

УДК 543. 544; 547.594

В. Левчик, провідний інж., М. Зуй, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАПІЛЯРНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЕНЗОФЕНОНУ

Показано можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції бензофенону з його подальшим газохроматографічним визначенням для аналізу вод. Оптимізовано умови і розраховано кількісні характеристики мікроекстракції. Розроблено методику капілярної мікроекстракції бензофенону, яка перевірена методом введено-знайдено для модельних розчинів бензофенону. Методика характеризується задовільною точністю і відтворюваністю.

Ключові слова: капілярна рідинна мікроекстракція, бензофенони, газова хроматографія.

Вступ. Бензофенон (БФ) та його похідні використовують як фотостабілізатори, тобто вони здатні захищати різні речовини та матеріали від шкідливої дії УФ-випромінювання [1]. Тому ці речовини входять до складу сонцезахисних косметичних засобів, їх додають до деяких барвників, емалей, пігментів, полімерних матеріалів для захисту від УФ-світла [2–7]. БФ є метаболітом більшості УФ-фільтрів, що мають в своїй структурі дифенілкетон. Незаміщений БФ може бути присутнім в протіепілептичному засобі фенотіні (або дифенілгідантоїні) як домішка, що утворюється при окисненні основної речовини.

В результаті застосування ліків, косметичних засобів, барвників, полімерів та інших виробів дифенілкетони можуть потрапляти в довкілля і в організм людини. Токсикологічні характеристики бензофенонів вивчені мало, але відомо, що ці речовини здатні накопичуватися в організмі людини, спричиняючи руйнування ендокринної системи, призводячи до алергічних наслідків: подразнення шкіри, болі у горлі тощо [4, 8–10]. Тому актуальною є розробка нових високоефективних методів пробопідготовки та визначення дифенілкетонів в різних складних матрицях.

Для визначення бензофенонів використовують газову хроматографію (ГХ) з полуменево-іонізаційним (ПІД) [11], мас-спектрометричним (МС) детектором [2–5, 7, 12, 13], високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) з флуоресцентним [1, 8, 9] та МС детектуванням [14, 15]. Для попереднього виділення та концентрування бензофенонів з різних складних матриць, де він може знаходитися в мікро- і нанокількостях, застосовують методи рідинної [2–5] та твердофазної екстракції та мікроекстракції [7, 15–17].

Метою даної роботи було дослідити можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції (КРМЕ) для виділення та концентрування незаміщеного бензофенону з водних матриць та подальшим його ГХ/ПІД визначенням.

Об'єкти і методи дослідження. У роботі використовували БФ фірми "Merck", органічні розчинники та реактиви: гексан, толуол, метанол, бензол, хлороформ, хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". В роботі застосовували гелій газоподібний (стиснений), марки 5,5, чистоти 99,9995%; водень газоподібний технічний, марки А, чистоти: 99,99%; повітряний компресор OMA OL 2/25 (Італія).

Мембранні поліпропіленові капіляри були люб'язно надані нам фірмою "Membrana GmbH" (Wuppertal, Німеччина). Капіляри мали наступні характеристики: внутрішній діаметр – 1,175 мм; товщина стінок – 0,3 мм; середній розмір пор – 0,2 мкм.

Аналіз досліджуваних проб проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були наступними: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 3 мл/хв. Температура печі – 70°C, 70–200°C (25 °C/хв), 200°C (1,3 хв), температура випарника – 250°C, режим без ділення потоку (Splitless). Детектор полуменево-іонізаційний (ПІД), температура ПІД – 300°C.

Приготування розчинів. Стандартний розчин БФ (1 мг/мл) готували розчиненням наважки 0,01 г в 10 мл метанолу. Розчин бензофенону з концентрацією 100 мг/л готували розведенням вихідного розчину метанолом. Розчини з меншою концентрацією готували шляхом розведення стандартних розчинів дистильованою водою. Розчин NaCl (25%) готували розчиненням відповідної наважки у дистильованій воді.

Підготовка капілярів для мікроекстракції. Мембранний капіляр розрізали на частини довжиною 32 мм, очищали за допомогою ультразвуку в ацетоновому розчині впродовж 20 хв. Далі капіляри висушували на повітрі і зберігали в закритій склянці у темному місці.

Проведення капілярної мікроекстракції БФ. У віалі ємністю 10 мл додавали по 10 мл розчину БФ певної концентрації (0,2–2,0 мг/л). Безпосередньо перед мікроекстракцією капіляр занурювали в органічний розчинник, який використовували для його імпрегнації в порах мембрани. Далі капіляр запаювали з одного боку, заповнювали тим же розчинником (40–50 мкл), закріплювали в системі і проводили мікроекстракцію. Для підвищення ефективності мікроекстракції проводили перемішування водного розчину аналіту за допомогою магнітної мішалки. Тривалість мікроекстракції становила 15 хв. Після чого відбирали 1 мкл екстракту за допомогою мікрошприца і інjektували у газовий хроматограф.

Результати та їхнє обговорення. Експериментальні умови хроматографічного розділення БФ були визначені з урахуванням даних літератури [2]. Для отримання кращої форми хроматографічного піка БФ та підвищення аналітичного сигналу умови хроматографування були оптимізовані шляхом варіювання ступеня ділення потоку, регулювання швидкості потоку газу-носія, підбором температурного режиму печі. Встановлено, що оптимальне розділення досягається при швидкості потоку газу-носія 45 см/с (3 мл/хв), без ділення потоку та в градієнтному режимі. Початкова температура печі – 70°C, зі швидкістю нагрівання 25°C/хв збільшується до 200°C. За цих умов фактор асиметрії отриманого піка БФ наближається до одиниці, час утримування БФ становить 6 хв.

Були оптимізовані умови КРМЕ дифенілкетону. Як видно з рисунку 1, оптимальним розчинником для мікроекстракції БФ є толуол. Це цілком узгоджується з даними літератури [2]. Толуол є найкращим розчинником при використанні поліпропіленових мембранних капілярів, оскільки він добре імпрегнується в порах мембрани. Також за своєю природою і БФ, і толуол є слабо полярними, а екстракція відбувається за принципом "подібне розчиняється в подібному". Застосування хлороформу і гексану також можливо при мікроекстракції БФ, але екстракція даними розчинниками проходить гірше (рис. 1).

Був визначений оптимальний час мікроекстракції аналіту. З рис. 2 видно, що зі збільшенням часу мікроекстракції від 5 до 35 хв відбувається посилення аналітичного сигналу БФ.

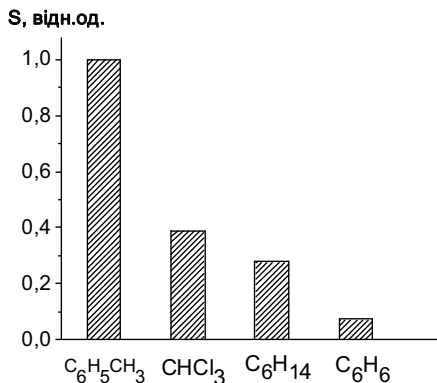


Рис. 1. Залежність аналітичного сигналу (площі піка) БФ від природи органічного розчинника. С_{БФ}= 0,5 мг/л.

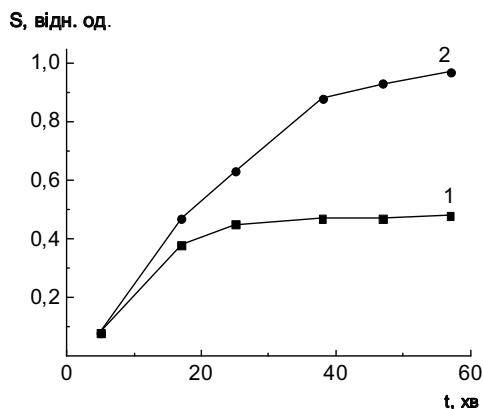


Рис. 2. Залежність площі піка БФ від тривалості мікроекстракції. С_{БФ}, мг/л: 0,2 (1), 0,5 (2).

Екстракційна рівновага встановлюється впродовж 35–45 хв. Але при збільшенні тривалості мікроекстракції до 30 хв і більше толуол може частково випаровуватися. Таким чином, змінюється концентрація аналіту в розчині, відтворюваність результатів погіршується. Тому в подальших дослідженнях мікроекстракцію проводили впродовж 20 хв. При цьому мікроекстракційна рівновага ще не досягається. Але з літератури відомо, якщо спостерігається пряmlinійна залежність між аналітичним сигналом аналіту, що екстрагується в органічну фазу, та початковою концентрацією аналіту в пробі, то можливо проведення мікроекстракції в нерівноважних умовах при точному дотримуванні всіх параметрів мікроекстракції для всіх розчинів [18].

Також з літератури відомо [18], що при збільшенні інтенсивності перемішування розчину мікроекстракція відбувається повніше. Це пов'язано з посиленням швидкості дифузії молекул аналіту з глибини розчину до мембранного капіляру. Для КРМЕ БФ було обрано високу швидкість перемішування – 900–950 об./хв.

Загальновідомо, що додавання сильних електролітів часто покращує екстракцію органічних речовин. Було досліджено вплив концентрації сильного електроліту NaCl на ефективність вилучення БФ (рис. 3). Встановлено, що при збільшенні концентрації NaCl вилучення аналіту з водного розчину зменшується. Це може бути пояснено низькою полярністю незаміщеного дифенілкетону та його малою розчинністю у воді.

Також був вивчений вплив рН водного середовища на ефективність мікроекстракції БФ. Оптимальним інтервалом рН для КРМЕ аналіту було обрано межі 4–6 (рис. 4), зменшення сигналу в кислому середовищі можна пояснити частковим протонуванням кисню карбонільної групи дифенілкетону. В сильнолужному середовищі можливе руйнування БФ киснем повітря.

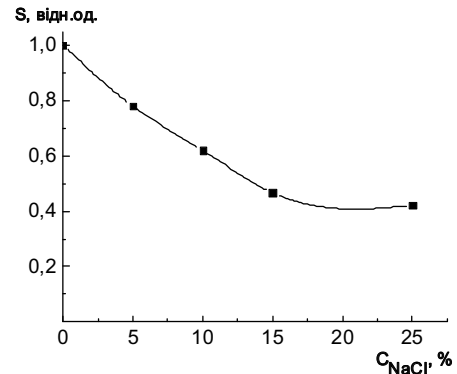


Рис. 3. Залежність площі піка БФ від концентрації хлориду натрію. С_{БФ}=0,5 мг/л.

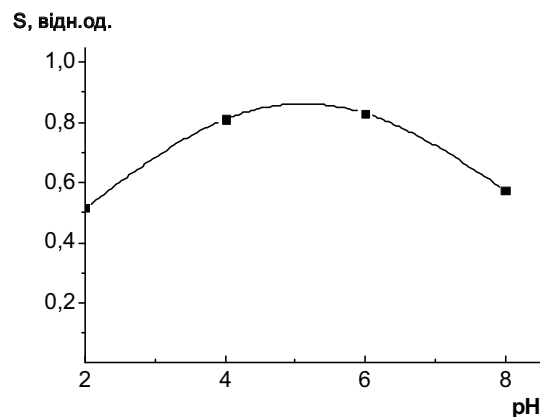


Рис. 4. Залежність аналітичного сигналу БФ від рН розчину, С_{БФ}=0,5 мг/л.

Для визначення БФ після КРМЕ використовували градувальний графік, рівняння якого – $S = (84 \pm 5) + (312 \pm 8) \cdot C_{БФ}$, де С_{БФ} – концентрація БФ, мг/л; R² = 0,999. Межа виявлення бензофенону за 3s- критерієм становить 0,06 мг/л. Кількісні характеристики мікроекстракції дифенілкетону наведено в табл.1.

Таблиця 1
Кількісні характеристики мікроекстракції бензофенону.

С _{БФ} , мг/л	К _p	R, %
0,3	70,0	22,6
0,5	63,2	20,2
0,7	58,1	18,9

За методом введено-знайдено були проаналізовані водні розчини БФ після капілярної мікроекстракції. Результати аналізу наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Результати аналізу модельних водних розчинів бензофенону (n=3, P=95%).

Концентрація БФ, мг/л		S _r
Введено	Знайдено	
0,2	0,20 ± 0,03	0,08
0,4	0,40 ± 0,03	0,06

Висновок. Показана можливість використання капілярної рідинної мікроекстракції бензофенону з подальшим ГХ/ПІД визначенням. Оптимізовано умови та отримано кількісні характеристики мікроекстракції бензофенону. Розроблена методика КРМЕ перевірена за методом введено-знайдено для водних розчинів бензофенону. Методика характеризується задовільною точністю та відтворюваністю.

Список використаних джерел

1. Vidal L., Chisvert A., Canals A., Salvador A. Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as

extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis / L. Vidal, A. Chisvert, A. Canals, A. Salvador // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – Vol. 1174. – P. 95–103.

2. Miniaturized hollow fiber assisted liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determination of benzophenone and derivatives in human urine sample / M. Kawaguchi, R. Ito, H. Honda [et al.] // *J. Chromatogr. B.* – 2009. – Vol. 877. – P. 298–302.

3. Development of miniaturized hollow-fiber assisted liquid-phase microextraction with in situ acyl derivatization followed by GC-MS for the determination of benzophenones in human urine samples / R. Ito, M. Kuwaguchi, Y. Koganei, et al. // *Anal. Sci.* – 2009. – Vol. 25, No. 8. – P. 1033–1037.

4. Determination of benzophenones in river-water samples using drop-based liquid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry / N. Okanouchi, H. Honda, R. Ito [et al.] // *Anal. Sci.* – 2008. – Vol. 24. – P. 627–630.

5. Negreira N. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples / N. Negreira, I. Rodriguez, E. Rubi, R. Cela // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. – 398. – P. 995–1004.

6. Orthogonal array design for the optimization of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of benzophenone-type UV filters / Ye L., Lui J., Yang X. et al. // *J. Sep. Sci.* – 2011. – V. 34. – P. 700–706.

7. Felix T. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC–MS / T. Felix, B. J. Hall, J. S. Brodbelt // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 371, № 2–3. – P. 195–203.

8. Wang L.H. Simultaneous determination of seven sunscreen benzophenones in cosmetic products by high-performance liquid chromatography / L. H. Wang // *Chromatographia.* – 1999. – Vol. 50, No. 9–10. – P. 565–570.

9. Combination of dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction with HPLC analysis for the determination of UV filters in cosmetic products /

H.Y. Yang, H. F. Li, I. Masahito [et al.] // *Sci. China Chem.* – 2011. – Vol. 54, № 10. – P. 1627–1634.

10. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens / T. Suzuki, S. Kitamura, R. Khota [et al.] // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2005. – Vol. 203. – P. 9–17.

11. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-*p*-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction / D.A. Lambropoulou, D.L. Giokas, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, M.I. Karayannis // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 967. – P. 243–253.

12. Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry / I. Tarazona, A. Chisvert, Z. Leon, A. Salvador // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 4771–4778.

13. Rodil R. Non-porous membrane-assisted liquid–liquid extraction of UV filter compounds from water samples / R. Rodil, S. Schrader, M. Moeder // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – Vol. 1216. – P. 4887–4894.

14. Zenker A. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples / A. Zenker, H. Schmutz, K. Fent // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Vol. 1202. – P. 64–74.

15. Stir-bar-sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples / M. Pedrouzo, F. Borrull, R.M. Marce, E. Pocurull // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 397. – P. 2833–2839.

16. Cuderman P. Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples / P. Cuderman, E. Heath // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – Vol. 387. – P. 1343–1350.

17. Halvorsen T.H. Reduction of extraction times in liquid-phase microextraction / T.H. Halvorsen, S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen // *J. Chromatogr. B.* – 2001. – Vol. 760. – P. 219–226.

18. Lord H. Microextraction of drugs / H. Lord, J. Pawliszyn // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 902. – P. 17–63.

Надійшла до редколегії 26.06.13

В. Левчик, ведучий інженер, М. Зуй, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЕНЗОФЕНОНА

Разработана методика капиллярной жидкостной микроэкстракции бензофенона с его последующим газохроматографическим определением. Предложенная методика проверена методом введено-найденно для водных модельных растворов бензофенона. Методика характеризуется удовлетворительной точностью и воспроизводимостью.

Ключевые слова: капиллярная жидкостная микроэкстракция, бензофеноны, газовая хроматография.

V. Levchuk, lead engineer, M. Zui, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HOLLOW FIBER LIQUID MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF BENZOPHENONE

The possibility of hollow fiber liquid phase microextraction of benzophenone with gas chromatographic determination is shown. The parameters of hollow fiber microextraction and gas chromatographic detection of benzophenone were optimized. Quantitative characteristics of microextraction were estimated: partition coefficient and enrichment factor. Microextraction was tested using method of standard additions for aqueous solutions of benzophenone.

Key words: hollow fiber liquid microextraction, benzophenone, gas chromatography

УДК 544.4, 544.723+661.183.2

К. Клипа, асп., О. Задерко, канд. хім. наук,
В. Діюк, канд. хім. наук, О. Іщенко, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Досліджено кінетику газофазного бромовання активованого вугілля в температурному інтервалі 200–500°C. Показано, що бромовання активованого вугілля парами Br₂ забезпечує прищеплення до 20–25 мас.% (2,5–3,1 ммоль/г) бромю. Встановлено, що оптимальним температурним інтервалом бромовання для одержання хемосорбованого бромю є 300–500°C. Отримано кінетичні параметри бромовання для дослідженого температурного інтервалу.

Ключові слова: активоване вугілля, газофазне бромовання, модифікування поверхні.

Вступ. Властивості вуглецевих матеріалів (ВМ) визначаються їх пористою структурою та хімічними особливостями поверхні, що можуть істотно змінюватися внаслідок хімічного модифікування [1]. Бромовання поверхні та подальше нуклеофільне заміщення бромю на різноманітні N-, S- та O-вмісні групи є перспективним методом модифікування ВМ [2–4]. Найрозповсюдженим методом введення бромю в поверхневий шар ВМ є бромовання з використанням рідкого бромю та водних і неводних розчинів бромю. Кінетику бромовання, вплив температури та часу обробки на концентрацію та властивості прищепленого бромю досліджено недостатньо [5–6]. Основними недоліками бромовання ВМ в розчинах є невисокі виходи бромпохідних та значне паралельне окиснення поверхні ВМ [4]. У даній роботі досліджено кінетику бромовання активованого вугілля (АВ) в парах бромю в широкому температурному інтервалі. Дану методику було обрано, оскільки вона не призводить до паралельного окиснення поверхні АВ.

Методи та об'єкти дослідження. Для досліджень використовували два типи активованого вугілля – КАВ (сировиною є фруктові кісточки) та СКН (сировиною є вінілпиридиновий каучук) з питомою поверхнею 1350 і 1100 м²/г та загальним об'ємом пор 0,45 і 0,41 см³/г, відповідно. Бромовання АВ (наважка 50 мг) проводили з використанням гравіметричної проточної установки як за неізотермічних, так і за ізотермічних умов. Концентрація Br₂ в потоці аргону (50 см³/хв) становила 7,9·10⁻⁴ моль/л, що досягалось насиченням Ar парами бромю при 0°C.