

## ПАРОФАЗНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ

*Вишнікін А.Б., Тамен А.-Е.*

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна  
[vishnikin@hotmail.com](mailto:vishnikin@hotmail.com)

Стадія відділення та концентрування вважається «ахіллесовою п'ятою» хімічного аналізу через те, що вона загалом займає багато часу, є важкою для виконання, багатостадійною, погано автоматизується, негативно впливає на точність аналізу. Проба, яка вноситься у той чи інший прилад, має бути переведена у розчин, очищена від домішок та речовин, які заважають визначенню, сконцентрована. Тому аналітики багато часу приділяють вдосконаленню цієї частини аналітичного процесу.

Починаючи з 1995 року у світі інтенсивно розвивається такий різновид пробопідготовки як рідинна мікроекстракція. Цей спосіб відділення та концентрування успішно конкурує з твердофазною мікроекстракцією. Однією з головних переваг є вирішальне зменшення об'єму екстракційного розчинника до одиниць чи десятків мікролітрів, що дозволяє віднести такі методики до «зеленої» хімії. Іншими важливими плюсами даного підходу є значне збільшення ступеню концентрування до 1000-разового і більше, спрощення і пришвидшення аналізу, можливість автоматизації.

Оригінальним варіантом мікроекстракції є парофазна мікроекстракція, в якій леткі чи напівлеткі аналіти спочатку переводяться у газову фазу над розчином, що аналізується, а потім поглинаються розчином акцепторної фази. Таким чином, отримують надзвичайно чистий концентрат аналіту, повністю відділений від вихідної матриці, який можна одразу вводити у прилад. Оскільки умови отримання достатньо летких речовин, особливо для неорганічних сполук, є специфічними, метод має селективність, яка є кращою за будь-які інші методи. Як акцепторну фазу можна використовувати водні розчини аналітичних реагентів, іонні рідини і широкий спектр органічних розчинників.

Для утримання мікрокраплі акцепторної фази зазвичай використовують мікрошприц. Цей спосіб є зручним оскільки він поєднує стадію відділення і концентрування аналіту, стадії відбору екстракту і перенесення його в прилад. Перед аналізом голка шприца через септу вводиться у простір над аналізованим розчином, витискається необхідний мікрооб'єм розчинника, а після закінчення екстракції екстракт втягується у шприц і може одразу бути введений у хроматограф.

Декілька недоліків обмежують можливості цього методу. На кінці голки шприца важко утримати об'єм, більший за 3-5 мкл. Це в свою чергу обмежує швидкість перемішування і час екстракції. Також дуже важливим є те, що через малий об'єм екстракційної фази цей підхід є несумісним з більшістю методів детектування. Більшість робіт в цій області виконано з використанням комбінації з методами газової хроматографії та капілярного електрофорезу. Для збільшення об'єму екстракту та стабільності його утримання запропоновані декілька вдосконалень, які показали, що більший об'єм сприяє покращенню чутливості газохроматографічного визначення.

Нами запропоновані нові підходи до здійснення парофазної мікроекстракції, які знімають ці обмеження і роблять її сумісною зі всіма методами хімічного аналізу. У

першу чергу нами досліджено сумісність зі спектрофотометричним методом аналізу, враховуючи його доступність і розповсюдженість.

На сьогодні найбільш розповсюдженим спектрофотометричним методом, який є сумісним з концентруванням парофазною мікроекстракцією, є використання мікрооб'ємних спектрофотометрів. Ці прилади є малодоступними та дорогими. До того ж товщина поглинаючого шару не може бути точно відтворюваною і дорівнює приблизно 1 мм. Андрухом зі співавторами запропоновано утримувати екстракційний розчинник в отворі оптичного зонду. Це дозволяє проводити всі основні аналітичні операції в одному місці і отримувати інформацію щодо аналітичного сигналу онлайн. Останнє дуже корисно для реалізації кінетичних методів. Тим не менше об'єм екстракційного розчинника в цьому методі коливається у вузьких межах і число можливих екстрагентів обмежене вимогою достатньої адгезії до матеріалу оптичного зонду.

В останній час для вимірювань світлопоглинання стали доступними мікрокювети об'ємом 50 чи 100 мкл, а також ультрамікрокювети об'ємом 5 або 10 мкл з товщиною поглинаючого шару 1 см. Тому є нагальна потреба вдосконалення існуючих екстракційно-фотометричних методик з урахуванням можливостей сучасних мікроекстракційних методів. Нами запропоновано розміщувати екстракційну фазу у контейнері, який закріплюється над розчином аналіту. Цей спосіб є повністю сумісним із звичайними приладами, які використовуються в спектрофотометрії.

Показано, що ефективність вилучення, яка досягається у методі парофазної мікроекстракції у реактор, не поступається традиційному підходу. Так, при визначенні йодиду з переводом його у леткий молекулярний йод і поглинанні розчином 1% калій йодиду максимальний ступінь вилучення складає 12%, що співпадає з ефективністю, яка була досягнута у роботі Пенья-Перейра і співроб. Значною перевагою у запропонованому підході є те, що в ньому повністю встановлюється екстракційна рівновага. Оскільки час екстракції ніяк не обмежений, реакцію можна продовжувати скільки завгодно часу. Завдяки цьому відтворюваність стала повністю співставимою зі звичайними спектрофотометричними процедурами і досягає 1-2%. Досягнення рівноважного стану вперше дозволило перевірити моделі рівноваг, запропоновані у літературі і розрахувати константи рівноваг між розчином аналіту і газовою фазою і між газовою та акцепторною фазою. Вони склали для згаданої реакції  $6.2 \pm 0.7$  та  $57 \pm 16$ , відповідно.

З використанням запропонованого методу розроблені методики визначення йодиду, йодату з переведенням у йодид реакцією з надлишком йодиду у кислому середовищі, сульфату та нітриту з перетворенням у сульфур діоксид та оксиди нітрогену дією кислоти, бромату реакцією з йодидом і виділенням йоду. Показані переваги методу для визначення летких органічних речовин методом газової хроматографії, які полягають у високій ефективності, яка досягає 50%, підвищенні чутливості, високій відтворюваності (прецизійності) отриманих результатів визначення. Розроблені методики визначення групи ароматичних вуглеводнів (бензен, толуен, етилбензен та ксилени) у водах, залишкових кількостей органічних розчинників у лікарських препаратах методом хромато-мас-спектрометрії. Межа визначення вказаних речовин знаходиться біля 1 мкг/л.