

## Микроэкстракционное флотационное концентрирование и определение хлоруксусных кислот в воде

**\*В.А. Крылов, П.В. Мосягин**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ), 603950, ГСП-20, Российская Федерация, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

*\*Адрес для переписки: Крылов Валентин Алексеевич, e-mail: k658995@mail.ru*

Поступила в редакцию 4 марта 2021 г., после доработки – 2 апреля 2021 г.

Предложен метод флотационного выделения экстракта при дисперсионном жидкостно-жидкостном микроэкстракционном концентрировании (ДЖЖМЭ) моно-, ди- и трихлоруксусных кислот (ХУК). В качестве экстрагента использован метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), его эмульгирование осуществляли с помощью ультразвукового воздействия. Концентрирование проводили в ампуле объемом 27 мл, которая оснащена капиллярами для отбора микроколичеств экстракта и отводом для барботирования воздуха. Пропускание воздуха через эмульсию экстрагента осуществлено с применением восьмиканального капиллярного барботера. Для уменьшения растворимости МТБЭ в воде и повышения эффективности концентрирования ХУК использовали высаливающую добавку ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Для ионохроматографического определения ХУК проводили замену органической матрицы экстракта на водную. Показаны преимущества флотационного способа деэмульсификации перед центрифужным: достигнуты коэффициенты концентрирования хлоруксусных кислот в 2-3 раза большие, а пределы обнаружения ХУК в воде понижены до  $5 \cdot 10^{-4}$  –  $4 \cdot 10^{-3}$  мг/л, время выделения экстракта уменьшено более чем в три раза. Правильность определения примесей ХУК в воде подтверждена методом добавок. Показана статистическая незначимость систематической погрешности по сравнению со случайной. Разработанная методика концентрирования в сочетании с ионной хроматографией позволяет определять концентрации ХУК в 40-1250 раз меньше, чем нормированные СанПиН и ВОЗ. Это дает возможность проводить высокочувствительное определение ХУК в воде задолго до наступления критических экологических состояний.

**Ключевые слова:** хлоруксусные кислоты, ионная хроматография, микроэкстракционное концентрирование, флотационная деэмульсификация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 2, pp. 134-139

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.002

## Microextraction flotation preconcentration and determination of chloroacetic acids in water

**\*V.A. Krylov, P.V. Mosyagin**

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (UNN) Gagarin pr., 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation*

*\*Correspondence address: Valentin A. Krylov, e-mail: k658995@mail.ru*

Submitted 04 March 2021, received in revised form 02 April 2021

The flotation-assisted liquid-liquid microextraction method of mono-, di-, and trichloroacetic acids (CAAs) has been developed. Methyl tert-butyl ether (MTBE) was used as an extractant. The emulsification was performed by the ultrasonic irradiation. The microextraction procedure was carried out in a 27 ml special tube. It was equipped with the capillaries for sampling the extract and an air outlet. A salting-out additive ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was used to reduce the solubility of MTBE in water and to increase the extraction efficiency of CAAs. The air passage through the emulsion of the extractant was carried out using the eight-channel capillary bubbler. The organic matrix replacement was applied for ion chromatographic determination of CAAs with the conductivity detection. Current study showed the advantages of the flotation-assisted demulsification over the centrifugal one. The concentration factors of chlorinated acetic acids were 2-3 times higher. The

detection limits of CAAs in water were reduced to ( $5 \cdot 10^{-4}$  -  $4 \cdot 10^{-3}$  mg/l). The extraction time was reduced by more than three times. The trueness of the determination of CAAs impurities was confirmed by the addition method. The statistical insignificance of the systematic error in comparison with the random error was shown. The developed method of preconcentration in combination with ion chromatography made it possible to determine the concentrations of CAAs 40-1250 times lower than the normalized SanPiN and WHO. This allowed conducting a highly sensitive determination of CAAs in water long before the onset of the critical ecological state.

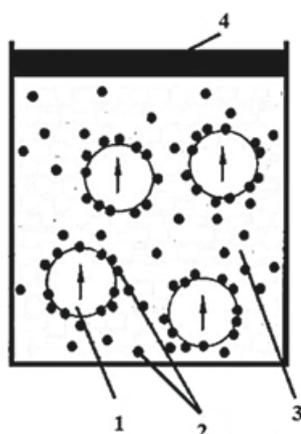
**Keywords:** chlorinated acetic acids, ion chromatography, liquid-liquid microextraction, flotation-assisted demulsification.

## ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование способов жидкофазного микроэкстракционного концентрирования (ЖФМЭ) имеет принципиальное значение для развития аналитической химии. Жидкостно-жидкостная микроэкстракция в сочетании с хроматографическими и спектральными методами анализа широко применяется для повышения чувствительности и эффективности определения малых количеств примесных компонентов в самых различных веществах. Среди разновидностей ЖФМЭ наибольшее применение нашло дисперсионное микроэкстракционное концентрирование, основанное на ультразвуковом эмульгировании экстрагента [1, 2].

Одним из главных направлений развития ЖФМЭ является автоматизация. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием. К сожалению, центрифугирование осложняет автоматизацию дисперсионного жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования (ДЖЖМЭ). Кроме того, существует риск разрушения емкостей стеклянных концентраторов при центрифугировании. Поэтому по уровню автоматизации она пока еще отстает от твердофазной микроэкстракции. Альтернативным вариантом выделения экстракта является флотация.

Микроэкстракционное концентрирование с флотационным выделением экстракта (ФМЭ) стало

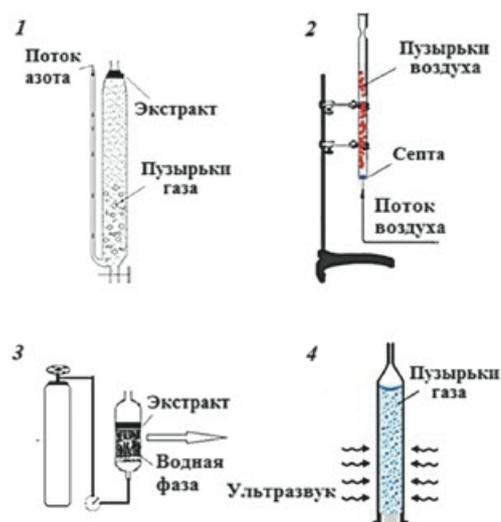


**Рис. 1.** Схема процесса флотации: 1 – пузырек воздуха, 2 – частицы эмульгированного экстрагента, 3 – водная фаза, 4 – экстракт.

**Fig. 1.** Scheme of the flotation process: 1 – air bubble, 2 – particles of emulsified extractant, 3 – water phase, 4 – extract.

развиваться с 2012 года [3-9]. Метод флотации заключается в образовании комплексов «пузырек газа – частица» и их всплывании на поверхность жидкости. Достигнув поверхности водной фазы, пузырьки газа схлопываются, легкие экстрагенты (с плотностью меньшей, чем у воды) агрегируются в отдельный верхний слой, тяжелые (с большей плотностью, чем у воды) оседают на дно концентратора. Этот метод эффективен для выделения частиц гидрофобного характера. Метод нашел широкое применение в подготовке воды для питьевых целей [10]. Принцип флотации схематично изображен на рис. 1.

Главное достоинство этого способа деэмульсификации состоит в возможности использования больших объемов пробы (до 35 мл в публикациях). Отмечена экспрессность флотационной деэмульсификации. Максимальное требуемое для выделения экстракта время не превышает 10 минут [4]. Для проведения ФМЭ предложены простые устройства, позволяющие осуществлять барботирование газа через эмульсию экстрагента и отбирать микрообъемы выделившегося экстракта. В литературе описано барботирование газа через стеклянный капилляр,



**Рис. 2.** Реализация ДЖЖМЭ-ФМЭ: 1 и 3 – барботированием газа из стеклянного капилляра [3, 4]; 2 – из металлической иглы [5]; 4 – химическим образованием пузырьков [6]

**Fig. 2.** Implementation of DLLME-FME: 1 and 3 – by bubbling gas from a glass capillary [3, 4]; 2 – from a metal needle [5]; 4 – by chemical bubble formation [6]

припаянный к концентратору, или иглу медицинского шприца (см. рис. 2).

Эффективность ФМЭ определяется общей поверхностью пузырьков барботируемого газа. Чем меньше средний размер пузырька газа, тем больше его удельная поверхность и эффективнее деэмульсификация. Во всех описанных в литературе установках использовался только один канал подачи газа в жидкость, внутренний диаметр его составлял 1.6–0.4 мм. Это не способствовало образованию мелких пузырьков и понижало эффективность деэмульсификации. С другой стороны, при размере пузырьков менее 0.1 мм заметно уменьшается скорость их подъема, что ведет к замедлению выделения экстракта. Поэтому оптимальные размеры микропузырьков газа должны составлять 0.1–0.2 мм. Заметное повышение скорости выделения экстракта достигнуто с образованием микропузырьков углекислого газа непосредственно в самом концентраторе по реакции растворимого карбоната с кислотой [6]. Для укрупнения микропузырьков до оптимального размера в течение 30 сек. использовалось многократное облучение концентратора ультразвуком. Недостатки этого метода связаны с необходимостью введения большого количества дополнительных реагентов, которые могут загрязнить образец и повысить (ухудшить) предел обнаружения.

Целью настоящей работы являлась разработка устройства и методики для флотационного выделения легких экстрагентов (с меньшей, чем у воды, плотностью) из их эмульсий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

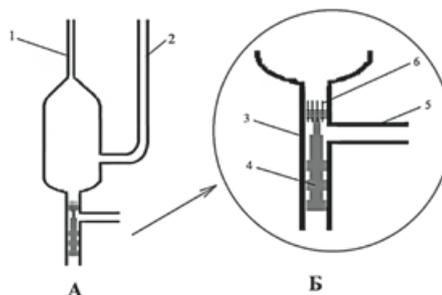
**Реактивы.** Эффективность флотационной деэмульсификации оценена на примере концентрирования хлоруксусных кислот (**ХУК**) из водных растворов метил-*трет*-бутиловым эфиром «х.ч.» ТУ 2632-118-44493179-08 (**МТБЭ**). Для приготовления рабочих растворов использовали монохлоруксусную кислоту «ч.» ТУ 6-09-13-674-78 (**МХУК**), дихлоруксусную кислоту «ч.» ТУ 6-09-11-1926-85 (**ДХУК**), трихлоруксусную кислоту «ч.» ТУ 6-09-1926-77 (**ТХУК**) и деионизованную воду, приготовленную по методике [11].

**Оборудование.** Жидкостный хроматограф LC-20ADsp фирмы Shimadzu с кондуктометрическим детектором и петлей-дозатором объемом 50 мкл. Аналитическая колонка размером 4·150 мм содержала центрально-привитой анионит «Канк-Аст» в OH<sup>-</sup>-форме, подавляющая колонка размером 4·150 мм – катионит КУ-2×8 в H<sup>+</sup>-форме. Температура системы 32 °С. Объем петли-дозатора составлял 50 мкл. В качестве элюента использован раствор, содержащий 1мМ тирозина и 1мМ КОН, скорость потока составляла 2 мл/мин. Весы аналитические Shimadzu AUX320, насос ПУ-2Э, ультразвуковая ванна ПСБ-Галс 133505 с мощностью генератора ультразвука 50 Вт и рабочей частотой 35 кГц, стеклянный концентратор для флотационной деэмульсификации

емкостью 27 мл, микродозаторы HTL 20–200 мкл и DragonLAB TopPette Pipettor 2–20.

**Устройство для флотационной деэмульсификации.** Для флотационного выделения экстракта разработан концентратор, изображенный на рис. 3. Он представляет собой ампулу из молибденового стекла объемом 27 мл. В верхней части ампулы расположен капилляр 1 диаметром 2.50 ± 0.05 мм для отбора микроколичеств экстракта. Отвод 2 необходим для добавления воды для вытеснения экстракта в капилляр 1. К донной части концентратора припаян моллированный ввод 3 внутренним диаметром 8.15 ± 0.05 мм, внутри которого находится тефлоновый шток 4. Барботирование воздуха через эмульсию экстрагента осуществляли посредством восьми кварцевых капилляров 6 внутренним диаметром 0.2 мм, расположенных в верхней части штока 4. Отвод 5 служит для подсоединения насоса и подачи воздуха.

**Методика эксперимента.** Анализируемый образец воды объемом 23 мл помещали в стеклянную пробирку и добавляли 1.25 мл концентрированной серной кислоты для перевода хлоруксусных кислот в молекулярную форму [12]. Для уменьшения растворимости экстрагента и повышения эффективности концентрирования примесей в пробу добавляли высаливатель – сульфат натрия [12, 13]. Затем в пробирку шприцем вводили 1 мл МТБЭ с одновременным облучением ультразвуком. Полученную эмульсию переносили в концентратор. Для флотационного выделения экстракта с помощью портативного насоса ПУ-2Э проводили барботирование воздуха. Скорость потока воздуха составляла 25 мл/мин. Температура в процессе концентрирования составляла 23 ± 0.5 °С. Для замены органической матрицы экстракта (**МТБЭ**) на водную фазу проводили испарение эфира в чашке Петри со скоростью 4·10<sup>-4</sup> мл·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Площадь зеркала испарения составляла 2.5 см<sup>2</sup>. Конечную массу концентрата уменьшали до уровня 1–2 мг. К остатку добавляли 50 мкл элюента и перемешивали стеклянной палочкой, отбирали шприцем и вводили в хроматограф [14].



**Рис. 3.** Устройство для флотационной деэмульсификации. А – общий вид, Б – увеличенный фрагмент нижней части.

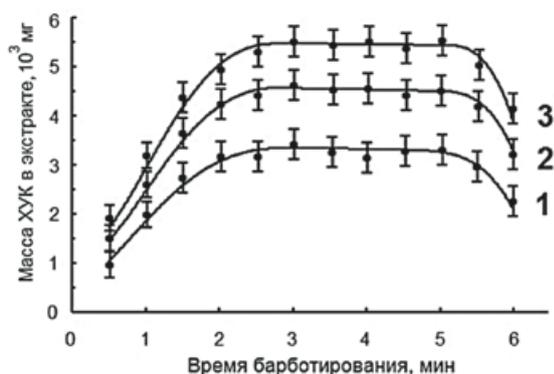
**Fig. 3.** Device for flotation demulsification. А – general view, Б – enlarged fragment of the lower part.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Материальный баланс экстрагента.** При проведении ФМЭ возможны большие потери легколетучего экстрагента, поэтому важным является оценка доли растворителя, унесенного газом и растворившегося в воде. Высокое значение потери растворителя за короткий промежуток времени может приводить к уносу определяемых примесей. Экспериментальное определение растворимости метил-*трет*-бутилового эфира в воде с концентрацией сульфата натрия 24 % масс. показало, что она составляет 0,5 мл (50 % пробы). Объем собранного экстракта равен 0.3 мл. Тогда объем МТБЭ унесенного газом составляет 0.2 мл. Таким образом, потери растворителя при ФМЭ составляют 0,7 мл или 70 %. Это меньше, чем приводится в литературе (свыше 90 %) [3, 5].

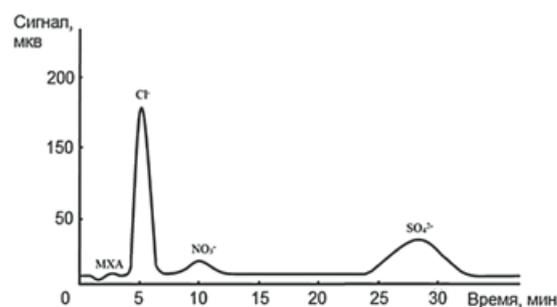
**Исследование продолжительности флотации и возможных потерь примесей.** Зависимость массы ХУК в экстракте от продолжительности деэмульсификации показана на рис. 4. Масса примесей в экстракте в промежутке от 3 до 5 минут оставалась практически неизменной. После пятой минуты отмечен обратный переход ХУК в водную фазу. Это связано с уносом экстрагента барботируемым газом и концентрированием ХУК в оставшемся экстракте до значений концентрации, превышающей равновесную величину. Поэтому, за оптимальное время флотации выбраны 3 мин.

На рис. 5 приведена хроматограмма прямого анализа водопроводной воды и концентрата, полученного с флотационным выделением экстракта (рис. 6). Очевидны достоинства разработанного концентрирования – в экстракте отсутствуют мешающие пики матричных компонентов ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) и повышена чувствительность определения исследованных примесей ХУК.



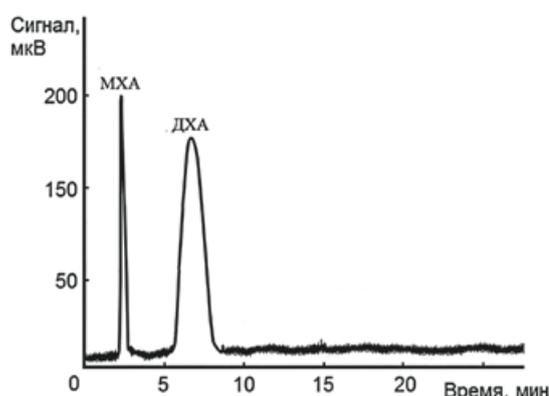
**Рис. 4.** Зависимость массы ХУК в экстракте от продолжительности флотации: 1 – ТСАА, 2 – ДСАА, 3 – МСАА.

**Fig. 4.** Dependence of the mass of CAAs in the extract on the duration of flotation.



**Рис. 5.** Хроматограмма образца исходной водопроводной воды.

**Fig. 5.** Chromatogram of the tap water sample.



**Рис. 6.** Хроматограмма экстракта, полученного микроэкстракционным концентрированием водопроводной воды с флотационным выделением экстракта: МХА – монохлорацетат, ДХА – дихлорацетат, ТХА – трихлорацетат.

**Fig. 6.** Chromatogram of the extract obtained by the microextraction preconcentration with the flotation separation of the extract: МХА – monochloroacetic, ДХА – dichloroacetic, ТХА – trichloroacetic acids

**Сравнение микроэкстракционного концентрирования с флотационным и центрифужным выделением экстракта.** Для оценки эффективности флотационного выделения экстракта рассчитаны степени извлечения и коэффициенты концентрирования хлоруксусных кислот из водных смесей

**Таблица 1**

Сравнение степеней извлечения и коэффициентов концентрирования для флотационного и центрифужного выделения экстракта ( $P = 0.95, n = 3$ )

**Table 1**

Comparison of and enrichment factors for flotation and centrifuge separation of the extract ( $P = 0.95, n = 3$ )

Аналит	Флотационное выделение		Центрифугирование	
	$R, \%$	$K$	$R, \%$	$K$
МХУК	$18 \pm 2$	$89 \pm 9$	$50 \pm 5$	$48 \pm 5$
ДХУК	$22 \pm 2$	$108 \pm 11$	$45 \pm 4$	$35 \pm 3$
ТХУК	$13 \pm 1$	$65 \pm 7$	$31 \pm 3$	$30 \pm 3$

(табл. 1). Степень извлечения ХУК рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{C_{\text{эксп}} \cdot V_{\text{эл}}}{C_{B(\text{исх})} \cdot V_B} \cdot 100,$$

где  $C_{B(\text{исх})}$  – исходная концентрация определяемых веществ в водном растворе, мг/л,  $V_B$  – объем исходного водного раствора, мл,  $V_{\text{эл}}$  – объем экстракта после замены матрицы, равный 0.05 мл,  $C_{\text{эксп}}$  – экспериментально установленная концентрация ХУК в экстракте после замены матрицы, мг/л.

Коэффициент концентрирования  $K$  рассчитывали, как отношение концентрации аналита в экстракте после замены матрицы на водную  $C_{\text{эксп}}$  к концентрации в исходном водном растворе  $C_{B(\text{исх})}$ :

$$K = \frac{C_{\text{эксп}}}{C_{B(\text{исх})}}$$

Как видно из табл. 2, применение флотационного выделения экстракта позволило расширить возможности методики микроэкстракционного концентрирования ХУК, по сравнению с применением центрифугирования [17]. Повышение коэффициентов концентрирования объясняется возрастанием объема водной фазы  $V_B$  и, соответственно, увеличением соотношения  $V_B/V_{\text{эл}}$  в случае флотационной деэмульсификации. Предлагаемый способ оказался более экспрессным по сравнению с центрифужным. Максимальный объем экстракта – 300 мкл – выделяется после 3 мин флотационного воздействия. Потери примесей, как это следует из рис. 4 не наблюдаются.

**Пределы обнаружения ХУК.** В табл.2 приведены достигнутые пределы обнаружения ХУК. Пределы обнаружения ХУК с применением микроэкстракции  $C_{\text{мин}}^{\text{ФМЭ}}$ ,  $C_{\text{мин}}^{\text{ЦМЭ}}$  рассчитывали делением предела прямого обнаружения  $C_{\text{мин}}^{\text{прям}}$  (найден по 3S-критерию) на соответствующий коэффициент концентрирования  $K$ .

Таблица 2

Пределы обнаружения ХУК

Table 2

Time limits of CAAs detection

Аналит	$C_{\text{мин}}^{\text{прям}} \cdot 10^2$ , мг/л	$C_{\text{мин}}^{\text{ЦМЭ}} \cdot 10^2$ , мг/л*	$C_{\text{мин}}^{\text{ФМЭ}} \cdot 10^2$ , мг/л**	ПДК	
				СанПиН, $C \cdot 10^2$ мг/л	ВОЗ, $C \cdot 10^2$ мг/л
МХУК	5	0.1	0.05	5	2
ДХУК	7	0.2	0.06	–	5
ТХУК	25	0.8	0.40	500	20

**Примечания:** \* $C_{\text{мин}}^{\text{ЦМЭ}}$  – предел обнаружения ХУК, полученный с применением микроэкстракционного концентрирования с центрифужным выделением экстракта; \*\* $C_{\text{мин}}^{\text{ФМЭ}}$  – предел обнаружения ХУК, полученный с применением микроэкстракционного концентрирования с флотационным выделением экстракта.

Таблица 3

Подтверждение правильности определения ХУК методом добавок ( $P = 0.95, n = 3$ )

Table 3

Confirmation of the trueness of the determination by the addition method ( $P = 0.95, n = 3$ )

Аналит	Найдено, $C_x \cdot 10^2$ , мг/л	Добавлено, $C_{\text{доб}} \cdot 10^2$ , мг/л	Определено, $C_{\text{сум}} \cdot 10^2$ , мг/л
МХУК	$1.0 \pm 0.2$	0.6	$1.5 \pm 0.3$
		1.2	$2.2 \pm 0.4$
ДХУК	$1.3 \pm 0.3$	1.0	$2.3 \pm 0.4$
		2.5	$3.8 \pm 0.5$

Пределы обнаружения с использованием флотации оказались в 2-3 раза ниже, чем с центрифугированием несмотря на двукратный проигрыш в степени извлечения (см. табл. 1). Это объясняется возможностью экстракции из большего объема пробы воды (в шесть раз) по сравнению с выделением экстракта центрифугированием.

Как видно из табл. 2, достигнутые пределы обнаружения ХУК на два-три порядка ниже значений ПДК.

**Подтверждение правильности определения примесей.** Подтверждение правильности анализа проводили методом добавок ХУК в реальную водопроводную воду (табл. 3).

Из таблицы следует статистическая незначимость систематической погрешности по сравнению со случайной, что подтверждает правильность полученных результатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанная методика флотационного выделения экстракта в микроэкстракционном концентрировании ХУК позволила в 2-3 раза повысить коэффициенты концентрирования ХУК и понизить пределы обнаружения этих аналитов по сравнению с ДЖЖМЭ с центрифугированием. Время выделения экстракта уменьшено до 3 минут, что в 3.3 раза ниже чем с применением центрифугирования. Разработанная методика концентрирования в сочетании с ионной хроматографией позволяет определять концентрации ХУК в 40-1250 раз меньшие, чем нормированные СанПиН и ВОЗ. Это дает возможность проводить высокочувствительное определение ХУК в воде задолго до наступления критических экологических состояний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Application of ultrasonic irradiation and vortex agitation in solvent microextraction / V. Andruch. [et al.] // Trends in Analytical Chemistry 2013.V. 49. P. 1-19.
2. Крылов В.А., Волкова В.В., Савельева О.А. Микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 81-88.

3. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using flotation-assisted homogeneous liquid-liquid microextraction / M.H. Hosseini [et al.] // *J. of Chromatography A*. 2012. V. 1265. P. 52-56.
4. Homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance for rapid and efficient determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples/ M.H. Hosseini [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 762. P. 54-60.
5. Hosseini M., Heydari R., Alimoradi M. Vortex and air assisted liquid-liquid microextraction as a sample preparation method for high-performed liquid chromatography determinations // *Talanta*. 2014. V. 130. P. 171-176.
6. Molaei S., Saleh A., Ghoulipour V., Seidi S. Dissolved carbon dioxide flotation: an effective way for phase separation in emulsification microextraction method // *J. of Chromatography A*. 2015. V. 1388. P. 280-285.
7. Extraction of acetanilides in rice using ionic liquid-based matrix solid phase dispersion-solvent flotation / L. Zhang [et al.] // *Food chemistry*. 2018. V. 245. P. 1190-1195.
8. Extraction of lead from water using homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance method and UV-Vis spectrophotometric determination / B. Moavenian [et al.] // *J. of Water Chemistry and Technology*. 2018. V. 40, № 5. P. 291-296.
9. Rezaee M., Saberyan K., Tajer-Mohammad-Ghazvini P. Determination of malathion by homogeneous liquid-liquid micro extraction via flotation assistance combined with gas chromatography in water samples // *Bull. Chem. Soc. Ethiop*. 2019. V. 33, № 1. P. 1-10.
10. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. 3-е изд., перераб. и доп. Киев: Наукова думка, 1980. 563 с.
11. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионами. М.: Химия, 1980. 254 с.
12. Pawlecki-Vonderheide A.M., Munch D.J., Munch J.W. Research associated with the development of EPA method 552.2 // *J. Chromatogr. Sci.* 1997. V. 35, № 7. P. 293-301.
13. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water / A.D. Nikolaou [et al.] // *Talanta*. 2002. V. 56. P. 717-726.
14. Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот с предварительным микроэкстракционным концентрированием / Р.Г. Сироткин [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24, № 1. С. 31-39.
3. Hosseini M.H., Rezaee M., Mashayekhi H.A., Akbarian S., Mizani F., Pourjavid M.R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using flotation-assisted homogeneous liquid-liquid microextraction. *J. of Chromatography A*, 2012, vol. 1265, pp. 52-56. doi: 10.1016/j.chroma.2012.09.099
4. Hosseini M.H., Rezaee M., Akbarian S., Mizani F., Pourjavid M.R., Arabieh M. Homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance for rapid and efficient determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 762, pp. 54-60. doi: 10.1016/j.aca.2012.10.030
5. Hosseini M., Heydari R., Alimoradi M. Vortex and air assisted liquid-liquid microextraction as a sample preparation method for high-performed liquid chromatography determinations. *Talanta*, 2014, vol. 130, pp. 171-176. doi: 10.1016/j.talanta.2014.06.066
6. Molaei S., Saleh A., Ghoulipour V., Seidi S. Dissolved carbon dioxide flotation: an effective way for phase separation in emulsification microextraction method. *J. of Chromatography A*, 2015, vol. 1388, pp. 280-285. doi: 10.1016/j.chroma.2015.01.090
7. Zhang L., Wang C., Li Z., Zhao C., Zhang H., Zhang D. Extraction of acetanilides in rice using ionic liquid-based matrix solid phase dispersion-solvent flotation. *Food chemistry*, 2018, vol. 245, pp. 190-195. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.11.029
8. Moavenian B., Hosseini M.H., Arabieh M., Pourjavid M.R., Sohrabi M.R. Extraction of lead from water using homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance method and UV-Vis spectrophotometric determination. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2018, vol. 40, no. 5, pp. 291-296. doi: 10.3103/S1063455X18050077
9. Rezaee M., Saberyan K., Tajer-Mohammad-Ghazvini P. Determination of malathion by homogeneous liquid-liquid micro extraction via flotation assistance combined with gas chromatography in water samples. *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, 2019, vol. 33, no 1, pp. 1-10. doi: 10.4314/bcse.v33i1.1
10. Kul'skiy L.A. *Teoreticheskiye osnovy i tekhnologiya konditsionirovaniya vody* [Chemist Handbook, Vol. 3], Kiyev: Nauk. Dumka, 1980. 563 p. (in Russian).
11. Grebenyuk V.D. *Obessolivaniye vody ionitami* [Chemist Handbook], Moskva: Khimiya, 1980. 254 p. (in Russian).
12. Pawlecki-Vonderheide A.M., Munch D.J., Munch J.W. Research associated with the development of EPA method 552.2. *J. Chromatogr. Sci.*, 1997, vol. 35, no. 7, pp. 293-301. doi: 10.1093/chromsci/35.7.293
13. Nikolaou A.D., Lekkas T.D., Golfopoulos S.K., Kostopoulou M.N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta*, 2002, vol. 56, pp. 717-726. doi: 10.1016/S0039-9140(01)00613-0
14. Sirotkin R.G., Elipasheva E.V., Krylov V.A., Grubov R.E., Lutoshkina K.A. [Determination of chloroacetic acids using ion chromatography with liquid-phase microextraction preconcentration]. *Analitika i kontrol* [Analytics and control], 2020, vol. 24, no 1, pp. 31-39. doi: 10.15826/analitika.2020.24.1.004 (in Russian).

## REFERENCES

1. Andruch V., Burdel M., Kocurova L., Sandrejova J., Balogh I.S. Application of ultrasonic irradiation and vortex agitation in solvent microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 49, pp. 1-19. doi: 10.1016/j.trac.2013.02.006
2. Krylov V.A., Volkova V.V., Savel'yeva O.A. [Microextraction preconcentration of impurities with ultrasonic dispersion of extraction solvent]. *Analitika i kontrol* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no 1, pp. 81-88. doi: http://dx.doi.org/10.15826/analitika. 2013.17.1.011 (in Russian).