

ПРОТОЧНОЕ СОРБЦИОННО-ЖИДКОСТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ И ДЕСОРБЦИЮ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Д.Р. Борисова, М.А. Статкус*, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов

*Московский Государственный Университет, Химический факультет,
Кафедра аналитической химии
119991, Ленинские горы, д. 1, Москва, Россия
mstatkus@gmail.com*

Поступила в редакцию 7 июня 2012 г.

Разработан проточный сорбционно-ВЭЖХ способ определения фенола и его производных в водах. Способ включает в себя сорбционное концентрирование фенолов из 10 мл воды на пористом графитированном углеродном сорбенте Нуресcarb, десорбцию субкритической водой при температуре 175 °С, фокусирование аналитов на начальном участке ВЭЖХ колонки и разделение смесью «ацетонитрил-вода». Пределы обнаружения фенолов составили 0.6–2 мкг/л. Правильность определения фенолов в водопроводной и минеральной воде подтверждена методом «введено-найдено».

Ключевые слова: фенолы, сорбционное концентрирование, субкритическая вода, ВЭЖХ.

Борисова Дина Рашидовна – аспирант химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Область научных интересов – сочетание сорбционного концентрирования и жидкостной хроматографии.

Статкус Михаил Александрович – старший научный сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, кандидат химических наук.

Область научных интересов – сочетание сорбционного концентрирования и различных последующих методов определения.

Автор 15 печатных работ.

Цизин Григорий Ильич – главный научный сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук.

Область научных интересов – сочетание сорбционного концентрирования и различных последующих методов определения.

Автор более 95 печатных работ.

Золотов Юрий Александрович – заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, академик РАН.

Область научных интересов – методы разделения и концентрирования.

Автор более 700 печатных работ.

Чувствительность и селективность образцово-фазовой ВЭЖХ могут быть повышены за счет проведения предварительного сорбционного концентрирования. Он-лайн вариант сочетания концентрирования и ВЭЖХ может быть легко автоматизирован, позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования, а также снижает риск потерь и загрязнения концентрата после десорбции.

При проведении сорбционного концентрирования гидрофобных органических веществ на неполярных сорбентах для десорбции используют полярные органические растворители – ацетонитрил, метанол, т.е. сильные элюенты для об-

ращенно-фазовой хроматографии, что позволяет получить минимальный объем концентрата после десорбции. Для последующего ВЭЖХ разделения десорбированных соединений необходимо использовать более слабые элюенты – смеси этих же растворителей с водой.

Как правило, при он-лайн сочетании сорбционного концентрирования проблему несовместимости составов десорбирующего и элюирующего растворов решают компромиссным способом: выбирают растворитель средней элюирующей силы – т.е. такой состав элюента, который не затрудняет последующее определение, позволяет количественно десорбировать вещества, однако не

позволяет при этом достичь минимальной ширины зоны концентрата, что приводит к уширению пиков на хроматограммах и, соответственно, к снижению эффективности разделения [1, 2]. Например, в [3] ширины пиков при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов в 10 раз больше, чем при прямом вводе 10 мкл пробы.

В серии работ, опубликованной за последние 15-20 лет (эти работы подробно рассмотрены в нескольких обзорах, например в [4-6]), предложена и развита идея использовать воду, нагретую свыше 100 °С (как правило, температура не превышает 200-300 °С) под давлением в несколько десятков атмосфер, в качестве элюента для проведения ВЭЖХ разделения или растворителя (экстрагента) для извлечения гидрофобных органических веществ из различных объектов. Температура и давление при этом существенно ниже критических параметров воды ($T_{\text{крит}} = 374$ °С, $P_{\text{крит}} = 218$ атм), поэтому вода не переходит в состояние сверхкритического флюида, а остается жидкостью – так называемой субкритической водой (**СВ**). Свойства воды при температурах 150-250 °С как элюента при проведении обращенно-фазового ВЭЖХ разделения сопоставимы со свойствами чистых ацетонитрила или метанола [7].

Мы предложили [8] использовать субкритическую воду в качестве десорбирующего раствора в проточных системах, включающих стадии сорбционного концентрирования и ВЭЖХ разделения. Проведение десорбции гидрофобных органических веществ субкритической водой с последующим ее охлаждением позволяет преодолеть проблему «несовместимости» растворителей, используемых для десорбции и разделения. При повышенных температурах растворимость органических соединений в воде возрастает, а при охлаждении – уменьшается и, следовательно, вода становится слабым элюентом. Охлаждение воды и снижение растворимости позволяет фокусировать зону десорбированных соединений в виде узкой зоны на начальном участке хроматографической колонки, что способствует уменьшению ширины пиков веществ на хроматограмме и улучшению разделения [8].

Устойчивость различных сорбентов в субкритической воде ранее исследовали в нескольких работах [9, 10], в которых получены сходные выводы: наименее устойчивы сорбенты на основе силикагеля, затем различные полимерные сорбенты, затем сорбенты на основе углерода. Сравнение проводили в основном по хроматографическим параметрам сорбентов, что не позволяет напрямую использовать эти данные для выбора наиболее подходящего сорбента для предложенной нами процедуры. В настоящей работе мы предлагаем использовать пористый графитированный углеродный сорбент Supercarb.

Целью настоящей работы является разработка комбинированного проточного сорбционно-ВЭЖХ метода определения гидрофобных органических веществ, включающего десорбцию сорбированных веществ с использованием субкритической воды при повышенных температуре и давлении.

Экспериментальная часть

Реагенты и сорбенты. Для приготовления растворов и элюентов использовали деионизованную воду, которую получали на установке Millipore Simplicity (Millipore, США), удельное сопротивление воды составляло 18.2 МОм × см. Использовали ацетонитрил степени чистоты Super Gradient (Lab-Scan, Ирландия).

Исходные растворы фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола концентрацией 2.00 – 2.30 мг/мл готовили растворением навесок этих соединений (степень чистоты выше 98 %, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле. Все растворы хранили в стеклянной посуде с притертыми пробками. Исходные растворы хранили в темноте при +4 °С. Для предотвращения разложения веществ в среде субкритической воды анализируемые растворы и подвижную фазу продували азотом.

Образцы водопроводной и минеральной воды фильтровали через мембранный фильтр (капрон 0.45 мкм, диаметр 50 мм) для удаления взвешенных частиц.

Аппаратура. Использовали комплекс оборудования для проточного сорбционно-ВЭЖХ анализа, состоящий из узлов серийно выпускаемого оборудования (Аквилон, Россия). Комплекс включал два насоса высокого давления, автоматический двухинжекторный блок, спектрофотометрический детектор с аналоговым выходом (UVV 104). Сигнал детектора регистрировали с помощью внешнего аналого-цифрового преобразователя (E-18 AQU ADC). Управление узлами комплекса осуществляли с помощью персонального компьютера. Для уменьшения сорбции концентрируемых веществ на магистральных капиллярах, через которые прокачивали водные растворы микрокомпонентов, были изготовлены из нержавеющей стали, остальные – из полиэфирэфиркетона ПEEK.

Для изготовления капилляров для предварительного нагрева и охлаждения воды использовали отрезки капилляров из нержавеющей стали длиной 1.5 м и внутренним диаметром 0.25 мм.

ВЭЖХ разделение фенолов осуществляли на колонке (150 x 4.6 мм) Luna C₁₈ (Phenomenex, США), размер частиц сорбента 5 мкм.

Для концентрирования использовали сорбент Supercarb – пористый графитированный углерод, размер частиц 5 мкм, средний диаметр пор 25 нм, удельная поверхность 120 м²/г (Thermo Electron

Corp., США). Сорбент находился в колонке размера 30x2.1 мм.

Использовали корпус печи (внутренние размеры 22x25x17 см, объем 9 дм³) от газового хроматографа ЛХМ-80 (ЗАО «Хроматограф», Россия), в который нами был установлен трубчатый электронагреватель (ТЭН) мощностью 1800 Вт. Нагрев и термостатирование осуществляли с помощью электронного термостата ТРМ 10 с термопарой ДТПК (ЗАО «ОВЕН», Россия), к которому было подключено твердотельное реле (PFE-240-D25, Crydom, США) для управления подачей напряжения сети (220 В) на ТЭН. Собранный прибор позволяет задавать и поддерживать температуру до 300 °С с точностью не хуже 0.5 °С. Время нагрева от 20 °С до 250 °С составляет не более 5 минут.

Использовали ограничители давления Р-789 и Р-455 (Upchurch Scientific, США), номинальное создаваемое противодавление 35 и 70 атм соответственно (при пропускании воды со скоростью 1.0 мл/мин при температуре 20 °С).

Результаты и их обсуждение

Прямое ВЭЖХ определение фенолов. Условия ВЭЖХ определения фенолов выбирали, руководствуясь литературными данными. Известно [11], что для ВЭЖХ разделения на обращенно-фазовых сорбентах одиннадцати производных фенола, внесенных в список ЕРА, как правило, применяют градиентное элюирование, так как среди разделяемых фенолов есть как гидрофильные соединения (фенол, lg $P = 1.5$), так и сильно гидрофобные (пентахлорфенол, lg $P = 4.9$). Однако градиентное элюирование требует наличия дополнительного ВЭЖХ насоса и смесителя; более того, при проведении градиентного элюирования, как правило, усиливается дрейф базовой линии хроматограммы. Поэтому для упрощения схемы анализа нами выбран изократический способ разделения. В связи с этим из первоначального списка одиннадцати фенолов исключили два наиболее гидрофобных, а именно: 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол, для элюирования которых требуется высокая концентрация органического компонента бинарного водно-органического элюента. Для подавления диссоциации фенолов в растворы вводили 0.1 % об. H_3PO_4 . Использовали спектрофотометрический детектор (детектирование проводили при длине волны 275 нм [12, 13]). Оптимальное содержание воды в элюенте составляет 60 % об. При использовании элюента, содержащего 50 % об. воды пики аналитов недостаточно разрешены, а при содержании воды в 70 % об. значительно увеличивается время разделения смеси.

Выбор оптимального объема пропускаемого образца. На первоначальном этапе разработки процедуры концентрирования необходимо выбрать оптимальный объем раствора образца, который можно пропустить через заданную колонку для

концентрирования при заданной степени извлечения. Для этого строили так называемые «off-line кривые проскока» – то есть зависимость степени извлечения аналитов от объема пропущенного раствора образца. Использовали следующую процедуру получения кривых проскока:

1. На стадии кондиционирования пропускали 5 мл смеси изопропанол:ацетонитрил (75:25) и 5 мл ацетонитрила через колонку для концентрирования;

2. На стадии сорбции пропускали через колонку для концентрирования 10 – 50 мл раствора фенолов (4-нитрофенол, 2-хлорфенол, 2,4-динитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4-диметилфенол, 2-нитрофенол, 4-хлор-3-метилфенол, 2-метил-4,6-динитрофенол). Содержание каждого фенола в этих растворах составляло 4 мкг. Раствор фенолов готовили в деионизованной воде с добавлением 0.1 % об. H_3PO_4 . Скорость пропускания раствора 1 мл/мин;

На стадии десорбции через колонку для концентрирования пропускали 5 мл ацетонитрила (скорость 0.5 мл/мин), раствор после десорбции собирали и анализировали.

Проводили прямой ВЭЖХ анализ концентрата. Строили зависимость степени извлечения от объема пропускаемого образца. Примеры полученных зависимостей представлены на рис. 1. Извлекаемые фенолы количественно ($R = 80 - 100$ %) сорбируются при объеме пробы V до 50 мл, за исключением незамещенного фенола ($R = 50$ % при $V = 15$ мл) и 2,4-диметилфенола ($R = 60$ % при $V = 20$ мл). Для дальнейшей работы выбрали объем раствора образца, равный 10 мл. При необходимости дополнительного увеличения чувствительности определения фенолов, этот объем может быть увеличен до 50 мл, с учетом потерь фенола и 2,4-диметилфенола.

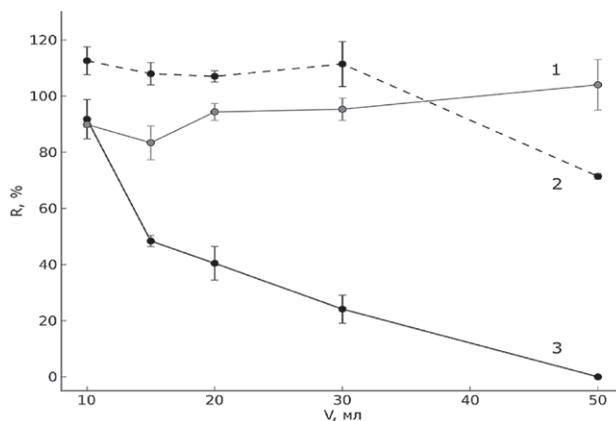


Рис. 1. Зависимость степени извлечения от объема пропускаемого образца: 1 – фенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-хлорфенол. Содержание каждого фенола в растворах составляет 4 мкг. После сорбции из указанного объема аналиты десорбировали ацетонитрилом при комнатной температуре в off-line режиме

Выбор условий десорбции фенолов с углеродного сорбента с использованием субкритической воды в качестве десорбирующего раствора. Следующим этапом разработки процедуры концентрирования является выбор условий десорбции. Необходимо выбрать такие условия, которые обеспечат количественную десорбцию минимальным объемом десорбирующего раствора. При проведении десорбции субкритической водой основными параметрами, определяющими эффективность десорбции, являются [8]: температура субкритической воды, скорость ее пропускания, объем десорбирующего раствора, а также время выдерживания системы при заданной температуре до начала пропускания десорбирующего раствора.

Наиболее важным параметром, который определяет поведение микрокомпонента при десорбции субкритической водой, является температура проведения десорбции. Из литературных данных известно [9, 10], что фенолы экстрагировали субкритической водой из почв и других объектов при температурах 100 – 200 °С. Нами была проведена серия экспериментов по десорбции фенолов при температурах 150 – 200 °С.

Согласно литературным данным [4, 14], на скорость массопереноса в сорбционных системах при использовании субкритической воды в качестве подвижной фазы помимо температуры печи существенным образом влияет скорость потока подвижной фазы и эффективность теплообмена между термостатируемой средой (как правило, это воздух) и подвижной фазой. В нашей предыдущей работе [8] было изучено влияние скорости потока десорбирующего раствора и времени прогрева печи на вид кривой десорбции. Показано, что оптимальная скорость пропускания десорбирующего раствора – 0.5 мл/мин, время предварительного прогрева печи – 10 мин. В настоящей работе также использовали эти параметры.

Для изучения влияния температуры субкритической воды на эффективность десорбции полу-

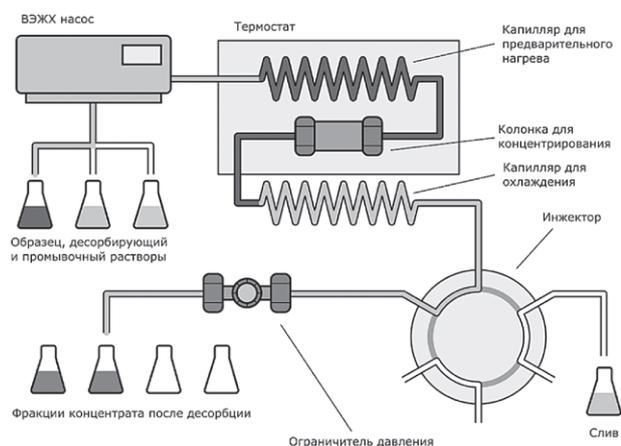


Рис. 2. Схема установки для проведения десорбции веществ субкритической водой с обращено-фазовых сорбентов

чали так называемые «off-line кривые десорбции»: собирали фракции десорбирующего раствора на выходе из колонки и анализировали каждую фракцию отдельно. Схема установки представлена на рис. 2.

Использовали следующую процедуру для получения кривых десорбции:

На стадии сорбции пропускали через колонку для концентрирования 10 мл раствора фенолов (концентрация каждого аналита 0.4 мг/л) в деионизованной воде с добавлением 0.1 % об. H_3PO_4 .

После 10-минутного прогрева печи включали поток воды через колонку для концентрирования, раствор после десорбции собирали аликвотами по 0.5 мл.

В каждой аликвоте проводили прямое ВЭЖХ определение смеси фенолов. Строили зависимость количества фенолов в аликвоте от объема пропущенного десорбирующего раствора. Рассчитывали полную степень десорбции как отношение суммарного количества каждого фенола во всех аликвотах после десорбции к исходному сорбированному количеству.

Сравнивали эффективность процедуры десорбции с использованием субкритической воды и традиционной процедуры десорбции с использованием в качестве десорбирующего раствора ацетонитрила при комнатной температуре. Для этого аналогичным образом (но без нагревания) получали кривые десорбции фенолов ацетонитрилом.

Пример полученной кривой приведен на рис. 3. Рассчитанные суммарные степени десорбции приведены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, в выбранных условиях ширина зоны концентрата при десорбции фенолов субкритической водой и ацетонитрилом отличается незначительно.

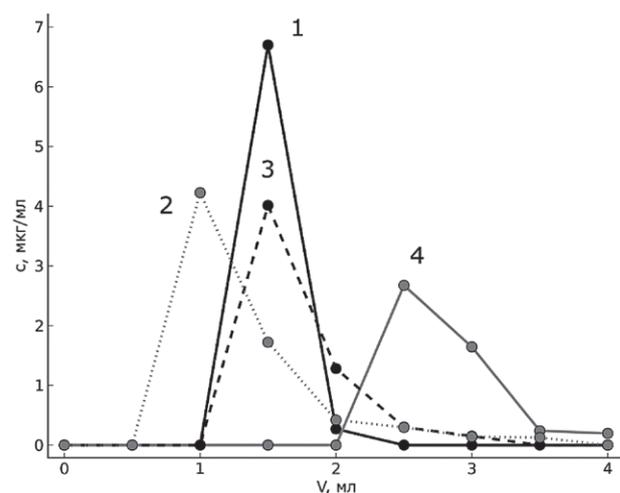


Рис. 3. Кривые десорбции 2,4-диметилфенола. Фенолы концентрировали из 10 мл раствора, $c_{\text{фенолов}} = 0.4$ мг/л. Десорбирующий раствор: ацетонитрил (1), субкритическая вода при температуре 150 °С (2), субкритическая вода при температуре 175 °С (3), субкритическая вода при температуре 200 °С (4)

Таблица 1

Степени десорбции фенолов, %. На стадии сорбции пропускали через колонку для концентрирования 10 мл раствора фенолов (концентрация каждого аналита 0.4 мг/л) в деионизованной воде с добавлением 0.1 % об. H_3PO_4 . Пропускали 4 мл десорбирующего раствора со скоростью 0.5 мл/мин

Определяемое вещество	Десорбирующий раствор			
	ацетонитрил	вода, 150 °С	вода, 175 °С	вода, 200 °С
Фенол	83	97	97	0
4-Нитрофенол	81	62	38	95
2-Хлорфенол	82	64	40	90
2,4-Динитрофенол	0	-*	-*	-*
2,4-Дихлорфенол	85	54	56	63
2,4-Диметилфенол	87	59	72	87
2-Нитрофенол	89	10	76	86
4-Хлор-3-метилфенол	88	0	66	73
2-Метил-4,6-динитрофенол	0	-*	-*	-*

Примечание: * – не проводили десорбции.

Фенол полностью разрушается в среде субкритической воды при 200 °С (вероятно, происходит окисление фенола растворенным в воде кислородом), 4-хлор-3-метилфенол не десорбируется субкритической водой при температурах менее 175 °С. Десорбция большинства фенолов (фенол, 4-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2-хлорфенол) субкритической водой при 175 °С требует такого же или меньшего объема десорбирующего раствора, как и десорбция ацетонитрилом при комнатной температуре. Для эффективной десорбции 2-нитрофенола и 4-хлор-3-метилфенола субкритической водой требуется температура 200 °С. Максимальный объем десорбирующего раствора составляет 2.5 мл.

Данные, полученные в настоящем разделе работы, позволили нам выбрать следующие условия десорбции фенолов с сорбента Нурсарб: - температура печи 175 °С; - скорость пропускания десорбирующего раствора 0.5 мл/мин; - объем десорбирующего раствора – 3 мл; - предварительный прогрев печи в течение 10 минут перед началом пропускания десорбирующего раствора.

Разработка комбинированной процедуры, включающей сорбцию фенолов, десорбцию субкритической водой, фокусирование и ВЭЖХ разделение. При проведении десорбции возможно подавать концентрат напрямую в ВЭЖХ колонку, а возможно подавать его из колонки для концентрирования в дозирующую петлю, а затем из петли подавать ВЭЖХ колонку. Второй вариант в англоязычной литературе носит название heart-cutting [15, 16]. Одним из достоинств этого приема является то, что можно «отрезать» часть раствора после десорбции (например, передний или задний фронт концентрата), что позволяет вводить в ВЭЖХ колонку меньшее количество мешающих компонентов, десорбирующихся до

или после основного количества аналитов. Другим достоинством является снижение общего противодавления в системе при проведении стадии десорбции, так как отсутствует непосредственное последовательное гидравлическое соединение колонки для концентрирования и колонки для разделения. Существенный недостаток этого приема заключается в том, что в колонку для разделения попадает только часть концентрата, что снижает воспроизводимость и чувствительность анализа. Этот недостаток возможно преодолеть, используя петлю достаточно большого объема.

В настоящей работе мы решили использовать десорбцию в петлю большого объема для того, чтобы уменьшить противодавление в системе при проведении десорбции субкритической водой. По данным, полученным в предыдущем разделе, объем концентрата после десорбции субкритической водой не превышает 3 мл, нами была выбрана петля объемом 3.8 мл (длина 5 м, внутренний диаметр 1 мм).

Схема установки, позволяющей проводить десорбцию в петлю, представлена на рис. 4.

Типичная хроматограмма, полученная при проведении десорбции в петлю, представлена на рис. 5. В аналогичных условиях провели эксперимент с десорбцией аналитов ацетонитрилом при комнатной температуре; также пропускали 3 мл десорбирующего раствора, который подавали в петлю, а затем из петли в ВЭЖХ колонку. При десорбции субкритической водой происходит фокусирование фенолов на начальном участке хроматографической колонки. Следствием этого является небольшая ширина и хорошее разрешение пиков на хроматограмме. При десорбции ацетонитрилом происходит существенное размытие хроматографических пиков, что приводит к тому, что хроматограмма, полученная в данных условиях, неинформативна (см. рис. 5).

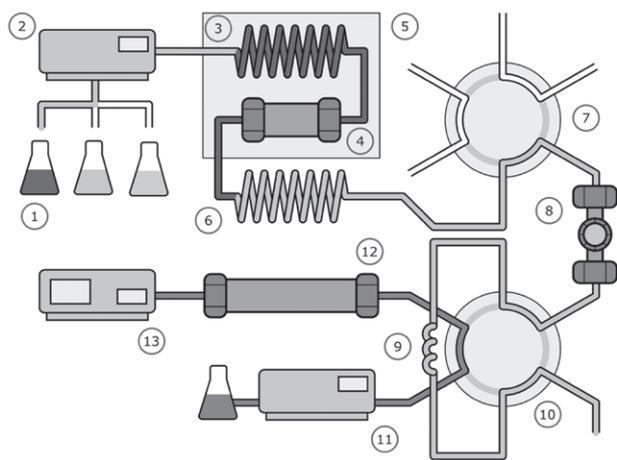


Рис. 4. Схема установки для получения кривых десорбции в комбинированной процедуре анализа. Комбинированная процедура анализа включает в себя сорбцию фенолов, десорбцию субкритической водой в дозирующую петлю, фокусирование и ВЭЖХ разделение. 1 – образец, десорбирующий и промывочный растворы; 2 – насос 1; 3 – капилляр для предварительного нагрева; 4 – колонка для концентрирования; 5 – термостат; 6 – капилляр для охлаждения; 7 – инжектор 1; 8 – ограничитель давления; 9 – дозирующая петля; 10 – инжектор 2; 11 – насос 2; 12 – колонка для разделения; 13 – детектор

На рис. 6 представлены хроматограммы раствора фенолов, полученные при прямом вводе 20 мкл раствора фенолов с концентрацией 5 мкг/л и процедуры с концентрированием из 10 мл раствора фенолов с концентрацией 10 мкг/л. Таким образом, общая масса каждого фенола в обоих случаях составила 0.1 мкг. Видно, что при проведении процедуры с концентрированием ширины

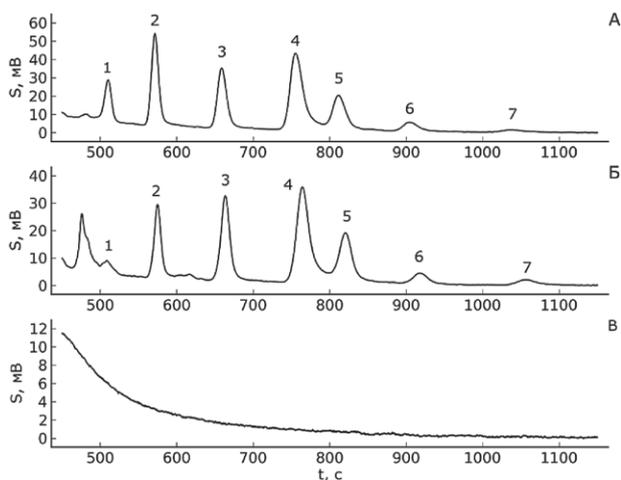


Рис. 5. Хроматограммы, полученные при on-line десорбции фенолов субкритической водой и ацетонитрилом. Пропускали 3 мл десорбирующего раствора, концентрат подавали в петлю-дозатор. А – десорбция субкритической водой при 175 °С; Б – десорбция субкритической водой при 200 °С; В – десорбция ацетонитрилом при комнатной температуре

пиков уже. Численные данные о ширинах пиков приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, за счет проведения процедуры фокусирования ширины пиков снижаются в 1.5-2 раза по сравнению с прямым ВЭЖХ анализом 20 мкл раствора фенолов в ацетонитриле.

Оценка метрологических характеристик методики. Строили градуировочные зависимости для сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов, включающего сорбцию на сорбенте Нурегcarb, десорбцию субкритической водой, подачу концентрата в петлю, подачу концентрата из петли в ВЭЖХ колонку и фокусирование, ВЭЖХ разделение и определение аналитов. Зависимости аналитического сигнала (площадь хроматографического пика в мВ·с) от концентрации фенолов в градуировочных растворах получали в интервале концентраций 2.5 – 15 мкг/л. Рассчитывали параметры линейной градуировочной зависимости и пределы обнаружения (табл. 3). В таблице для сравнения также приведены пределы обнаружения при проведении прямого ВЭЖХ определения фенолов. Пределы обнаружения рассчитывали по воспроизводимости параметров линейной градуировочной зависимости [17].

Как видно из табл. 3, благодаря проведению концентрирования пределы обнаружения снизились в 30 – 80 раз и составили 0.6 – 2 мкг/л. Эти величины пределов обнаружения сопоставимы с опубликованными ранее в обзоре [11]. Например, при проведении on-line сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов с УФ детектированием пределы обнаружения составили 0.7 – 1 мкг/л [11], но концентрирование проводили из 100 мл. В нашей работе фенолы извлекали из 10 мл, что дает

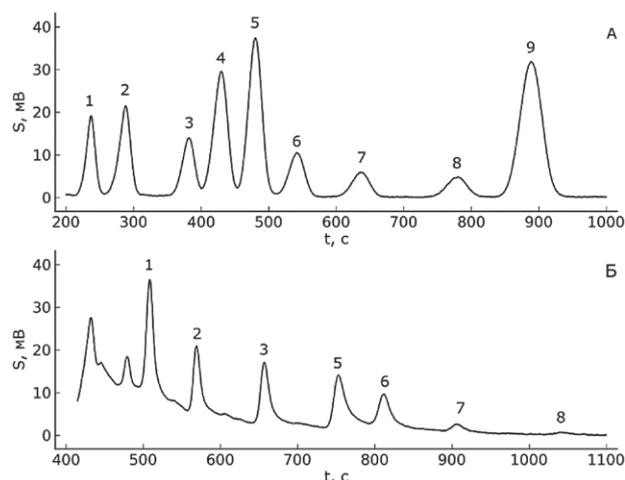


Рис. 6. Хроматограммы, полученные при прямом вводе 20 мкл раствора фенолов с концентрацией 5 мкг/л (А) и процедуры с концентрированием из 10 мл раствора фенолов с концентрацией 10 мкг/л (Б): 1 – фенол; 2 – 4-нитрофенол; 3 – 2-хлорфенол; 4 – 2,4-динитрофенол; 5 – 2,4-дихлорфенол; 6 – 2,4-диметилфенол; 7 – 2-нитрофенол; 8 – 4-хлор-3-метилфенол; 9 – 2-метил-4,6-динитрофенол

Таблица 2

Ширины пиков при прямом вводе и проточном сорбционно-ВЭЖХ разделении. Данные получены при проведении прямого ВЭЖХ анализа 20 мкл раствора фенолов с концентрацией 5 мг/л и при проведении процедуры с концентрированием из 10 мл раствора фенолов с концентрацией 10 мкг/л. Скорость потока подвижной фазы 1 мл/мин

Определяемое вещество	Ширина пика на половине высоты при прямом определении, с	Ширина пика на половине высоты при сорбционно-ВЭЖХ определении, с
Фенол	15	10
4-Нитрофенол	18	10
2-Хлорфенол	21	11
2,4-Дихлорфенол	23	16
2,4-Диметилфенол	26	16
2-Нитрофенол	27	16
4-Хлор-3-метилфенол	30	20

Таблица 3

Пределы обнаружения фенолов при проточном сорбционно-ВЭЖХ определении фенолов. При проведении концентрирования фенолы извлекали из 10 мл раствора

Определяемое вещество	Предел обнаружения, мкг/л, прямой ввод	Предел обнаружения, мкг/л, для сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов	Снижение предела обнаружения за счет концентрирования
Фенол	60	1	60
4-Нитрофенол	40	0.6	70
2-Хлорфенол	70	0.9	80
2,4-Дихлорфенол	30	1	30
2,4-Диметилфенол	70	2	40
2-Нитрофенол	100	2	50

нам дополнительные возможности для снижения предела обнаружения за счет увеличения объема пропускаемого образца.

Для подтверждения правильности определения аналитов анализировали водопроводную и минеральную воду с добавками фенолов. Полученные данные приведены в табл. 4. Как видно из полученных результатов, макросостав раствора не влияет на определение фенолов.

Полученные экспериментальные данные показывают, что сочетание сорбционного концен-

трирования, десорбции субкритической водой и фокусирования на начальном участке ВЭЖХ колонки является эффективным приемом: ширина пиков на хроматограммах сопоставима с шириной пиков на хроматограммах при прямом ВЭЖХ определении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00418-а), а также программы президента РФ по развитию ведущих научных школ (грант НШ-3174.2012.3).

Таблица 4

Определение добавок в образцах воды. Фенолы извлекали из 10 мл раствора.

Определяемое вещество	Водопроводная вода		Минеральная вода	
	Введено 0 мкг/л, найдено, мкг/л	Введено 10 мкг/л, найдено, мкг/л	Введено 0 мкг/л, найдено, мкг/л	Введено 10 мкг/л, найдено, мкг/л
Фенол	<1	7 ± 3	<1	9 ± 1
4-Нитрофенол	<0.6	10 ± 1	<0.6	11 ± 2
2-Хлорфенол	<0.9	9 ± 1	<0.9	9 ± 2
2,4-Дихлорфенол	<1	9 ± 2	<1	12 ± 2
2,4-Диметилфенол	<2	12 ± 3	<2	10 ± 2
2-Нитрофенол	<2	12 ± 4	<2	11 ± 2

Литература

1. Brouwer E.R., Kofman S., Brinkman U.A.T. Selected procedures for the monitoring of polar pesticides and related microcontaminants in aquatic samples // *J. Chromatogr. A*. 1995. V. 703. P. 167 – 190.
2. Kataoka H., Lord H., Yamamoto S. Development of automated in-tube SPME/LC/MS method for drug analysis // *J. Microcol. Sep.* 2000. V. 12. P. 493 – 500.
3. Wissiack R., Rosenberg E., Grasserbauer M. Comparison of different sorbent materials for on-line solid-phase extraction with liquid chromatography — atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 896. P. 159 – 170.
4. Hartonen K., Riekkola M. L. Liquid chromatography at elevated temperatures with pure water as the mobile phase // *Trends Anal. Chem.* 2008. V. 27. P. 1 – 14.
5. Yang Y. Subcritical water chromatography: A green approach to high-temperature liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2007. V. 30. P. 1131 – 1140.
6. Smith R. M. Superheated water: the ultimate green solvent for separation science // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 419-421.
7. Pawlowski T. M., Poole C. F. Solvation characteristics of pressurized hot water and its use in chromatography // *Anal. Commun.* 1999. V. 36. P. 71 – 75.
8. Subcritical water for the desorption of 2-chlorophenol in on-line solid-phase extraction-HPLC analysis / M.A. Statkus et [al.] // *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. P. 270 – 271.
9. Yarita T., Nakajima R., Shibukawa M. Superheated water chromatography of phenols using poly(styrene-divinylbenzene) packings as a stationary phase // *Anal. Sci.* 2003. V. 19. P. 269 – 272.
10. Yang Y. Stationary Phases for High-Temperature Liquid Chromatography // *LC-GC Eur.* 2003. V. 16. P. 37 – 42.
11. Puig D., Barcelo D. Determination of phenolic compounds in water and waste water // *Trends Anal. Chem.* 1996. V. 15. P. 362 – 375.
12. On-line solid-phase extraction with molecularly imprinted polymers to selectively extract substituted 4-chlorophenols and 4-nitrophenol from water / E. Caro et [al.] // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 995. P. 233 – 238.
13. Chemically modified polymeric resin used in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water / N. Masque et [al.] // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 771. P. 55 – 61.
14. High-Temperature Ultrafast Liquid Chromatography / B. Yan et [al.] // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 1253 – 1262.
15. Cobo M., Silva M. Continuous solid-phase extraction and dansylation of low-molecular-mass amines coupled on-line with liquid chromatography and peroxyoxalate chemiluminescence-based detection // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 848. P. 105 – 115.
16. Castro R., Moyano E., Galceran M.T. On-line ion-pair solid-phase extraction — liquid chromatography — mass spectrometry for the analysis of quaternary ammonium herbicides // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 869. P. 441 – 449.
17. Hubaux A., Vos G. Decision and detection limits for calibration curves // *Anal. Chem.* 1970. V. 42. P. 849 – 855.

ON-LINE SPE-HPLC DETERMINATION OF PHENOLS BASED ON PRECONCENTRATION ON CARBON SORBENT AND DESORPTION WITH SUBCRITICAL WATER

D.R. Borisova, M.A. Statkus*, G.I. Tsysin, Yu. A. Zolotov

*Moscow State University, Department of Chemistry, Division of Analytical Chemistry
119991, Leninskie gory, 1, Moscow, Russia
mstatkus@gmail.com*

An on-line SPE-HPLC technique for determination of phenol and its derivatives in waters was proposed. The technique includes solid-phase extraction of phenols from 10 ml of water sample on porous graphitic carbon sorbent Hypercarb, desorption with subcritical water at 175 °C, focusing of the analytes on the initial part of the HPLC column and separation with “water-acetonitrile” eluent. Limits of detection were 0.6-2 µg/l. The accuracy of analysis of tap and mineral waters was proven by the method of spikes.

Keywords: phenols, solid-phase extraction, subcritical water, HPLC.