

УДК 543.05

ОРПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАНОВ И АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Рябов Андрей Юрьевич¹,
andrey@ipc.tsc.ru

Кудряшов Сергей Владимирович¹,
ks@ipc.tsc.ru

Очередыко Андрей Николаевич¹,
andrew@ipc.tsc.ru

Великов Анатолий Алексеевич¹,
vel2@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения эффективности методов пробоподготовки для определения микроколичеств углеводородов (алканов и алкилбензолов) в водных растворах.

Целью работы является изучение закономерностей выделения алканов и алкилбензолов из водных образцов с использованием твердофазной микроэкстракции и последующим газохроматографическим определением.

Методы исследования: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

Результаты. Определение углеводородов в водных образцах осуществляется с помощью твердофазной микроэкстракции и центрифугирования. Методика пробоподготовки подразумевает применение специального картриджа для сорбции веществ из воды с сорбентом массой 2 мг. Экстракция углеводородов с него осуществляется растворителем объемом равным 5–10 мкл с помощью центрифуги.

Исследованы различные типы сорбентов (Porapak Q, Tenax TA, C₁₈ фирмы Supelco) и растворители (метанол, ацетон и четыреххлористый углерод) для экстракции углеводородов (алканов и алкилбензолов). Оптимальным соотношением сорбента и растворителя для экстракции веществ являются Tenax TA с ацетоном и Porapak Q с четыреххлористым углеродом. Показано влияние массы сорбента и объема растворителя на извлечение веществ и интенсивность аналитического сигнала. При изменении массы сорбента с 2 до 10 мг требуется увеличение объема экстрагента, что приводит к снижению интенсивности аналитического сигнала. На модельных растворах определен предел детектирования веществ для газохроматографического метода – он равен 0,3 мкг/л, при отношении сигнал/шум = 3.

Апробация методики осуществлена на примере анализа водного раствора, содержащего компоненты синтетического жидкого топлива, полученного в результате димеризации пропан-бутановой смеси в присутствии воды в плазмохимическом реакторе.

Ключевые слова:

Твердофазная микроэкстракция, газо-жидкостная хроматография, водные растворы углеводородов, синтетическое жидкое топливо, барьерный разряд.

Введение

Определение углеводородов в водных образцах с концентрацией на уровне мкг/л является сложной и трудоемкой задачей. Многочисленные способы пробоподготовки водных образцов можно разделить в основном на две группы – жидкофазная и твердофазная экстракция веществ. В последнее время основные исследования в этой области направлены на миниатюризацию метода с помощью микроэкстракции веществ. Этот подход значительно снижает расход токсичных растворителей, сокращает время пробоподготовки и позволяет работать с малыми объемами анализируемого объекта.

Одним из эффективных методов микроэкстракции веществ является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [1], получившая широкое распространение [2–10]. Основные исследования по ТФМЭ направлены на анализ сложных биологических веществ, или полициклических ароматиче-

ских углеводородов (ПАУ), например [11–19]. Работ, использующих данную методику пробоподготовки для анализа легких углеводородов (бензиновых углеводородов) в водных образцах, не достаточно [20–24]. Между тем нефть и продукты ее переработки (топливо) являются повышенным источником загрязнения почвы и водных ресурсов.

В настоящей работе предложен оригинальный подход для твердофазной микроэкстракции с помощью центрифуги. Использование центрифуги и центробежной силы для отделения экстрагента позволяет сократить объем растворителя для экстракции до 5 мкл и, соответственно, исключить этап концентрирования пробы, и увеличить содержание анализируемых веществ в анализе. Для этого изготовлен специальный картридж с сорбентом массой равной 2 мг, представляющий отдельное сменное устройство как для прокачивания через него водного образца, так и для элюирования с него веществ растворителем в центрифуге.

Экспериментальная часть

Конструкция картриджа и методика пробоподготовки водных образцов приведена на рис. 1. Корпус картриджа изготовлен из прозрачной тефлоновой трубки – 1 длиной 30 мм и внутренним диаметром равным 2 мм. Нижняя часть ее заужена, внутри последовательно расположены слои металлической сетки – 2, стеклянной ваты – 3 и сорбента – 4 массой равной 2 мг. Микровиала – 5 изготовлена из тефлона и имеет вытянутую нижнюю часть для сбора аналита при центрифугировании.

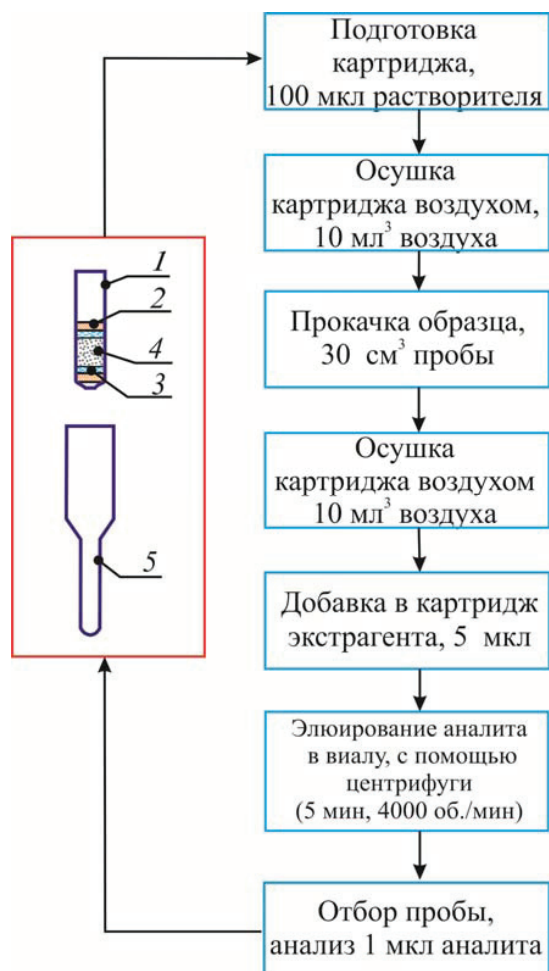


Рис. 1. Схема пробоподготовки водных образцов и устройство картриджа для твердофазной микроэкстракции при помощи центрифуги: 1 – тефлоновая трубка картриджа; 2 – металлическая сетка; 3 – стеклянная вата; 4 – сорбент; 5 – микровиала

Fig. 1. Scheme of water sample preparation and design of the cartridge for solid phase microextraction using a centrifuge: 1 is the teflon tube; 2 is the metallic mesh; 3 is the glass wool; 4 is the sorbent; 5 is the micro-vial

Центрифуга позволяет использовать для экстракции веществ микроколичество растворителя (5 мкл для сорбента массой 2 мг). Такого объема хватает только для смачивания сорбента, и в этом случае отделение растворителя вместе с растворенными веществами невозможно осуществить другими методами. Способ основан на использовании од-

ного и того же растворителя как для подготовки картриджа (его отмывки), так и для экстракции сорбированных веществ. После центрифугирования собранный объем аналита составляет ~1,5 мкл. Продолжительность пробоподготовки водного образца 20–30 минут. После первого использования картриджа его можно применять повторно без дополнительных процедур подготовки.

В качестве модельных углеводородов использовали: н-нонан, н-декан, н-ундекан, н-додекан, пропилбензол, кумол, мезитилен, изобутилбензол, третбутилбензол и вторбутилбензол качества не ниже ч.д.а. Для экстракции веществ применялись растворители – ацетон, метанол, четыреххлористый углерод качества ч.д.а., без дополнительной очистки. Изготовленные картриджи содержали сорбенты Porapak Q (80/100 mesh), Tenax TA (80/100 mesh) и C₁₈ фирмы Supelco.

Все исследования выполнены на модельных растворах с концентрацией веществ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 мг/л. Модельные растворы (пробы) готовили разбавлением водой исходного раствора ацетона, содержащего растворенные вещества с концентрацией каждого 1000 мг/л. Растворы готовили непосредственно перед измерениями и перемешивали в течение 60 мин с помощью магнитной мешалки.

Растворитель, содержащий сорбированные вещества (аналит), отделяли от сорбента в центрифуге СМ-12 (Россия) при частоте вращения 4000 об/мин в течение 5 мин. Аналит анализировали на хроматографе НР 6890 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке НР-1 длиной 30 м, диаметром 0,53 мм и толщиной неподвижной фазы 5 мкм, в режиме программируемой температуры.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена гистограмма аналитического сигнала веществ для разных растворителей и сорбентов. Приведены значения для пропилбензола и н-додекана, результаты для других ароматических или алифатических углеводородов сравнимы. Исследования выполнены на модельных растворах с концентрацией веществ 0,01 мг/л.

Применение метанола в данных условиях показывает наименьший отклик аналитического сигнала, повторная экстракция другим растворителем (четырёххлористым углеродом) приводит к появлению сигнала, что предполагает слабую экстракционную способность метанола в данных условиях.

Низкая интенсивность аналитического сигнала при использовании сорбента C₁₈ с различными растворителями ожидаема, поскольку применение данного материала в ТФМЭ, как правило, ориентировано на вещества с большей молекулярной массой, например [14, 16, 17].

Для дальнейших исследований выбраны сорбенты Tenax TA с ацетоном в качестве растворителя и Porapak Q с четыреххлористым углеродом. На рис. 3 представлены зависимости аналитического

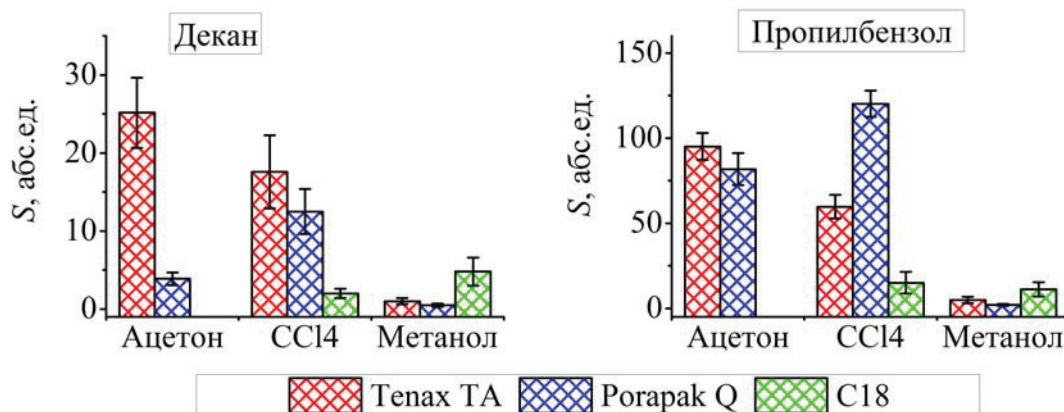


Рис. 2. Площадь аналитического сигнала (S) пропилбензола и n -додекана в зависимости от растворителя и сорбента. Модельный раствор с концентрацией веществ 0,01 мг/л

Fig. 2. Area of analytical signal (S) for propylbenzene and n -dodecane versus solvent or sorbent used. The impurity concentration in the model solution is 0,01 mg/l

сигнала от концентрации исходного раствора при экстракции веществ с данных сорбентов. Видно, что предлагаемый способ пробоподготовки водных образцов позволяет определять углеводороды в большом диапазоне концентраций. Относительное стандартное отклонение находится в интервале значений от 0,034 до 0,42 при количестве повторений измерений равном 3–5 раз и увеличивается с уменьшением концентрации веществ в растворе.

Пределом детектирования для газохроматографического метода является отношение интенсивностей сигнала вещества к шуму нулевой линии (Limits of detection – LOD), которое соответствует минимальному значению, равному 3.

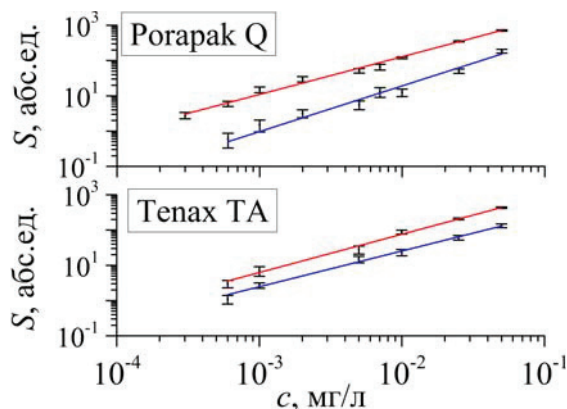


Рис. 3. Зависимость площади (S) под хроматографическими кривыми для сорбентов Порapak Q и Тенакс ТА от концентрации (c) пропилбензола (красные линии) и n -додекана (синие линии) в исходном растворе

Fig. 3. Area (S) under chromatographic curves for Porapak Q and Tenax TA versus concentration of propylbenzene (red lines) and n -dodecane (blue lines) in initial solution

На рис. 4 представлены хроматограммы аналитов модельного раствора с концентрацией веществ 0,001 мг/л и контрольного раствора. Контрольный эксперимент представляет собой контрольно-проверочную процедуру пробоподготовки по предлагаемой методике, только вместо модельного ра-

створа используется дистиллированная вода, и выполняется как до, так и после эксперимента с модельным раствором. Наилучшим результатом является значение LOD для пропилбензола равное 0,3 мкг/л, полученное с помощью картриджа с сорбентом Порapak Q. Полученные значения LOD сравнимы с уровнем значений LOD для разных веществ, например [11, 14–17].

Из рис. 4 видно, что для алифатических соединений наблюдается достаточно низкая интенсивность сигнала по сравнению с сигналами для ароматических углеводородов. Данное отличие связано с природой сорбентов, содержащих ароматические кольца. Мономером для материала Тенакс ТА является 2,6-дифенил- n -фениленоксид, а для Порapak Q – дивинилбензол/этилвинилбензол. Различаются сорбенты и по удельной площади поверхности (35 и 500–600 м²/г для Тенакс и Порapak соответственно), что объясняет различие в интенсивности сигнала.

Использование микроколичеств растворителя для экстракции сорбированных веществ с сорбента (в предлагаемой методике пробоподготовки объем растворителя составляет 5 мкл для сорбента массой 2 мг) позволяет только смочить сорбент. Отделение данного количества растворителя вместе с сорбированными веществами возможно только центрифугированием. Соотношение массы сорбента и объема растворителя представляет значительный интерес, поскольку малая масса сорбента позволяет уменьшить объем растворителя и увеличить концентрацию анализируемых веществ в анализе, тем самым повысить интенсивность аналитического сигнала.

Для исследования было изготовлено 3 типа картриджей с массой сорбента 2; 5 и 10 мг, минимальный объем растворителя для них составлял 5; 10 и 15 мкл, соответственно. Минимальный объем растворителя для элюирования веществ подбирался таким образом, чтобы при его центрифугировании в микровале собираемый объем аналита составлял минимальное количество, около 1,5 мкл.

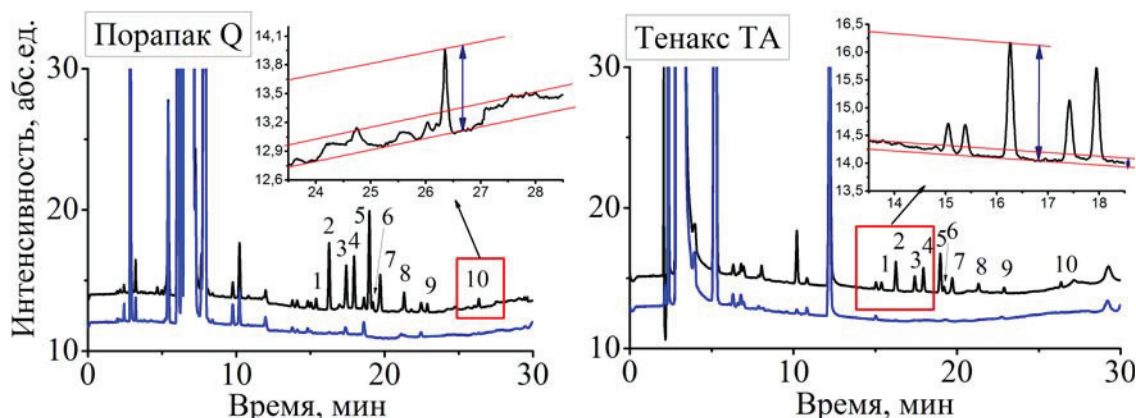


Рис. 4. Хроматограммы аналитов контрольного (синие линии) и модельного растворов с концентрацией веществ 0,001 мг/л на сорбентах Porapak Q и Tenax TA (черные линии): 1 – н-нонан, 2 – пропилбензол, 3 – кумол, 4 – мезитилен, 5 – изобутилбензол, 6 – н-декан, 7 – третбутилбензол, 8 – вторбутилбензол, 9 – н-ундекан, 10 – н-додекан

Fig. 4. Chromatograms of analytes of blank (blue lines) and model solutions with concentration of the substances of 0,001 mg/l on Porapak Q and Tenax TA (black lines) sorbents: 1 – n-nonane, 2 – propylbenzene, 3 – cumene, 4 – mesitylene, 5 – isobutylbenzene, 6 – n-decane, 7 – tert-butylbenzene, 8 – sec-butylbenzene, 9 – n-undecane, 10 – n-dodecane

На рис. 5 представлены результаты зависимости аналитического сигнала от массы сорбента и объема растворителя. Видно, что на начальном этапе увеличение количества элюента приводит к повышению интенсивности сигнала, дальнейшее увеличение объема растворителя только понижает аналитический сигнал для всех картриджей. Уменьшение площади аналитического сигнала возможно связано с достижением максимальной эффективности экстракции веществ и последующим разбавлением аналита экстрагентом.

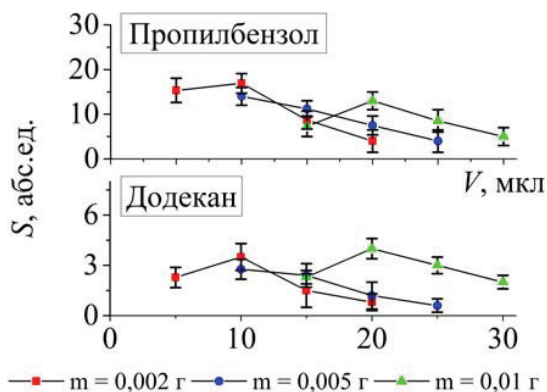


Рис. 5. Зависимость площади аналитического сигнала (S) для пропилбензола и н-додекана от массы сорбента и объема растворителя. Модельный раствор с концентрацией веществ 0,001 мг/л

Fig. 5. Area of the analytic signals (S) from propylbenzene and n-dodecane vs sorbent mass and solvent volume. The concentration of substances in the model solution is 0,001 mg/l

Характеристикой эффективности экстракции веществ с сорбента является процентное извлечение веществ (R) из водного раствора, определяемое по формуле:

$$R = \frac{C_{\text{аналита}} \times V_{\text{аналита}}}{C_{\text{раствора}} \times V_{\text{раствора}}} \times 100 \%,$$

где $C_{\text{аналита}}$ – концентрация вещества в аналите (мг/л); $V_{\text{аналита}}$ – объем аналита (л), полученный по методике после экстракции; $C_{\text{раствора}}$ – концентрация вещества в пробе модельного раствора (мг/л); $V_{\text{раствора}}$ – объем модельного раствора (л), прокаченного через картридж с сорбентом.

Для расчетов использовался модельный раствор с концентрацией веществ 0,001 мг/л, объем прокаченный через картридж составлял 30 мл, а объем аналита после экстракции равнялся 1,5 мкл. Концентрацию веществ в аналите ($C_{\text{аналита}}$) определяли по концентрационной зависимости (рис. 3), которая предварительно была получена для тех же веществ и в схожих условиях.

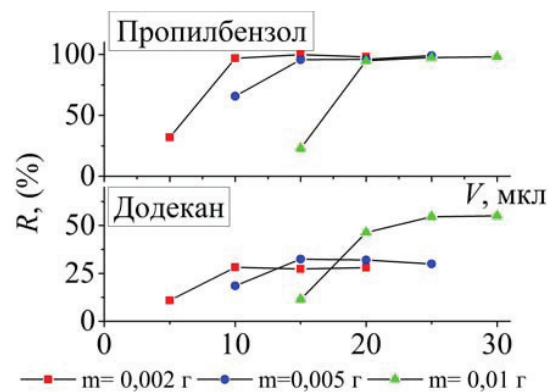


Рис. 6. Процентное извлечение веществ (R) пропилбензола и н-додекана в зависимости от объема растворителя и массы сорбента. Модельный раствор с концентрацией веществ 0,001 мг/л

Fig. 6. Percentage yield of the extracted (R) propylbenzene and n-dodecane vs solvent volume and sorbent mass. The concentration of substances in the model solution is 0,001 mg/l

Расчеты показывают (рис. 6), что в приведенных ранее результатах процент извлечения веществ (R) имеет низкое значение и с увеличением объема растворителя значительно повышается, до-

стигая максимальных величин ~98 % для ароматических соединений и ~50 % для алканов. Дальнейшее увеличение объема растворителя только разбавляет аналит, приводя к уменьшению аналитического сигнала. Так, в случае использования картриджа с массой сорбента 2 мг объем растворителя для экстракции составлял 5; 10; 15 и 20 мкл, после центрифугирования объем собираемого аналита соответствовал 1,5; 5,5; 11 и 15,5 мкл.

Разработанный метод пробоподготовки водных образцов с помощью твердофазной микроэкстракции и центрифугирования предлагает простой и быстрый способ определения микроколичеств углеводородов в воде. Апробация данной методики осуществлена на примере анализа водного раствора, содержащего компоненты синтетического жидкого топлива (СЖТ). СЖТ получено в результате димеризации пропан-бутановой смеси в присутствии воды в плазмохимическом реакторе по методике [25]. Анализ такой смеси представляет сложную аналитическую задачу.

Методика пробоподготовки водного образца выполнена с применением картриджа с сорбентом Tenax TA массой 2 мг и растворителя – ацетона объемом 10 мкл. Объем пробы, прокачанной через картридж, составил 3 мл, аналита после центрифугирования – 5,5 мкл.

Определение количественного содержания компонентов СЖТ в водном растворе предполагает построение калибровочной кривой с учетом предложенной методики пробоподготовки. На рис. 7 приведены калибровочные кривые и соответствующие функции для модельных углеводородов – н-гептана и н-декана. Результаты для других исследованных углеводородов сравнимы, не смотря на значительное различие их растворимости в воде.

На рис. 8 представлена хроматограмма микроэкстракта СЖТ и массовое распределение углеводородов в нем, рассчитанное с использованием данных рис. 7.

Идентификация компонентов микроэкстракта выполнена с применением хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS. В составе микроэкстрактов идентифицированы алканы C_6 – C_{12} , преимуще-

ственно изомерного строения, наибольшее содержание компонентов СЖТ приходится на алканы C_7 – C_9 .

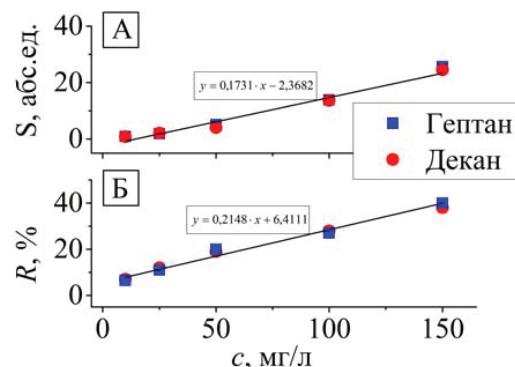


Рис. 7. Зависимость площади аналитического сигнала (А) и процента извлечения веществ (Б) от концентрации углеводородов в воде. Картридж диаметром 2 мм, сорбент – Tenax TA массой 2 мг, объем растворителя 10 мкл, время центрифугирования 5 мин при 4000 об/мин

Fig. 7. Area of analytical signal (A) and percentage of substance (B) yield vs concentration of hydrocarbons in water. Cartridge diameter is 2 mm, mass of Tenax TA sorbent is 2 mg, solvent volume is 10 μ l, and time of centrifugation is 5 min at 4000 rev/min

Заключение

Предложен оригинальный подход к пробоподготовке водных объектов с помощью твердофазной микроэкстракции и центрифугирования. Его использование позволяет определять микроколичества углеводородов в воде простым и эффективным способом, для газохроматографического метода предел детектирования вещества составляет 0,3 мкг/л. Оптимальными параметрами для картриджа являются сочетание массы сорбента и растворителя как 2 мг массы сорбента и 10 мкл растворителя, соответственно.

Апробация методики осуществлена на примере анализа водного раствора, содержащего компоненты СЖТ, полученного в результате димеризации пропан-бутановой смеси в присутствии воды в плазмохимическом реакторе.

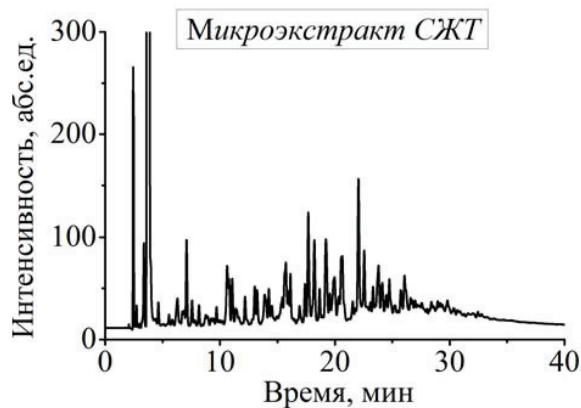


Рис. 8. Хроматограмма микроэкстракта СЖТ, а также массовое распределение углеводородов в нем

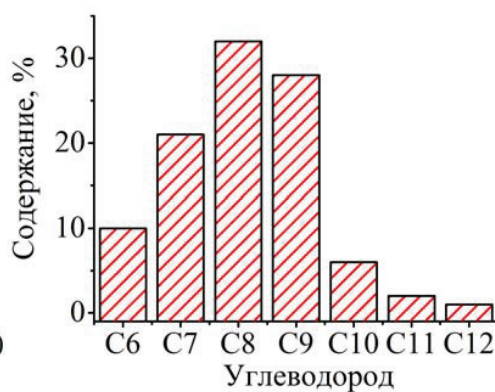


Fig. 8. Chromatogram of synthetic liquid fuel microextraction and mass distribution of hydrocarbons in it

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piri-Moghadam H., Ahmadi F., Pawliszyn J. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 85. – P. A. – P. 133–143.
2. New developments in microextraction techniques in bioanalysis. A review / J.A. Ocana-Gonzalez, R. Fernandez-Torres, M.A. Bello-Lopez, M. Ramos-Payan // *Analytica Chimica Acta*. – 2016. – V. 905. – P. 8–23.
3. Yang C., Wang J., Li D.-H. Microextraction techniques for the determination of volatile and semivolatile organic compounds from plants: a review // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 799. – P. 8–22.
4. Mehdinia A., Aziz-Zanjani M.O. Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 51. – P. 13–22.
5. Использование твердофазной микроэкстракции при исследовании амфетамина, героина и кокаина / В.Ю. Кузовлев, А.В. Полосин, Ю.А. Субботин, А.А. Овчинникова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 29. – № 9. – С. 26–27.
6. Applications of solid phase microextraction in food analysis / C.-H. Xu, G.-S. Chen, Z.-H. Xiong, Y.-X. Fan, X.-C. Wang, Y. Liu // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 80. – P. 12–29.
7. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry / A. Spietelun, L. Marcinkowski, M. de la Guardia, J. Namiesnik // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1321. – P. 1–13.
8. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction / B. Kenesov, J.A. Koziel, N.V. Bakaikina, D. Orazbayeva // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 85. – P. A. – P. 111–122.
9. Determination of steroid hormones in biological and environmental samples using green microextraction techniques: an overview / J. Aufartova, C. Mahugo-Santana, Z. Sosa-Ferrera, et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 704. – P. 33–46.
10. Silva E.A.S., Risticic S., Pawliszyn J. Recent trends in SPME concerning sorbent materials, configurations and in vivo applications // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 43. – P. 24–36.
11. Chary N.S., Fernandez-Alba A.R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 32. – P. 60–75.
12. A novel and cost-effective method for the determination of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons in low volume rainwater samples / M. Fernandez-Amado, M.C. Prieto-Blanco, P. Lopez-Mahia, S. Munategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez // *Talanta*. – 2016. – V. 155. – P. 175–184.
13. Савельева Е.И., Гаврилова О.П., Гагкаева Т.Ю. Исследование состава летучих органических соединений, выделяемых микроскопическим грибом *Fusarium Culmorum*, методом газовой хромато-масспектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией // *Экологическая химия*. – 2014. – Т. 23. – № 2. – С. 110–118.
14. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using online microextraction by packed sorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry / S. Fu, J. Fan, Y. Hashi, Z. Chen // *Talanta*. – 2012. – V. 94. – P. 152–157.
15. Comparative evaluation of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography-mass spectrometry determination of multiclass priority organic contaminants in wastewater / J. Robles-Molina et al., B. Gilbert-Lopez, J.F. Garcia-Reyes, A. Molina-Diaz // *Talanta*. – 2013. – V. 117. – P. 382–391.
16. Prieto A., Schrader S., Moeder M. Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography-mass spectrometry analysis // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – P. 6002–6011.
17. Mendes B., Goncalves J., Camara J.S. Effectiveness of high-throughput miniaturized sorbent- and solid phase microextraction techniques combined with gas chromatography-mass spectrometry analysis for a rapid screening of volatile and semi-volatile composition of wines-A comparative study // *Talanta*. – 2012. – V. 88. – P. 79–94.
18. Abdel-Rehim M. Microextraction by packed sorbent (MEPS): a tutorial // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 701. – P. 119–128.
19. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Никешина Т.Б. Определение пестицидов в природных водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии после микроэкстракционного концентрирования // *Труды федерального охранного центра охраны здоровья животных*. – 2015. – Т. 13. – № 1. – С. 199–214.
20. Tankiewicz M., Morrison C., Biziuk M. Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-flame-ionization detector (GC-FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples // *Microchemical Journal*. – 2013. – V. 108. – P. 117–123.
21. Минаков Д., Гринштейн И., Семенов П. Хроматографический анализ углеводородов в морских донных отложениях // *Аналитика*. – 2014. – № 2. – С. 44–49.
22. Optimization of headspace single-drop microextraction technique for extraction of light hydrocarbons (C₆–C₁₂) and its potential applications / C.C. Fang, Y.-Q. Xiong, Q.-Y. Liang, Y. Li, P. Peng // *Organic Geochemistry*. – 2011. – V. 42. – P. 316–322.
23. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure / J.N. Bianchin, G. Nardini, J. Merib, A.N. Dias, E. Martendal, E. Carasek // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1233. – P. 22–29.
24. Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters / Y. Moliner-Martinez, R. Herrera-Hernandez, J. Verdu-Andres, P. Campins-Falco, C. Garrido-Palanca, C. Molins-Legua, A. Seco // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – V. 263. – P. 131–138.
25. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – V. 49. – P. 025205.

Поступила 06.03.2017 г.

Информация об авторах

Рябов А.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Кудряшов С.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Очердько А.Н., младший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Великов А.А., кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 543.05

DETERMINATION OF ALKANES AND ALKYL BENZENES IN WATER SAMPLES USING SOLID-PHASE MICROEXTRACTION AND FOLLOWING GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

Andrey Yu. Ryabov¹,

andrey@ipc.tsc.ru

Sergey V. Kudryashov¹,

ks@ipc.tsc.ru

Andrey N. Ocheredko¹,

andrew@ipc.tsc.ru

Anatoly A. Velikov¹,

vel2@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

Relevance of the research is caused by the need to improve the efficiency of sample preparation methods for determining trace amounts of hydrocarbons (alkanes and alkyl benzenes) in aqueous solutions.

The aim of the work is to determine regularities of separation of alkanes and alkylbenzenes from water samples using solid-phase microextraction and testing the proposed methods.

Methods of analysis: gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry.

Results. Hydrocarbons in water samples are identified via solid phase microextraction and centrifugation. The sample preparation technique involves the use of special cartridge for adsorption of substances from water with 2 mg of sorbent. The hydrocarbons are extracted from the sorbent with 5–10 µl of solvent using a centrifuge.

In order to extract hydrocarbons (alkanes and alkylbenzenes) various types of sorbents (Porapak Q, Tenax TA, and C₁₈ sorbent from Supelco Co.) and solvents (methanol, acetone, and carbon tetrachloride) are used. Using Tenax TA with acetone and Porapak Q with carbon tetrachloride is optimal for microextraction. The influence of sorbent mass and solvent volume on extraction of substances and the intensity of analytical signal is shown. Increase of sorbent mass from 2 to 10 mg leads to lowering the intensity of analytic signal. The model solutions were used for determining the limit of substance detection for gas chromatography (0.3 µg/l at a signal-to-noise ratio of 3).

The method was tested on the example of analysis of aqueous solution containing components of synthetic liquid fuel, obtained by dimerization of propane-butane mixture with water in a plasma chemical reactor.

Key words:

Solid-phase microextraction, gas-liquid chromatography, aqueous solutions of hydrocarbons, synthetic liquid fuel, barrier discharge.

REFERENCES

1. Piri-Moghadam H., Ahmadi F., Pawliszyn J. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, vol. 85, P. A, pp. 133–143.
2. Ocana-Gonzalez J.A., Fernandez-Torres R., Bello-Lopez M.A., Ramos-Payan M. New developments in microextraction techniques in bioanalysis. A review. *Analytica Chimica Acta*, 2016, vol. 905, pp. 8–23.
3. Yang C., Wang J., Li D.-H. Microextraction techniques for the determination of volatile and semivolatile organic compounds from plants: a review. *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 799, pp. 8–22.
4. Mehdinia A., Aziz-Zanjani M.O. Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 51, pp. 13–22.
5. Kuzovlev V.Yu., Polosin A.V., Subbotin Yu.A., Ovchinnikov A.A. Ispol'zovanie tverdogaznoy mikroekstraksii pri issledovanii amfetamina, geroina i kokaina [Use of solid-phase microextraction in studying amphetamine, heroin and cocaine]. *Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2015, vol. 29, no. 9, pp. 26–27.
6. Xu C.-H., Chen G.-S., Xiong Z.-H., Fan Y.-X., Wang X.-C., Liu Y. Applications of solid phase microextraction in food analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, vol. 80, pp. 12–29.
7. Spietelun A., Marcinkowski L., de la Guardia M., Namiesnik J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1321, pp. 1–13.
8. Kenessov B., Koziel J.A., Bakaikina N.V., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, vol. 85, P. A, pp. 111–122.
9. Aufartova J., Mahugo-Santana C., Sosa-Ferrera Z. Determination of steroid hormones in biological and environmental samples using green microextraction techniques: An overview. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 704, pp. 33–46.
10. Silva E.A.S., Risticvic S., Pawliszyn J. Recent trends in SPME concerning sorbent materials, configurations and in vivo applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 43, pp. 24–36.
11. Chary N.S., Fernandez-Alba A.R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, vol. 32, pp. 60–75.
12. Fernandez-Amado M., Prieto-Blanco M.C., Lopez-Mahia P., Munategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D. A novel and cost-effective method for the determination of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons in low volume rainwater samples. *Talanta*, 2016, vol. 155, pp. 175–184.
13. Savelyeva E.I., Gavrilova O.P., Gagkaeva T.Yu. Issledovanie sostava letuchikh organicheskikh soedineniy, vydelyayemykh mikro-

- skopicheskim gribom *Fusarium Culmorum*, metodom gazovoy khromate-massspektroskopii v sochetanii s tverdogaznoy mikroekstraktsiei [Investigation of composition of volatile organic compounds emitted by microscopic *Fusarium Culmorum* fungi by gas chromatography-mass spectroscopy in combination with solid-phase microextraction]. *Ecological Chemistry*, 2014, vol. 23, no. 2, pp. 110–118.
14. Fu S., Fan J., Hashi Y., Chen Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using online microextraction by packed sorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 2012, vol. 94, pp. 152–157.
 15. Robles-Molinaetal J., Gilbert-Lopez B., Garcia-Reyes J.F., Molina-Diaz A. Comparative evaluation of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography-mass spectrometry determination of multiclass priority organic contaminants in wastewater. *Talanta*, 2013, vol. 117, pp. 382–391.
 16. Prieto A., Schrader S., Moeder M. Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, pp. 6002–6011.
 17. Mendes B., Goncalves J., Camara J.S. Effectiveness of high-throughput miniaturized sorbent- and solid phase microextraction techniques combined with gas chromatography-mass spectrometry analysis for a rapid screening of volatile and semi-volatile composition of wines-A comparative study. *Talanta*, 2012, vol. 88, pp. 79–94.
 18. Abdel-Rehim M. Microextraction by packed sorbent (MEPS): a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 701, pp. 119–128.
 19. Bolshakov D.S., Amelin V.G., Nikeshina T.B. Opredelenie polynnykh pestitsidov v prirodnykh vodakh metodom mitsellyarnoy elektrokineticheskoy khromatografii posle mikroekstraktsionnogo kontsentrirovaniya [Identification of polar pesticides in natural waters by micellar electrokinetic chromatography after microextraction concentration]. *Proceedings of the Federal Center for Animal Health*, 2015, vol. 13, no. 1, pp. 199–214.
 20. Tankiewicz M., Morrison C., Biziuk M. Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-flame-ionization detector (GC-FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples. *Microchemical Journal*, 2013, vol. 108, pp. 117–123.
 21. Minakov D., Greenstein I., Semenov A.P. Khromatograficheskiy analiz uglevodorodov v morskikh donnykh otlozheniyakh [Chromatographic analysis of hydrocarbons in marine sediments]. *Analytics*, 2014, no. 2, pp. 44–49.
 22. Fang C.C., Xiong Y.-Q., Liang Q.-Y., Li Y., Peng P. Optimization of headspace single-drop microextraction technique for extraction of light hydrocarbons (C₆–C₁₂) and its potential applications. *Organic Geochemistry*, 2011, vol. 42, pp. 316–322.
 23. Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure. *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1233, pp. 22–29.
 24. Moliner-Martinez Y., Herraiz-Hernandez R., Verdu-Andres J., Campins-Falco P., Garrido-Palanca C., Molins-Legua C., Seco A. Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 263, pp. 131–138.
 25. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, vol. 49, pp. 025205.

Received: 6 March 2017.

Information about the authors

Andrey Yu. Ryabov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences.

Sergey V. Kudryashov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences.

Andrey N. Ocheredko, junior researcher Institute of Petroleum Chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences.

Anatoly A. Velikov, Cand. Sc., researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences.