

УДК 543.05

ЯКИМЧУК М.В., ЛЕВЧИК В.М., ЗУЙ М.Ф., ЗАЙЦЕВ В.Н.

### **АЦИЛЮВАННЯ ТА ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДИФЕНІЛКЕТОНІВ**

*Показана можливість використання дисперсійної рідинної мікроекстракції з дериватизацією оцтовим ангідридом при ГХ/ПІД визначенні бензофенонів у водних зразках. Оптимізовані умови дериватизації і дисперсійної мікроекстракції 2-гідроксibenзофенону, бензофенону-3 та бензофенону-1. Проведений ГХ/ПІД аналіз зразків природних вод за методом «введено – знайдено» після підготовки проб запропонованим методом. Отримані результати свідчать про достатню точність та відтворюваність методу.*

**Ключові слова:** дисперсійна рідинна мікроекстракція, бензофенони, дериватизація, газова хроматографія

*Показана возможность использования дисперсионной жидкостной микроэкстракции с дериватизацией уксусным ангидридом при ГХ/ПИД определении бензофенонов в водных образцах. Оптимизированы условия дериватизации и дисперсионной микроэкстракции 2-гидроксибензофенона, бензофенона-3 и бензофенона-1. Проведен ГХ/ПИД анализ образцов природных вод по методу «введено – найдено» после подготовки проб предложенным методом. Полученные результаты свидетельствуют о достаточной точности и воспроизводимости метода.*

**Ключевые слова:** дисперсионная жидкостная микроэкстракция, бензофеноны, дериватизация, газовая хроматография

*The possibility of dispersive liquid phase microextraction and derivatization with acetic anhydride and GC/FID determination of benzophenones is shown. The parameters of derivatization and dispersive microextraction of 2 hydroxybenzophenone, benzophenone-3 and benzophenone-1 were optimized. The microextraction has been developed for GC/FID determination of benzophenones in natural waters and it has been examined by “add and found” method. The results of benzophenones determination showed good precision and repeatability.*

**Keywords:** dispersive liquid phase microextraction, benzophenones, derivatization, gas chromatography

#### **Вступ**

З метою послаблення руйнівного впливу ультрафіолетового (УФ) опромінення на організм людини використовують низку сполук, які здатні інтенсивно поглинати це опромінення. Такі сполуки часто об'єднують в групу УФ-фільтрів і додають в косметичні та фармацевтичні засоби, тканинні матеріали та полімери і навіть у харчові продукти. В Європейському Союзі дозволено для використання в косметичних та інших виробках 28 УФ-фільтрів [1]. Одними з найбільш вживаних УФ-фільтрів є похідні дифенілкетонів і, зокрема, гідроксильовані бензофенони (БФ) [2]. Похідні бензофенону додають у косметику для засмаги, щоденні косметичні засоби особистої гігієни, такі як креми, губні помади, шампуні, гелі для душу тощо. Також бензофенони містяться в деяких фарбах, емалях та пігментах, а також в полімерах [3, 4]. Через високу стабільність при використанні засобів, що містять похідні бензофенону, останні можуть потрапляти в природну воду та ґрунти, а звідти – в живі організми. Завдяки високій ліпофільності БФ здатні накопичуватися в організмі,

провокувати алергічні реакції, в окремих випадках – негативно впливати на ендокринну систему [5 – 8]. Тому вміст БФ в косметичних та фармацевтичних засобах, харчових продуктах та пакувальних матеріалах регламентується регулюючими органами США, Європи та Японії [9 – 13]. Розробляються також методи визначення вмісту БФ в природних водах та біологічних матеріалах [14 – 17].

Вміст БФ в біоматеріалах та об'єктах навколишнього середовища визначають газохроматографічно [18, 19] та методом високоефективної рідинної хроматографії [20 – 22] після відповідної пробопідготовки, яка включає методи виділення та концентрування. Запропоновано використання твердофазної [23 – 25] та рідинної [26 – 28] екстракції, різних варіантів мікроекстракції (МЕ) [29 – 32], які особливо інтенсивно розвиваються останніми роками. Основними перевагами МЕ є малий об'єм зразка, що аналізується, спрощення процедури підготовки проб і відповідно зниження собівартості аналізу та його екологічної безпечності [32]. Проте, використання МЕ можливе лише для сполук, що мають високі коефіцієнти розподілу донорної (зазвичай водної) та акцепторної фаз [32]. Гідроксильовані БФ, в молекулі яких міститься кілька фенольних груп, визначати газохроматографічно складно, а часом і неможливо, а ступінь їх вилучення в акцепторну фазу – низький.

З метою підвищення повноти вилучення в акцепторну фазу, покращення хроматографічного визначення фенольних сполук застосовують їх дериватизацію силанізуючими [2, 7, 24] та ацилюючими [27, 33] реагентами.

Метою нашого дослідження було вивчення впливу дериватизації БФ на аналітичні характеристики їх газохроматографічного визначення після концентрування похідних методом дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДМЕ).

## **Експериментальна частина**

### **Матеріали і обладнання**

В роботі використовували 2-гідроксибензофенон (БФ-2ОН), 2-гідрокси-4-метоксибензофенон (бензофенон-3, БФ-3), 2,4 -дигідроксибензофенон (бензофенон-1, БФ-1) виробництва Sigma–Aldrich чистоти 99 %.

Використовували органічні розчинники: ацетон, метанол, хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан, ацетонітрил, оцтовий ангідрид кваліфікації „х.ч.". Всі інші реактиви, які застосовували в роботі, мали кваліфікацію „х.ч." або „ч.д.а.". Розчини з необхідним рН готували використовуючи 0,1М НСІ і 0,001М розчини КОН. Кислотність контролювали за допомогою рН-метра «рН – 150 МИ» зі скляним електродом.

Аналіз проб проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були наступними: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною шару нерухомої фази 0,25 мкм. Швидкість потоку газу-носія (гелію) – 2 см<sup>3</sup>/хв. Температура печі – 100 °С, 100 – 180 °С (5 °С/хв.), 180 – 270 °С (25 °С/хв.); температура випарника – 270 °С, режим без поділу потоку (Splitless). Для визначення застосовували полуменево-іонізаційний детектор (ПД); температура ПД – 300 °С.

Як газ-носієм використовували гелій газоподібний (стиснений), чистоти 99,9995 %, водень газоподібний технічний, марки А, чистоти 99,99 %, компресор повітря OMA OL 2/25 (Італія).

### **Приготування розчинів**

Стандартний розчин суміші бензофенонів (з концентрацією 1 мг/см<sup>3</sup> кожного бензофенону) готували розчиненням наважок бензофенонів масою 0,01 г в 10 см<sup>3</sup> метанолу. Розчин бензофенонів з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> готували розчиненням вихідного розчину метанолом. Розчини з меншою концентрацією готували розведенням розчину 100 мг/дм<sup>3</sup> дистильованою водою.

### Побудова градувального графіку для визначення бензофенонів

Для побудови градувального графіку готували серію розчинів суміші бензофенонів (діапазон концентрацій: 0,05 – 1,00 мг/дм<sup>3</sup>), проводили дисперсійну мікроекстракцію з дериватизацією і інжектували в хроматограф.

Градувальний графік побудовано за залежністю площі піку (S, pA\*s) від концентрації бензофенонів.

### Проведення дисперсійної мікроекстракції (ДМЕ) з дериватизацією оцтовим ангідридом

У віали на 10 мл додавали 1 мл ацетонітрилу, водні розчини бензофенонів для створення концентрації 0,2 мг/дм<sup>3</sup> кожного, 0,5 мл розчину гідроксиду натрію 0,1 М, оцтовий ангідрид і дисперсійну суміш – екстракційний та дисперсійний розчинники. Загальний об'єм розчину становив 5 мл. Розчини залишали на 15-20 хв, періодично струшуючи, проводили їх центрифугування впродовж 5 хв при швидкості 800 об/хв. Центрифугування призводило до розшарування акцепторної та донорної фаз. З акцепторної фази мікрошприцем відбирали 1 мкл розчину, який інжектували в газовий хроматограф.

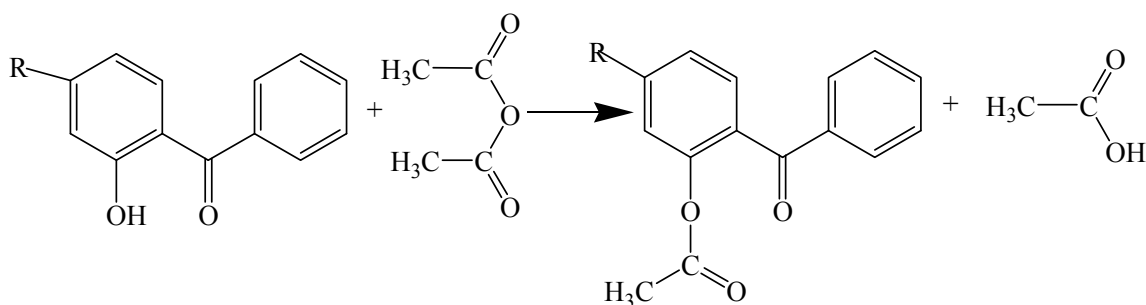
### Методика аналізу реальних зразків

В якості реальних зразків були проаналізовані проби річкової та озерної води. Аналіз проводили за методом «введено – знайдено». Аліквота для аналізу була відібрана безпосередньо з аналізованого розчину. У віалу додавали 1 мл ацетонітрилу, певну аліквотну частину досліджуваної води, розчин суміші бензофенонів з концентрацією 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, 0,1 М розчин NaOH для створення рН 10 – 12. Для проведення дисперсійної мікроекстракції з дериватизацією до аналізованого розчину додавали дисперсійну суміш: 500 мкл метанолу, 30 мкл тетраклорметану та 200 мкл оцтового ангідриду. Розчин витримували 15 хв, після чого центрифугували. Відбирали 1 мкл екстракту мікрошприцем і інжектували у хроматограф, визначали площі хроматографічних піків.

Проби природної води були відібрані в р. Дніпро (в районі м. Києва), в озері (в районі м. Козятина), Чорному морі – в районі м. Берегового (Україна) та м. Созополь (Болгарія). Водні проби природної води були попередньо відфільтровані через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм, температура зберігання – (+ 4 °С).

### Результати та обговорення

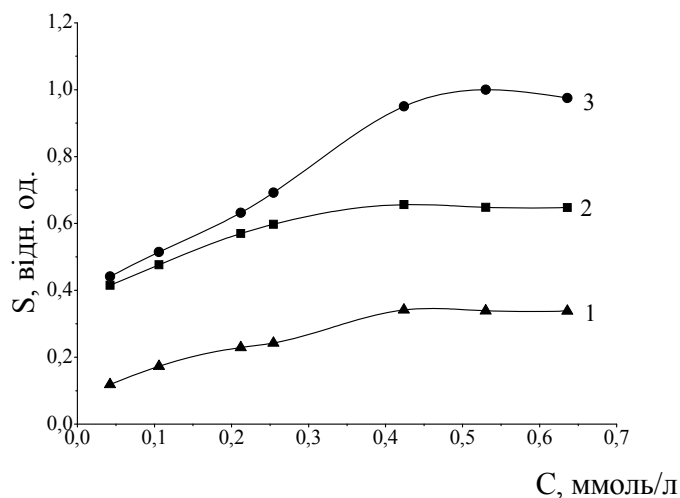
При дериватизації похідних дифенілкетонів оцтовим ангідридом проходить їх ацилювання за схемою:



де R – H, OH, OCH<sub>3</sub>.

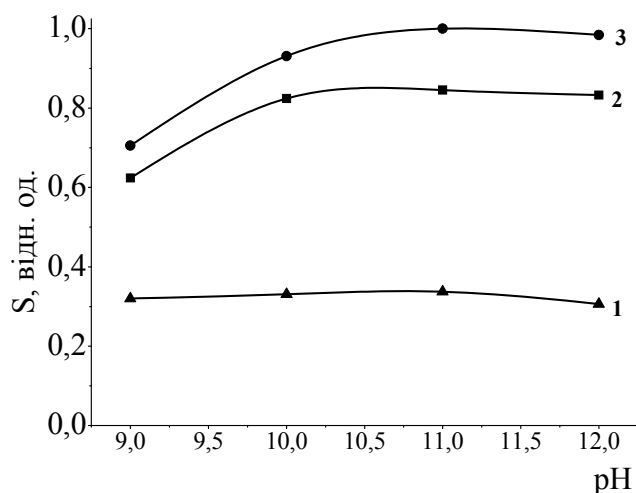
В роботі було досліджено умови ацилювання гідроксильованих бензофенонів, а саме бензофенону-1, бензофенону-3 та 2-гідроксибензофенону. Вплив оцтового ангідриду на швидкість та повноту ацилювання індивідуальних БФ досліджували з даних їх хроматографічного визначення в інтервалі концентрацій ацилюючого реагенту 0,02 – 0,7 ммоль/л. Як видно з рисунку 1, найбільш повно ацилпохідні утворюються при концентрації оцтового ангідриду 0,35 – 0,40 ммоль/л, тобто при 300 – 400 кратному мольному надлишку. Зменшення хроматографічних сигналів продуктів ацилювання при

більших концентраціях оцтового ангідриду може бути пов'язано з підвищенням кислотності розчину та зсувом рівноваги реакції в сторону вихідних речовин.



**Рис. 1.** Залежність аналітичного сигналу бензофенонів ( $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ) від концентрації оцтового ангідриду: 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3.

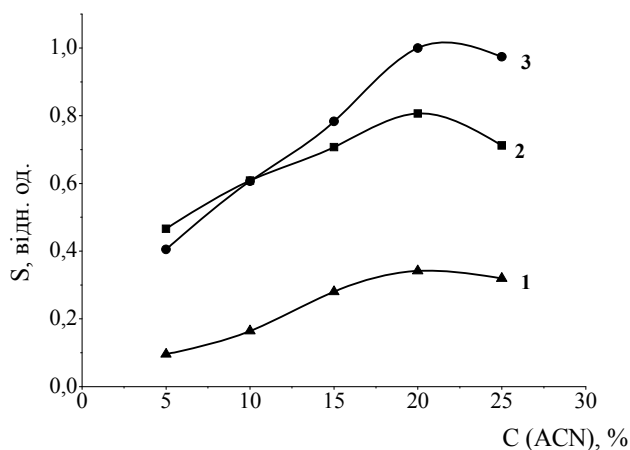
Реакції ацилювання найбільш повно проходять в органічних розчинниках або у водно-органічному розчині в лужному середовищі [34]. При цьому зв'язується побічний продукт реакції – оцтова кислота, що утворюється при гідролізі оцтового ангідриду і може спричиняти руйнування хроматографічної колонки. При проведенні дериватизації був досліджений інтервал рН 9 – 12. Як видно з рисунку 2, найвищі площі піків дифенілкетонів спостерігаються в інтервалі рН 10 – 12, що узгоджується з умовами ацилювання з літератури [34].



**Рис. 2.** Залежність аналітичного сигналу від рН розчину ( $C_{\text{БФ}}=0,2 \text{ мг/дм}^3$ ): 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3.

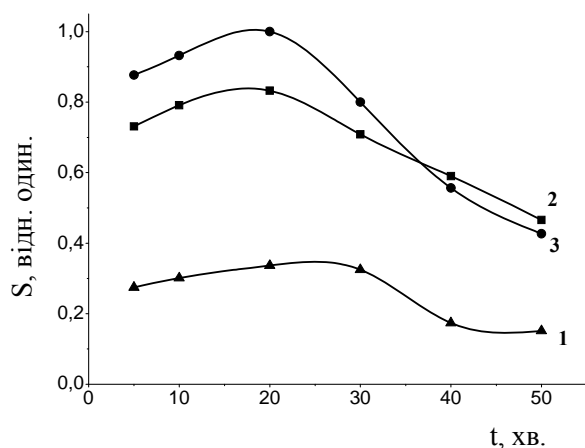
Оскільки оцтовий ангідрид погано розчиняється у воді ( $2,6 \text{ г/100мл}$ ) та добре – в ацетонітрилі ( $40 \text{ г/100 мл}$ ) [35, 36], то для більш повного проходження реакції ацилювання дифенілкетонів її проводять в водно-ацетонітрильному середовищі. Було вивчено вплив вмісту ацетонітрилу на повноту ацилювання аналітів в водно-органічному розчині. Як видно з рисунку 3, найвищі хроматографічні сигнали отримано при концентрації ацетонітрилу 20%. При подальшому збільшенні його вмісту сигнал дещо зменшується, що можна

пояснити частковим розчиненням екстракційної краплі, що містить бензофенони, в водно-ацетонітрильному розчині.



**Рис. 3.** Залежність аналітичного сигналу від концентрації ацетонітрилу  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C_{\text{БФ}}=0,2 \text{ мг/дм}^3$ ): 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3.

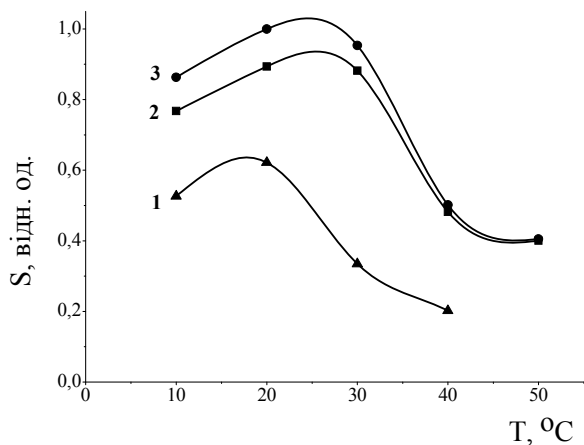
Також нами оптимізовано такі параметри реакції дериватизації бензофенонів, як температура і швидкість. Як видно з рисунків 4 та 5, найбільш кількісно реакція утворення ацилпохідних відбувається за 15 хв. і при температурі  $20^\circ\text{C}$ . При подальшому збільшенні часу проведення реакції та температури площі піків ацилпохідних бензофенонів зменшуються, що пояснюється частковим гідролізом оцтового ангідриду в водно-ацетонітрильному розчині.



**Рис. 4.** Залежність аналітичного сигналу від часу дериватизації ( $C_{\text{БФ}}=0,2 \text{ мг/дм}^3$ ): 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3.

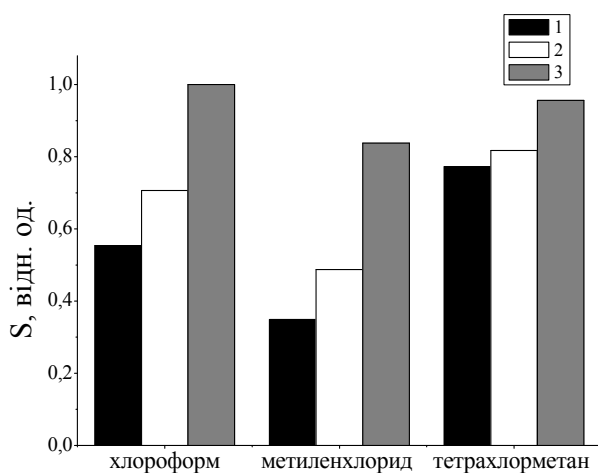
Дериватизацію дифенілкетонів проводили в поєднанні з дисперсійною мікроекстракцією (ДМЕ). ДМЕ базується на введенні у водний розчин цільових аналітів дисперсійної суміші: дисперсійного (полярного) та екстракційного (неполярного) розчинників, в результаті чого утворюється емульсія – тисячі крапель органічного розчинника, що рівномірно розпорошені в водній матриці. Процес мікроекстракції аналіту в краплю проходить миттєво внаслідок великої поверхні масообміну між молекулами речовини в водній та органічній фазі. Після завершення процесу мікроекстракції розчин центрифугується для утворення органічної краплини екстракту аналіту за умови, що екстракційний розчинник має густину більше  $1 \text{ г/см}^3$ . З отриманого екстракту відбирається проба мікрошприцем і інjektується в хроматограф.

Для оптимізації умов дисперсійної рідинної мікроекстракції найголовнішим є встановлення складу дисперсійної суміші, що включає в себе дисперсійний та екстракційний розчинники.



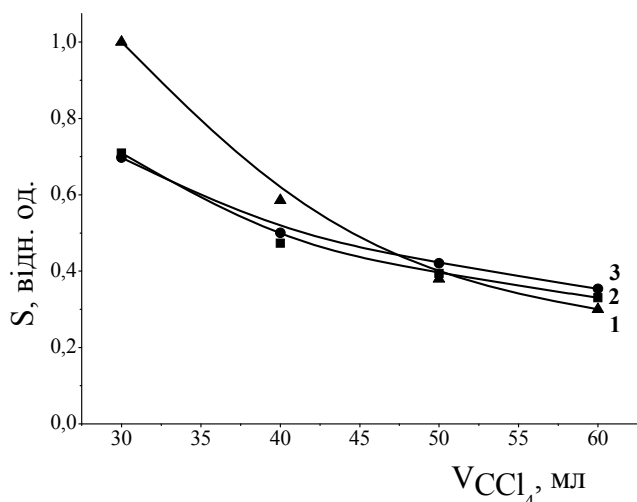
**Рис. 5.** Залежність аналітичного сигналу від температури ( $C_{\text{БФ}}=0,2$  мг/дм<sup>3</sup>): 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3.

Були досліджені такі хлорвмісні екстракційні розчинники: хлороформ, метиленхлорид та тетрахлорметан. З рис. 6. видно, що всі ці розчинники екстрагують ацильовані похідні бензофенонів, серед них найбільш ефективним розчинником виявився тетрахлорметан.



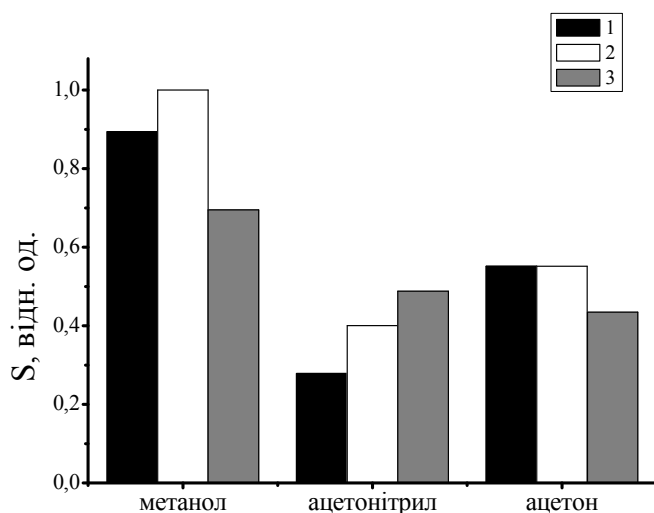
**Рис. 6.** Залежність аналітичного сигналу від природи екстракційного розчинника, дисперсійний розчинник – метанол ( $C_{\text{БФ}}=0,2$  мг/дм<sup>3</sup>): 1 – БФ-2ОН, 2 – БФ-3, 3 – БФ-1.

Наступним етапом було дослідження впливу об'єму тетрахлорметану на площу хроматографічних піків. Було логічним припустити, що зі зменшенням об'єму екстракційного розчинника та однаковою вмісті аналіту у водній фазі його концентрація в екстракті буде збільшуватися. Як видно з рис. 7, для всіх досліджуваних дифенілкетонів це підтверджується результатами експерименту. Оптимальним об'ємом було визначено об'єм тетрахлорметану 30 мкл, при якому досягаються найбільші концентрації дифенілкетонів в екстракті. При подальшому зменшенні об'єму краплини виникають незручності при відборі проби та погіршується відтворюваність результатів аналізу.



**Рис. 7.** Залежність аналітичного сигналу від об'єму тетрахлорметану, дисперсійний розчинник - метанол ( $C_{БФ}=0,2$  мг/дм<sup>3</sup>): 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 –БФ-3.

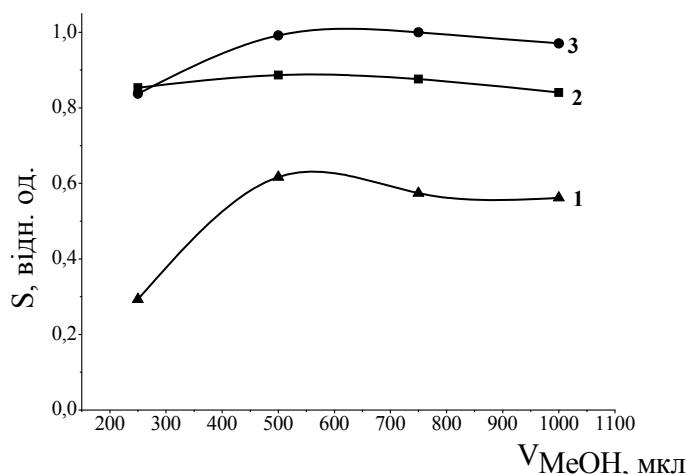
В якості дисперсійних розчинників досліджено метанол, ацетонітрил, ацетон. З рис. 8 видно, що найкращі хроматографічні сигнали ацилдериватів були отримані для системи метанол-тетрахлорметан, яку було обрано для подальших досліджень.



**Рис. 8.** Залежність аналітичного сигналу від природи дисперсійного розчинника, екстракційний розчинник – тетрахлорметан ( $C_{БФ}=0,2$  мг/дм<sup>3</sup>): 1. БФ-2ОН, 2. БФ-3, 3. БФ-1.

Об'єм дисперсійного розчинника при проведенні мікроекстракції досліджували в діапазоні 250-1000 мкл. Як видно з рисунку 9, при збільшенні кількості метанолу спочатку площі піків ацилпохідних збільшуються і виходять на максимальні значення, після чого площі зменшуються слабо. Посилення хроматографічних сигналів можна пояснити збільшенням кількості диспергованих краплин в водній фазі та відповідно ростом площі контакту між органічною та водною фазами.

Для формування екстракційної краплини використовували центрифугування впродовж 5 хв.



**Рис. 9.** Залежність аналітичного сигналу від об'єму дисперсійного розчинника – метанолу  $C_{БФ}=0,2\text{мг/дм}^3$ : 1 – БФ-1, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-3

Були побудовані градувальні графіки для визначення бензофенонів після дисперсійної мікроекстракції з водних розчинів в поєднанні з дериватизацією оцтовим ангідридом. Лінійний діапазон концентрацій дифенілкетонів знаходиться в інтервалі 0,05 – 1,00 мг/дм<sup>3</sup> ( $R^2= 0,987 - 0,997$ ).

$$S_{\text{Ацил-БФ-2ОН}}=(9\pm 33)+(1887\pm 59)C_{\text{БФ-2ОН}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (R^2= 0,995)$$

$$S_{\text{Ацил-БФ-3}}=(30\pm 40)+(2098\pm 72)C_{\text{БФ-3}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (R^2= 0,994)$$

$$S_{\text{Ацил-БФ-1}}=(55\pm 8)+(442\pm 15)C_{\text{БФ-1}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (R^2= 0,994)$$

де  $C$  – концентрація бензофенону у водному розчині.

Виходячи з отриманих даних проведено розрахунок меж виявлення бензофенонів за  $3\sigma$ -критерієм при їх ГХ/ПД визначенні після ДМЕ та дериватизації та порівняні з даними ДМЕ без дериватизації (таблиця 1).

**Таблиця 1**

**Порівняння меж виявлення бензофенонів у водному розчині після ДМЕ без та з дериватизацією оцтовим ангідридом**

Назва аналізу	Межа ГХ виявлення, мг/дм <sup>3</sup>	
	ДРМЕ з дериватизацією	ДРМЕ без дериватизації
БФ-2ОН	0,05	0,09
БФ-3	0,06	0,15
БФ-1	0,05	— *

\*БФ-1 не визначається ГХ/ПД без дериватизації.

На рис.10 представлені хроматограми бензофенону-1, бензофенону-3 та 2-гідроксибензофенону після проведення ДМЕ з водних матриць в поєднанні з дериватизацією та без неї.

Дані таблиці 1 та рисунку 10 вказують на вищу ефективність дисперсійної мікроекстракції БФ-1, БФ-3 та 2ОН-БФ з дериватизацією, ніж ДМЕ даних бензофенонів без утворення ацилпохідних.



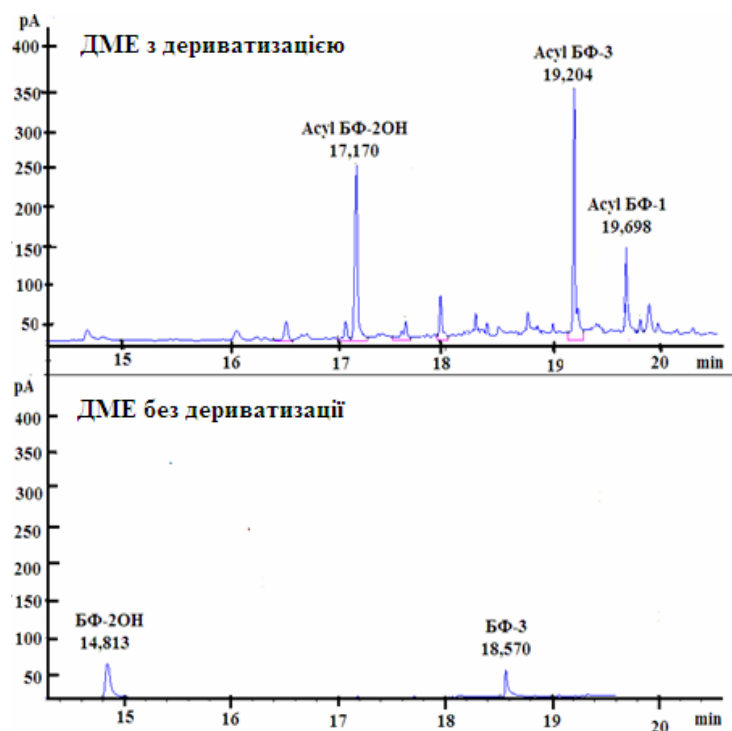


Рис. 10. Порівняння хроматограм БФ отриманих з дериватизацією і без.

Запропонований метод пробопідготовки застосовано для вилучення дифенілкетонів з проб морської, річкової та озерної води, після чого проведено ГХ/ПД визначення цільових компонентів за методом «введено – знайдено». Отримані результати (табл. 2) свідчать про те, що розроблена методика пробопідготовки бензофенонів в поєднанні з ГХ/ПД визначенням характеризується достатньо високою точністю та відтворюваністю ( $S_r, \% = 0,1-8,3$ ).

Таблиця 2  
Результати аналізу річкової, морської та озерної води (n=3, P=95 %)

Об'єкт	Вміст БФ-2ОН, мг/дм <sup>3</sup>			Вміст БФ-3, мг/дм <sup>3</sup>			Вміст БФ-1, мг/дм <sup>3</sup>		
	Введено	Знайдено	$S_r, \%$	Введено	Знайдено	$S_r, \%$	Введено	Знайдено	$S_r, \%$
Річкова вода, р. Дніпро	0,2	0,16±0,02	4,8	0,2	0,16±0,03	9,5	0,2	0,1±0,01	4,4
Річкова вода, р. Дніпро	0,05	0,06±0,01	8,3	0,05	0,08±0,005	9,0	0,05	0,06±0,01	7,0
Озеро «Голосієво»	0,2	0,19±0,03	6,2	0,2	0,2±0,04	8,6	0,2	0,25±0,03	4,4
Озеро «Голосієво»	0,05	0,08±0,0002	0,11	0,05	0,09±0,005	2,1	0,05	0,19±0,01	2,9
Морська вода, м. Берегове (Україна)	0,2	0,21±0,01	2,3	0,2	0,18±0,02	3,2	0,2	0,20±0,01	3,7
Морська вода м. Созополь (Болгарія)	0,2	0,22±0,02	4,6	0,2	0,21±0,01	5,1	0,2	0,19±0,02	2,8

### Висновки

Показано можливість використання дисперсійної рідинної мікроекстракції з дериватизацією оцтовим ангідридом при ГХ/ПД визначенні бензофенонів у зразках води. Оптимізовано умови дериватизації і дисперсійної мікроекстракції 2-гідроксibenзофенону,

бензофенону-3 та бензофенону-1, що дало можливість підвищити ефективність пробопідготовки і визначення. Показано, що застосування дисперсійної рідинної мікроекстракції з дериватизацією оцтовим ангідридом дозволяє покращити хроматографічні характеристики та знизити межі виявлення бензофенонів при їх хроматографічному детектуванні в порівнянні з дисперсійною мікроекстракцією без дериватизації.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Zenker A., Schmutz H., Fent K.** Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples // *Journal of Chromatography A.* – 2008. – V. 1202. – P. 64 – 74.
2. **Tarazona I., Chisvert A., Leon Z., Salvador A.** Determination of hydroxylatedbenzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry // *Journal of Chromatography A.* – 2010. – V. 1217. – P. 4771 – 4778.
3. **Negreira N., Rodriguez I., Rubi E., Cela R.** Dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 398. – P. 995 – 1004.
4. **Ye L., Lui J., Yang X., Peng Y., Xu L.** Orthogonal array design for the optimization of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of benzophenone-type UV filters // *J. Sep.Sci.* – 2010. – V. 34. – P. 700– 706.
5. **Wang L.-H.** Toxicokinetics and metabolisms of benzophenone-type UV filters in rats // *Chromatographia.* – 1999. – V. 50. № 9/10. – P. 565 – 570.
6. **Yang H. Y., Li H. F., Masahito I., Lin J-M., Guo S.G., Ding M. Y.** Combination of dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction with HPLC analysis for the determination of UV filters in cosmetic products // *Science China Chemistry.* – 2011. – V. 54. – № 10. – P. 1627 – 1634.
7. **Negreirs N., Rdriguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R.** Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* – 2009. – V. 638. – P. 36 – 44.
8. **Okanouchi N., Honda H., Ito R., Kuwaguchi M., Saito K., Nakazawa H.** Determination of Benzophenone in River-water Samples Using Drop-based Liquid Phase Microextraction Couplad with Gas Chromatography/Mass Spectrometry // *Analytical sciences.* – 2008. – V. 24. – P. 627 – 630.
9. **Rodil R., Schrader S., Moeder M.** Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry // *Journal of Chromatography A.* – 2009. – V. 1179. – P. 81 – 88.
10. **Chisvert R., Pascual-Marti M.C., Salvador A.** Determination of the UV filters worldwide authorised in sunscreens by high-performance liquid chromatography Use of cyclodextrins as mobile phase modifier // *Journal of Chromatography A.* – 2001. – V. 921. – P. 207 – 215.
11. **Padula C., Campana N., Santi P.** Simultaneous determination of Benzophenone-3, retinol and retinyl acetate in pig ear skin layers by high-performanse liquid chromanjectory // *Biomedical Chromatography.* – 2008. – V. 22. – P. 1060 – 1065.
12. **Song Y.S., Park H.J., Komolprasert V.** Analytical Procedure for Quantifying Five Compounds Suspected as Possible Contaminants in Recycled Paper/Paperboard for Food Packaging // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – V. 48. – P. 5856 – 5859.
13. **Guillot S., Kelly M. T., Fenet H., Larroque M.** Evaluation of solid-phase microextraction as an alternative to the official method for the analysis of organic micro-pollutants in drinking water // *Journal of Chromatographia A.* – 2006. – V. 1101. – P. 45 – 52.

14. **Negreira N., Rodriguez I., Rubi E., Cela R.** Silicone discs as disposable enrichment probes for gas chromatography-mass spectrometry determination of UV filters in water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 400. – P. 603 – 611.
15. **Leon Z., Chisvert A., Tarazona I., Salvador A.** Solid-phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry analytical method for the determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and its metabolites in both human urine and semen // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 398. – P. 831– 843.
16. **Kunisue T., Wu Q., Tanabe S., Aldous K. M., Kannan K.** Analysis of five benzophenone-type UV filters in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Analytical Methods.* – 2010. – V. 2. – P. 707 – 713.
17. **Kuwaguchi M., Ito R., Honda H., Endo N., Okanouchi N., Saito K., Seto Y., Nakazawa H.** Measurement of Benzophenones in Human Urine Samples by Stir Bar Sorptive Extraction and Thermal Desorption-Gas Chromatography–Mass Spectrometry // *Analytical sciences.* – 2008. – V. 24. – P. 1509 – 1511.
18. **Felix T., Hall Br. J., Brodbelt J. S.** Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC– MS // *Analytica Chimica Acta.* – 1998. – V. 371. – № 2–3. – P. 195 – 203.
19. **Lambropoulou D.A., Giokas D.L., Sakkas V.A., Albanis T.A., Karayannis M.I.** Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction // *Journal of Chromatographia A.* – 2002. – V. 967. – P. 243 – 253.
20. **Vidal L., Chisvert A., Canals A., Salvador A.** Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis // *Journal of Chromatography A.* – 2007. – V. 1174. – P. 95 – 103.
21. **Pedrouzo M., Borrull F., Marce R. M., Pocurull E.** Stir-bar-sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 397. – P. 2833 – 2839.
22. **Orsi D.De, Giannini G., Gogliardi L., Berri S., Bolasco A., Carp;ani I., Tonelli D.** Simple Extraction and HPLC Determination of UV-A and UV-B Filters in Sunscreen Products // *Chromatographia.* – 2006. – V. 64. – № 9/10. – P. 509 – 515.
23. **Haunschmidt M., Klampfl C. W., Buchberger W., Hertsens R.** Determination of organic UV filters in water by stir bar sorptive extraction and direct analysis in real-time mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 397. – P. 269– 275.
24. **Cuderman P., Heath E.** Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – V. 387. – P. 1343– 1350.
25. **Gonzalez H., Jacobson. C-E., Wennberg A-M., Larko O., Farbrot A.** Solid-Phase Extraction and Reverse-Phase HPLC: Application to Study the Urinary Excretion Pattern of Benzophenone-3 and its Metabolite 2,4-Dihydroxybenzophenone in Human Urine // *Analytical Chemistry Insights.* – 2008. – V. 3. – P. 1– 7.
26. **Kuwaguchi M., Ito R., Honda H., Koganei Y., Okanouchi N., Saito K., Seto Y., Nakazawa H.** Miniaturized hollow fiber assisted liquid-phase microextraction and gas-chromatography–mass spectrometry for determination of benzophenone and derivates in human urine sample // *Journal of Chromatography B.* – 2009. – V. 77. – P. 298 – 302.
27. **Ito R., Kuwaguchi M., Koganei Y., Honda H., Okanouchi N., Sakui N., Saito K., Nakazawa H.** Development of Miniaturized Hollow-fiber Assisted Liquid-phase Microextraction with in situ Acyl Derivatization Followed by GC-MS for the Determination of Benzophenones in Human Urine Samples // *Analytical sciences.* – 2009. – V. 25. – P. 1033 – 1037.
28. **Zhang P-P., Shi Z-G., Yu Q-W., Feng Y-Q.** A new device for magnetic stirring-assisted dispersive liquid–liquid microextraction of UV filters in environmental water samples // *Talanta.* – 2011. – V. 83. – P. 1711– 1715.

29. **Rodil R., Schrader S., Moeder M.** Non-porous membrane-assisted liquid–liquid extraction of UV filter compounds from water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – V. 1216. – P. 4887 – 4894.
30. **Negreira N., Rodriguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R.** Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 638. – P. 36 – 44.
31. **Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.** Журн. Аналит.химии. – 2011. – Т. 66. – № 4. – P. 341.
32. **Salvador A., Chisvert A.** Sunscreen analysis: A critical survey on UV filters determination // *Anal. Chim. Acta*. – 2005. – V. 537. – № 1 – 2. – P. 1–14.
33. **Kawaguchia M., Ito R., Hondaa, Naoyuki Endoa, Okanouchia N., Saitoa H.K., Setob Y., Nakazawa H.** Simultaneous analysis of benzophenone sunscreen compounds in water sample by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. – 2008. – V. 1200. – P. 260 – 263.
34. **Knapp D.R.** Hand book of analytical derivatization reactions // John Wiley and Sons.: New Yorkю – 1979. –741с.
35. **Lid D.R.** CRC Handbook on Chemistry and Physics. 89<sup>th</sup> edition. – 2008. – P. 2736.
36. **M.TEDIA.** USA. High Purity Solvents. Material safety data sheet. Cap B solution (acetic anhydride in acetonitrile) MSDS No. M0506. – P. 1 – 7.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ*

*Надійшло до редакції  
10.03.2014*