



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 10.17308/sorpchrom.2023.23/11148

Он-лайн концентрирование с применением магнитного молекулярно импринтированного сорбента и ГХ-МС определение бисфенола А в природных средах

Александр Сергеевич Губин¹,

Алексей Алексеевич Кушнир¹, Павел Тихонович Суханов¹✉

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
pavel.suhanov@mail.ru ✉

Аннотация. В последнее время актуальны исследования, в которых предлагаются способы концентрирования различных веществ в динамических условиях с применением магнитных сорбентов.

В работе изучено концентрирование в динамических условиях с применением молекулярно импринтированного сорбента (Fe_3O_4 @МИП-БФА) с отпечатками бисфенола А (БФА) для его последующего определения в водах, почвах и донных отложениях на уровне ультрамикрочисел.

Разработана оригинальная стендовая установка, основанная на принципах он-лайн магнитной твердофазной экстракции. Установка включает колонку из боросиликатного стекла, заполненную Fe_3O_4 @МИП-БФА, который фиксируется двумя неодимовыми магнитами. По сравнению с применением одного магнита конструкция с двумя магнитами обеспечивает равномерность распределения сорбента по всему сечению колонки. Наибольшие коэффициенты концентрирования ($EF=3216$) и степень десорбции БФА из колонки достигаются соответственно при объемной скорости пропускания раствора (W) $2.0 \text{ см}^3/\text{мин}$ и при элюировании метанолом $W=0.4 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Определение методом ГХ-МС БФА в концентратах из модельных сред обеспечивает высокую чувствительность разработанного способа определения БФА. При анализе модельных растворов, приготовленных в дистиллированной воде, предел обнаружения (ПО) составляет $0.3 \text{ нг}/\text{дм}^3$. При анализе речной воды ПО возрастает примерно в 2 раза. При анализе почв $\text{ПО}=2.2 \text{ нг}/\text{кг}$ сухой массы. Почвы по сравнению с водными объектами содержат большее количество мешающих компонентов, чувствительность способа снижается в 7-8 раз. Еще более загрязнены донные отложения, ПО возрастает более чем в 2 раза по сравнению с определением БФА в почвах.

Ключевые слова: он-лайн магнитная твердофазная экстракция, молекулярно импринтированный сорбент, бисфенол А, определение, вода, донные отложения, почва.

Для цитирования: Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Он-лайн концентрирование с применением магнитного молекулярно импринтированного сорбента и ГХ-МС определение бисфенола А в природных средах // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 2. С. 244-254.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11148>

Original article

On-line concentration using a magnetic molecularly imprinted sorbent and GC-MS determination of bisphenol A in natural media

Aleksander S. Gubin¹, Aleksei A. Kushnir¹, Pavel T. Sukhanov¹✉

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
pavel.suhanov@mail.ru ✉

Abstract. Studies that propose methods for concentrating various substances under dynamic conditions using magnetic sorbents are relevant.



In this study we investigated concentration under dynamic conditions using a molecularly imprinted sorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIP-BPA}$) with imprints of bisphenol A (BPA) for its subsequent determination in waters, soils and bottom sediments at the level of ultra microquantities.

Designed, original stand installation, based on online magnetic solid phase extraction principles was developed. The installation includes a borosilicate glass column filled with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIP-BPA}$, which is fixed with two neodymium magnets. In comparison with the use of a single magnet, the dual magnet design ensures that the sorbent is evenly distributed over the entire cross section of the column. The highest enrichment factors ($\text{EF}=3216$) and the degree of BPA desorption from the column were achieved for the volumetric filtration rate (W) $2.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ and for $W=0.4 \text{ cm}^3/\text{min}$ for the elution with methanol.

The GC-MS determination of BPA in concentrates from model media ensures the high sensitivity of the developed method for the determination of BPA. For the analysis of model solutions prepared in distilled water, the limit of detection (LOD) is $0.3 \text{ ng}/\text{dm}^3$. In the analysis of river water, the LOD increases by about 2 times. In the analysis of soils, $\text{LOD}=2.2 \text{ ng}/\text{kg}$ dry wt. Soils, in comparison with water bodies, contain a greater amount of interfering components, the sensitivity of the method is reduced by 7-8 times. The bottom sediments are even more polluted, the LOD increases by more than 2 times in comparison with the determination of BPA in soils.

Keywords: online magnetic solid phase extraction, molecularly imprinted sorbent, bisphenol A, determination, water, bottom sediments, soil.

For citation: Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. On-line concentration using a magnetic molecularly imprinted sorbent and GC-MS determination of bisphenol A in natural media. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2023. 23(2): 244-254.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11148>

Введение

Для концентрирования органических токсикантов из различных сред применяются следующие методы: твердофазная экстракция (ТФЭ), экстракция «зелеными растворителями», *он-лайн* ТФЭ, магнитная ТФЭ и др. [1-6]. Одним из перспективных направлений при концентрировании различных соединений является применение сорбентов с магнитными свойствами, способных быстро и практически полностью отделяться из любых сред магнитной сепарацией. Для этого обычно применяются неодимовые магниты. В классической схеме пробоподготовки сорбент добавляют к анализируемому раствору, перемешивают до достижения сорбционного равновесия и далее, удерживая сорбент магнитом, отделяют раствор, отводят магнит, извлекают сорбент из сосуда и десорбируют из него аналит [2, 7].

Новые разработки направлены на возможность концентрирования с применением магнитных свойств сорбентов в динамических условиях. Простейшим устройством является проточная система для динамической сорбции солей кобальта в колонке, в которой слой магнитного сорбента удерживается одним магнитом [8]. Для концентрирования ионов

кобальта 100 мкл водной суспензии частиц Fe_3O_4 , покрытых Al_2O_3 , удерживают в колонке постоянным магнитом. Затем сорбент модифицируют пропусканием через него смеси лаурилсульфоната натрия и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). Далее через колонку пропускают анализируемый раствор. После достижения динамического равновесия комплекс кобальта с ПАН десорбируют этанолом и анализируют полученный концентрат.

Другие авторы считают такую систему недостаточно эффективной, поскольку под действием магнитных полей в сорбенте возможно образование каналов, поэтому рекомендуют использовать два магнита, установленных перпендикулярно друг другу (*on-line magnetic sorbent extraction*) [9]. Такая система применена для концентрирования и хемилюминисцентного определения ионов меди. Авторами предложена проточно-реакторная роботизированная микросистема, в которой для концентрирования применен иммобилизованный магнитом слой сорбента [10]. Система совмещает особенности классического концентрирования и проточного анализа. Анализируемым раствором заполняют микроячейку с микрошпалкой и иммобилизованным

магнитным сорбентом, функционализированным ПАН. При отведении магнита иммобилизованный сорбент отходит от стенок ячейки и перемешивается мешалкой. После завершения сорбции магнит прижимают к стенке микроячейки, сорбент иммобилизуется, раствор, содержащий комплекс иона меди и ПАН, отделяется и к нему добавляется смесь H_2O_2 и HNO_3 . Магниты вновь отводятся от стенок колонки, а сорбент перемешивается. Магниты возвращаются на исходные позиции и слой сорбента при этом фиксируется на стенке микроячейки. Затем раствор из ячейки сливают, к фиксированному слою сорбента добавляют люминол и все операции проводят снова. Далее сорбент удаляют из колонки потоком воды и определяют в нем ионы меди.

Системы, включающие два магнита, рекомендуются для проведения проточного анализа в автоматизированном формате. Одна из таких систем состоит из шприцевого насоса и шестиходового крана, переключающего потоки, и применена для определения ионов тяжелых металлов. В качестве сорбента применены магнитные частицы, функционализированные ионообменной смолой. Анализируемый раствор подают через трубки с внутренним диаметром 0.5 мм и объемом 0.4 см³ [11]. Для формирования концентрирующей *он-лайн* системы применяют кольцевой неодимовый магнит, окружающей микроколонку [12].

Также предлагается не фиксировать сорбент магнитами, а перемешивать его за счет поступательных движений двух магнитов по обе стороны от колонки (*magnetic-field-assisted on-line solid-phase extraction*). Способ применен для анализа остаточных количеств антибиотиков в воде [13, 14].

БФА относится к группе фенольных ксеноэстрогенов – химических веществ, разрушающих эндокринную систему (при попадании в организм образуются ложные половые гормоны) [20]. Он был обнаружен в детских бутылочках для

кормления, пластиковой посуде, консервированных напитках, водных объектах и почвах [20, 21]. Таким образом, важно разрабатывать селективные и чувствительные аналитические методы для обнаружения БФА в образцах окружающей среды и пищевых продуктов.

Цель работы – оценить возможность применения динамического концентрирования с применением магнитного молекулярно импринтированного сорбента (МИП) с отпечатками бисфенола А (БФА) для его определения в водах, почвах и донных отложениях на уровне ультрамикророколичеств.

Экспериментальная часть

Синтез МИП с отпечатками БФА ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ МИП-БФА), его характеристики и сорбционные свойства подробно изложены в работах [15, 16].

Приборы и материалы. Для динамического концентрирования разработана установка, в которой подачу растворов и растворителей в колонку проводили шприцевыми двухканальными ViVa (Vesta KL-702, Kelly Med, КНР) и перистальтическими (LOIP LS – 301, Россия) насосами.

Магнитный сорбент помещался в колонку из боросиликатного стекла (внутренний диаметр – 2 мм, длина – 1 м), выполненные по специальному заказу. Соединение всех частей системы осуществляли при помощи силиконовых трубок с внутренним диаметром 1 и 2 мм (Siliconium, РФ). Переключение потоков проводили ручными трехпозиционными кранами-переключателями – Interchim Valve 3-port Manual Flow Complete (LP Liquid Chromatography, Франция). Для подкисления и подщелачивания анализируемых проб применяли соответственно растворы HCl и NaOH , приготовленные из препаратов квалификации ч.д.а. Десорбцию БФА проводили метанолом, сорбент промывали *n*-гексаном (квалификации для хроматографии, Ленреактив, РФ).

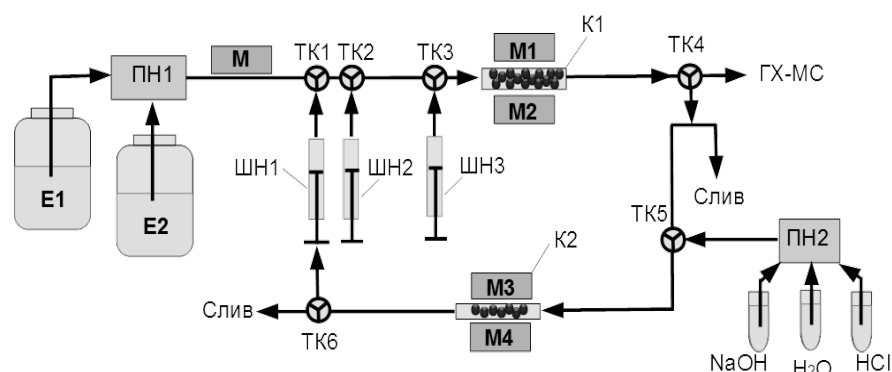


Рис. 1. Схема стендовой установки для сорбционного *онлайн* концентрирования с применением магнитного сорбента: E1 – емкость с анализируемым раствором; E2 – емкость с деионизированной водой; M, M1 – M4 – неодимовые магниты; K1 и K2 – колонки из боросиликатного стекла; TK1 – TK6 – трехходовые краны; ШН1 – ШН3 – шприцевые насосы; ПН1 и ПН2 – перистальтические насосы.

Fig. 1. Scheme of stand installation for sorption online concentration using a magnetic sorbent: C1 – container with the analysed solution; C2 – container with deionized water; M, M1 – M4 – neodymium magnets; C1 and C2 – borosilicate glass columns; TV1 – TV6 – three-way valves; SP1 – SP3 – syringe pumps; PP1 and PP2 are peristaltic pumps.

Схема динамического концентрирования БФА. Для динамического концентрирования БФА предложена установка, основанная на принципах *он-лайн* магнитной ТФЭ (рис. 1).

Перед проведением анализа колонку K1 заполняли сорбентом. Для этого шприцевым насосом ШН1 через трехходовой кран в колонку со скоростью $0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ подавали 0.1 г суспензии сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{МИП-БФА}$ в бидистиллированной воде. С обеих сторон колонки находились одинаковые неодимовые магниты M1 и M2 с магнитной индукцией 1.57 Тл . Один из магнитов устанавливали перпендикулярно по отношению к другому (рис. 2). Таким расположением и использованием одновременно двух магнитов достигается равномерность распределения сорбента и заполнение всего сечения колонки.

В емкость E1 помещали 100 см^3 анализируемой воды и перистальтическим насосом ПН1 с объемной скоростью (W) $2.0 \text{ см}^3/\text{мин}$ подавали ее в колонку. Для улавливания магнитных частиц, находящихся в воде, применялся магнит M. После прохождения участка колонки с магнитом раствор направлялся в колонку K1. Для снижения матричных эффектов

шприцевым насосом ШН3 сорбент промывали 1 см^3 *n*-гексана или *n*-гептана с $W=0.1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для десорбции БФА через трехходовой кран TK2 в колонку K1 шприцевым насосом ШН2 подавали 1.2 см^3 метанола ($W=0.4 \text{ см}^3/\text{мин}$). После десорбции элюат собирали, упаривали до 0.1 см^3 и анализировали методом ГХ-МС.

После десорбции через колонку K1 насосом ШН2 из емкости E2 прокачивали еще по 5 см^3 метанола и деионизированной воды. Магниты M1 и M2 эксцентриком [13] отводили от колонки K1 и пропускали через нее еще $5-8 \text{ см}^3$ бидистиллированной воды ($W=5 \text{ см}^3/\text{мин}$). Сорбент с потоком воды через трехходовой кран поступал в колонку K2, где удерживался магнитами и промывался последовательно 1 см^3 0.1 М NaOH , 1 см^3 0.1 М HCl и 10 см^3 бидистиллированной воды. Магниты M3 и M4 отводили от колонки K2, через нее пропускали воду и направляли регенерированный сорбент в шприцевой насос ШН1.

Построение выходных кривых динамической сорбции. Для построения выходных кривых сорбции 1.5 дм^3 раствора БФА с концентрацией $1 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ подкисляли до pH 3 и пропускали через систему для динамического концентрирования с

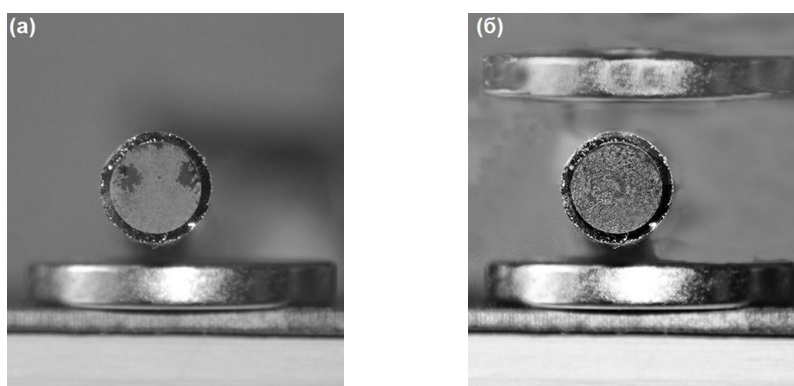


Рис. 2. Распределение сорбента в колонке при иммобилизации с применением одного (а) и двух (б) неодимовых магнитов после проведения сорбционного концентрирования при $W=3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Макросъемка проведена фотоаппаратом Nikon D5200 с объективом Nikkor 70 – 300 мм 1:4.5-5.6 G (фокусное расстояние 300 мм).

Fig. 2. The distribution of the sorbent in the column during immobilization using one (a) and two (b) neodymium magnets after sorption concentration at $W=3 \text{ cm}^3/\text{min}$. The macro photography was done using Nikon D5200 camera with a Nikkor 70 lens – 300 mm 1:4.5-5.6 G (focal length 300 mm).

$W=1.5, 2.0, 3.0$ и $5.0 \text{ см}^3/\text{мин}$. Колонку заполняли 1 см^3 сорбента (в пересчете на сухое вещество). Десорбцию проводили 2 см^3 метанола. Строили выходные кривые сорбции в координатах $c/c_0 = f(V)$, где c и c_0 – концентрации БФА ($\text{мкг}/\text{см}^3$) на выходе и входе в систему соответственно; V – объем пробы, прошедший через колонку, см^3 . По ним находили объем до проскока $V_{10\%}$ (см^3) и коэффициент концентрирования в динамических условиях (K) [17]:

$$K = c_c/c_0,$$

$$c_{\text{ТВ}} = m/V_{\text{ТВ}},$$

где c_0 и c_c – концентрации аналита в исходном водном растворе и объеме сорбента ($\text{мг}/\text{см}^3$) в момент 10 %-ного проскока соответственно, $V_{\text{ТВ}}$ – объем сухого сорбента в колонке (см^3), m – масса аналита (мг), сорбированного твердой фазой из объема, соответствующего 10%-ному проскоку.

Рассчитывали коэффициент концентрирования (EF) как отношение исходной концентрации аналита к его концентрации после процедур сорбции, промывания n -гептаном (или n -гексаном) и упаривания.

Определение методом ГХ-МС. Концентрат вводили в узел ввода газового хроматографа Agilent 7890B GC System с масс-детектором Agilent 5977A MSD при

известных условиях [18]: объем пробы – 1.0 мкл , деление потока 30:1, колонка HP-5MS UI ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан. Газ-носитель – гелий ($1.0 \text{ см}^3/\text{мин}$), температура узла ввода пробы – 280°C , температура источника ионов – 250°C . Условия программирования температуры: стартовая 90°C в течение 1 мин, далее ее повышали со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 150°C , $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 210°C и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 280°C и удерживали 2 мин. Применялась ионизация с энергией электронов 70 эВ . В режиме мониторинга проводился контроль ионов с $m/z=213, 228$ и 270 .

Определение БФА в природных средах. Пробы природной воды подкисляли до pH 3, к образцам почв и донных отложений добавляли раствор NaOH (pH 12) и перемешивали 3 ч, затем отфильтровывали, отстаивали и подкисляли HCl до pH 3. Отбирали 100 см^3 и пропускали через стендовую установку.

Обсуждение результатов

Ранее установлено, что МИП с молекулярными отпечатками фенолов, содержащие функциональные группы, способны образовывать водородные связи, характеризуются наибольшей селективностью и обеспечивают максимальные

степени извлечения и величины предельной сорбции. Импринтинг-фактор $Fe_3O_4@MIP-BFA$ составляет 7.1 и при однократной сорбции извлекается более 96% БФА. Высокая намагниченность насыщения $Fe_3O_4@MIP-BFA$ (≈ 35 э.м.е./г) позволяет надежно закрепить сорбент по сечению колонки.

Конструкция колонки с двумя магнитами обеспечивает равномерное заполнение колонки по всему сечению по сравнению с применением одного магнита. При иммобилизации $Fe_3O_4@MIP-BFA$ одним магнитом в сечении колонки образуются полости, не заполненные сорбентом (рис. 2 а), либо плотность упаковки колонки неравномерна. При фиксации сорбента с применением двух магнитов, один из которых находится перпендикулярно другому, сорбент по сечению колонки распределяется практически равномерно и сохраняет такую структуру при пропускании раствора через слой сорбента (рис.2 б). В целом закономерность распределения сорбента по сечению колонки аналогична [9]. При элюировании со скоростью $W=1-5$ см³/мин сорбент не уносится из колонки, анализируемый раствор стабильно проходит через слой $Fe_3O_4@MIP-BFA$. При дальнейшем увеличении W унос сорбента из колонки начинается при $W 8.2-8.4$ см³/мин и существенно возрастает при W более 10 см³/мин.

При регулировании скорости пропускания анализируемого раствора руководствовались не только достигаемыми K в

динамических условиях, но и временем, затрачиваемым на процедуру концентрирования. При $W=1.5$ см³/мин, несмотря на высокие K , время проведения анализа увеличивается значительно (табл. 1). При W до 2 см³/мин K уменьшается лишь на 5%, но время анализа сокращается в 1.5 раза.

При дальнейшем возрастании W до 3 см³/мин K снижается на 38% (табл. 1). Вероятно, это обусловлено образованием каналов по бокам от центральной части колонки (в этих зонах магнитное поле наиболее слабое). При $W=5$ см³/мин показатели эффективности сорбции снижаются более чем в 6 раз. Таким образом, оптимальные условия динамического концентрирования обеспечиваются при $W=1.5$ см³/мин, для десорбции – $W=0.4$ см³/мин.

При концентрировании из модельных растворов, приготовленных в дистиллированной воде, и последующем анализе концентратов методом ГХ-МС предел обнаружения (ПО) БФА составляет 0.3 нг/дм³ (табл. 2). При анализе речной воды ПО в 2 раза выше. При анализе почв ПО=2.2 нг/кг сухой массы. Снижение чувствительности в 7-8 раз при анализе почв обусловлено содержанием в ней большого количества мешающих компонентов. Еще более загрязнены донные отложения, ПО возрастает более чем в 2 раза по сравнению с определением БФА в почвах.

Определению мешают гумусовые кислоты (гуминовые и фульвокислоты,

Таблица 1. Объемы до проскока ($V_{10\%}$, см³) и коэффициенты концентрирования (K , EF) при динамической сорбции фенолов в зависимости от скоростей пропускания растворов (объем сухого сорбента 1.0 см³)*

Table 1. Breakthrough volumes ($V_{10\%}$, cm³) and concentration factors (K , EF) during dynamic sorption of phenols depending on the flow rates of solutions (volume of dry sorbent 1.0 cm³)

Характеристики	Скорости пропускания растворов (см ³ /мин)			
	1.5	2.0	3.0	5.0
$V_{10\%}$	1022	945	635	117
K	822	782	489	78
EF	3529	3216	1895	405

*коэффициенты K рассчитаны с учетом объема метанола при десорбции

Таблица 2. Определение бисфенола А методом «введено-найдено» ($n=3, P=0.95$)
 Table 2. Determination of bisphenol A by the "introduced-found" method ($n=3, P=0.95$)

Введено, нг/дм ³ (нг/кг)	Найдено, нг/дм ³ (нг/кг)	$s_r, \%$	r^2	Предел обнару- жения, нг/дм ³ (нг/кг)	Предел определе- ния, нг/дм ³ (нг/кг)	Диапазон линейно- сти гра- дуиро- вочного графика, нг/дм ³ (нг/кг)
Дистиллированная вода						
1	1.1±0.2	14.5	0.995	0.3	0.9	0.9-600
5	4.9±0.5	12.7				
10	9.9±0.8	9.2				
50	50.1±3.9	7.0				
100	96.3±4.0	3.8				
500	500±21	2.9				
1000	**	**				
Речная вода						
1	*	*	0.993	0.7	2.1	2.1-700
5	4.5±0.6	12.9				
10	9.8±1.0	11.7				
50	49.5±4.0	7.1				
100	94.9±4.7	4.5				
500	507±29	3.1				
1000	**	**				
Почва						
1	-	-	0.991	5.0	15	15-1500
5	-	-				
10	*	*				
50	45.3±4.5	10.3				
100	92.2±7.1	8.2				
500	477±34	5.8				
1000	978±16	2.5				
Донные отложения						
1	-	-	0.990	12	40	40-1500
5	-	-				
10	*	*				
50	54.3±4.9	9.5				
100	102.2±7.2	7.2				
500	500±43	6.1				
1000	1008±18	2.2				

*ниже предела обнаружения; ** выходит за пределы интервала линейности градуировочного графика.

нефтепродукты, хлорфенолы и алкилфенолы). Для уменьшения их влияния через колонку пропускали *n*-гексан или *n*-гептан. Алкилфенолы и хлорфенолы хорошо растворимы в углеводородах и практически полностью удаляются из матрицы.

Хлорфенолы, гуминовые и фульвокислоты частично растворимы в углеводородных растворителях, при этом в значительной степени также десорбируются при промывании колонки. БФА плохо растворим в углеводородах, особенно в *n*-

Таблица 3. Сравнение разработанного способа *он-лайн* динамического концентрирования бисфенола А с аналогами.

Table 3. Comparison of the developed *online* dynamic concentration method of bisphenol A with analogues.

Способ концентрирования	Условия концентрирования	Условия десорбции	<i>EF</i>	Литература
Fe ₃ O ₄ @МИП	Объем сухого сорбента 1.0 см ³ , <i>W</i> =2 см ³ /мин, <i>V</i> =945 см ³	Метанол, 5 см ³ , <i>W</i> =0.4 см ³ /мин	3216	[данная работа]
ТФЭ с применением сорбента Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , покрытого ионной жидкостью	<i>m</i> =0.10 г, <i>V</i> =40 см ³ , <i>t</i> =10 мин, pH=10	Метанол, <i>V</i> =4 см ³ , <i>t</i> =5 мин	25	[20]
Матричная ТФЭ с применением магнитных МУНТ	<i>m</i> =0.05 г, <i>V</i> =50 см ³ , <i>t</i> =15 мин, pH=10	Тетрахлорметан, <i>V</i> =35 мкл, <i>t</i> =1.5 мин	2268-2363	[21]
Он-лайн ТФМЭ с применением волокна с шаблоном из карбовакса	<i>m</i> =0.05 г, <i>V</i> =10 см ³ , <i>t</i> =60 мин, pH=6.8	Ацетонитрил/вода, 70:30, об.; <i>V</i> =10 см ³ , <i>t</i> =5 мин	1000	[22]
ТФЭ с применением сорбента P-CDP	<i>m</i> =0.02 г, <i>V</i> =8 см ³	Метанол, <i>V</i> =20 см ³	32	[23]
Жидкофазная МЭ с использованием экстракционных растворителей низкой плотности	<i>V</i> =320 см ³ , <i>t</i> =90 мин, pH=8	Экстрагент – толуол (60 мкл)	70.7	[24]
ТФЭ с применением сорбента МНАР/β-CDP	<i>m</i> =0.015 г, <i>V</i> =10 см ³ , <i>t</i> =5 мин, pH=7	Метанол, <i>V</i> =300 мкл, <i>t</i> =5 мин	91.2	[25]

гептане [19] и практически не десорбируется из Fe₃O₄@МИП-БФА.

Несмотря на длительное время *он-лайн* концентрирования с применением сорбента Fe₃O₄@МИП-БФА (более 450 мин) коэффициент *EF* более чем в 10-140 раз выше (табл. 3) по сравнению с ТФЭ, жидкофазной микроэкстракции (МЭ) и твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) [20-25].

Заключение

Для динамического сорбционного концентрирования БФА предложена стендовая установка, в которой сорбент фиксируется при помощи двух неодимовых магнитов. За счет высокой намагни-

ченности насыщения сорбента концентрирование проводится с объемной скоростью *W* до 5 см³/мин. Динамическое концентрирование в сочетании с методом ГХ-МС позволяет проводить определение БФА на уровне 0.9, 2.1, 15 и 40 нг/дм³ или нг/кг в дистиллированной воде, речной воде, почве и донных отложениях соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Farahin Mohd Ali N., Sajid M., Ibrahim Thani Abd Halim W., Husaini Mohamed A., Nadhirah Mohamad Zain N., Kamaruzaman S., Suhaila Mohamad Hanapi N., Nazihah Wan Ibrahim W., Yahaya N. Recent advances in solid phase extraction methods for the determination of bisphenol A and its analogues in environmental matrices: An updated review. *Microchem. J.* 2023; 184: Article 108158. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108158>
2. Li W., Shi Y. Recent advances and applications of carbon nanotubes based composites in magnetic solid-phase extraction. *Trends. Analyt. Chem.* 2019; 118: 652-665. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.039>
3. Lim J.R., Chua L.S., Mustaff A.A. Ionic liquids as green solvent and their applications in bioactive compounds extraction from plants. *Process Biochem.* 2022; 122: 292-306. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.10.024>
4. Mohan B., Kamboj A., Virender Singh K., Priyanka Singh G., Pombeiro A.J.L., Ren P. Metal-organic frameworks (MOFs) materials for pesticides, heavy metals, and drugs removal: Environmental safety. *Sep. Purif. Technol.* 2023; 310: Article 123175. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123175>
5. Rodriguez-Mozaz S., Lopez de Alda M.J., Barceló D. Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. *J. Chromatogr. A.* 2007; 1152(1-2): 97-115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.046>
6. Martínez D., Cugat M.J., Borrull F., Calull M. Solid-phase extraction coupling to capillary electrophoresis with emphasis on environmental analysis. *J. Chromatogr. A.* 2000; 902(1): 65-89. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00839-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00839-6)
7. Speltini A., Sturini M., Maraschi F., Profumo A. Recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants. *Trends Environ. Anal. Chem.* 2016; 10: 11-23. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2016.03.001>
8. Wang Y., Luo X., Tang J., Hu X., Xu Q., Yang C. Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetic nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2012; 713: 92-96. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.022>
9. Anthemidis A.N., Xidia S., Giakisikli G. Study of bond Elut® Plexa™ PCX cation exchange resin in flow injection preconcentration system for metal determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2012; 97: 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04>
11. Ayala A., Takagai Y. On-line pseudo-stationary magnetic solid-phase extraction using magnetic cation exchange microparticles and its application to the determination of strontium. *J. Anal. At. Spectrom.* 2018; 33 (7): 1251-1255. <https://doi.org/10.1039/c8ja00088c>
12. Rocha P.S.M., Araujo A.S., Cassella R.J. Renewable column on-line magnetic preconcentration of Cd(II) using Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with l-glutamine for determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2021; 222: Article 121519. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121519>
13. Sukhanov P.T., Gubin A.S., Kushnir A.A., Bogdaev A.A., Safonov S.V., Kretinin A. V. Recovery of phenols from waste waters by an encapsulated magnetic sorbent. *Chem. Pet. Eng.* 2018; 53(9-10): 674-678. <https://doi.org/10.1007/s10556-018-0401-7>
14. Ri H.-C., Piao J., Cai L., Jin X., Piao X., Jin X., Jon C.-S., Liu L., Zhao J., Shang H.-B., Li D. A reciprocating magnetic field assisted on-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of trace tetracyclines in water. *Anal. Chim. Acta.*



- 2021; 1182: Article 338957. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338957>
15. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(3): 274-283. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9334> (in Russ.)
16. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21 (3): 326-335. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3466> (in Russ.)
17. Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Churilina E.V., Shatalov G.V. Dynamic sorption of nitrophenols from aqueous solutions by polymers based on N-Vinylpyrrolidone. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014; 87(5): 579-584. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050073>
18. Kotowska U., Kapelewska J., Sturgulewska J. Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014; 21(1): 660-673. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1904-6>
19. Van Rijn J.A., Guijt M.C., Bouwman E., Drent E. Selective O-allylation of bisphenol A: toward a chloride-free route for epoxy resins. *Appl. Organomet. Chem.* 2010; 25(3): 207-211. <https://doi.org/10.1002/aoc.1743>
20. Chen S., Chen J., Zhu X. Solid phase extraction of bisphenol A using magnetic core-shell ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) nanoparticles coated with an ionic liquid, and its quantitation by HPLC. *Microchim. Acta.* 2016; 183(4): 1315-1321. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1757-z>
21. Li C., Wang Z., Sun A., Liu R., Diao C. Magnetic multi-walled carbon nanotubes matrix solid-phase dispersion with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of ultra-trace bisphenol A in water samples. *Chromatographia*. 2017; 80(8): 1189-1197. <https://doi.org/10.1007/s10337-017-3332-0>
22. Kim D., Han J., Choi Y. On-line solid-phase microextraction of triclosan, bisphenol A, chlorophenols, and selected pharmaceuticals in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012; 405(1): 377-387. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6490-9>
23. Li Y., Lu P., Cheng J., Wang Q., He C. Simultaneous solid-phase extraction and determination of three bisphenols in water samples and orange juice by a porous β -cyclodextrin polymer. *Food Anal. Methods*. 2017; 11(5): 1476-1484. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1131-8>
24. Shariati S., Yekeh Falah K., Saleh A., Molaei S. Extraction and preconcentration of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in aqueous solutions using microfunnel supported liquid-phase microextraction prior to high performance liquid chromatography. *J. Iran. Chem. Soc.* 2020; 18(4): 887-892. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02077-9>
25. Bayatloo M.R., Nojavan S. Rapid and simple magnetic solid-phase extraction of bisphenol A from bottled water, baby bottle, and urine samples using green magnetic hydroxyapatite/ β -cyclodextrin polymer nanocomposite. *Microchem. J.* 2022; 175: Article 107180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107180>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Губин – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

A.S. Gubin – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: goubinne@mail.ru



А.А. Кушнир – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

П.Т. Суханов – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ, Воронеж, Россия

A.A. Kushnir – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

P.T. Sukhanov – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21.02. 2023; одобрена после рецензирования 17.04. 2023; принята к публикации 19.04. 2023.

The article was submitted 21.02. 2023; approved after reviewing 17.04.2023; accepted for publication 19.04.2023.