект	Способ извлечения ПАУ	Методы определения	Пределы обнаружения	Литература
Почва	Экстракция дихлорметаном на Сокслете, с последующей заменой растворителя на ацетонитрил, концентрированием экстракта в аппарате Кудеран-Даниша и очисткой методом ТФЭ	ВЭЖХ – УФ и ВЭЖХ - ФЛД	0,21 – 2,3 мкг/л для нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена и 0,013 – 0,66 мкг/л для других ПАУ	103
Почва	Экстракция смесью гексан : ацетон (1:1) на Сокслете с дальнейшим упариванием в постоянном токе азота	ГХ-МС	0,059 – 3,9 мкг/кг	104
Почва	ТФЭ	ГХ-МС		105
Почва в окрестностях сжигания бытовых отходов	Экстракция дихлорметаном (50 мл), ультразвуковое перемешивание 10 минут, упаривание на роторном испарителе	ГХ-МС	0,002 нг/м <sup>3</sup>	106
Образцы почвы, собранные вокруг сталелитейного завода	Смесь ацетон/ гексан (1/1), ультразвук	ГХ-МС	0,003-0,012 нг/м <sup>3</sup>	107
Зерновые продукты	25 мл смеси дихлорметан / гексан (1/1), ультразвук 20 минут, упаривание на роторном испарителе	ГХ-МС/МС	0,002 мкг/кг	108
Дорожная пыль	Экстракция дихлорметан / ацетон (1/1) при 100С 10Мпа, 15 минут, упаривание в токе азота и перерастворение в гексане. Вторичная экстракция с помощью микрошприца [109]	ГХ-МС	0,3-2 пг/г	110
Вода	Жидкостная микроэкстракция циклогексаном	СФ	0,01-0,05 нг/мл	111

Объект	Способ извлечения ПАУ	Методы определения	Пределы обнаружения	Литература
Вода и донные отложения	экстракция метилхлоридом, упаривание на роторном испарителе и перерастворение в ацетонитрил / хлористый метилен	ВЭЖХ-ФЛД	-	12
Вода и оливковое масло	тФЭ	ВЭЖХ-ФЛД	0,0056 – 0,036 нг/мл	113

### 1.5.2. Применения микроэмульсий и мицеллярных растворов для определения полициклических ароматических углеводородов

В последнее время особое внимание уделяется изучению солубилизации ПАУ различными ПАВ или их смесями. В работе [114] изучена зависимость длины углеводородной группы и природы гидрофильной группы на солубилизацию пирена, нафтадена и антрацена. Использовали одно-, двух- и трехкомпонентную системы, состоящие из ПАВ с до-(C12) и гексадециловым (C16) углеводородными радикалами, имеющие катионные и неионогенные полярные группы. Было обнаружено, что ПАВ с длиной углеводородной цепи C12 обладает меньшей солубилизирующей способностью, чем C18. При сравнении двухкомпонентных смесей ПАВ солубилизирующая способность была выше в смеси катионный – неионогенный ПАВ, чем в смесях катионный – катионный ПАВ и в растворе индивидуального катионного ПАВ. Однако, трехкомпонентная система, состоящая из двух катионных и одного неионогенного ПАВ, обладает более низкой солубилизацией, чем двухкомпонентная смесь катионный – неионогенный ПАВ.

Была исследована солубилизация ПАУ как в индивидуальном виде, так их смесей неионогенными ПАВ Твин 20, Твин 80, Тритон X-100, Бридж 35 и Бридж 58 [115]. Было предположено, что в смеси ПАУ появляются дополнительные взаимодействия ПАУ друг с другом и с молекулами ПАВ, что приводит к изменению формы и размера мицеллярной капли и изменяет солубилизирующую способность. Так для одкомпонентной системы солубилизация меняется от 84 %

до 95 %, для двухкомпонентной – от 76 % до 88 % и для трехкомпонентной – от 75 % до 83 %.

В работе [116] было отмечено, что солубилизация нафтадена, аценафтена, антрацена, фенантрена и пирена в мицеллярных растворах ПАВ с концентрациями выше ККМ уменьшается в ряду Тритон X-100 > Бридж 35 > Тритон X-305 > ДДСН. Для смеси анионного – неионогенного ПАВ солубилизация уменьшается в ряду ДДСН - Тритон X-305 > ДДСН – Бридж 35 > ДДСН - Тритон X-100.

В [117] рассмотрена солубилизация нафталина, пирена и фенантрена неионогенными ПАВ (Бридж 30, Тергитол NP-10, Тритон X-100). Все ПАУ солубилизовались в интервале 0,04 -0,4 моль ПАУ на моль мицеллярного раствора, причем полученные данные хорошо коррелируют с коэффициентом распределения октанол-вода.

Другие примеры изучения солубилизации ПАУ из почвы с помощью ПАВ приведены в табл. 10.

Таблица 10. Примеры солубилизации ПАУ из почвы с помощью различных ПАВ.

ПАВ	Концентрация ПАВ	Навеска почвы на объем растворителя	Температура	Солубилизация ПАУ, %	Литература
Твин 40, Твин 80, Бридж 30, Бридж 35	2 г/л	50 г / 500 мл	Не указана	84 (фенантрен)	118
ДДСН	2%	135 г / 1800 мл	Не указана	90 (фенантрен)	119
Тритон X-100, Твин 20	3%	1 г на 7,5 мл	25	47 (фенантрен) и 51 (антрацен)	120
Твин 80, Бридж 35, Твин 20, Тилоксапол, Тергитол NP10	10 г/л	2,5 г на 50 мл	30	89,8 (флуорантен), 50,2 (пирен), 86,5 (бенз(а)антрацен)	121

В [122] сравнили эффективность экстракции фенантрена и пирена из почвы с использованием дихлорметана и раствора додецилбензосульфата натрия (ДБСН)

в качестве экстрагентов с последующим ВЭЖХ анализом с УФ и флуориметрическим детектированием. Показана, что степень извлечения ПАУ с помощью ДБСН зависит от типа почвы и лежит в интервале 75 – 93 %, что немного ниже, чем при извлечении дихлорметаном. Группой ученых [123] были изучены эффективность экстракции фенантрена и пирена из разных типов почв с помощью мицеллярного раствора ДБСН в зависимости от времени экстракции. Применение ДБСН в качестве ПАВ не позволяет достичь количественного извлечения ПАУ (не выше 95 %), однако, при использовании ПАВ точность определения выше, а стандартное отклонение значительно ниже в связи с тем, что ДБСН менее летуч, чем дихлорметан.

В работе [124] использованы МЭ на основе дизельного масла и масел овощей и/или различных ПАВ для извлечения ПАУ из почвы. Показано, что степень извлечения МЭ по сравнению с мицеллярными растворами ПАВ выше, причем при увеличении коэффициента распределения октанол/вода ( $\log P$ ) увеличивается солубилизация ПАУ в микроэмульсионной капле.

В [125] исследована солубилизация и степень извлечения фенантрена из почвы с помощью МЭ на основе сульфированного касторового масла и чистого касторового масла с различными ПАВ (синтетические ПАВ, Тритон X-100, Твин 80, Бридж 35, ДБСН и ДДСН).

Совсем недавно были использованы биконтинуальные МЭ с большим содержанием метилового эфира рапсового масла (МЭР) 39 - 45% и МЭ типа масло - в - воде с содержанием МЭР < 1% для извлечения ПАУ и полихлорированных бифенилов из почвы [126]. Наблюдали полное извлечение в случае биконтинуальной МЭ и неполное, но приемлемое в случае МЭ типа масло - в - воде.

В работе [127] изучили применение ПАВ и МЭ для извлечения пирена и фенантрена из почвы, используя различные техники извлечения (ультразвуковая экстракция, микроволновая экстракция и ускоренная экстракция растворителем). Было показано, что при использовании микроэмульсионной системы 0.5 М ДДСН/1-бутанол/1:1 (v/v) гексан:ацетон (90:7:3, % по об.) степень извлечения достигает 97% фенантрена и 80% для пирена. Так же было отмечено, что степень

извлечения при использовании неионогенных ПАВ (Тритон X-100) ниже, чем при использовании анионных ПАВ (ДДСН), которые образуют менее вязкие системы.

В [128] впервые использовали технику ЭТП с использованием анионных ПАВ для концентрирования ПАУ и других органических соединений (витаминов, стероидных гормонов) с дальнейшим ВЭЖХ анализом. Было замечено, что мицеллярные растворы таких АПАВ, как ДДСН, додекансульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, додецилсульфосукцинат натрия распадаются на две фазы в кислой среде. Предложенный подход характеризуется высокими степенями извлечения и коэффициентами концентрирования для всех исследуемых ПАУ при анализе почв и водных объектов. Ионный характер и отсутствие ароматических групп у наиболее распространенных АПАВ делает их пригодным для концентрирования полярных аналитов, к тому же такой подход пригоден для анализа термостабильных соединений. Чуть позже [129] было подробнее рассмотрены факторы, влияющие на расслоение мицеллярных растворов АПАВ. Такой подход не позволяет определять соединения, чувствительные к изменению рН среды.

\*\*\*

Из обзора литературы можно сделать вывод, что мицеллярные растворы и МЭ нашли применение при извлечении ПАУ из различных объектов. Они обладают хорошей солубилизирующей способностью по отношению к ПАУ, при этом являются менее токсичными по сравнению с наиболее распространенными органическими растворителями. Однако в литературе не найдено способов одновременного извлечения и концентрирования ПАУ с использованием МЭ. Представляется интересным подобрать такой состав МЭ, которая позволит количественно извлекать ПАУ из различных типов почв и затем концентрировать их в одной из фаз после расслаивания МЭ.

#### **1.6. Диалкилфталаты: свойства и способы хроматографического определения**

Другим рядом органических соединений с различной гидрофобностью (для установления закономерностей их экстракции МЭ) являются диалкилфталаты. Диалкилфталаты (ДАФ) – это класс соединений, которые широко применяют в

качестве пластификаторов при изготовлении бытовой химической продукции, строительных материалов, одежды, пищевых упаковочных материалов и медицинской продукции. Они являются продуктами промышленного производства в огромных масштабах.

Всего лишь восемь фталатов представляют коммерческую ценность: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди-*изо*-бутилфталат (ДиБФ), дибутилфталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), ди-*изо*-нонилфталат (ДиНФ) и ди-*изо*-децилфталат (ДиДФ). Два последних представляют из себя смесь изомеров с числом атомов углерода в алкильных заместителях 9 или 10.

Диалкилфталаты могут легко попадать в окружающую среду при производстве, использовании и сжигании полимерных материалов, из мест захоронения промышленных отходов, и даже при использовании лабораторной посуды и химических реактивов в ходе анализа. Некоторые ДАФ, а также продукты их распада могут влиять на эндокринную систему и репродуктивную функцию млекопитающих. Из-за их токсичности и негативного влияния на здоровье человека и млекопитающих животных были установлены нормативы по фталатам в природных образцах, в частности, в почве. Низкие допустимые концентрации требуют создания чувствительных и высокоселективных методов определения ДАФ в природных объектах.

ДАФ являются неионогенными соединениями, обладающими различной гидрофобностью и хорошо поглощают излучение в УФ-области спектра.

Так как ДАФ являются термостабильными и летучими соединениями, то для их определения часто используют газовую хроматографию. В работе [130] по определению 15 ДАФ в морской воде с помощью ГХ-МС, подобраны оптимальные условия экстракции: 2 часа, 25°C, 50 минут, в качестве растворителя была выбрана смесь метанол / ацетонитрил (4 / 1). На рис. 7 представлена хроматограмма модельной смеси 15 исследуемых ПАУ. Метод характеризуется высокой селективностью и низкими пределами обнаружения (0,07 - 5,71 мкг/л).

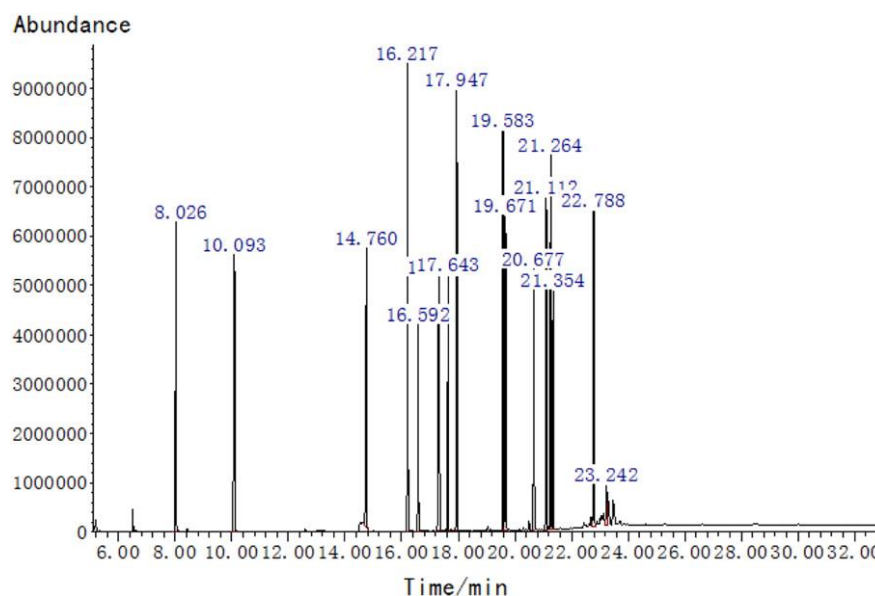


Рис. 7. Хроматограмма модельной смеси 15 ДАФ, определяемых методом ГХ-МС [130].

В [131] для определения ДАФ в воде предложено использовать жидкостную хроматографию с УФ детектированием в сочетании с твердофазной экстракцией. Предложенный подход обладает пределами обнаружения на уровне 0,18 – 2,95 мкг/л.

В качестве детекторов можно для определения ДАФ можно использовать спектрофотометрический детектор [132, 133], детектор электронного захвата (ДЭЗ) [134] или масс-спектрометр [135]. Метод ГХ-ПИД не является специфичным по отношению к ДАФ. Наиболее используемый в настоящее время детектор при определении ДАФ – масс-спектрометр. Используются все виды масс-анализатора: квадрупольный и трехквадрупольный анализаторы, ионная ловушка и магнитный секторный масс-анализатор [136]. Квадрупольные системы наиболее предпочтительнее из-за их надежности, стабильности, большого динамического диапазона линейности и относительной дешевизны. Детекторы с использованием ионной ловушки имеют близкую чувствительность, но более узкий динамический диапазон линейности. Другие примеры определения ДАФ с помощью хроматографических методов анализа представлены в табл. 11.

Таблица 11. Примеры определения диалкилфталатов хроматографическими методами анализа.

Объект	Метод анализа	Пределы обнаружения, степень извлечения	Литература
Вода	ГХ-МС	82,3-95,4%	137
Воздух	ГХ-МС	91,3-109,4 %	138
Резина	ГХ-МС	Не указано	139
Оливковое масло	ГХ-МС/МС	Для ББФ и ДБФ 6,6 мкг/кг; для ДЭГФ - 1,3 мкг/кг	140
Детские игрушки	ГХ-МС	Не указано	141
Морская вода, донные отложения	ВЭЖХ-МС/МС	70-110%, 0,19-3,98 нг/л для морской воды и 0,024-0,99 нг/л для донных отложений	142
ДМФ, ДЭФ и ДБФ в воде	ВЭЖХ-УФ	0,64 - 1,8 нг/мл	143
ДЭГФ в воде	ВЭЖХ-УФ	0,3 мкг/л	144
ДЭГФ в воде и почве	ВЭЖХ-МС	0,02 мкг/мл в почве и 0,03 мкг/мл в воде	145
ДЭФ, ДБФ, ДЭГФ и ДЦГФ в воде и напитках	ВЭЖХ-УФ	20-40 мкг/мл	146
ДМФ, ДЭФ, ДиБФ и ББФ в воде	ВЭЖХ-УФ	8-100 мкг/мл	147
ДМФ, ДЭФ, ББФ и ДБФ в воде и напитках	ВЭЖХ-УФ	0,13 - 0,38 мкг/мл	148

Микроэмульсии нашли свое применение и при определении диалкилфталатов, однако не для извлечения и концентрирования ДАФ, а только



для их определения. В литературе описаны методы определения ДАФ с помощью микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ).

Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) – электромиграционный высокоэффективный метод разделения многокомпонентной смеси ионогенных и нейтральных соединений (рис.8) [149]. Принцип разделения в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) подобен разделению в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), которое осуществляется за счет распределения аналитов в гидрофобной отрицательно заряженной капле микроэмульсии или взаимодействия с ней.

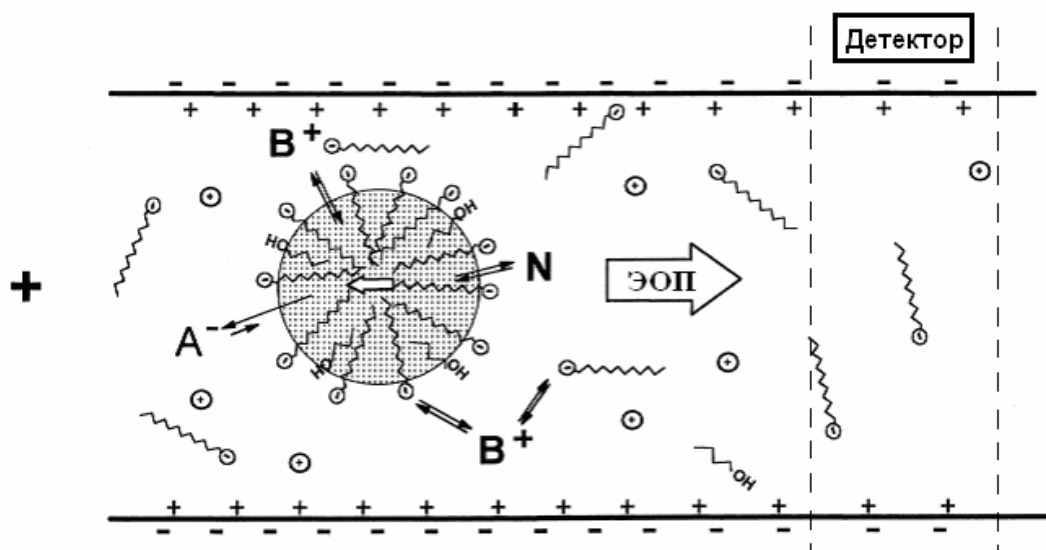


Рис.8. Механизм разделения в МЭЭКХ: N – нейтральные аналиты, А- - анионные компоненты, B<sup>+</sup> - катионные компоненты.

Благодаря высокой эффективности разделения, экспрессности и маленькому расходу реагентов МЭЭКХ является альтернативным методом определения ДАФ. Такеда [150] применил метод МЭЭКХ для разделения десяти ДАФ с использованием додецилсульфата натрия в качестве ПАВ. Несмотря на высокую эффективность разделения 17000-18000 ТТ/м, полученную для этих ДАФ, не удалось достичь полного разделения изомеров ДБФ и ДиБФ, а также ДЭГФ и ДОФ из-за того, что они имеют похожие коэффициенты распределения вода-октанол, что приводит к их одновременной миграции с каплями. Для получения хорошего разделения ДАФ в качестве ПАВ применили холат натрия – соль желчной кислоты [151]. Холат натрия имеет хиральную структуру и обладает рядом преимуществ перед традиционными ПАВ. Для таких микроэмульсий характерна высокая

селективность разделения гидрофобных соединений, в частности, пики изомеров ДЭГФ и ДОФ разделяются до базовой линии. Недостатком МЭЭКХ является ухудшение разделения ДАФ при анализе реальных объектов, в частности, при анализе почв. Также, при использовании этого метода увеличивается время пробоподготовки.

Для улучшения чувствительности метода в последнее время часто применяют различные виды он-лайн концентрирования в МЭЖХ, например стэкинг с усилением поля, стэкинг с большим объемом образца, электростэкинг, свипинг и др. Свипинг представляет собой способ концентрирования нейтральных веществ, применяемый для методов МЭКХ или МЭЭКХ. Он представляет собой явление, при котором аналиты «собираются» псевдостационарной фазой (мицеллами или каплями микроэмульсии), проникающей в зону пробы [152]. В [153] применили такой способ концентрирования для определения сильногидрофобных ДБФ и ДЭГФ в напитках.

Совсем недавно применили МЭКХ в сочетании с он-лайн концентрированием определяемых ДАФ с помощью стекинга, что помогло значительно снизить пределы обнаружения до 0,047 мкг/мл [154].

Таким образом, в литературе отсутствуют работы по применению МЭ в качестве экстрагентов ДАФ из различных объектов окружающей среды. Поэтому представляется интересным подобрать такой состав МЭ, при котором извлечение ДАФ из почвы будет проходить количественно с дальнейшим концентрированием ДАФ в одной из фаз после расслаивания МЭ. Учитывая то, что ДАФ обладают различной гидрофобностью, особый интерес представляет зависимость распределения ДАФ между водной и органической фазой, образующимися после расслаивания МЭ от их коэффициента распределения октанол/вода.

\*\*\*

В целом, можно заключить, что микроэмульсии нашли широкое применение в разных областях науки, в том числе и в хроматографии в качестве растворителей и экстрагентов различных по природе соединений. Причем состав МЭ очень сильно влияет на солюбилизующие свойства системы. Но несмотря на то, что с каждым годом в области микроэмульсии публикуется все больше статей, остаются практически неизученными следующие вопросы: использование МЭ для

одновременного извлечения и концентрирования органических соединений различной природы из объектов со сложной матрицей и возможность комбинирования микроэмульсионной пробоподготовки с последующим газохроматографическим и масс-спектрометрическим определением.

Представляется интересным изучить МЭ на основе ДДСН (как наиболее часто используемого в литературе ПАВ для получения МЭ) для извлечения и одновременного концентрирования различных гидрофобных токсикантов из почв, выявить зависимости их солюбилизации от состава МЭ и рассмотреть возможность применения МЭ в качестве экстрагентов с дальнейшим хромато-масс-спектрометрическим определением целевых компонентов.

## Глава 2. Аппаратура, материалы и техника эксперимента

### 2.1. Используемые реактивы

В работе использовали следующие реактивы: додецилсульфат натрия ( $\geq 85\%$ ), *n*-пропанол ( $> 99,8\%$ ), *n*-бутанол ( $\geq 99,5\%$ ), *n*-пентанол ( $\geq 99\%$ ), *n*-октанол ( $\geq 99\%$ ), *n*-гексанол ( $\geq 99,5\%$ ), *n*-гексан ( $> 95\%$ ) *n*-гептан ( $\geq 99\%$ ), циклогексан ( $\geq 99,5\%$ ), фосфорная кислота ( $> 85\%$ ), ацетонитрил (*HPLC grade*), хлорид натрия ( $> 99\%$ , все *Panreac*, Испания); изоамиловый спирт ( $> 88,5\%$ , *Polskie Odczynniki Chemiczne Warszawa*, Польша); 2-пропанол ( $> 99\%$ , Химкомплект, Россия), бензол ( $> 99\%$ , о.с.ч., Химмед, Россия), толуол ( $> 99\%$ , о.с.ч., Химмед, Россия), дихлорметан ( $> 99,5\%$ , Компонент реактив, Россия), хлорид кальция (Merck, Германия), красный Судан III ( $> 96\%$ , *Aldrich Chemical Company*, США); диметилфталат ( $> 99\%$ ), диэтилфталат ( $> 99\%$ ), дибутилфталат ( $> 99\%$ ), бензилбутилфталат ( $> 99\%$ ), диэтилгексилфталат ( $> 99\%$ , *TCIEuropenv*, Бельгия); деионизованная вода с сопротивлением не менее 18.2 МОм (*Millipore*, США); нафталин, аценафтилен, флуорен, флуорантен, пирен, бензантрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен (все  $> 99\%$ , Эколан, Россия).

### 2.2. Аппаратура

Эксперименты проводили на хроматографических системах *Agilent 1200*, оснащенного бинарным градиентным насосом, онлайн дегазатором подвижной фазы, автоматическим устройством ввода пробы, термостатом колонок, диодно-матричным детектором (*Agilent Technologies*, США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения *Chemstation* (*Agilent Technologies*, США); *Agilent 1100*, оснащенного бинарным градиентным насосом, он-лайн дегазатором подвижной фазы, термостатом колонок, диодно-матричным детектором (*Agilent Technologies*, США). Для сбора и обработки данных использовали программно-аппаратный комплекс «*Chemstation*» версии *A.10.02.*; газовый хроматограф *Agilent 7890B*, снабженный автоматическим устройством ввода пробы *Agilent Autosampler 7693*, масс-спектрометром *Agilent 5977A MSD* (*Agilent Technologies*, США). Сбор данных и обработку хроматограмм

проводили с помощью программного обеспечения MassHunter (*Agilent Technologies*, США).

Полноту осаждения АПАВ определяли на сканирующем спектрофотометре *UVmini-1240* (*Shimadzu*, Япония). Для регистрации спектров поглощения исследуемых соединений использовали спектрофотометр УФ–видимого диапазона *Cary 60* (*Agilent Technologies*, США).

Для отбора аликвот использовали автоматические дозаторы с диапазонами установки отбираемого объема в интервалах 10-100 мкл, 20-200 мкл, 100-1000 мкл, 1000-5000 мкл соответственно (предел допустимой относительной погрешности измерения не более  $\pm 5\%$ , *LABMATE*, Польша).

Взвешивание точных навесок проводили на весах *ExplorerPro* (*Ohaus Corporation*, США), точность которых составляла 0,0001 г.

Для центрифугирования образцов использовали центрифугу *CM-50* (*Elmi*, Латвия).

Для проведения ультразвуковой жидкостной экстракции применяли ультразвуковую ванну УЗВ (ПКФ Сапфир, Россия).

Для ВЭЖХ анализа применяли колонки *Synergi 4u Hydro-RP 80A* (250 × 4,6 мм, размер частиц – 4 мкм) (*Phenomenex*, США), *Eclipse XDB-C18* (150 × 4,6 мм, размер частиц - 5 мкм) (*Agilent Technologies*, США), *Luna C18 (2)* (150 × 4,6 мм, размер частиц – 5 мкм) (*Phenomenex*, США) в сочетании с универсальной предколонкой для ВЭЖХ *Security Guard C18* (*Phenomenex*, США). Для ГХ анализа применяли колонку *HP-5MS* (30м × 250 мкм × 0,25 мкм) (*Agilent Technologies*, США).

### **2.3. Способ приготовления микроэмульсий**

1. Точную навеску ПАВ растворяли в необходимом количестве дистиллированной воды и выдерживали в ультразвуковой ванне до его полного растворения.

2. К полученному раствору добавляли точно измеренное количество масла и тщательно перемешивали.

3. В полученную макроэмульсию вводили соПАВ и помещали смесь в ультразвуковую ванну на 5-10 минут до образования стабильной микроэмульсии.

4. При необходимости доводили рН микроэмульсии фосфорной кислотой.

## **2.4. Пробоподготовка образцов**

### 2.4.1. Извлечение полициклических ароматических углеводородов из почв

Для извлечения ПАУ из почв навеску воздушно-сухой почвы (2г) помещали в коническую плоскодонную колбу на 100 мл. Добавляли 30 мл МЭ, после чего колбу помещали в ультразвуковую ванну на 10 минут. Отбирали 1 мл экстракта и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 минут. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

Для расслаивания МЭ после экстракции в ультразвуковой ванне к смеси добавляли избыток (по отношению к ДДСН) сухого хлорида кальция и помещали в ультразвуковую ванну на 5 минут для осаждения ДДСН и расслоения микроэмульсии. После чего отбирали «масляную» фазу и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 минут. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

### 2.4.2. Извлечение диалкилфталатов из почв

Для извлечения ДАФ из почв навеску воздушно-сухой почвы (5 г) помещали в коническую плоскодонную колбу на 100 мл. Добавляли 10 мл экстрагента, после чего колбу помещали в ультразвуковую ванну на 10 минут. Отбирали 1 мл экстракта и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 минут. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

При использовании микроэмульсии в качестве экстрагента после экстракции в ультразвуковой ванне к смеси добавляли избыток (по отношению к ДДСН) сухого хлорида кальция и помещали в ультразвуковую ванну на 5 минут для осаждения ДДСН и расслоения микроэмульсии. После чего отбирали «масляную» фазу и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 минут. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

### 2.4.3. Извлечение диалкилфталатов из воды

Для извлечения ДАФ из воды точный объем исследуемого образца (1 мл) помещали в пластиковую емкость объемом 15 мл. Добавляли 4 мл микроэмульсии

состава ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3; 0,8; 8; 88,2 % по мас.), после чего емкость помещали в ультразвуковую ванну на 20 минут. Затем добавляли избыток (по отношению к ДДСН) сухого хлорида кальция и помещали в ультразвуковую ванну на 5 минут для осаждения ДДСН и расслоения микроэмульсии. После чего отбирали «масляную» фазу и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 минут. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

### Глава 3. Общий подход к использованию микроэмульсий для концентрирования гидрофобных соединений (на примере Судана III)

Как отмечалось в обзоре литературы, МЭ обладают повышенной солюбилизующей емкостью и способны одновременно растворять разные по природе соединения (гидрофильные и гидрофобные). Причем, если использовать МЭ типа «масло – в – воде», то гидрофобные соединения перейдут в масляную каплю, а гидрофильные – в водную фазу (рис. 9 А). Если каким-либо образом разрушить МЭ, то образуется две несмешивающиеся фазы, причем соединения, находившиеся в них будут сконцентрированы за счет уменьшения объема каждой из фаз (рис. 9 Б).

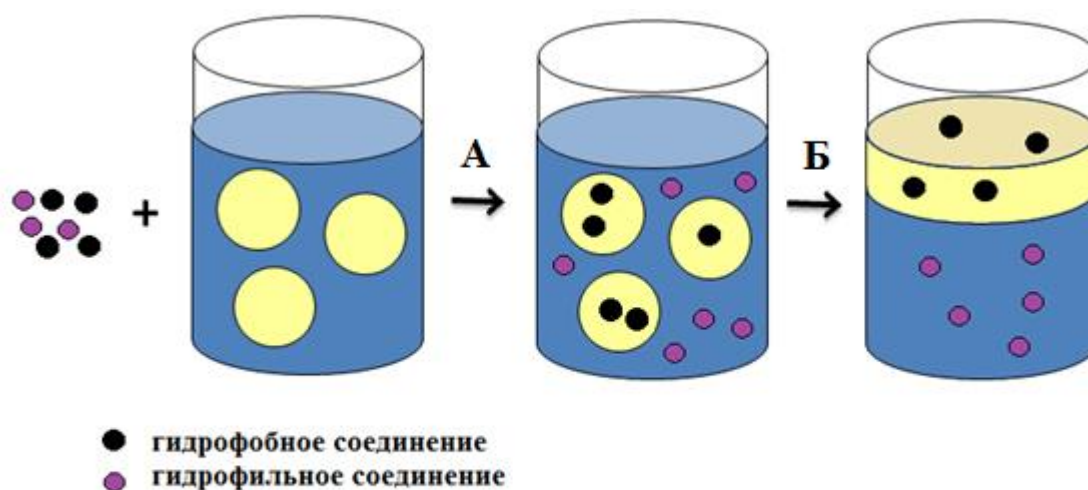
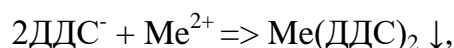


Рис. 9. Иллюстрация применения МЭ для извлечения и последующего концентрирования целевых веществ. А – солюбилизация гидрофобных соединений в микроэмульсионной капле, а гидрофильных в водной фазе. Б – образование двух несмешивающихся фаз после разрушения МЭ и концентрирование целевых компонентов за счет уменьшения объема каждой из фаз.

При добавлении солей двухвалентных металлов (кальция, магния, стронция, бария) к МЭ на основе ДДСН наблюдается расслоение системы с образованием двух несмешивающихся фаз. В основу этого процесса положено стехиометрическое уравнение:





где Me – ион двухвалентного металла

При использовании солей бария и магния образовывался рыхлый белый творожистый осадок, который плохо отделялся центрифугированием и затруднял отбор органической фазы. Поэтому для этой цели мы выбрали хлорид кальция. При этом образующийся на границе раздела двух фаз осадок додецилсульфата кальция ( $\text{Ca}(\text{DDC})_2$ ) не мешал отбору органической фазы и дальнейшему хроматографическому анализу.

Было определено количество ионов кальция, необходимое для расслаивания микроэмульсии и максимального осаждения ДДСН. Для этого к растворам МЭ составов ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3, 0,8, 8, 88,2 % по мас.) и ДДСН / *n*-гексан / *изо*-пентанол / вода (3, 0,8, 6, 90,2 % по мас.) добавляли различное количество твердого хлорида кальция так, чтобы конечные концентрации ионов кальция в микроэмульсии были 0,05 мМ, 0,07 мМ, 0,14 мМ, 0,35 мМ и 0,7 мМ (рис. 10).

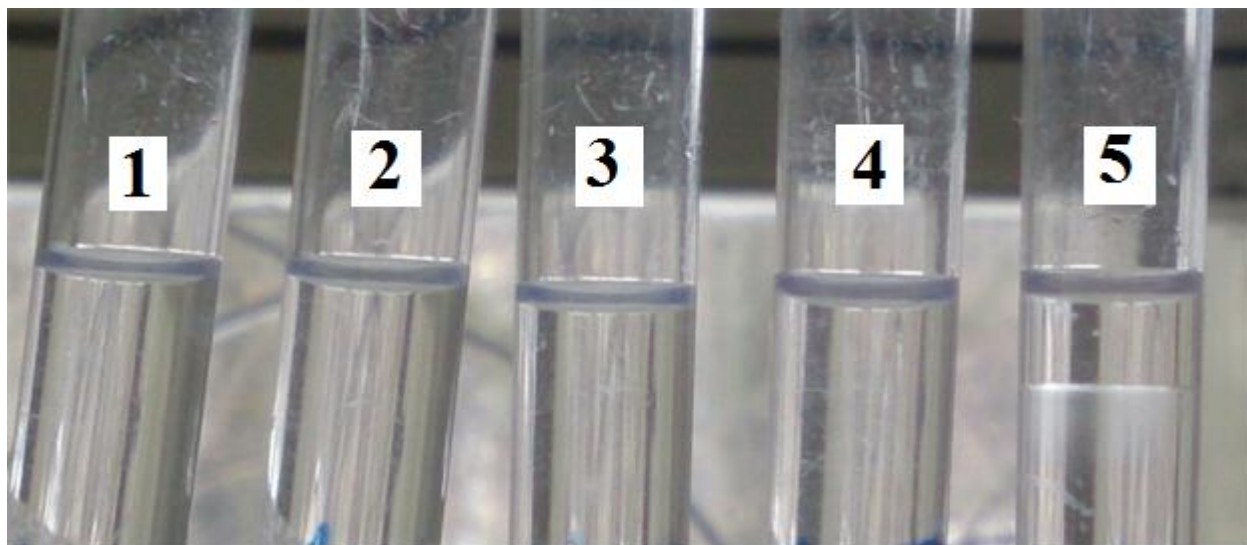


Рис. 10. Микроэмульсия состава ДДСН / *n*-гексан / *изо*-пентанол / вода (3, 0,8, 6, 90,2 % по мас.) после добавления различной концентрации хлорида кальция: 1 - 0,05 мМ, 2 – 0,07 мМ, 3 – 0,14 мМ, 4 – 0,35 мМ, 5 – 0,7 мМ.

Видно, что только при концентрации хлорида кальция 0,7 мМ в микроэмульсии (десятикратный избыток по отношению к ДДСН) начинается ее расслаивание и образование двух несмешивающихся фаз. По литературным данным, присутствие полярных органических соединений (в данном случае -

алифатические спирты), солюбилизированных в мицелле ДДСН, обеспечивает сильную защиту от осаждения ДДСН в присутствии хлорида кальция [155]. Поэтому для расслоения микроэмульсии требуется большой избыток соли кальция.

Расслаивание проводили путем добавления избытка сухого хлорида кальция, потому что при добавлении избытка водного раствора этой же соли осаждения солей ДДСН и расслаивания микроэмульсии на две несмешивающиеся фазы не происходило. Возможно, это можно объяснить образованием участков пересыщения, которые выступают в роли зародышей на которых происходит дальнейший рост осадка  $\text{Ca}(\text{ДДС})_2$ .

Для проверки применимости предложенного подхода использовали краситель красный Судан III, как пример сильно гидрофобного соединения ( $\log P$  7,5). Из рис. 11 видно, что при приготовлении раствора Судана III в МЭ, он равномерно распределяется по всей системе, а после расслоения МЭ в силу своей гидрофобности полностью переходит в органическую фазу.

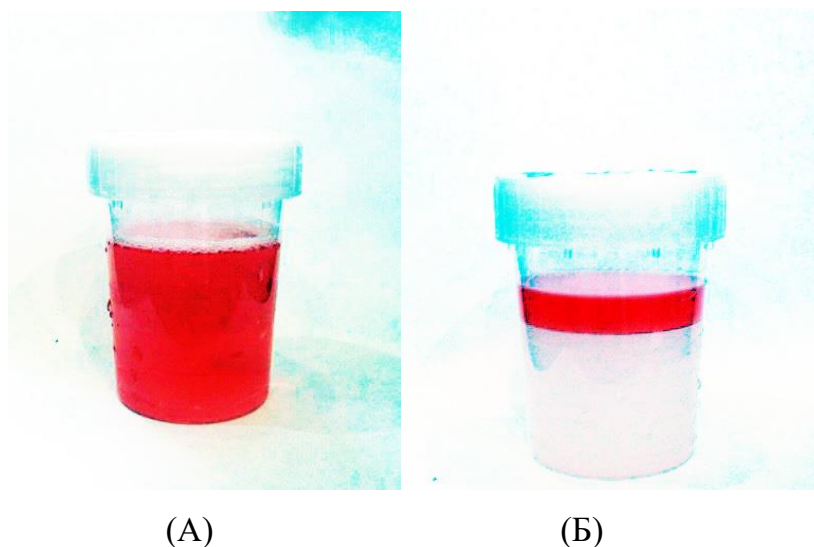


Рис. 11. Микроэмульсия с Суданом III до расслоения (А) и после расслоения (Б).

В работе было изучено влияние различных факторов (концентрация хлорида кальция, концентрация соПАВ, ионная сила, рН) на коэффициент концентрирования Судана III в органической фазе после расслаивания МЭ.

Контроль за содержанием красителя в органической фазе осуществляли спектрофотометрическим методом (максимум поглощения для Судана III регистрировали при длине волны  $\lambda=580$  нм) (рис. 12).

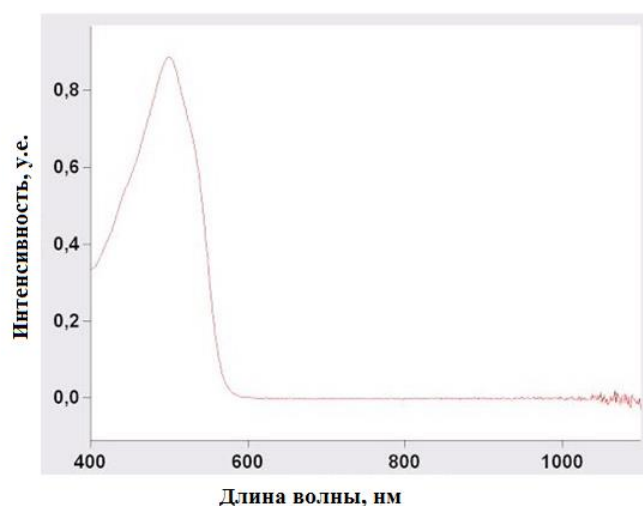


Рис.12. Спектр поглощения Судана III в гептане. Концентрация Судана III – 10 мкг/мл, длина оптического пути 1 см.

Для количественного определения красителя в органическом слое и определения характеристик предложенного подхода (предела обнаружения, диапазона определяемых концентраций и т.д.) была построена градуировочная зависимость для Судана III, представленная на рис. 13.

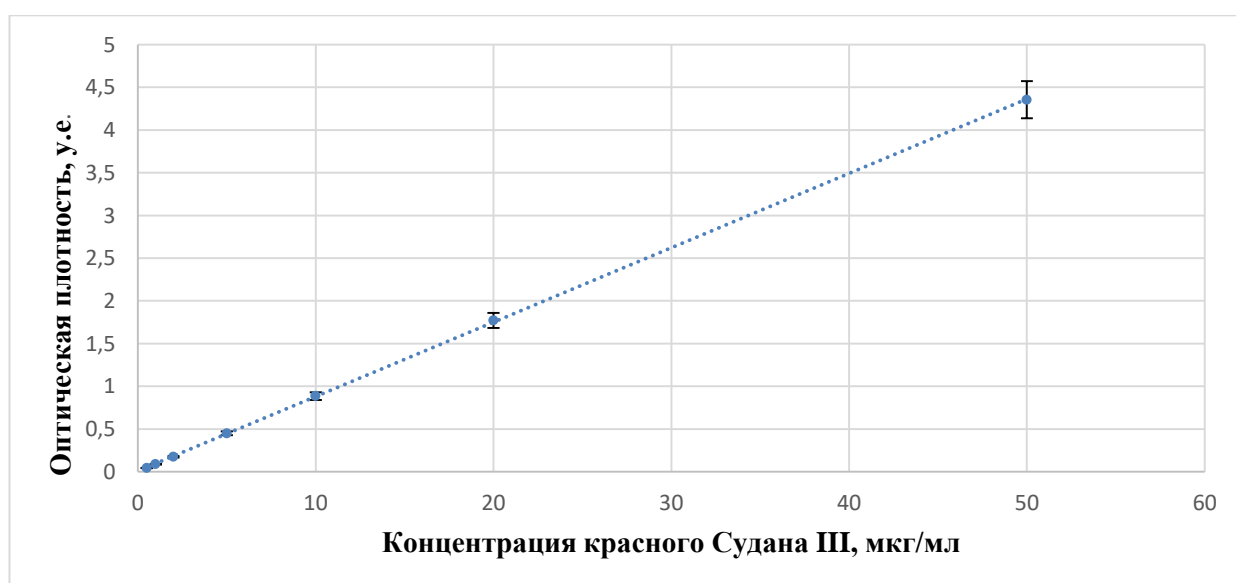


Рис. 13. Градуировочная зависимость для определения Судана III в органическом слое в диапазоне концентраций 0,5 – 50 мкг/мл ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Основные параметры градуировочной зависимости и хроматографические характеристики определения Судана III спектрофотометрическим методом представлены в табл. 10.

Таблица 10. Параметры градуировочной зависимости для Судана III ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Соединение	Градуировочная зависимость	Величина достоверности аппроксимации ( $R^2$ )	$C_{\min}$ , мкг/мл	Стандартное отклонение, $Sr$ , %
Судан III	$Y=0,0871X+0,0092$	0,9999	0,3	0,01

Предел обнаружения рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot Sr}{S}, \text{ где}$$

$Sr$  – стандартное отклонение,  $S$  – чувствительность определения (тангенс угла наклона градуировочной зависимости).

Для проверки применимости предложенного подхода использовали МЭ состава ДДСН / *n*-гептан (3 / 0,8 % по мас.) и различного количества *n*-бутанола, используемого в качестве соПАВ. Расслаивали такие МЭ путем добавления различного количества хлорида кальция.

Было определено необходимое количество ионов кальция, достаточное для расслаивания микроэмульсии и максимального концентрирования Судана III в органической фазе. Для этого к раствору Судана III концентрацией 10 мкг/мл в МЭ состава 3% ДДСН, 0,8% *n*-гептана, 6% *n*-бутанола добавляли различное содержание сухого хлорида кальция так, чтобы конечные концентрации ионов кальция в МЭ составили: 0,07 мМ, 0,14 мМ, 0,35 мМ, 0,7 мМ и 1,4 мМ.

В первых трех растворах с наименьшей концентрацией ионов кальция расслаивание микроэмульсии не наблюдали, и система оставалась стабильной. Присутствие полярных органических соединений (в данном случае *n*-бутанол, выполняющий функцию соПАВ), солюбилизированных в мицелле ДДСН и каплях МЭ, препятствует осаждению ДДСН в присутствии хлорида кальция [155]. Поэтому для расслоения микроэмульсии требуется большой избыток ионов кальция. В других растворах с большей концентрацией ионов кальция наблюдали расслаивание МЭ на две фазы. В этих случаях отбирали масляную фазу и определяли в ней концентрацию Судана III спектрофотометрическим методом. В

табл. 11 представлена зависимость коэффициента концентрирования Судана III в масляной фазе от концентрации ионов кальция.

Таблица 11. Зависимость коэффициента концентрирования Судана III в масляной фазе от концентрации ионов кальция ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

<b>Соотношение количества ДДСН к добавленным ионам кальция</b>	<b>Концентрация ионов кальция в растворе, мМ</b>	<b>Коэффициент концентрирования</b>
1:1	0,07	Расслоение не наблюдали
1:2	0,14	Расслоение не наблюдали
1:5	0,35	Расслоение не наблюдали
1:10	0,7	$9,8 \pm 0,5$
1:20	1,4	$7,8 \pm 0,2$

Наибольшее концентрирование достигается при концентрации ионов кальция 0,7 мМ в МЭ (при соотношении 1:10). При дальнейшем увеличении концентрации ионов кальция коэффициент концентрирования Судана III в органической фазе уменьшается. Возможно это связано с высаливающим эффектом ионов кальция или увеличенной растворимостью додецилсульфата кальция, который при большой концентрации выступал в роли мицеллообразующего ПАВ. Поэтому в дальнейшем МЭ расслаивали путем добавления десятикратного избытка хлорида кальция по отношению к присутствующему в системе ДДСН.

Коэффициент концентрирования Судана III рассчитывали как отношение концентрации красителя, полученного в органическом слое после расслаивания МЭ, к концентрации Судана III в МЭ без расслаивания.

Для определения концентрации *n*-бутанола, используемого в качестве соПАВ, при которой коэффициент концентрирования Судана III будет максимальной, готовили МЭ, содержащие 3% ДДСН, 0,8% *n*-гептана, с различной концентрацией

*n*-бутанола: 4%, 5%, 6%, 7%, 8% и 10%. Готовили растворы Судана III в этих МЭ концентрацией 10 мкг/мл и добавляли десятикратный избыток сухого хлорида кальция по отношению к ДДСН. В табл. 12 приведена зависимость коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от концентрации *n*-бутанола в МЭ.

Таблица 12. Зависимость коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от концентрации *n*-бутанола в МЭ ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Содержание <i>n</i> -бутанола, % по мас.	Коэффициент концентрирования
4	$1,7 \pm 0,1$
5	$4,1 \pm 0,2$
6	$11,4 \pm 0,6$
7	$7,4 \pm 0,4$
8	$2,5 \pm 0,1$
10	$2,2 \pm 0,1$

Наибольшую коэффициент концентрирования наблюдали при содержании *n*-бутанола 6% по мас. При других концентрация соПАВ коэффициент концентрирования намного ниже, возможно это связано с тем, что концентрация соПАВ влияет на осаждение ДДСН ионами кальция и *n*-бутанол вступает в конкурирующую реакцию образования ассоциатов *n*-бутанол – ДДСН с образованием осадка додецилсульфата кальция. К тому же, увеличение концентрации соПАВ может приводит к изменению его растворимости в водной фазе, что влияет на коэффициент концентрирования целевых компонентов в органической фазе.

Для определения зависимости коэффициента концентрирования Судана III от ионной силы, готовили растворы Судана III концентрацией 10 мкг/мл в МЭ состава 3% ДДСН, 0,8% *n*-гептана и 6% *n*-бутанола и добавляли различное количество хлорида натрия, так, чтобы ионная сила растворов составила соответственно  $3,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $17,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $35 \cdot 10^{-2}$ ,  $175 \cdot 10^{-2}$  М. В табл. 13 приведена зависимость коэффициент концентрирования Судана III от ионной силы.

Таблица 13. Зависимость коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от ионной силы ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Ионная сила, $10^{-2} \cdot M$	Коэффициент концентрирования
3,5	$3,0 \pm 0,2$
17,5	$3,0 \pm 0,2$
35	$3,4 \pm 0,2$
175	$4,5 \pm 0,2$

Коэффициент концентрирования Судана III в масляной фазе линейно увеличивается при увеличении ионной силы, однако ее влияние относительно невелико.

Для выявления зависимости коэффициента концентрирования Судана III от pH готовили МЭ состава 3% ДДСН, 0,8% *n*-гептана и 6% *n*-бутанола с различным значением pH: 9,5; 6,63; 5,56; 3,63; 3,10 (различные значения pH получали добавлением к МЭ *o*-фосфорной кислоты). На рис. 14 представлена зависимость коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от значения pH микроэмульсии.

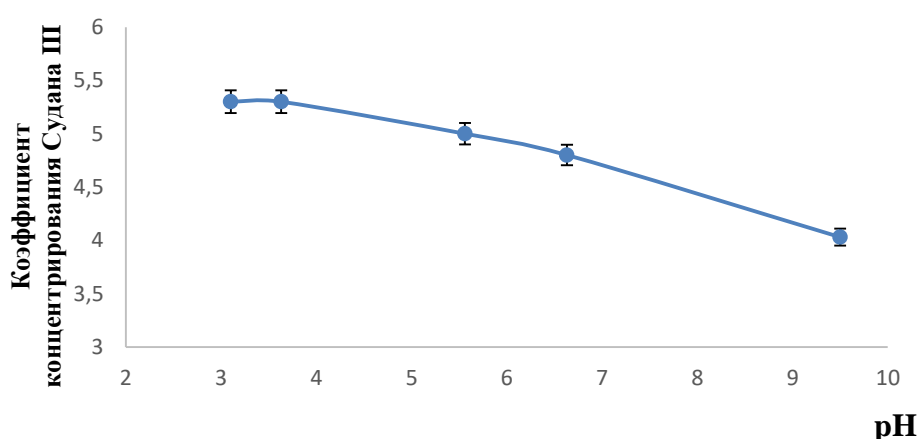


Рис. 14. Зависимость коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от pH микроэмульсии ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Коэффициент концентрирования красителя красного Судана III в масляной фазе линейно уменьшается при увеличении pH, однако незначительные изменения pH оказывают небольшое влияние на коэффициент концентрирования Судана III.

Показано, что на коэффициент концентрирования гидрофобных соединений в органической фазе влияет ряд факторов: концентрация хлорида кальция, необходимого для расслоения МЭ, состав МЭ (содержание соПАВ, ионная сила, pH).

Таким образом, выбраны условия, при которых наблюдается максимальная коэффициент концентрирования красителя красного Судана III в органической фазе: содержание н-бутанола 6% по мас., добавление десятикратного избытка ионов кальция по отношению к присутствующему в системе ДДСН для осаждения ПАВ, pH и ионная сила влияют незначительно.



#### Глава 4. Микроэмульсионное извлечение и концентрирование полициклических ароматических углеводородов из почвы с последующим ВЭЖХ анализом

Определение ПАУ, в частности бенз(*a*)пирена, в объектах окружающей среды является актуальной задачей на сегодняшний день. При низком содержании ПАУ в экологических объектах для их полного извлечения и одновременного определения необходимо подобрать подходящий растворитель и способ концентрирования, так как прямой ввод образца в колонку хроматографа возможен в редких случаях. Поскольку извлечение органическими растворителями - процесс длительный и не всегда протекает количественно, было предложено использовать МЭ для извлечения и одновременного концентрирования ПАУ из почвы.

Все ПАУ благодаря наличию нескольких сопряженных углеводородных колец обладают высоким коэффициентом распределения октанол/вода ( $\log P \geq 3,36$ , табл. 14). Предполагается, что из-за высокой гидрофобности после расслаивания МЭ они все перейдут в органическую фазу и будут концентрироваться в ней.

Таблица 14. Коэффициенты распределения октанол/вода ( $\log P$ ) для 10 ПАУ [91].

Соединение	$\log P$
Нафталин	3,36
Аценафтилен	3,9-4,1
Флуорен	4,18
Флуорантен	4,95
Пирен	4,88-5,18
Бензантрацен	5,7
Хризен	5,7
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	6,2
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	6,2
Бенз( <i>a</i> )пирен	5,97-6,58

#### 4.1. Определение бенз(*a*)пирена в почве

На примере определения бенз(*a*)пирена в почве, как одного из наиболее распространенных и канцерогенных ПАВ, применили МЭ в качестве экстрагентов. Для определения малых количеств бенз(*a*)пирена был выбран метод ОФ-ВЭЖХ флуориметрическим детектированием. Условия хроматографического определения представлены в табл. 15.

Таблица 15. Условия хроматографического определения БаП.

Колонка	<i>Eclipse XD8-C18</i> ((4,6×150) мм, 5 мкм)
Подвижная фаза	Ацетонитрил – вода (90:10), изократический режим
Скорость потока	1 мл/мин
Температура колонки	25°C
Объем вводимой пробы	10 мкл
Детектор	Флуориметрический, $\lambda_{ex} = 360\text{нм}$ , $\lambda_{em} = 460\text{нм}$

На рис. 15 представлена хроматограмма модельного раствора БаП.

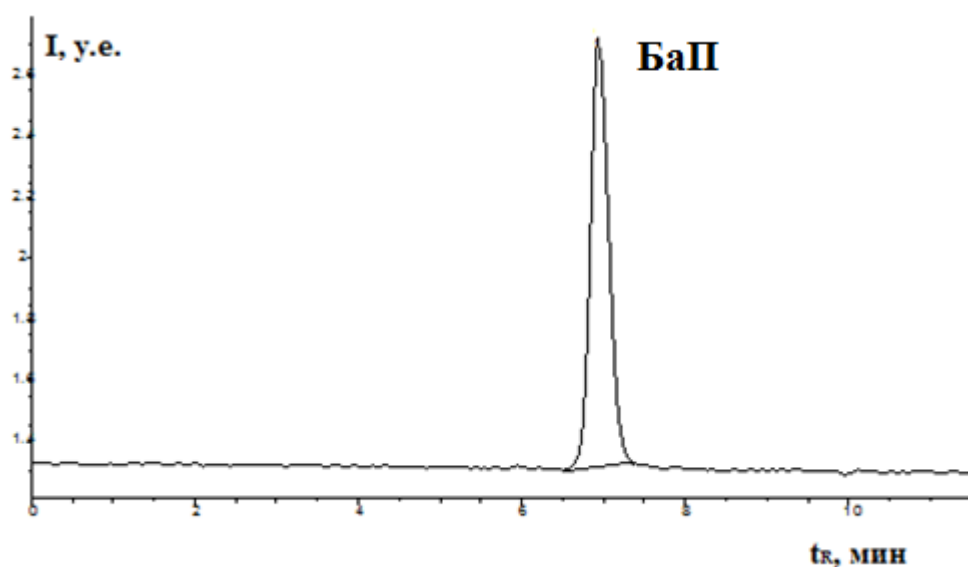


Рис. 15. Хроматограмма модельного раствора бенз(*a*)пирена в ацетонитриле ( $C=0,05$  мкг/мл). Условия определения представлены в табл. 15.

Для количественного определения БаП в органическом слое и выявления характеристик предложенного подхода (предела обнаружения, диапазона определяемых концентраций и т.д.) была построена градуировочная зависимость для БаП. График градуировочной зависимости представлен на рис. 16.

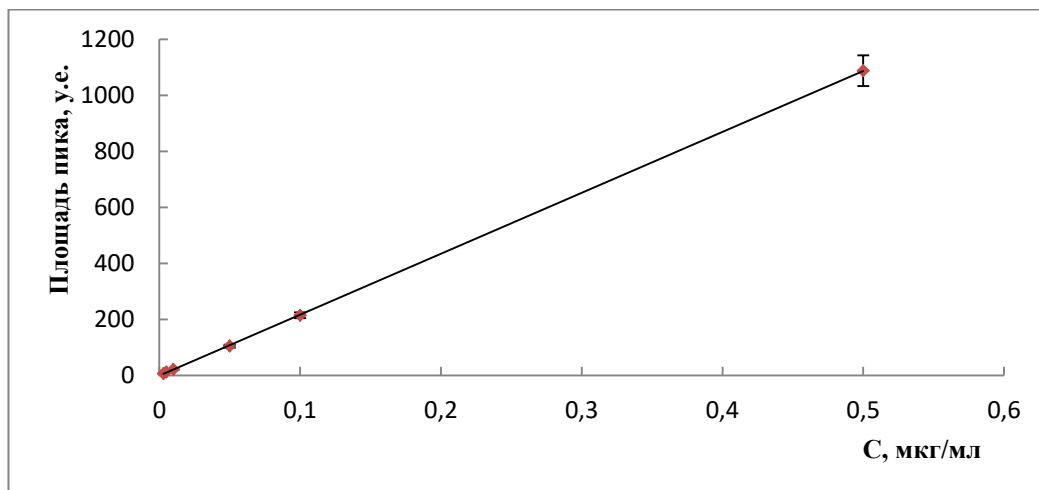


Рис. 16. Градуировочная зависимость определения БаП методом ВЭЖХ-ФЛД.

Основные параметры градуировочной зависимости и характеристики хроматографического определения представлены в табл. 16. Градуировочная зависимость линейна во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Таблица 16. Параметры градуировочной зависимости для модельного раствора бенз(а)пирена ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Соединение	Градуировочная кривая	$R^2$	Предел обнаружения, нг/мл	$s_r^*$ , %
БаП	$Y = 2176,3X - 1,3604$	1	0,032	0.01

\*  $s_r$  указано для диапазона низких значений концентраций

Предел обнаружения определяемого компонента рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = \frac{3h_{\text{фона}}}{H} \cdot c$$

где  $h_{\text{фона}}$  – высота флуктуаций базовой линии,  $H$  – высота пика при данной концентрации  $c$ .

Для выбора условий максимального концентрирования бенз(*a*)пирена в органической фазе варьировали состав МЭ (тип масла, тип соПАВ и его концентрацию) и условия расслаивания МЭ.

#### 4.1.1. Зависимость коэффициента концентрирования бенз(*a*)пирена от типа соПАВ

Был проведен сравнительный анализ *n*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-пентанола, *изо*-пентанола, *n*-гексанола, *n*-октанола в качестве соПАВ. Были приготовлены модельные растворы БаП с концентрацией 0,05 мкг/мл в шести МЭ следующего состава: 3% ДДСН, 0,8% *n*-гексана и 8% соПАВ (перечислены выше). После чего добавляли десятикратный избыток сухого хлорида кальция для осаждения ДДСН и расслоения МЭ и выдерживали полученную смесь в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, затем отбирали органическую фазу и определяли БаП методом ВЭЖХ-ФЛД. Для каждой МЭ было проведено по три параллельных опыта. На рис. 17 представлено сравнение коэффициента концентрирования БаП в органической фазе после расслаивания МЭ с различными соПАВ с раствором БаП в МЭ ( $c=0,05$  мкг/мл) без расслоения.

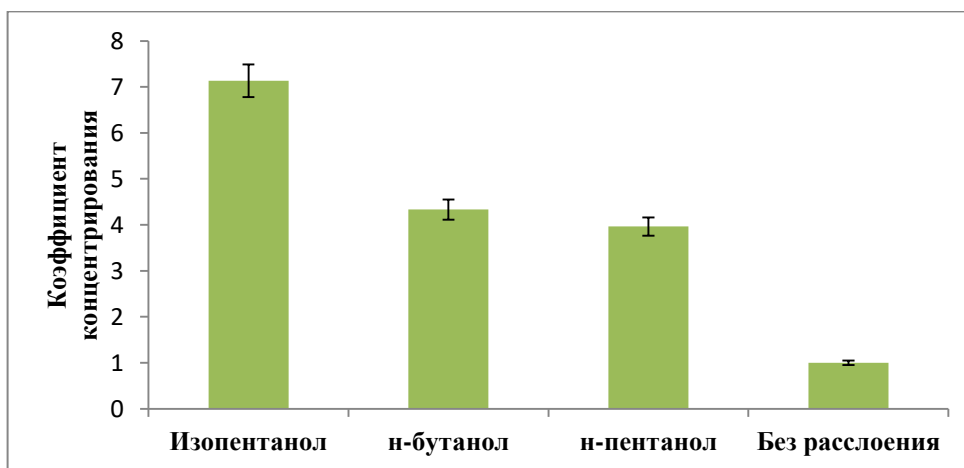


Рис. 17. Сравнение коэффициента концентрирования БаП в органическом слое для МЭ с различными соПАВ ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Микроэмульсии, в которых использовали *n*-пропанол, *n*-гексанол и *n*-октанол в качестве соПАВ, оказались неустойчивыми, поэтому в дальнейшей работе их не применяли. Наибольшее концентрирование наблюдали при использовании *изо*-пентанола. Коэффициент концентрирования при этом составляет 7,2 по сравнению

с раствором БаП в МЭ без осаждения. При использовании *n*-бутанола и *n*-пентанола коэффициент концентрирования меньше и составляет 4,5 и 4,1 соответственно. Возможно это связано с тем, что за счет неразветвленного углеводородного радикала *n*-бутанол и *n*-пентанол в большей степени образуют ассоциаты спирт – ДДСН, тем самым препятствуя его полному осаждению, более полному расслаиванию фаз и лучшему концентрированию.

#### 4.1.2. Зависимость коэффициента концентрирования от концентрации соПАВ

Исследована зависимость степени концентрирования БаП от концентрации соПАВ в МЭ. На основании раздела 4.1.1. в качестве соПАВ использовали изо-пентанол. Приготовили стандартные растворы БаП концентрацией 0,05 мкг/мл в МЭ состава, ДДСН / *n*-гексан / (3; 0,8 % по масс) с варьируемыми массовыми долями изо-пентанола (2, 4, 6, 8 % по масс.). После чего добавляли избыток хлорида кальция для осаждения ДДСН и расслоения МЭ. Последующий анализ органической фазы проводили методом ВЭЖХ - ФЛД. Для каждой МЭ было проведено по три параллельных опыта. На рис. 18 представлена зависимость коэффициента концентрирования БаП в органическом слое после расслоения МЭ от концентрации соПАВ.

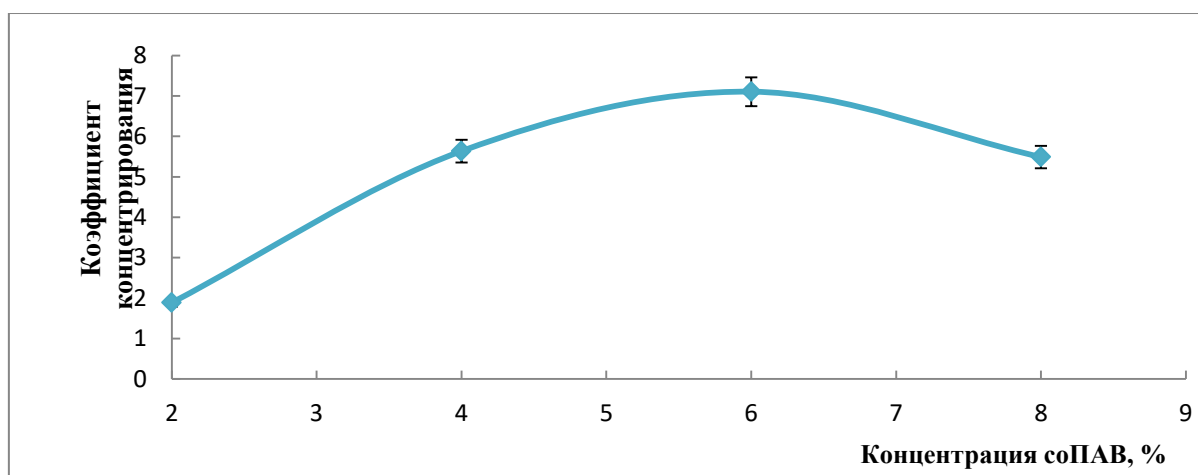


Рис. 18. Зависимость коэффициента концентрирования БаП от концентрации соПАВ (*изо*-пентанола) ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

При концентрации *изо*-пентанола 6% коэффициент концентрирования БаП в органической фазе максимальная. Это хорошо коррелирует с результатами,

полученными в главе 3 при определении зависимости коэффициента концентрирования Судана III в органической фазе от состава МЭ.

#### 4.1.3. Зависимость коэффициента концентрирования бенз(*a*)пирена от типа масла

Проведено сравнение коэффициента концентрирования БаП в органической фазе после расслаивания МЭ при использовании различных типов масел: *n*-гексана, *n*-гептана, бензола, толуола, дихлорэтана и циклогексана. Для этого приготовили модельные растворы БаП концентрацией 0,05 мкг/мл в пяти МЭ состава: ДДСН / масла (перечислены выше) / *изо*-пентанол (3, 0,8, 6 % по мас.). После чего добавляли избыток хлорида кальция для осаждения ДДСН и расслоения МЭ и определяли БаП в органической фазе методом ВЭЖХ - ФЛД. Для каждой МЭ было проведено по три параллельных опыта. На рис. 19. представлены диаграммы распределения аналитов для различных типов масла.

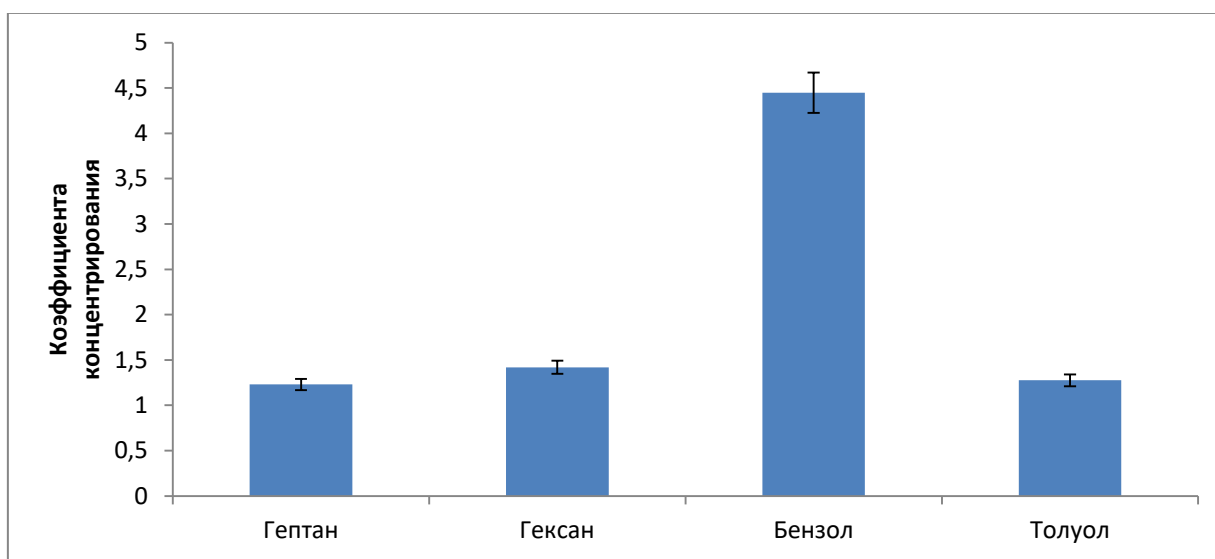


Рис. 19. Диаграммы распределения БаП для различных типов «масла» ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Из результатов видно, что при использовании бензола в качестве масла коэффициент концентрирования БаП в органической фазе максимальная и достигает 4,4. При использовании *n*-гептана, *n*-гексана и толуола в качестве масел коэффициент концентрирования гораздо меньше и достигает всего 1,2 – 1,4. Как видно из рис. 19 коэффициент концентрирования при использовании бензола в 3,1 – 3,7 раз больше, возможно это связано с тем, что между молекулами ПАУ и

бензола образуются  $\pi$ - $\pi$  связи, за счет которых увеличивается переход ПАУ в микроэмульсионную каплю. При использовании толуола концентрирование в 4 раз меньше по сравнению с бензолом, это можно объяснить примерно четырехкратной разницей в растворимости этих «масел» в воде. При использовании циклогексана и дихлорметана в качестве масла – БаП не концентрировался в органической фазе, а практически полностью находился в водной. Поэтому в дальнейшей работе в качестве органической фазы использовали бензол.

#### 4.1.4. Зависимость коэффициента концентрирования от времени расслаивания микроэмульсии

Построена зависимость коэффициента концентрирования от времени перемешивания МЭ на ультразвуковой бане. Приготовили стандартные растворы БаП концентрацией 0.05 мкг/мл в пяти МЭ состава: ДДСН / бензол / *изо*-пентанол (3; 0,8; 6 % по мас.). После чего добавляли избыток хлорида кальция для осаждения ДДСН и расслоения МЭ и выдерживали полученные смеси на ультразвуковой бане в течение разных промежутков времени от 0 до 30 минуты с шагом в 5 минут. Для каждого значения времени было проведено по три параллельных опыта. Последующий анализ органической фазы проводили методом ВЭЖХ. Зависимости коэффициента концентрирования от времени расслаивания приведены ниже на рис. 20.

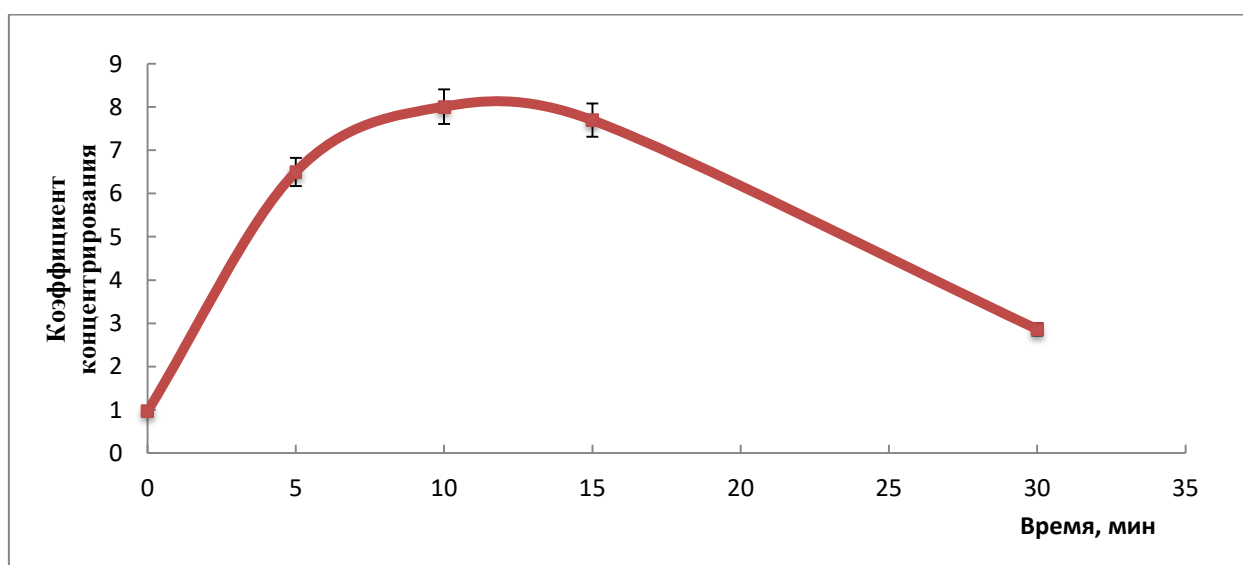


Рис. 20. Зависимость коэффициента концентрирования БаП в органической фазе от времени расслаивания МЭ ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Наибольшую коэффициент концентрации наблюдали при расслаивании МЭ в течение 10 минут, дальнейшее перемешивание в ультразвуковой ванне приводит к снижению коэффициента концентрации. Возможно, это связано с тем, что БаП начинает мигрировать из объема органической фазы к границе раздела двух фаз и/или сорбироваться на образовавшемся осадке додецилсульфата кальция.

#### 4.1.5. Зависимость коэффициента концентрации от температуры

Для проверки зависимости коэффициента концентрации БаП от температуры была приготовлена серия модельных растворов БаП с концентрацией 0,05 мкг/мл в МЭ состава: ДДСН / бензол / *изо*-пентанол (3; 0,8; 6 % по мас). Пробирки на 2 мл с МЭ помещали в термостат на 15 минут и выдерживали при разных температурах: 30, 40, 50 и 60 °С. После чего добавляли избыток хлорида кальция для осаждения ДДСН и расслоения МЭ и определяли БаП в органической фазе методом ВЭЖХ-ФЛД. Для каждой температуры было проведено по три параллельных опыта. На рис. 21 представлена зависимость коэффициента концентрации БаП в органической фазе от температуры.

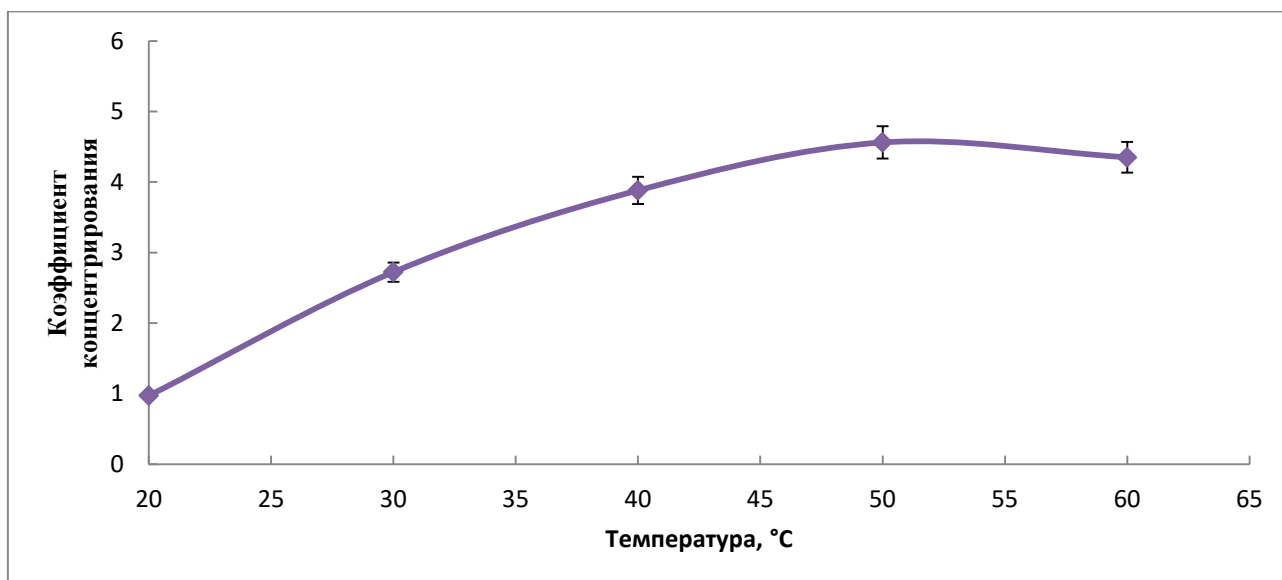


Рис. 21. Зависимость коэффициента концентрации БаП в органической фазе от температуры ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).



Видно, что при повышении температуры коэффициент концентрирования растет и достигает максимума при температурах около 50 °С. При дальнейшем увеличении температуры до 60 °С она значимо не меняется.

Таким образом, на основании полученных зависимостей выбраны следующие условия при которых достигается максимальная коэффициент концентрирования БаП в органической фазе при расщеплении МЭ путем добавления к ней ионов кальция:

- В качестве соПАВ следует использовать изо-пентанол
- В качестве «масла» следует использовать бензол.
- Концентрация соПАВ – 6%.
- Время расщепления МЭ 10 минут.
- Температура 50°С.

#### 4.1.6. Анализ реального объекта

В качестве примера анализа реального объекта выбран образец почвы, отобранный вблизи газового месторождения «Каменномысское-море», расположенного в акватории Обской губы между мысами Каменный и Парусный. На рис. 22 представлена хроматограмма, полученная при извлечении БаП с помощью МЭ состава: ДДСН / бензол / изо-пентанол (3; 0,8; 6 % по мас).

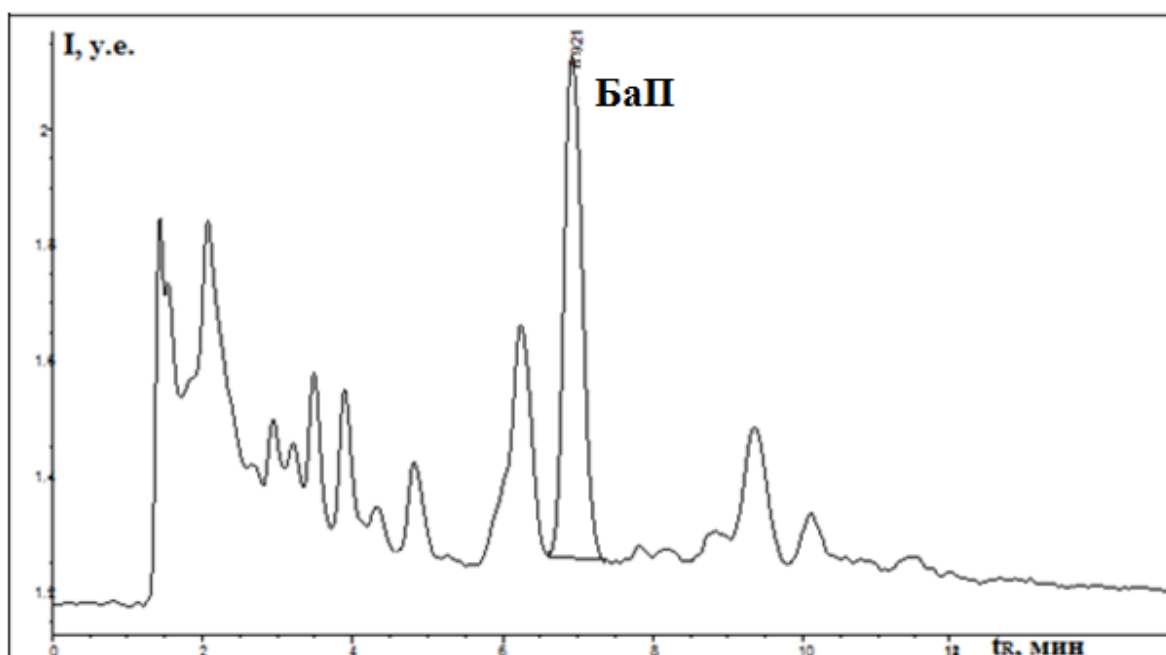


Рис. 22. Хроматограмма образца почвы. Условия хроматографического анализа представлены в табл.15.Извлечение проводили с помощью МЭ состава ДДСН / бензол / *изо*-пентанол (3; 0,8; 6 % по мас). Найденная концентрация БаП в объекте  $1,4 \pm 0,1$  мкг/кг.

Характеристики хроматографического определения бенз(*a*)пирена приведены в табл. 17.

Таблица 17. Характеристики хроматографического определения бенз(*a*)пирена.

Тип масла	Найдено Б( <i>a</i> )П мкг / кг	$R_s$ с ближайшим пиком	$N$ , ТТ/м	$\alpha$
Бензол	1,4	2,4	13100	1,1

Разрешение, эффективность и коэффициент селективности рассчитывали по формулам:

$$R_s = 2(t'_{R1} - t'_{R2}) / (W_1 + W_2)$$

$$N = 16(t_R / W)^2$$

$$\alpha = t'_{R1} / t'_{R2}$$

где  $t'_{R1}$  и  $t'_{R2}$  – исправленные времена удерживания,  $W$  – ширина пика.

#### **4.2. Использование микроэмульсии для извлечения с последующим концентрированием десяти полициклических ароматических углеводородов из различных типов почв**

Определение десяти приоритетных ПАУ проводили методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Условия хроматографического определения и параметры флуориметрического градиентного детектирования представлены в табл. 18 и 19.

Таблица 18. Условия хроматографического определения десяти приоритетных ПАУ.

Колонка	<i>Luna C18 (2) (4,6×150) мм, 5 мкм</i>
Подвижная фаза	Ацетонитрил (А) – вода (Б) (90:10), градиентный режим: 0 мин - 40% А, 0 – 5 мин – 40% А, 5 – 15 мин 100% А, 15 – 20 мин – 100% А, 20 – 25 мин – 40% А
Температура колонки	30°C
Объем вводимой пробы	20 мкл
Скорость потока	1 мл/мин

Таблица 19. Параметры флуориметрического детектирования ПАУ.

ПАУ	Время удерживания, мин	Время переключения, мин	$\lambda_{\text{возбуждения}}$ , нм	$\lambda_{\text{испускания}}$ , нм
Нафталин	15,6	0 – 17,5	280	355
Аценафтилен	16,8		280	355
Флуорен	17,0		280	355
Флуорантен	18,1	17,5 – 19,4	250	420
Пирен	18,4		250	420
Бензантрацен	18,9		250	420
Хризен	19,8	19,4 – 20,0	270	390
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	20,2	20,0 – 21,0	290	410
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	20,3		290	410
Бенз( <i>a</i> )пирен	21,4	21,0 – 25,0	365	412

Параметры градуировочных зависимостей и пределы обнаружения для 10 ПАУ представлены в табл. 20. После микроэмульсионной экстракции и расслоения МЭ полученные пределы обнаружения существенно ниже пределов допустимых концентраций (ПДК), установленных Агентствами по охране окружающей среды

Канады и Голландии и для некоторых ПАУ и ниже ПДК, установленного для бенз(*a*)пирена в почве в России.

Таблица 20. Параметры градуировочных зависимостей и пределы обнаружения для 10 рассматриваемых ПАУ.

Соединение	Градуировочная кривая	$C_{\text{мин}}$ , мкг/кг
Нафталин	$y = 0.1773x - 0.0952$	0,7
Аценафтилен	$y = 0.2798x + 0.9051$	0,4
Флуорен	$y = 0.2343x + 0.1374$	0,7
Флуорантен	$y = 0.3798x + 0.2716$	0,4
Пирен	$y = 0.6317x + 2.9745$	0,2
Бензантрацен	$y = 1.9647x - 1.909$	0,1
Хризен	$y = 0.6264x - 0.4788$	0,3
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	$y = 1.0182x - 1.3145$	0,2
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	$y = 0.7705x - 0.5063$	0,2
Бенз( <i>a</i> )пирен	$y = 2.291x - 3.3435$	0,1

Определены степени извлечения десяти приоритетных ПАУ (нафталин, аценафтилен, флуорен, флуорантен, пирен, бензантрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен) с использованием МЭ состава ДДСН / бензол / *изо*-пентанол / вода (3; 0,8; 6; 90,2 % по мас.) в качестве экстрагента из разных типов почв.

Было выбрано три типа почв: песок, глина и верховой торф. Методом “введено-найдено” определили степень извлечения 10 ПАУ из этих почв с добавками 100 мкг/кг и 20 мкг/кг каждого ПАУ с использованием МЭ в качестве экстрагента. К точной навеске почвы (2 г) добавляли 30 мл МЭ и перемешивали на ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Результаты представлены в табл. 21. При получении результатов было учтено содержание ПАУ в “холостой” пробе.

Таблица 21. Степень извлечения 10 ПАУ из различных типов почв: песка, глины и верхового торфа, с использованием МЭ ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Соединение	Введено (добавка), мкг/кг	Степень извлечения, %		
		Песок	Глина	Верховой торф
Нафталин	100,0	100,2 ± 5,1	105,8 ± 5,3	110,0 ± 5,5
	20,0	105,8 ± 5,3	97,3 ± 4,9	91,7 ± 4,6
Аценафтилен	100,0	102,4 ± 5,1	91,7 ± 4,6	103,3 ± 5,2
	20,0	106,8 ± 5,3	102,4 ± 5,1	97,9 ± 4,9
Флуорен	100,0	103,5 ± 5,2	91,7 ± 4,6	91,8 ± 4,6
	20,0	107,7 ± 5,4	97,1 ± 4,9	90,7 ± 4,5
Флуорантен	100,0	105,9 ± 5,3	92,1 ± 4,6	95,4 ± 4,8
	20,0	103,9 ± 5,2	98,7 ± 4,9	98,7 ± 4,9
Пирен	100,0	105,9 ± 5,3	100,4 ± 5,0	91,7 ± 4,6
	20,0	102,4 ± 5,1	102,4 ± 5,1	92,5 ± 4,6
Бензантрацен	100,0	94,5 ± 4,7	90,9 ± 4,5	91,8 ± 4,6
	20,0	103,2 ± 5,2	92,9 ± 4,6	95,5 ± 4,8
Хризен	100,0	98,7 ± 4,9	103,0 ± 5,2	97,1 ± 4,9
	20,0	105,8 ± 5,3	99,9 ± 5,0	91,9 ± 4,6
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	100,0	96,1 ± 4,8	100,1 ± 5,0	95,6 ± 4,8
	20,0	95,9 ± 4,8	94,7 ± 4,7	97,1 ± 4,9

Соединение	Введено (добавка), мкг/кг	Степень извлечения, %		
		Песок	Глина	Верховой торф
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	100,0	94,8 ± 4,7	96,1 ± 4,8	100,7 ± 5,0
	20,0	94,2 ± 4,7	94,2 ± 4,7	90,9 ± 4,5
Бенз( <i>a</i> )пирен	100,0	102,2 ± 5,1	92,7 ± 4,6	94,0 ± 4,7
	20,0	91,8 ± 4,6	99,5 ± 5,0	91,8 ± 4,6

Показано, что микроэмульсия такого состава является хорошим экстрагентом при извлечении 10 рассматриваемых ПАУ из различных типов почв. Степень извлечения всех ПАУ находится в диапазоне 90 – 105 % и слабо зависит от типа почв.

На рис. 23 представлены хроматограммы модельных смесей десяти ПАУ в МЭ без расщавивания и в органическом слое, образовавшемся после расщавивания.

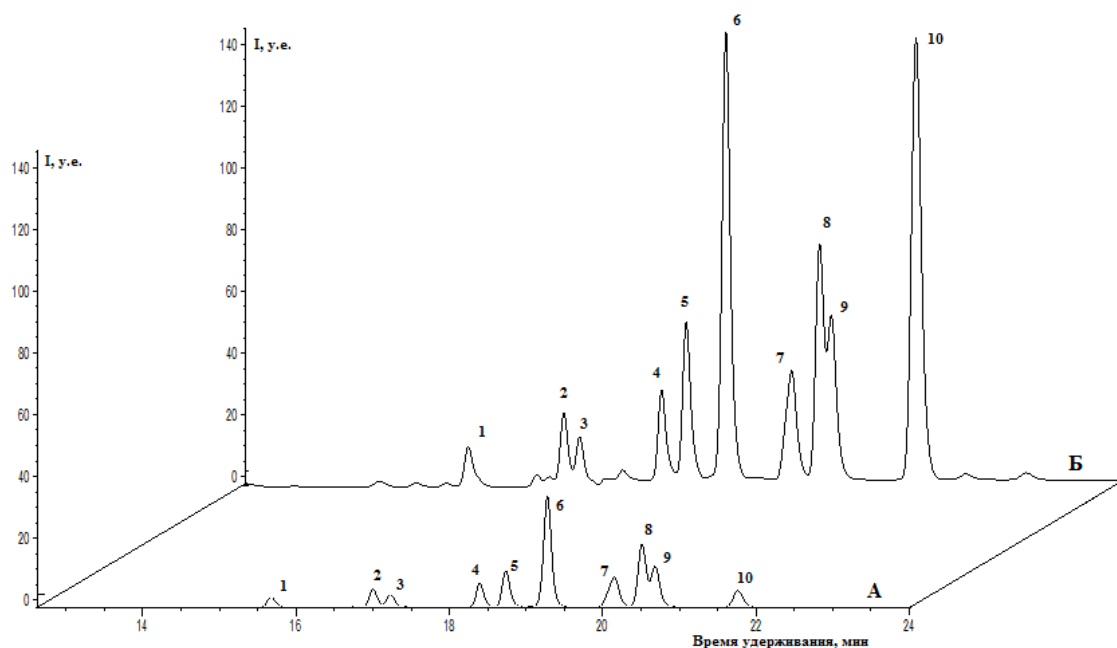


Рис. 23. Хроматограммы модельных смесей 10 ПАУ в МЭ без расслаивания (хроматограмма А) и в органическом слое, образовавшемся после расслаивания МЭ (хроматограмма Б), полученные методом ВЭЖХ-ФЛД. Колонка *LunaC18* (2) (250 мм × 4.6 мкм, 5 мкм), Элюент: А – ацетонитрил, В – вода. Градиентный режим: 0 мин - 40% А, 0 – 5 мин – 40% А, 5 – 15 мин 100% А, 15 – 20 мин – 100% А, 20 – 25 мин – 40% А, скорость потока элюента 1 мл/мин. Программируемое градиентное флуориметрическое детектирование. Объем вводимой пробы - 20 мкл. Температура колонки 30 °С. Пики: 1 – нафталин, 2 – аценафтилен 3 – флуорен, 4 – флуорантен, 5 – пирен, 6 – бензантрацен, 7 – хризен, 8 – бенз(*b*)флуорантен, 9 – бенз(*k*)флуорантен, 10 – бенз(*a*)пирен.

Коэффициент концентрирования рассчитывали как отношение площади пика, полученного при анализе органической фазы, образовавшейся после расслаивания МЭ, к площади пика, полученного без расслаивания МЭ. Коэффициенты концентрирования представлены в табл. 22. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими данными, рассчитанными как отношение объема МЭ до расслаивания к объему органического слоя, образовавшегося после расслаивания этой МЭ.

Таблица 22. Коэффициенты концентрирования 10 ПАУ в органической фазе после расслаивания МЭ.

Соединение	Коэффициент концентрирования
Нафталин	6,5
Аценафтилен	5,9
Флуорен	5,2
Флуорантен	5,8
Пирен	6,1
Бензантрацен	5,8
Хризен	5,7
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	5,7
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	5,8
Бенз( <i>a</i> )пирен	5,8

Видно, что коэффициенты концентрирования лежат в диапазоне 5,2 – 6,5 и практически не зависят от  $\log P$  (в диапазонах  $\log P$  3,4 – 6,6).

Для оценки правильности предложенного подхода полученные результаты сравнили с результатами двух аттестованных методик ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 [156] и ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39-2003 (МУК 4.1.1274-03) [157]. В первой методике аналиты экстрагировали диэтиловым эфиром на УЗ-ванне, затем концентрировали с помощью упаривания на песчаной бане до следовых количеств растворителя и перерастворяли в ацетонитриле. Во второй методике в качестве экстрагента использовали хлористый метилен, аналиты экстрагировали на УЗ-ванне, полученный экстракт декантировали через бумажный фильтр, концентрировали с помощью упаривания и перерастворяли в ацетонитриле. Во всех этих методах использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию с



флуориметрическим детектированием. Пределы обнаружения для [156, 157] и предложенного подхода представлены в табл. 23. Результаты показали, что предложенный подход обладает в несколько раз большей чувствительностью по сравнению с рассматриваемыми аттестованными методиками для всех 10 ПАУ.

Таблица 23. Сравнения пределов обнаружения предложенного подхода с аттестованными методиками [156, 157].

Соединение	$C_{\text{мин}}$ , мкг/кг	$C_{\text{мин}}$ , мкг/кг [156]	$C_{\text{мин}}$ , мкг/кг [157]
Нафталин	0,7	20	-
Аценафтилен	0,4	-	-
Флуорен	0,7	6	-
Флуорантен	0,4	20	-
Пирен	0,2	20	-
Бензантрацен	0,1	6	-
Хризен	0,3	3	-
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	0,2	6	-
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	0,2	1	-
Бенз( <i>a</i> )пирен	0,1	1	5

Для сравнения полноты извлечения ПАУ из почвы с использованием предложенного подхода и аттестованных методик [156] и [157] использовали Государственный стандартный образец (ГСО) почвы с аттестованным значением для некоторых ПАУ (табл. 24).

Таблица 24. Сравнение полноты извлечения с использованием предложенного подхода и аттестованных методик [156] и [157] ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ).

Соединение	Концентрация ПАУ в ГСО, мг/кг	Степень извлечения с использованием предложенного подхода, %	Степень извлечения, %	
			[156]	[157]
Пирен	173 ± 11	91,2 ± 5,3	93,2 ± 4,8	60,2 ± 3,0
Бензантрацен	22,5 ± 1,8	91,1 ± 4,9	98,3 ± 4,9	88,7 ± 4,2
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	13,5 ± 1,6	103,4 ± 4,8	103,2 ± 4,7	93,2 ± 5,1
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	6,2 ± 0,7	101,2 ± 4,7	97,4 ± 4,8	104,2 ± 4,9
Бенз( <i>a</i> )пирен	8,6 ± 0,5	95,3 ± 4,8	100,8 ± 5,1	99,1 ± 5,3

Результаты показали, что при использовании предложенного подхода и методики [156] достигается высокая степень извлечения для всех исследуемых ПАУ, которая находится в диапазоне 91 – 103 %. В методике [157] степень извлечения пирена и бензантрацена ниже.

Пробоподготовка с использованием МЭ включает несколько простых шагов: приготовление МЭ, экстракция аналитов, расслаивание микроэмульсии, отбор органической фазы и центрифугирование. Весь процесс пробоподготовки занимает 20 минут, в то время как для аттестованной методики [156] пробоподготовка занимает 60 минут, а для [157] – 90 минут. Из результатов видно, что предложенный подход существенно сокращает время проведения анализа по сравнению с аттестованными методиками.

На примере определения Б(*a*)П в почве с использованием МЭ состава ДДСН / бензол / *изо*-пентанол / вода (3; 0,8; 6; 90,2 % по мас.) в качестве экстрагентов с последующим анализом ВЭЖХ - ФЛД были определены метрологические характеристики предложенного подхода.

Прецизионность предложенного подхода оценивали путем определения сходимости результатов повторением анализа на 6 пробах одним химиком в один день на одном оборудовании и определения внутрилабораторной прецизионности при анализе в одной лаборатории одной и той же пробы с полным повторением процедуры приготовления пробы и выполнения измерений другим химиком.

Сходимость оценивали путем расчета относительного стандартного отклонения (*RSD*), полученного по последовательным определениям, выполненным одним химиком в один день. Оценку внутрилабораторной прецизионности при установленном доверительном интервале определяли по *F*-критерию Фишера и *t*-критерию Стьюдента. Результаты представлены в табл. 25. Показано, что методика обладает хорошей сходимостью (*RSD* менее 5%) и внутрилабораторной прецизионностью, ввиду выполнения всех критериев приемлемости.

Таблица 25. Внутрилабораторная прецизионность определения бенз(а)пирена

№ опыта, показатель	Найдено БаП в почве, мкг/г (введено 200 мкг/г)	
	Химик 1	Химик 2
1	190,1	198,0
2	187,5	191,0
3	196,2	203,2
4	190,1	193,2
5	183,6	197,5
6	188,4	208,4
Среднее	189,3	198,5
<i>SD</i>	9,7	14,9
<i>RSD</i> , %	2,3	3,3
Расчетный критерий Фишера $F_{\text{расч.}}$	2,37	
Табличный критерий Фишера $F_{\text{табл.}} (0,95, 5, 5)$	5,05	
Расчетный критерий Стьюдента $t_{\text{расч.}}$	1,21	
Табличный критерий Стьюдента $t_{\text{табл.}} (0,95, 10)$	2,23	

Стабильность анализируемых растворов при комнатной температуре изучали при 25 °С. Анализ пробы проводили сразу после приготовления, через 30 минут, через 60 минут и далее до тех пор, пока разница с первоначальным измерением составила более 5,0%. Установлено, что раствор является стабильным в течение 48 часов.

В ходе исследования робастности методики установлено, что варьирование параметров хроматографирования: состав подвижной фазы (ацетонитрила  $\pm 5\%$ ), температура колонки ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ), скорость подвижной фазы ( $\pm 0,2$  мл/мин) не оказывает значимого влияния на количество найденного бенз(а)пирена в почве. Относительное отклонение не превышает 10,0%. Уменьшение времени экстракции на 5 мин приводит к недостоверным результатам.

Из результатов видно, что предложенный подход определения БаП и других ПАУ в почве с использованием микроэмульсионного извлечения с последующим анализом ВЭЖХ - ФЛД характеризуется приемлемой правильностью и воспроизводимостью.

Таким образом МЭ могут быть использованы в качестве экстрагентов 10 ПАУ из различных типов почв с последующим расслоением МЭ и концентрированием определяемых компонентов в органической фазе с последующим ВЭЖХ анализом. Предложенный подход характеризуется низкими пределами обнаружения, значительно упрощает процесс пробоподготовки, уменьшая общее время анализа, и уменьшает общее число стадий, что снижает погрешность определения.

## **Глава 5. Микроэмульсионное извлечение и концентрирование диалкилфталатов из почвы с последующим ГХ-МС анализом**

### **5.1. Определение диалкилфталатов в почве**

Для комбинирования микроэмульсионной пробоподготовки и газохроматографического метода анализа с масс-спектрометрическим детектированием необходимо убедиться в том, что в органической фазе, в которую переходят целевые гидрофобные соединения, отсутствуют соли ДДСН, которые нежелательны для анализа методом ГХ-МС, так как являются нелетучими и могут оседать на составных частях системы (инжекторе, колонке, источнике ионизации и др.).

Полноту осаждения ПАВ после расслоения микроэмульсий при добавлении избытка соли кальция определяли спектрофотометрически. Метод основан на образовании в щелочной среде ионных пар ДДСН с метиленовым синим, экстракции этих ионных пар хлороформом с последующей обработкой полученного экстракта кислотой для устранения мешающих факторов и измерения оптической плотности полученного экстракта при длине волны 650 нм [158]. Результаты показали, что при добавлении десятикратного избытка сухого хлорида кальция по отношению к количеству присутствовавшего ДДСН в системе, концентрация ПАВ оказалась меньше предела обнаружения (0,025 мкг/л), установленного используемой методикой.

Из полученных результатов видно, что после разрушения МЭ не остается нелетучих ПАВ, что позволяет определять целевые компоненты в органическом слое с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В дальнейшей работе была исследована возможность совмещения микроэмульсионной подготовки с масс-спектрометрическим детектированием.

В качестве объекта исследования были выбраны ДАФ. Этот класс соединений широко применяется в качестве пластификаторов при изготовлении бытовой химической продукции, строительных материалов, одежды, пищевых упаковочных материалов и медицинской продукции. Их определение в объектах окружающей

среды является важной аналитической задачей на сегодняшний день. Их структурная формула представлена на рис. 24.

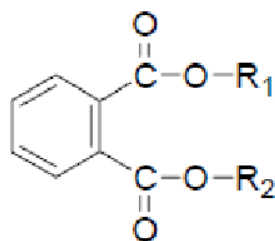


Рис. 24. Химическая структура диалкилфталатов, где  $R_1$  и  $R_2 = Alkyl$ .

Для количественного определения ДАФ в почве и выявления характеристик предложенного подхода (предела обнаружения, диапазона определяемых концентраций и т.д.) была построена градуировочная зависимость для ДАФ. Графики градуировочных зависимостей представлены на рис. 25.

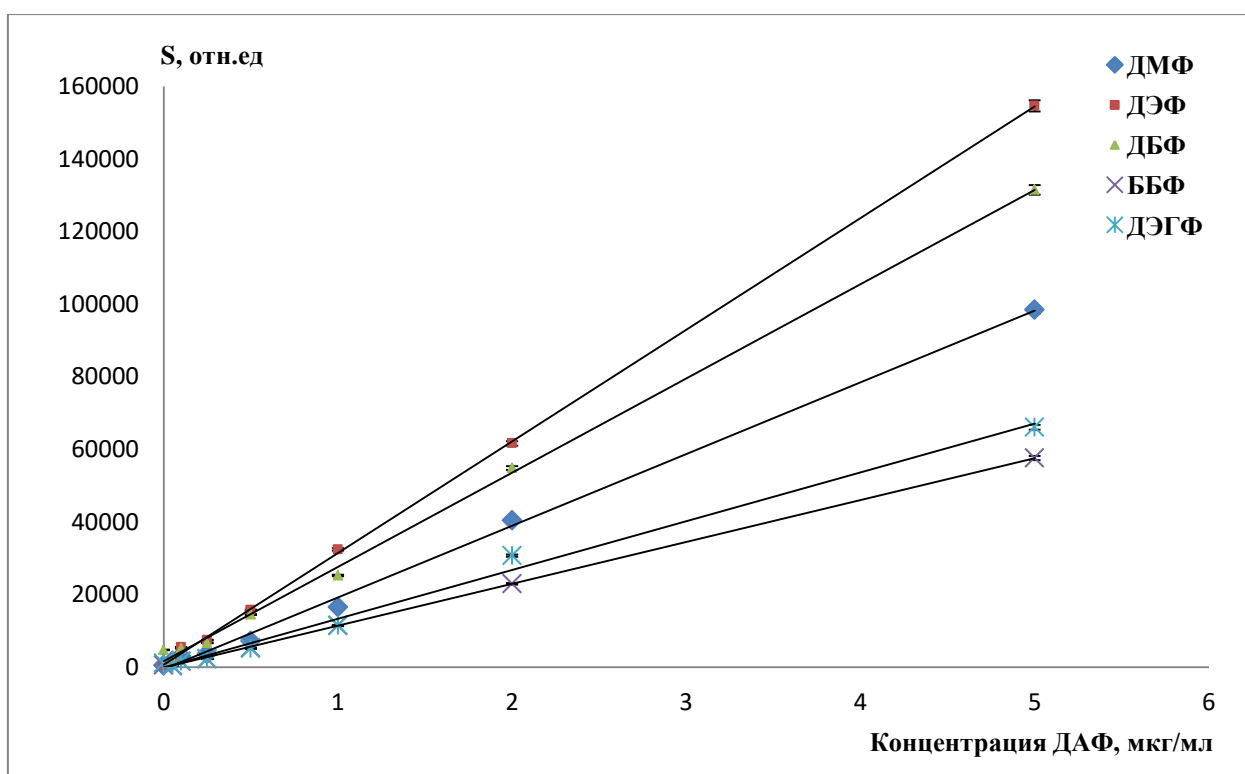


Рис. 25. Градуировочные зависимости для определения ДАФ в диапазоне концентраций 0,05 – 5 мкг/мл ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ).

Основные параметры градуировочной зависимости и характеристики хроматографического определения ДАФ представлены в табл. 26. Градуировочная зависимость линейна во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Таблица 26. Параметры градуировочной зависимости для модельных растворов ДАФ.

Соединение	Градуировочная кривая	$R^2$	Предел обнаружения, нг/мл	$s_r^*$ , %
ДМФ	$Y = 19693X - 330,89$	0,9966	12	3
ДЭФ	$Y = 51017X - 3955$	0,6654	5	4
ДБФ	$Y = 56144X - 6859$	0,9905	5	6
ББФ	$Y = 17434X - 2014$	0,9909	17	5
ДЭГФ	$Y = 19104X - 2570$	0,9881	16	6

\*  $s_r$  указано для диапазона низких значений концентраций

Предел обнаружения определяемого компонента рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = \frac{3h_{\text{фона}}}{H} \cdot c$$

где  $h_{\text{фона}}$  – высота флуктуаций базовой линии,  $H$  – высота пика при данной концентрации  $c$ .

В литературе описаны методы извлечения ДАФ с использованием ацетонитрила в качестве экстрагента. Был проведен сравнительный анализ экстрагирующей способности ацетонитрила, МЭ1 состава ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3; 0,8; 8; 88,2 % по мас.) и МЭ2 состава ДДСН / *n*-гексан / *изо*-пентанол / вода (3; 0,8; 6; 90,2 % по мас.) по отношению к ДАФ из почв. Для этого отбирали воздушно-сухую навеску почвы и добавляли точно известное количество ДАФ. После чего добавляли экстрагент и помещали смесь в ультразвуковую баню.

Для каждого экстрагента было проведено по три параллельных опыта. Результаты представлены в табл. 27.

Таблица 27. Степень извлечения эфиров *o*-фталевой кислоты (в %) из почвы с помощью ацетонитрила и микроэмульсий ( $n = 3, P = 0,95$ ).

Соединение	Степень извлечения, %		
	Ацетонитрил	МЭ1	МЭ2
ДМФ	101,2 ± 5,1	91,7 ± 4,6	77,4 ± 3,9
ДЭФ	96,9 ± 4,8	99,3 ± 5,0	83,0 ± 4,2
ДБФ	100,7 ± 5,0	96,9 ± 4,8	80,8 ± 4,0
ББФ	100,5 ± 5,0	100,4 ± 5,1	91,7 ± 4,6
ДЭГФ	101,5 ± 5,1	95,2 ± 4,8	94,8 ± 4,7

Результаты показали, что МЭ1 так же, как и ацетонитрил хорошо экстрагирует ДАФ все рассмотренные ДАФ, в то время как МЭ2 хуже экстрагирует ДАФ из почвы и в дальнейшем не использовалась.

Было изучено распределение ДАФ между водной и органической фазами, образующимися после расслоения МЭ1, в зависимости от их коэффициента распределения октанол/вода. Для этого готовили растворы этих ДАФ в микроэмульсии и расслаивали их с помощью осаждения ДДСН избытком хлорида кальция. Методом ВЭЖХ определяли концентрацию ДАФ в водной и органической фазах после расслаивания. Зависимость распределения эфиров *o*-фталевой кислоты от их  $\log P$  представлена на рис. 26. Более гидрофобные ДБФ, ББФ и ДЭГФ полностью переходят в органическую фазу при расслоении микроэмульсии.



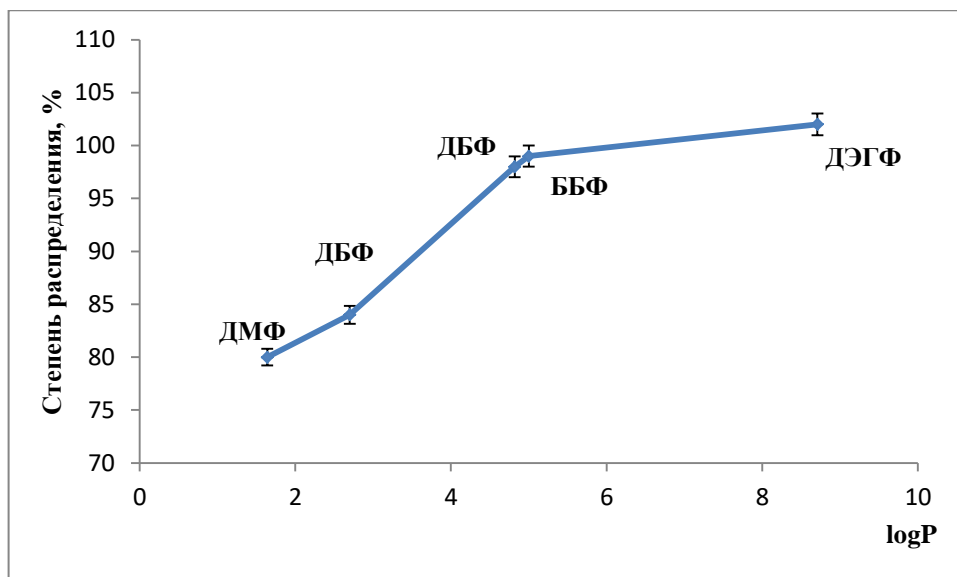


Рис. 26. Зависимость распределения ДМФ, ДБФ, ДБФ, ББФ и ДЭГФ между органической и водной фазами после расслоения МЭ1 от их коэффициента распределения октанол/вода ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

Для определения правильности предложенного подхода готовили навески почв с точно известной концентрацией ББФ, ДБФ и ДЭГФ, извлекали их с помощью ацетонитрила и МЭ1 и определяли методом ГХ-МС, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, главным образом – возможность надежно идентифицировать соединения по масс-спектру. На рис. 27 представлены хроматограммы экстрактов почв. Коэффициент концентрирования рассчитывали как отношение площади пика при экстракции диалкилфталатов микроэмульсией с последующим ее расслоением и анализом масляной фазы к площади пика полученного при экстракции ацетонитрилом.

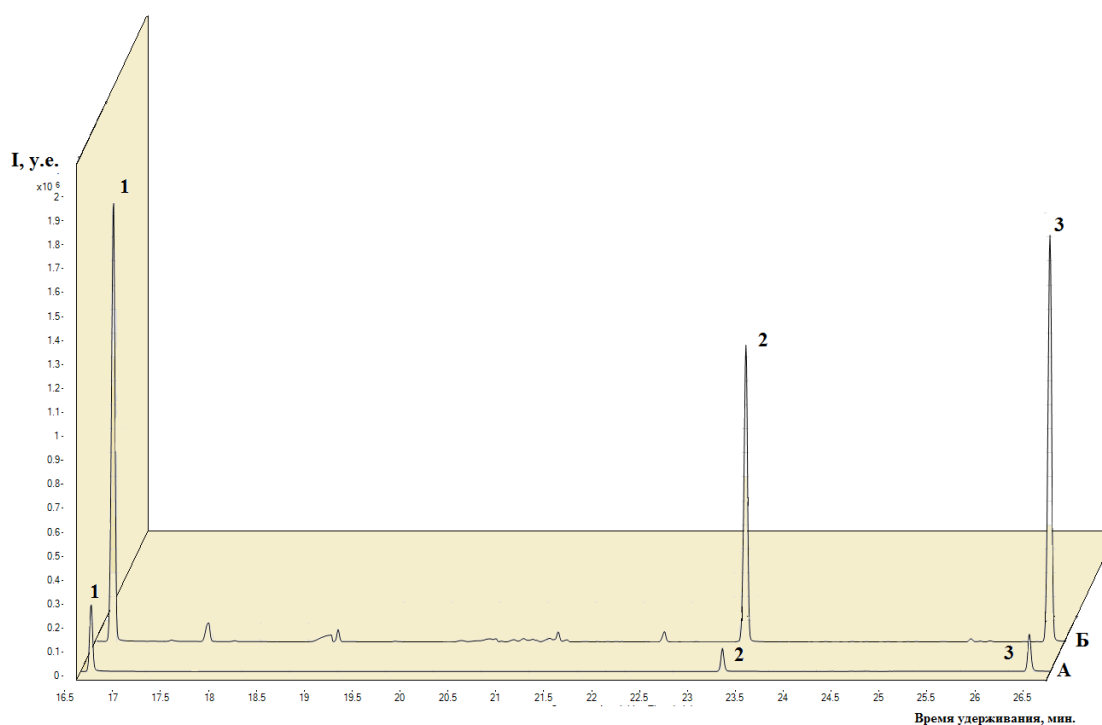


Рис. 27. Хроматограммы экстрактов из почв, полученные методом ГХ-МС с использованием ацетонитрила (хроматограмма А) и МЭ1 (хроматограмма Б) в качестве экстрагентов. Колонка HP-5MS (30м × 250 мкм × 0,25 мкм), подвижная фаза - гелий, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы - 1 мкл. Температурный градиент: с 40 °С до 130 °С со скоростью 50 °С /мин, с 130 °С до 250 °С со скоростью 5 °С/мин, с 250 °С до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. Температура источника 230 °С. Масс-спектрометрическое детектирование проводили по следующим ионам:  $m/z$  77, 91, 149, 150, 163, 167, 177. Пики: 1 – ДБФ, 2 – ББФ, 3 – ДЭГФ.

При использовании МЭ1 коэффициент концентрирования фталатов достигает примерно 18, что хорошо согласуется с теоретически максимально возможной. Также можно отметить, что при концентрировании с помощью МЭ на хроматограмме можно регистрировать пики других (примесных) компонентов, которые присутствуют в объектах в следовых количествах и без концентрирования их определение невозможно.

Предложенный подход был использован для определения ДБФ, ББФ и ДЭГФ в двух образцах почв. Для сравнения в качестве экстрагентов использовали

ацетонитрил и МЭ1 (с последующим ее расслоением). Полученные данные представлены в табл. 28.

Таблица 28. Извлечение ДАФ из двух почв с использованием ацетонитрила и МЭ1 в качестве экстрагентов ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

Определяемый компонент	Найденная концентрация ДАФ, мкг/г			
	Почва 1		Почва 2	
	экстрагент – МЭ1	экстрагент – ацетонитрил	экстрагент – МЭ1	экстрагент – ацетонитрил
ДБФ	0,080 ± 0,004	0,083 ± 0,004	0,073 ± 0,004	0,070 ± 0,004
ББФ	0,029 ± 0,002	0,021 ± 0,002	0,0085 ± 0,0005	Ниже предела обнаружения
ДЭГФ	0,100 ± 0,006	0,096 ± 0,005	0,078 ± 0,004	0,080 ± 0,005

На примере определения ДАФ в почве с использованием МЭ состава ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3; 0,8; 8; 88,2 % по мас.) в качестве экстрагента с последующим анализом ГХ-МС были определены метрологические характеристики предложенного подхода.

Прецизионность предложенного подхода оценивали путем определения сходимости результатов повторением анализа на 6-ти пробах одним химиком в один день на одном оборудовании и определения внутрилабораторной прецизионности при анализе в одной лаборатории одной и той же пробы с полным повторением процедуры приготовления пробы и выполнения измерений другим химиком.

Сходимость оценивали путем расчета относительного стандартного отклонения (*RSD*), полученного по последовательным определениям, выполненным одним химиком в один день. Оценку внутрилабораторной прецизионности при установленном доверительном интервале определяли по *F*-

критерию Фишера и  $t$ -критерию Стьюдента. Результаты представлены в табл. 29. Показано, что методика обладает хорошей сходимостью ( $RSD$  менее 5%) и внутрилабораторной прецизионностью, ввиду выполнения всех критериев приемлемости.

Таблица 29. Внутрилабораторная прецизионность определения ДАФ.

№ опыта, показатель	Найдено в почве, мкг/г (введено 0,5 мкг/г)					
	ДБФ		ББФ		ДЭГФ	
	Химик1	Химик2	Химик1	Химик 2	Химик1	Химик2
1	0,41	0,35	0,42	0,40	0,42	0,56
2	0,31	0,33	0,38	0,42	0,44	0,50
3	0,37	0,36	0,38	0,43	0,45	0,52
4	0,38	0,33	0,43	0,40	0,44	0,48
5	0,36	0,28	0,36	0,43	0,48	0,53
Среднее	0,366	0,33	0,394	0,416	0,446	0,518
$SD$	0,036	0,031	0,030	0,015	0,022	0,030
$RSD, \%$	0,010	0,093	0,075	0,036	0,049	0,059
Расчетный критерий Фишера $F_{расч.}$	1,40		0,26		1,92	
Табличный критерий Фишера $F_{табл.}(0,95, 4, 4)$	6,39		6,39		6,39	
Расчетный критерий Стьюдента $t_{расч.}$	1,69		1,48		4,30	
Табличный критерий Стьюдента $t_{табл.}(0,95, 8)$	2,31		2,31		2,31	

В ходе исследования робастности методики установлено, что варьирование параметров хроматографирования не оказывает значимого влияния на количество найденных ДАФ в почве. Относительное отклонение не превышает 10,0%. Уменьшение времени экстракции на 5 минут приводит к недостоверным результатам.

Из результатов видно, что предложенный подход определения ДАФ в почве с использованием микроэмульсионного извлечения с последующим анализом ГХ-МС характеризуется приемлемой правильностью и воспроизводимостью.

Таким образом показано, что микроэмульсии прямого типа могут быть использованы в качестве экстрагентов гидрофобных ДАФ с их концентрированием в «масляной» фазе, образующейся после расслоения микроэмульсий, и последующим газохроматографическим анализом с масс-спектрометрическим детектированием. На примере определения ББФ в почве 2 показано, что пределы обнаружения ДАФ в почве при использовании МЭ ниже, чем при использовании ацетонитрила в качестве экстрагента. Такой подход упрощает процесс пробоподготовки, уменьшая общее время анализа, и существенно снижает пределы обнаружения.

## 5.2. Определение диалкилфталатов в воде

Предложенный подход был использован для определения ДАФ в воде. Для этого был выбран метод ОФ-ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Условия хроматографического определения представлены в табл. 30.

Таблица 30. Условия хроматографического определения ДАФ в воде методом ОФ-ВЭЖХ.

Колонка	<i>Synergi 4u Hydro-RP</i> 80A (250 × 4,6 мм, размер частиц – 4 мкм)
Подвижная фаза	Ацетонитрил – вода (90:10), изократический режим
Скорость потока	1 мл/мин
Температура колонки	25°C
Объем вводимой пробы	20 мкл
Детектор	Спектрофотометрический, 280 нм

Для количественного определения ДАФ в воде и выявления характеристик предложенного подхода (предела обнаружения, диапазона определяемых концентраций и т.д.) была построена градуировочная зависимость для ДАФ. График градуировочной зависимости представлен на рис. 28.

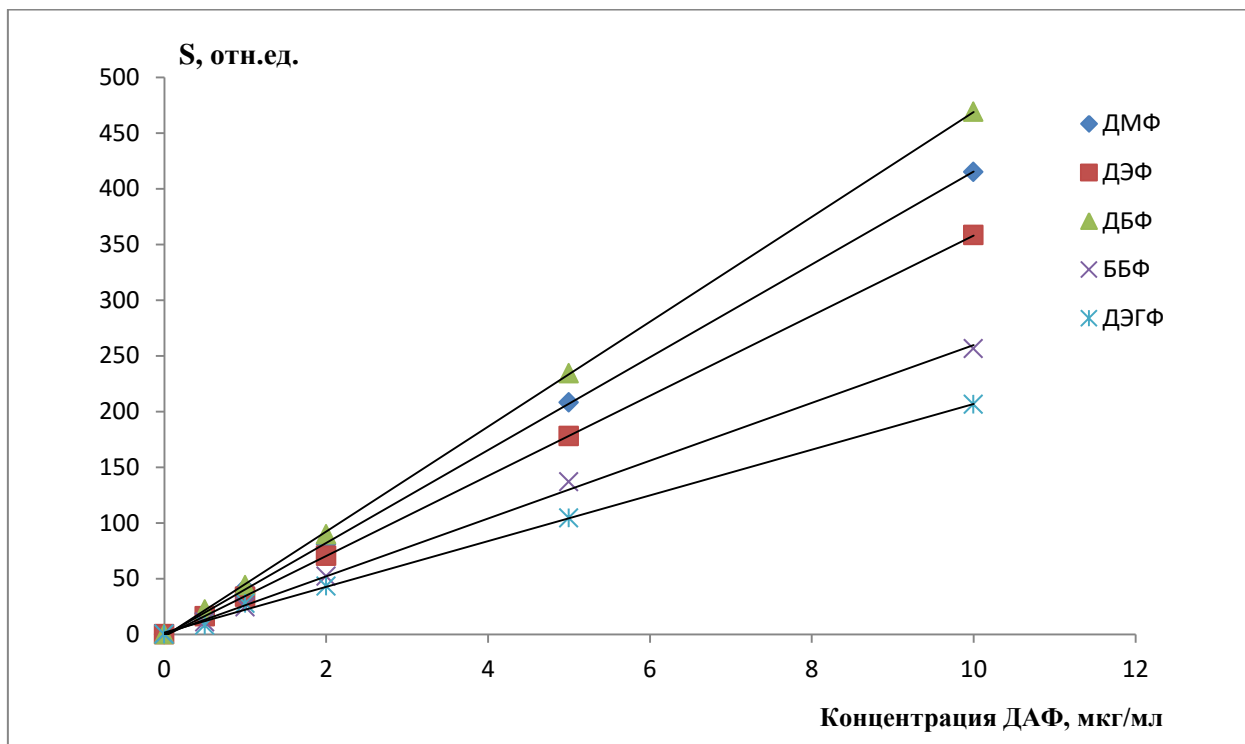


Рис. 28. Градуировочные зависимости для определения ДАФ методом ВЭЖХ-УФ в диапазоне концентраций 0,1 – 10 мкг/мл ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ).

Основные параметры градуировочной зависимости и характеристики хроматографического определения ДАФ представлены в табл. 31. Градуировочная зависимость линейна во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Таблица 31. Параметры градуировочной зависимости для модельного раствора ДАФ.

Соединение	Градуировочная кривая	$R^2$	Предел обнаружения, мкг/мл	$s_r^*$ , %
ДМФ	$y = 47,089x - 1,9589$	0,9999	0,3	9
ДЭФ	$y = 41,654x - 1,1004$	1	0,4	9
ДБФ	$y = 35,946x - 1,4017$	1	0,5	11
ББФ	$y = 25,954x + 0,1262$	0,9986	0,9	13
ДЭГФ	$y = 20,528x + 1,6211$	0,9985	1,0	15

\*  $s_r$  указано для диапазона низких значений концентраций

Предел обнаружения определяемого компонента рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = \frac{3h_{\text{фона}}}{H} \cdot c$$

где  $h_{\text{фона}}$  – высота флуктуаций базовой линии,  $H$  – высота пика при данной концентрации  $c$ .

В главе 5.1. показано, что МЭ состава ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3; 0,8; 8; 88,2 % по мас.) полностью экстрагируют наиболее гидрофобные ДАФ из почвы, поэтому МЭ такого состава использовали в дальнейшей работе.

Для определения коэффициента концентрирования готовили серию модельных растворов ДАФ в воде с различным уровнем концентрацией ДБФ (0,53 – 5,3 мкг/мл), ББФ (0,55 – 5,5 мкг/мл) и ДЭГФ (0,5 – 5,0 мкг/мл). Затем к этим растворам добавляли МЭ, перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, после чего добавляли десятикратный избыток сухого хлорида кальция по отношению к присутствующему в системе ДДСН и определяли ДАФ в образовавшейся органической фазе. Коэффициент концентрирования рассчитывали как отношение концентрации ДАФ, полученной в органической фазе к концентрации ДАФ в модельном растворе, который использовали в эксперименте. Полученные коэффициенты концентрирования представлены в табл. 32.

Таблица 32. Коэффициенты концентрирования ДАФ в органической фазе после расслаивания МЭ ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Соединение	Введено (добавка), мкг/мл	Коэффициент концентрирования
ДБФ	0,53	8,2
	1,1	8,1
	5,3	8,1
ББФ	0,53	9,6
	1,1	9,5
	5,3	9,7
ДЭГФ	0,53	9,8
	1,1	10,1
	5,3	9,8

Из полученных результатов видно, что коэффициенты концентрирования для ДБФ, ББФ и ДЭГФ лежат в интервале от 8,1 до 10,1 и не зависят от уровней добавок в модельных растворах.

Таким образом показано, что МЭ можно использовать и для извлечения ДАФ из воды, что значительно увеличивает чувствительность их определения.



## Выводы

1. На примере распределения красителя красного Судана III предложен подход к извлечению и концентрированию гидрофобных соединений в органической фазе, образующейся после расслаивания МЭ. Получены зависимости коэффициента концентрирования Судана III от состава МЭ и условий расслоения МЭ.
2. Показана возможность расслоения МЭ на основе ДДСН путем добавления избытка ионов кальция. При десятикратном избытке ионов кальция по отношению к присутствующему в системе ДДСН МЭ расслаивается на две фазы, причем происходит полное осаждение ДДСН, что позволяет определять целевые гидрофобные ( $\log P \geq 3,4$ ) компоненты в органической фазе.
3. На примере определения бенз(*a*)пирена показана возможность применения МЭ для извлечения БаП и его последующего концентрирования после расслоения МЭ в органической фазе. Подобран состав МЭ: ДДСН / бензол / *изо*-пентанол / вода (3; 0,8; 6; 90,2 % по мас.), при котором коэффициент концентрирования БаП наибольшая и достигает 5,8.
4. Разработан способ для одновременного определения десяти ПАУ в почве с использованием МЭ в качестве экстрагентов с дальнейшим анализом ПАУ методом ВЭЖХ - ФЛД. При использовании МЭ состава ДДСН / бензол / *изо*-пентанол / вода (3; 0,8; 6; 90,2 % по мас.) коэффициенты концентрирования ПАУ лежат в интервале 5,7 – 6,5 и слабо зависят от коэффициента распределения октанол/вода ( $\log P$  3,4 – 6,6). Достигнута высокая степень извлечения для всех исследуемых ПАУ (в диапазоне 91 – 105 %). Определение ПАУ предложенным способом обеспечивает в 5 – 20 раз более высокую чувствительность, чем по двум аттестованным методикам определения ПАУ в почве, к тому же время проведения анализа сокращается в 3 – 4,5 раза по сравнению с аттестованными методиками.
5. На примере определения диалкилфталатов в почве показана возможность комбинирования микроэмульсионной пробоподготовки с последующим анализом методом ГХ-МС. Подобран состав МЭ: ДДСН / *n*-гексан / *n*-бутанол / вода (3; 0,8; 8; 88,2 % по мас.), при котором достигается высокая

степень извлечения для всех рассматриваемых ДАФ в диапазоне 92 – 100 %. Определена зависимость распределения ДАФ между водной и органической фазой от коэффициента распределения октанол/вода. Показано, что наиболее гидрофобные ДАФ ( $\log P \geq 4.8$ ) полностью переходят в органическую фазу после расщепления, коэффициенты концентрирования для них составляют 18.

6. Предложенный подход применен для определения ДБФ, ББФ и ДЭГФ в воде с последующим анализом методом ОФ-ВЭЖХ-УФ. Коэффициенты концентрирования лежат в диапазоне 8 – 10. Такой подход упрощает процесс пробоподготовки, уменьшая общее время анализа, и существенно снижает пределы обнаружения.

## Список литературы

1. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.
2. Georgieva A., Panayotova K., Bogdanov B., Stefanov Z. Microemulsions – properties, application and perspectives. // Sci. Technol. 2012. V. 2. № 4. P. 1-5.
3. Щукин, Е.Д. Коллоидная химии: учебник для университетов и химико-технолог. Вузов. // М. : Высш. шк. 2007. 444 с.
4. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Исследование бинарных смесей анионных поверхностно-активных веществ с использованием кондуктометрии. // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер.: Естественные науки. 2007. Т. 5. № 5. С. 151-156.
5. ГОСТ Р 50346-92 Неионогенные поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена и смеси неионогенных поверхностно-активных веществ. Определение температуры помутнения. // М.: Госстандарт России. 1993. 9 с.
6. Hatzopoulos M.H., James C., Rogers S., Grillo I., Dowding P.J., Eastoe J. Effects of small ionic amphiphilic additives on reverse microemulsion morphology. // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 421. P. 56-63
7. Griffin W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. // J. Soc. Cosmet. Chem. 1949, V. 1. P. 311-326.
8. Вережников В.Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ. Учебно-методическое пособие. // Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета. 2008. 74 с.
9. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. // СПб.: Лань. 2003. 336 с.
10. Демьянцева Е.Ю., Копнина Р.А. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие. // СПб.: ГТУРП. 2015. 31 с.
11. Левашов А.В. Мицеллярная энзимология: методы и техника. // Изв. АН. сер. хим. 2001. Т. 10. С. 1638-1651.
12. C. Solans, J.G. Dominguez, S.E. Friberg, J. Evaluation of textile detergent efficiency of microemulsions in systems of water nonionic surfactant and hydrocarbon at low temperature. // Dispersion Sci. Technol. 1985. V. 6. P. 523-537.

13. Garretta P.R., Carra D., Giles D., Pierre-Louis G., Staples E., Miller C.A., Chen B.-H. Solubilisation of triolein by microemulsions containing C12E4/hexadecane/water: Equilibrium and dynamics. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 325. P. 508-515.
14. Paul R., Solans C., Erra P. Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behavior. // *Colloids Surf., A.* 2005. V. 253. P. 175–181.
15. Потешнова М.В., Задымова Н.М. Микроэмульгирование толуола в водных растворах неионогенного ПАВ Твин-80 при разных температурах. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 5. С. 306-310.
16. Solans, C. and Kunieda, H. *Industrial Applications of Microemulsions.* // New York.: Marcel Dekker Inc. 1997. P. 405 с.
17. Dehghani F., Farhadian N., Golmohammadzadeh S., Ebrahimi M., Karimi M., Birihae A. Preparation, characterization and in-vivo evaluation of microemulsions containing tamoxifen citrate anti-cancer drug. // *Eur.J. Pharm. Sci.* 2017. V. 96. P. 479-489.
18. Задымова Н.М., Иванова Н.И. Совместная солюбилизация липофильного лекарства амплодипина и глицерил монолаурата в водных мицеллярных растворах Твин-80. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2013. Т. 54. № 2. С 112-120.
19. Pana T., Wanga Z., Хус J.-H., Wub Z., Qia H. Stripping of nonionic surfactants from the coacervate phase of cloud point system for lipase separation by Winsor II microemulsion extraction with the direct addition of alcohols. // *Process Biochem.* 2010. V. 45. № 5. P. 771-776.
20. Bezerra M.A., Arruda M.A.Z., Ferreira S.L. C. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. // *Appl. Spectroscopy Rev.* 2005. V. 40. № 4. P. 269-299.
21. Materna K., Schaadt A., Bart H.-J., Szymanowski J. Dynamics of surfactant-rich phase separation from solutions containing non-ionic and zwitterionic surfactants. // *Colloids Surf. A.* 2005. V. 254. P. 223-229.
22. Stalikas C.D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. // *Trends Anal. Chem.* 2002. V. 21. № 5. P. 343-355.
23. Pramauro E. Concentration and removal of chloroaromatic pollutants using micelle-mediated methods. // *Ann. Chim.* 1990. V. 80. P. 101-104.

24. Мозан А.А., Данчук А.И., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Экстракционное «CLOUD POINT» концентрирование соединений свинца мицеллярными фазами ПАВ. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, № 3. С. 10-16.
25. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Бурмистрова А.А. Экстракционное концентрирование органических аналитических форм системами на основе ПАВ. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 6. С. 94-101.
26. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds. // *Anal. Chem.* 1999. V.71. № 20. P. 4519-4526.
27. Wu Y.-C., Huang S.-D. Trace determination of hydroxyaromatic compounds in dyestuffs using cloud point preconcentration. // *Analyst.* 1998. V. 123. № 7. P. 1535-1539.
28. Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M. Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection. // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. № 6. P. 874-881.
29. Shen C.W., Yu T. Protein separation and enrichment by counter-current chromatography using reverse micelle solvent systems. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1151. № 1-2. P. 164-168.
30. Shu Y., Cheng D., Chen X., Wang J. A reverse microemulsion of water/AOT/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for selective extraction of hemoglobin. // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 64, № 2. P. 154–159.
31. Ontiveros J.F., Froidevaux R., Dhulster P., Salager J.-L., Pierlot C. Haem extraction from peptidic hydrolysates of bovine haemoglobin using temperature sensitive C10E4/O/W microemulsion system. // *Colloids Surf. A.* 2014. V. 454. P. 135–143.
32. Nishino S., Kishida A., Yoshizawa H., Shiomori. K. A protein extraction system with a water/oil microemulsion formed by a biodegradable polymer surfactant. // *Solvent Extr. Res. Dev.* 2014. V. 21. № 1. P.47-54.
33. Amiri-Rigi A., Abbasi S. Microemulsion-based lycopene extraction: Effect of surfactants, co-surfactants and pretreatments. // *Food Chem.* 2016. V. 197. P. 1002–1007.
34. Pan. T., Wang Z., Xu J.-H., Wu Z., Qi H. Stripping of nonionic surfactants from the coacervate phase of cloud point system for lipase separation by Winsor II

- microemulsion extraction with the direct addition of alcohols. // *Process. Biochem.* 2010. V. 45. № 5. P. 771-776.
35. Lu R.X., Lu W.B. Study on extraction of quercetin in guava leaf by microemulsion. // *J. Chin. Med. Mater.* 2009. V. 32. № 4. P. 608-610.
36. Adachi M., Harada M., Nishita R., Shioi A. Extraction kinetics of small charged molecules in water-in-oil microemulsion/brine system. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 21. P. 8722-8729.
37. Adachi M., Harada M., Shioi A., Sato Y. Extraction of amino acids to microemulsion. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 20. P. 7925-7931.
38. ТХАНИ А.М.З. Таутомерия и экстракционно-фотометрическое определение фенилазонафтолов с применением смешанных мицелл поверхностно-активных веществ. // ФГБОУ ВПО Саратовский Государственный Университет им. Н.Г.Чернышевского. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2016. 198 с.
39. Гонта Н.А. Дорощук В.А. Дроздова М.В. Куличенко С.А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование винпоцетина для ВЭЖХ определения в биологических жидкостях. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 12. С. 11-15.
40. Дорощук В.А., Гонта Н.А., Дроздова М.В., Куличенко С.А. Определение фуросемида в моче методом вэжх с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 10. С. 1082-1086.
41. Radi M., Abbasi S., Hamidi Z., Azizi M.-H. Development of a new method for extraction of canola oil using lecithin based microemulsion systems. // *Agro Food Ind. Hi-Tech.* 2013. V. 24. № 5. P. 70-72.
42. Трофимова Е.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсия на основе лецитина. // *Успехи в химии и технологии. ТОМ XXX.* 2016. № 12 С.12-14.
43. Gao J., Yi H., Yang H., Ren Y.-F. Extraction of *Angelica sinensis* by using O/W microemulsion. // *Chin. J. New Drugs.* 2011. V. 20. № 6. P. 503-507.
44. Materna K., Szymanowski J. Separation of phenols from aqueous micellar solutions by cloud point extraction. // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 255. № 1. P. 195-201.

45. Hacker J.K., Hardy J.L. Adsorptive endocytosis of California encephalitis virus into mosquito and mammalian cells: a role for G1. // *Virology*. 1997. V. 235. P. 40-47.
46. Liu C., Kamei D.T., King J.A., Wang D.I.C., Blanksctein D. Separation of proteins and viruses using two-phase aqueous micellar systems // *J. Chromotogr. B*. 1998. V. 711. № 1-2. P. 127-138.
47. Shen L. , Zhang X., Liu M., Wang, Z. Transferring of red *Monascus* pigments from nonionic surfactant to hydrophobic ionic liquid by novel microemulsion extraction. // *Sep. Purif. Technol*. 2014. V. 138. P. 34-40.
48. Ghouas H., Haddou B., Kameche M., Canselier J.P., Gourdon C. Removal of Tannic Acid from Aqueous Solution by Cloud Point Extraction and Investigation of Surfactant Regeneration by Microemulsion Extraction. // *J. Surf. Detergents*. 2016. V. 19. № 1. P. 57-66.
49. Melo K.R.O., Castro Dantas T.N., Moura M.C.P.A., Dantas Neto A.A., Oliveira M.R, Barros Neto E.L. Chromium extraction by microemulsion in two- and three- phase systems. // *Braz. J. Chem. Eng*. 2015. V. 1. № 4. P. 949-956.
50. Dantas T.N., Dantas Neto A.A., Moura M.C., Barros Neto E.L., Forte K.R., Leite R.H. Heavy metals extraction by microemulsions. // *Water Res*. 2003. V. 27. № 11. P. 2709-2717.
51. Tong Y., Han L., Yang Y. Microemulsion Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Medium Using Ionic Liquid as Surfactant and Extractant. // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2012. V. 51. № 50. P. 16438-16443.
52. Lu W., Lu Y., Liu F., Shang K., Wang W., Yang Y. Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/n-heptane/iso-amyl alcohol/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> microemulsion. // *J. Hazard. Mater*. 2011. V. 186. P. 2166-2170.
53. Jiang J., Wang X., Zhou W., Gao H., Wu J. Extraction of gold from alkaline cyanide solution by the tetradecyldimethylbenzylammonium chloride/tri-n-butyl phosphate/n-heptane system based on a microemulsion mechanism. // *Phys. Chem*. 2002. V. 4. P. 4489-4494.
54. Заиров Р.Р., Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Пилишкина Л.М., Антипин И.С., Коновалов А.И. Экстракция в точке помутнения лантана и гадолиния (III) с использованием п-сульфонатокаликс[N]аренов в качестве хелатирующих агентов. // *Коллоидный журнал*. 2009. Т. 71. № 1. С. 64-71.

55. Vicentino P.O., Cassella R.J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. // *Talanta*. 2017. V. 162. P. 249-255.
56. Cassella R.J., Brum D.M., Lima C.F., Caldas L.F.S., Paula C.E.R. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V. 690. P. 79-85.
57. Cassella R.J., Brum D.M., Paula C.E.R., Lima C.F. Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1704–1711.
58. Caldas L.F.S., Brum D.M., Paula C.E.R., Cassella R.J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta*. 2013. V. 110. P. 21-27.
59. Robaina N.F., Brum D.M., Cassella R.J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Talanta*. 2012. V. 99. P. 104-112.
60. Pereira F.M., Brum D.M., Lepri F.G., Cassella R.J. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. // *Microchem. J.* 2014. V. 117. P. 172-177.
61. Zheng Y., Fang L., Yan Y., Lin S., Liu Z., Yang Y. Extraction of palladium (II) by a silicone ionic liquid-based microemulsion system from chloride medium. // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 169. P. 289-295.
62. Arain. S.A., Kazi T.G., Afridi H.I., Arain M.S., Panhwar A.H., Khan N., Baig J.A., Shah F. A new dispersive liquid-liquid microextraction using ionic liquid based microemulsion coupled with cloud point extraction for determination of copper in serum and water samples. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. V. 126. P. 186-192.
63. Chen J., Liang R, Wang X. Extraction of Ni by Microemulsion. // *Membr. Sci. Technol.* 2006. V. 26. № 4. P. 44-47.
64. Mihaly M., Comanescu A.F., Rogozea E.A., Meghea A. Nonionic Microemulsion Extraction of Ni (II) from Wastewater. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. V. 523. P. 63-72.



65. Shang K., Yang Y.Z., Guo J.X., Lu W.J., Liu F., Wang W. Separation of Cobalt and Nickel from Concentrated HCl Solutions by Winsor II Microemulsion System with N235 as Carrier. // *Asian J. Chem.* 2012. V. 24. № 2. P. 546-550.
66. Huang D.S., Yin J.H., Lv X.S., Xu Y., Wu J. Cobalt ion extraction by 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester microemulsion saponified. // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1015. P. 476-479.
67. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Экстрагент-содержащие микроэмульсии ди-(2-этилгексил) фосфата натрия. // *Успехи в химии и химической технологии. Том XXII.* 2008. № 9 С. 37-39.
68. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Симонов А.И. Микроэмульсионное выщелачивание меди. // *Химическая технология*, 2004, №8, С.35-39
69. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2Этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов. // *Хим. технология.* 2011. Т. 7. С. 405-410.
70. Lou Z., Guo C., Feng X., Zhang S., Xing Z., Shan W., Xiong Y. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system. // *Hydrometall.* 2015. V. 157. P. 199–206.
71. Wang W., Lu W.J., Yang Y.Z., Lu Y.M., Zhao H., Guo Q.W. Extraction of europium by sodium oleate/pentanol/heptane/NaCl microemulsion system. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. № 3. P. 1093-1098.
72. Lu J., Tian J., Guo N., Wang Y., Pan Y. Microemulsion extraction separation and determination of aluminium species by spectrofluorimetry. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 185. P. 1107-1114.
73. Castro Dantas T.N., Dantas Neto A.A., Moura M.C.P.A., Barros Neto E.L., Forte K.R., Leite R.H.L. Heavy metals extraction by microemulsions. // *Water Res.* 2003. V. 37. № 11. P. 2709-2717.
74. Castro Dantas T.N., Lucena Neto M.H., Dantas Neto A.A. Gallium extraction by microemulsions. // *Talanta.* 2002. V. 56. P. 1089-1097.
75. Shang K., Yang Y.Z., Guo J.X., Lu W.J., Liu F., Wang W. Extraction of cobalt by the AOT microemulsion system. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. № 3. P. 629-633.

76. Liu F., Yang Y., Lu Y., Shang K., Lu W., Zhao X Extraction of germanium by the AOT microemulsion with N235 system. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. № 20. P. 10005-10008.
77. Wang J.S., Chiu K. Metal extraction from solid matrices using a two-surfactant microemulsion in neat supercritical carbon dioxide. // *Microchim. Acta.* 2009. V. 167. № 1. P. 61-65.
78. Xia C.-B., Yang Y.-Z., Xin X.-M., Wang S.-X. Extraction of rare earth metal samarium by microemulsion. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. V. 275. № 3. P. 535-540.
79. Gong F., Ma P., Luo Y., Liu L., Zhang L. Solubilization and phase behavior of nonionic water-in-oil microemulsion and its application to extraction of Nd<sup>3+</sup> in hollow fiber modules. // *J. Chem. Ind. Eng.* 2006. V. 57. № 3. P. 590-595.
80. Tao Z., Yang Y.-Z., Liu Z.-Y., Xia C.-B., Xin X.-M. Extraction of cobalt by CTMAB - pentanol - heptane - HCl Winsor II microemulsion systems. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 267. № 2. P. 401-406.
81. Shan Z., Yang Y.-Z., Tao Z., Jian H., Chang-Hong L. Uranium(VI) extraction by Winsor II microemulsion systems using trialkyl phosphine oxide. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 265. № 3. P. 419-421.
82. Suzuki H., Naganawa H., Tachimori S. Extraction of Europium(III) into W/O microemulsion containing aerosol OT and a bulky diamide. I. Cooperative effect. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2003. V. 21. № 4. P. 527-546.
83. Патент US 7015340 Heat-sensitive compounds exhibiting a cloud point which can be used as extractants for the separation of metals in aqueous solution. 2006
84. Madrakian T, Afkhami A, Mousavi A Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. // *Talanta.* 2007. V. 71. P.610-614.
85. Souza V.S., Teixeira L.S.G., Bezerra M.A. Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-CS GF AAS after cloud-point extraction. // *Microchem. J.* 2016. V. 129. P. 318-324.
86. Mustafina A., Elistratova J., Burilov A., Knyazeva I., Zairov R., Amirov R., Solovieva S., Konovalov A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of

Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. // Talanta. 2006. V. 68. P. 863-868.

87. Заиров Р.Р., Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Пилишкина Л.М., Антипин И.С., Коновалов А.И. Экстракция в точке поутнения лантана и гадолиния (III) с использованием п-сульфонатокаликс[п]аренов в качестве хелатирующих агентов. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 1. С. 64-71.

88. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. // М.: Химия. 1996. 320 с.

89. Другов Ю.С. Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. // М.: Москва. 2000. 216 с.

90. Басова Е.М., Иванов В.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 3. 163-174.

91. Canadian Soil Quality Guidelines. Carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental and Human Health Effects. Scientific Criteria Document. Canadian Council of Ministers of the Environment, 2010. 215 p

92. ПНД Ф 13.1.15-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (с криоприставкой). // М., 2003.

93. РД 52.04.186-89. Определение 3,4-бензпирена (метод квазилинейчатых спектров флуоресценции на основе единого стандарта). Руководство по контролю загрязнения атмосферы. // М.: 1991, 615 с.

94. МР 146-1110. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в питьевой воде вольтамперометрическим методом. // М.: Информационно-издательский центр Минздрава России. 1997. 11 с.

95. Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопелько Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР). // Аналитика. 2012. Т. 3. № 4. С. 6-16.

96. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических

углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // М., 2012.

97. Miege C., Dugay J., Hennion M.-C. Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 823. № 1-2. P. 219-230.

98. МУК 4.1.1062-01 Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. // М.: Минздрав России. 2001.

99. Филимонов В.Д, Слепченко Г.Б., Белянин М.Л., Нартов А.С. Определение полициклических ароматических углеводородов в почвах с использованием газовой хроматографии – масс-спектрометрии. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 310-315.

100. Khodadoust A.P., Bagchia R., Suidana M.T, Brenner R.C, Sellers N.G. Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. // J. Hazard. Mater. 2000. V. 80. № 1-3. P. 159-174.

101. Rababah A., Matsuzawa S.. Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. I e modified extraction technique. // Chemosphere. 2002. V. 46. № 1. P. 39-47.

102. Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic–mass spectrometric analysis. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 958. № 1-2. P. 1-7.

103. Другов Ю.С. Родин А.А. Анализ загрязнений почвы и опасных отходов. Практическое руководство. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. 469 с.

104. Orecchio S. Contamination from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of a botanic garden localized next to a former manufacturing gas plant in Palermo (Italy). // J. Hazard. Mater. 2010. V. 180. P. 590-601.

105. Yap C.L., Gan S., Kiat H. Ng Evaluation of solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in ethyl lactate/water versus ethanol/water mixtures for contaminated soil remediation applications. // J. Environ. Sci. 2012. V. 24. № 6. P. 1064-1075.

106. Sarti E., Pasti L., Scaroni I., Casali P., Cavazzini A., Rossi M. Determination of n-alkanes, PAHs and nitro-PAHs in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> sampled in the surroundings of a municipal waste incinerator. // *Atmos. Environ.* 2017. V. 149. P. 12-23.
107. Di Gilio A., Ventrella G., Giungato P., Tutino M., Giua R., Assennato G, de Gennaro G. An intensive monitoring campaign of PAHs for assessing the impact of a steel plant. // *Chemosphere.* 2017. V. 168. P. 171-182.
108. Rozentale I., Zacs D., Perkons I., Bartkevics V. A comparison of gas chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry and high-resolution sector mass spectrometry for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cereal products. // *Food Chem.* 2016. V. 221. P. 1291-1297.
109. Yang C., Piao X., Qiu J., Wang X., Ren C., Li D. Gas purge microsyringe extraction for quantitative direct gas chromatographic–mass spectrometric analysis of volatile and semivolatile chemicals. // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 12. P. 1549-1555.
110. Zheng X., Yang Y., Liu M., Yu Y., Zhou J.L., Li D. PAH determination based on a rapid and novel gas purge-microsyringe extraction (GP-MSE) technique in road dust of Shanghai, China: Characterization, source apportionment, and health risk assessment. // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 557–558. P. 688-696.
111. Abdel-Aziz O., El Kosasy A.M., El-Sayed Okeil S.M. Comparative study for determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons ‘PAHs’ by a new spectrophotometric method and multivariate calibration coupled with dispersive liquid–liquid extraction. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2014. V. 133. P. 119-129.
112. Williamson K.S., Petty J.D., Huckins J.N., Lebo J.A., Kaiser E.M.. HPLC-PFD determination of priority pollutant PAHs in water, sedimen, and semipermeable membrane devices. // *Chemosphere.* 2002. V. 49. P. 703-715.
113. Bortolato S.A., Arancibia J.A., Escandar G.M. Non-Trilinear Chromatographic Time Retention-Fluorescence Emission Data Coupled to Chemometric Algorithms for the Simultaneous Determination of 10 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Interferences. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. № 19. P. 8074-8084.
114. Dar A.A., Rather G.M., Das A.R. Mixed Micelle Formation and Solubilization Behavior toward Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Binary and Ternary Cationic-Nonionic Surfactant Mixtures. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 3122-3132.

115. Luning Prak D.J., Pritchard P.H. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. // *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3463-3472.
116. Zhu L., Synergistic S.F. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. // *Chemosphere.* 2002. V. 53. P. 459-467.
117. Edwards D.A., Luthy R.G., Liu Z. Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions. // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. P. 127-133.
118. Ahn C.K., Kim Y.M., Woo S.H., Park J.M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. P. 153-160.
119. López-Vizcaíno R., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment. // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 46-51.
120. Paterson I.F., Chowdhry B.Z., Leharne S.A. Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. // *Chemosphere.* 1999. V. 38. № 13. P. 3095-3107.
121. Alcántara M.T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M.A. PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166. P. 462-468.
122. Zhao Q., Weise L., Li P., Yang K., Zhang Y., Dong D., Li P., Li X. Ageing behavior of phenanthrene and pyrene in soils: A study using sodium dodecylbenzenesulfonate extraction. // *J. Hazard. Mater.* V. 183. № 1–3. P. 881-887.
123. Zhao Q, Xing B., Tai P., Yang K., Li H., Zhang L., Lin G., Li P. Effect of freeze–thawing cycles on aging behavior of phenanthrene, pyrene and their mixture in soil. // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 452–453. P. 246–252.
124. Yifei S., Zongqiang G., Zhencheng S., Xiaoguang W., Ying T. Application of microemulsion synthesized by surfactant and biodiesel to remove polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. // *Chin. J. Environmen. Eng.* 2012. V. 6. № 6. P. 2023-2028.

125. Zhao B., Zhu L., Gao Y. A novel solubilization of phenanthrene using Winsor I microemulsion-based sodium castor oil sulfate. // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. 119. P. 205-211.
126. Monig K., Clemens W., Haegel F.-H., Schwuger M. J. *Micelles, Microemulsion, and Monolayers: Science and Technology.* // New York: Marcel Dekker. 1998. P. 215-231.
127. Song G., Lu C., Lin J.-M. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 596. № 2. P. 312-318.
128. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D. An Acid-Induced Phase Cloud Point Separation Approach Using Anionic Surfactants for the Extraction and Preconcentration of Organic Compounds. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. № 20. P. 4519-4526.
129. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. № 6. P. 1413-1418.
130. Si Q., Li F., Gao C., Wang C., Wang Z., Zhao J. Detection of phthalate esters in seawater by stir bar sorptive extraction and gas chromatography–mass spectrometry. // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 108. P. 163-170.
131. Lirio S., Fu C.-W., Lin J.-Y., Hsu M.-J., Huang H.-Y. Solid-phase microextraction of phthalate esters in water sample using different activated carbon-polymer monoliths as adsorbents. // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 927. P. 55-63.
132. De Orsi D., Gagliardi L., Porra R., Berri S., Chimenti P., Granese A., Carpani I., Tonelli D. A environmentally friendly reversed-phase liquid chromatography method for phthalates determination in nail cosmetics. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 555. P. 238-241.
133. Mitani K., Izushi F., Kataoka H. Analysis of phthalate contamination in infusion solutions by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography. // *Anal. Toxicol.* 2004. V. 28. P. 575-580.

134. Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajslova J. Development of solid phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V.457. P.211-223.
135. Song N. R., On J., Lee J., Park J., Kwon H., Yoon H. J., Pyo H. Biomonitoring of urinary di(2-ethylhexyl)phthalate metabolites of mother and child pairs in South Korea. // *Environ. Int.* 2013. V. 54. P. 65-73.
136. David F., Sandra P., Tienpont B., Vanwalleghem F. The handbook of environmental chemistry. Part Q. Phthalate esters. // Springer-Verlag New York. LLC. 2003. V. 3. 353 p.
137. Wei X., Shi Y., Fei Y., Chen J., Lv B., Chen Y. Honglin Zheng, Juli Shen, Liping Zhu Removal of trace phthalate esters from water by thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 382-388.
138. Chi C., Xia M., Zhou C., Wang X, Weng M., Shen X. Determination of 15 phthalate esters in air by gas-phase and particle-phase simultaneous sampling. // *J. Environ. Sci.* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.036>
139. Delaunay-Bertoncini N., van der Wielen F.W.M., de Voogt P. Analysis of lowmolar-mass materials In commercial rubber samples by Soxhlet and Headspace extractions followed by GC–MS analysis. // *J. of Pharm. and Biomed. Analysis.* 2004. V. 35. P. 1059-1073.
140. Wang N., Kong D., Shan Z., Shi L., Cai D., Cao Y. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalate esters in human adipose tissue by gas chromatography – tandem mass spectrometry. // *J. Chromatogr. B.* 2012. V. 898. P. 38-52.
141. Song N. R., On J., Lee J., Park J., Kwon H., Yoon H. J., Pyo H. Biomonitoring of urinary di(2-ethylhexyl)phthalate metabolites of mother and child pairs in South Korea. // *Environ. Int.* 2013. V. 54. P. 65-73.
142. Blair J.D., Ikonomou M.G., Kelly B.C., SurrIDGE B., Gobas F.A.P.C. Ultra-Trace Determination of Phthalate Ester Metabolites in Seawater, Sediments, and Biota from an Urbanized Marine Inlet by LC/ESI-MS/MS. // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 6262-6268.



143. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples. // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609. № 1. P. 53-58.
144. Барам Г.И., Азарова И.Н., Горшков А.Г., Верещагин А.Л., Ланг Б., Кирюхина Е.Д. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке. // *Журнал аналитической химии* 2000. Т. 55. № 8. С. 834-839.
145. Frenich A.G., Bonilla M.D.B., Martinez J.C.L., Vidal J.L.M., Romero-Gonzalez R. Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in environmental samples by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. № 9. P. 1383-1389.
146. Wu Q.H., Liu M., Ma X.X., Wang W.N., Wang C., Zang X.H., Wang Z. Extraction of phthalate esters from water and beverages using a graphene-based magnetic nanocomposite prior to their determination by HPLC. // *Microchim. Acta.* 2012. V. 177. № 1-2. P. 23-30.
147. Wang W.N., Wu Q.H., Zang X.H., Wang C., Wang Z. Extraction of Phthalate Esters in Environmental Water Samples Using Layered-Carbon Magnetic Hybrid Material as Adsorbent Followed by Their Determination with HPLC. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 10. P. 3311-3316.
148. Ranjbari E., Hadjmohammadi M.R. Magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of phthalate esters in drinking and environmental water samples. // *Talanta.* 2012. V. 100. P. 447-453.
149. Watarai H., Ogawa K., Takahashi I. Capillary electrophoresis with o/w Microemulsions water/SDS/1-butanol/heptanes. // *Anal. Sci.* 1991. V. 7. P. 245-248.
150. Takeda S., Wakida S., Yamane M., Kawahara A., Higashi K. Migration behavior of phthalate esters in micellar electrokinetic chromatography with or without added methanol. // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. № 18. P. 2489-2492.
151. Guo B.Y., Wen B., Shan X.Q., Zhang S.Z., Lin J.M. Separation and determination of phthalates by micellar electrokinetic chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1095. № 1-2. P. 189-192.

152. Tsai I.-C., Su C.-Y., Hu C.-C., Chiu T.-C. Simultaneous determination of whitening agents and parabens in cosmetic products by capillary electrophoresis with on-line sweeping enhancement. // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. № 19. P. 7615-7620.
153. Hsieh S.-Y., Wang C.-C., S.-M. Wu Microemulsion electrokinetic chromatography for analysis of phthalates in soft drinks. // *Food Chem*. 2013. V. 141. P. 3486-3491.
154. Chao H.-C., Liao H.-W, Kuo C.-H. Using water plug-assisted analyte focusing by micelle collapse in combination with microemulsion electrokinetic chromatography for analyzing phthalate esters. // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1445. P. 149-157.
155. Pearson J.T., Lawrence A.S.C. Behaviour of Calcium Ions on Micellar Sodium Dodecyl Sulphate Solution containing Solubilized Polar organic compounds. // *Trans. Faraday Soc*. 1967. V. 63. №. 1. P. 488-494.
156. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // М.: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2009. 23 с.
157. МУК 4.1.1274-03. Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора. // М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора России, 2003. 29 с.
158. ГОСТ 31857-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно активных веществ. // М.: Стандартинформ. 2014. 15 с.