

И.Б. Захаркив, М.Ф. Зуй, В.Н. Зайцев

**ДИСПЕРСИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ
МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФТАЛАТОВ В ВОДЕ**

Национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина
igorokos@ukr.net

Предложена методика извлечения фталатов из водных образцов, основанная на предварительном концентрировании целевых веществ при помощи дисперсионной жидкостной микроэкстракции, с последующим их газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. В оптимальных условиях микроэкстракции (0,25 см³ ацетонитрила и 0,05 см³ хлороформа в 10%-ном NaCl для объема водной пробы 8 см³) коэффициенты концентрирования фталатов составляют 360 – 393 при степени их извлечения 91 – 98%, а предел обнаружения достигает 3 – 8 мкг/дм³. Методика характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью.

Ключевые слова: газовая хроматография, дисперсионная жидкостная микроэкстракция, концентрирование, фталаты.

Введение. Фталаты (диэфиры *o*-фталевой кислоты) широко применяются в качестве пластификаторов при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения, преимущественно на основе поливинилхлорида и полистирола, а также синтетических и натуральных каучуков. Они не образуют химических связей с полимером, поэтому способны постепенно мигрировать из готовых изделий в окружающую среду. При использовании и утилизации полимерных изделий фталаты могут попадать в воду, почву, воздух, пищевые продукты и организм человека. А вследствие высокой термо- и фотостабильности, устойчивости к гидролизу в нейтральных средах они могут накапливаться в объектах окружающей среды [1–2].

Фталаты являются токсическими веществами, которые способны

© И.Б. Захаркив, М.Ф. Зуй, В.Н. Зайцев, 2015

аккумулироваться в жировых тканях живых организмов, и при воздействии в течение длительного времени проявляют мутагенное, канцерогенное и тератогенное действия [2 – 3]. Для наиболее токсических фталатов значения ПДК для питьевой воды составляют несколько мкг/дм³ [1]. При определении таких количеств анализируемого вещества необходимо применять высокоэффективные методы извлечения и концентрирования. В настоящее время известны нормативно утвержденные методики извлечения фталатов из воды жидкостной [4] и твердофазной экстракцией [5 – 7] с последующим их хромато-масс-спектрометрическим определением. В [8] предложена методика извлечения фталатов путем твердофазной экстракции на пористых полимерных сорбентах и проведен их количественный анализ в бассейне р. Днепр [9].

В последние годы наблюдается тенденция к миниатюризации и упрощению традиционных методов пробоподготовки, поэтому значительное развитие приобретают новые методы выделения и концентрирования, такие, как микроэкстракция (МЭ). Жидкостная МЭ имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной экстракцией, основными из которых являются уменьшение расхода органических растворителей и повышение эффективности концентрирования анализируемых веществ [10 – 12]. Предложены методики определения фталатов с помощью капиллярной [13], капельной [14 – 15] и твердофазной МЭ [16 – 17] с последующим газохроматографическим (ГХ) определением.

Один из типов жидкостной МЭ – дисперсионная, особенностью которой является резкое увеличение поверхности массообмена при диспергировании экстракционного растворителя на микрочастицы за счет третьего компонента – диспергатора, в результате чего межфазное равновесие устанавливается очень быстро [10].

Цель данной работы – исследование условий выделения и концентрирования фталатов из водных матриц в акцепторную фазу методом дисперсионной жидкостной МЭ с последующим их определением в концентрате методом ГХ с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Методика эксперимента. В работе использовали диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), диизобутилфталат (ДиБФ), дибутилфталат (ДБФ), диэтилгексилфталат (ДЭГФ) и диоктилфталат (ДОФ) производства "Sigma-Aldrich", а также органические растворители: ацетонитрил, ацетон, метанол, этанол, изопропанол (в качестве дис-

персионных), тетрахлоформ, хлороформ, дихлоформ, дихлоэтан (в качестве экстракционных). Все используемые растворители имели квалификацию "х.ч.". рН создавали с помощью 0,1М раствора НСl, 0,023М раствора КОН и ацетатных буферных растворов с рН 4; 5 и 5,5.

Содержание фталатов определяли на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N в следующих условиях: колонка HP-5 (30м×0,32мм×0,25мкм); газ-носитель гелий при 3,1 см³/мин; температура печи – 120 – 300 °С (20°С/мин), 300 °С (3 мин); температура испарителя – 300°С; режим без деления потока; детектор пламенно-ионизационный (350°С); объем инъекции – 0,001 см³. Для отделения акцепторной фазы от водного раствора использовали центрифугу РУ 180L (Россия). Кислотность растворов контролировали рН-метром рН-150 МИ (Россия).

Стандартные растворы фталатов с концентрацией 100 г/дм³ готовили растворением навесок ДМФ, ДЭФ, ДиБФ, ДБФ, ДЭГФ и ДОФ в ацетонитриле. Рабочие растворы фталатов с концентрациями 5 – 100 мг/дм³ готовили разбавлением стандартных ацетонитрилом, а с концентрациями 20 – 100 мкг/дм³ – разбавлением ацетонитрильных растворов водой.

Дисперсионную МЭ проводили следующим образом: к 8,0 см³ водного раствора фталатов добавляли смесь дисперсионного и экстракционного растворителей, перемешивали раствор в течение двух мин, после чего образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение пяти минут при скорости 4000 об/мин. Образовавшуюся в результате центрифугирования каплю раствора фталатов в экстракционном растворителе использовали для ГХ-анализа.

При выборе оптимальных органических растворителей, оптимального содержания сильного электролита объем экстракционного растворителя подбирали таким образом, чтобы объем выделяемой органической фазы составлял 0,02 – 0,025 см³. Оптимизацию дисперсионной МЭ проводили при концентрации каждого фталата 100 мкг/дм³.

Результаты и их обсуждение. Возможность применения дисперсионной МЭ для извлечения и концентрирования фталатов изучали на модельных водных растворах, содержащих шесть различных фталатов: ДМФ, ДЭФ, ДиБФ, ДБФ, ДЭГФ и ДОФ. Хроматограмма стандартной смеси с концентрациями каждого фталата 100 мг/дм³ приведена на рис. 1.

При проведении дисперсионной МЭ были оптимизированы следующие параметры: природа экстракционного и дисперсионного растворителей, их объем, концентрация NaCl, рН водного раствора, продолжительность проведения МЭ.

Одним из основных параметров оптимизации МЭ является выбор экстракционного растворителя. В качестве экстракционных были изучены следующие несмешивающиеся с водой растворители: тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан и дихлорэтан. Установлено, что при МЭ эффективное извлечение ($R > 80\%$) в акцепторную фазу происходило только для ДБФ и ДиБФ. Полнота извлечения фталатов зависела как от длины углеводородного радикала, так и природы экстракционного растворителя (рис. 2, а). ДМФ извлекается эффективнее в хлороформ ($R > 60\%$), чем в тетрахлорметан ($R < 20\%$), тогда как малолетучие фталаты (ДЭГФ, ДОФ) в условиях МЭ извлекались одинаково неэффективно ($R < 50\%$) во все растворители.

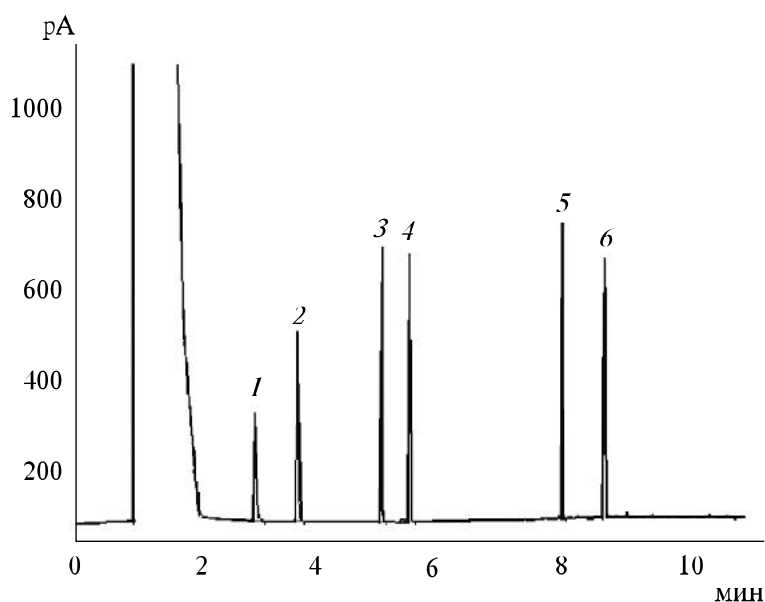


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора смеси фталатов: 1 – ДМФ, 2 – ДЭФ, 3 – ДиБФ, 4 – ДБФ, 5 – ДЭГФ, 6 – ДОФ.

Известно, что введение в водный раствор сильных электролитов повышает полноту извлечения анализируемых веществ. Содержание высаливателя, как правило, не превышает 10%. Этот факт был использован при оптимизации условий дисперсионной МЭ фталатов. На рис. 2, б приведены зависимости степени извлечения фталатов от природы экстракционного растворителя в акцепторную фазу из донорного раствора, содержащего 10% NaCl. В этих условиях наблюдается двух-трехкратное возрастание значений R для легколетучих (ДМФ, ДЭФ) и

малолетучих (ДЭГФ, ДОФ) фталатов. Использование в качестве экстракционного растворителя хлороформа позволяет достичь практически количественного ($R > 85\%$) извлечения всех анализируемых веществ. Поэтому дальнейшие исследования проводили при использовании хлороформа и 10%-ной добавки NaCl в водный раствор.

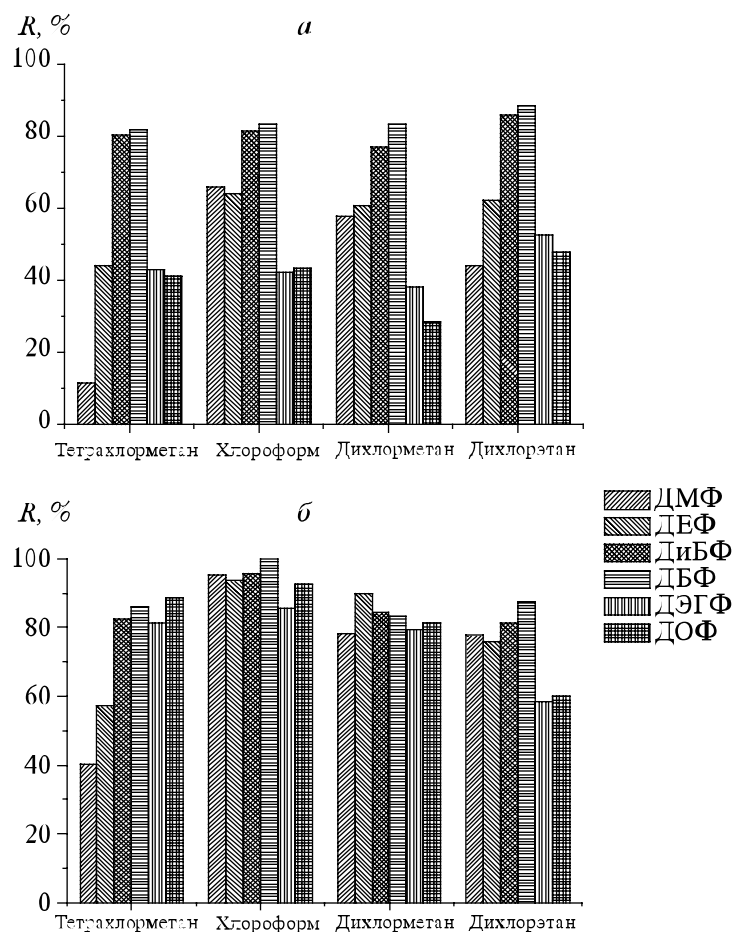


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фталатов от природы экстракционного растворителя в отсутствии (а) и присутствии (б) сильного электролита (10%-ный NaCl) в водном растворе ($V_{\text{ацетонитрила}} = 0,75 \text{ см}^3$).

На следующем этапе работы был оптимизирован объем экстракционного растворителя. При этом объем диспергирующего растворителя сохраняли постоянным, уменьшая объем первого. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что с уменьшением объема

экстракционного растворителя коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$) фталатов повышается, однако полнота извлечения анализируемых веществ проходит через максимум. В связи с этим в качестве оптимального выбран объем хлороформа, составляющий $0,05 \text{ см}^3$, который обеспечивает 97%-ное извлечение фталатов. Уменьшение его объема $< 0,05 \text{ см}^3$ приводит к резкому ухудшению воспроизводимости результатов анализа.

Таблица. 1. Зависимость среднего коэффициента концентрирования и средней степени извлечения фталатов от объема хлороформа ($V_{\text{ацетонитрила}} = 0,75 \text{ см}^3$, $C_{\text{NaCl}} = 10\%$)

$V, \text{ см}^3$	40	45	50	55	65	75
$K_{\text{конц}}$	395	312	287	192	148	98
$R, \%$	74	93	97	96	90	89

В качестве диспергирующих растворителей для МЭ концентрирования фталатов были изучены: ацетонитрил, ацетон, метанол, этанол и изопропанол. Диспергирующую способность указанных растворителей устанавливали в зависимости от степени извлечения анализируемых веществ образующимися микрочастицами экстракционного растворителя. Показано, что диспергирующая способность спиртов растет в ряду: метанол – этанол – изопропанол, при этом в изопропанол полнота извлечения анализируемых веществ достигает $> 80\%$ (рис. 3). Максимально эффективное извлечение фталатов в акцепторную фазу ($R > 85\%$) наблюдается при использовании в качестве диспергирующего растворителя ацетонитрила. Таким образом, для достижения максимального извлечения фталатов из водных растворов методом жидкостной дисперсионной МЭ необходимо использовать систему растворителей ацетонитрил – хлороформ.

Оптимизацию объема диспергирующего растворителя проводили для ацетонитрила с использованием постоянного объема ($0,05 \text{ см}^3$) экстракционного растворителя (рис. 4). Показано, что степень извлечения фталатов достигает максимума при использовании $0,25 - 0,35 \text{ см}^3$ ацетонитрила. Если же объем диспергирующего растворителя меньше, то полнота извлечения фталатов резко снижается. При более высокой концентрации ацетонитрила степень извлечения анализируемых веществ также несколько снижается, видимо, из-за повышения рас-

творимости фталатов в водно-ацетонитрильной фазе. Оптимальным выбран объем диспергатора, составляющий $0,25 \text{ см}^3$, поскольку при таком объеме фталатов наблюдается лучший аналитический сигнал по сравнению с объемом $0,35 \text{ см}^3$.

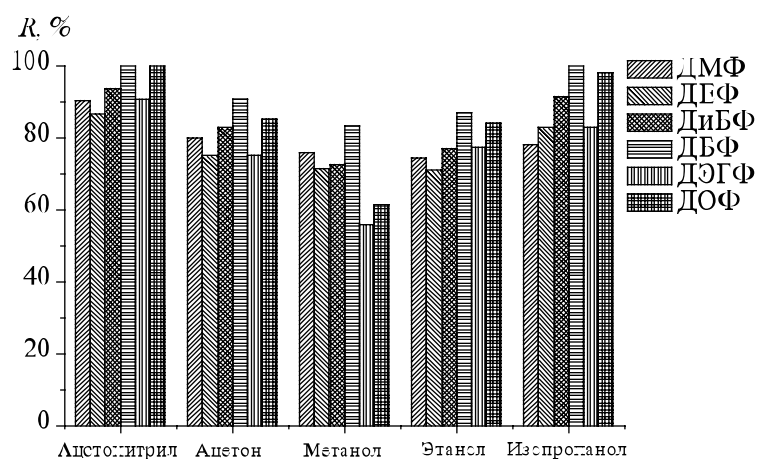


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фталатов от природы диспергирующего растворителя ($V_{\text{ацетонитрила}} - 0,35 \text{ см}^3$, $C_{\text{NaCl}} - 10\%$).

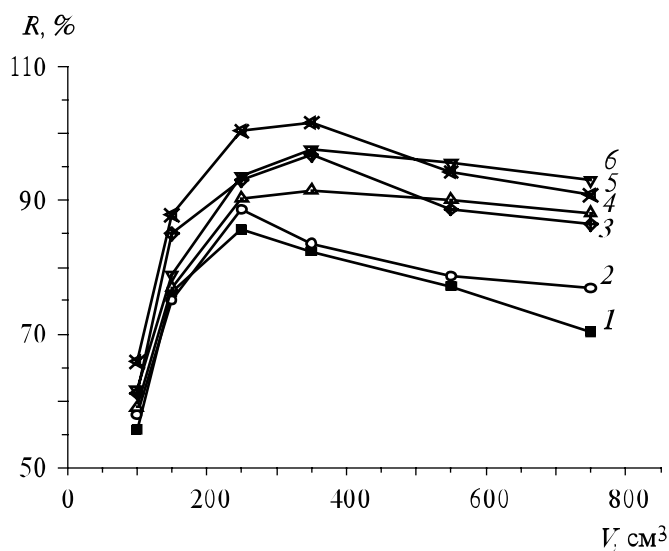


Рис. 4. Зависимость степени извлечения фталатов от объема диспергирующего растворителя: 1 – ДМФ, 2 – ДЭФ, 3 – ДЭГФ, 4 – ДиБФ, 5 – ДОФ, 6 – ДБФ ($V_{\text{хлороформа}} - 0,05 \text{ см}^3$, $C_{\text{NaCl}} - 10\%$).

Таким образом, оптимальным для жидкостной дисперсионной МЭ фталатов является использование 0,05 см³ хлороформа и 0,25 см³ ацетонитрила, которые образуют наиболее эффективную дисперсную систему с максимальной площадью массообмена.

При оптимальных объемах органических растворителей изучено влияние концентрации сильного электролита на эффективность дисперсионной МЭ фталатов. С ростом ионной силы раствора степень извлечения фталатов повышается, достигая максимума при массовой доле NaCl в водном растворе 10% (табл. 2).

Изучено влияние кислотности водного раствора на эффективность извлечения фталатов в среде с помощью 10%-ного раствора NaCl при оптимальном сочетании объемов хлороформа и ацетонитрила. Показано, что в диапазоне pH 2 – 8 аналитический сигнал фталатов не меняется по интенсивности, а при переходе в более щелочную среду – снижается, видимо, за счет частичного гидролиза фталатов.

Таблица 2. Зависимость средней степени извлечения фталатов от концентрации NaCl ($V_{\text{хлороформа}} = 0,05$, $V_{\text{ацетонитрила}} = 0,25$ см³)

$w_{\text{NaCl}}, \%$	0	1	3	5	8	10	12	15
$R, \%$	62	73	81	85	90	94	94	91

Также определено время, необходимое для достижения максимального извлечения фталатов из водной среды. Показано, что в выбранных условиях аналитический сигнал достигает максимума уже при перемешивании эмульсии в течение двух минут (рис. 5). С целью повышения воспроизводимости методики все исследования проводили при перемешивании эмульсии в течение трех минут.

В оптимальных условиях были рассчитаны количественные характеристики дисперсионного микроэкстракционного концентрирования различных фталатов (табл. 3). Показано, что в диапазоне концентраций анализируемых веществ 20 – 100 мкг/дм³ коэффициенты концентрирования составляют 360 – 393, а степень извлечения – 91 – 98% в зависимости от природы указанных веществ. Это позволяет при выбранном методе детектирования достигать предела обнаружения отдельных фталатов 2 – 8 мкг/дм³.

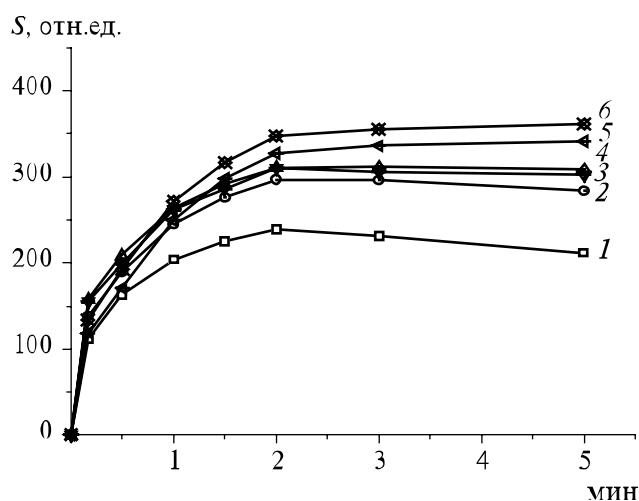


Рис. 5. Зависимость интенсивности аналитического сигнала фталатов от продолжительности микроэкстракции: 1 – ДМФ, 2 – ДЭФ, 3 – ДБФ, 4 – ДиБФ, 5 – ДОФ, 6 – ДЭГФ ($V_{\text{ацетонитрила}} = 0,25 \text{ см}^3$, $V_{\text{хлороформа}} = 0,05 \text{ см}^3$, $C_{\text{NaCl}} = 10\%$).

Таблица 3. Количественные характеристики дисперсионной микроэкстракции фталатов

Фталат	$K_{\text{конц}}$	$R, \%$	ПО*, мкг/дм ³
ДМФ	375	94	6
ДЭФ	373	93	5
ДиБФ	370	93	8
ДБФ	393	98	4
ДЭГФ	360	91	5
ДОФ	383	96	2

* Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию.

Разработанная методика была апробирована при анализе некоторых бутилированных минеральных вод методом "введено – найдено". Полученные данные (табл. 4) подтверждают точность и воспроизводимость этой методики, которая может быть использована также при анализе различных водных образцов.

Таблица 4. Результаты анализа минеральных вод методом "введено – найдено" (введено по 50 мкг/дм³ каждого фталата, n=3)

Фталат	Моршинская		София Киевская		BonAqua	
	найденно, мкг/дм ³	RSD, %	найденно, мкг/дм ³	RSD, %	найденно, мкг/дм ³	RSD, %
ДМФ	43,4	3,9	37,3	3,2	39,8	8,0
ДЭФ	51,2	5,9	49,8	6,6	57,2	8,3
ДиБФ	48,3	6,8	50,1	7,4	56,4	7,8
ДЭГФ	52,5	3,9	54,7	4,2	53,6	5,4
ДОФ	50,8	5,8	47,6	5,9	48,5	6,8

Выводы. Разработана простая и эффективная методика извлечения и концентрирования фталатов в водных образцах с применением дисперсионной жидкостной микроэкстракции и последующим определением методом ГХ-ПИД. Показано, что природа, объем экстракционного и диспергирующего растворителей, концентрация хлорида натрия играют определяющую роль в выборе условий микроэкстракции. При оптимальных условиях проведения микроэкстракции фталатов формируется экстракционная фаза малого объема – 0,02 см³, что при практически полном их извлечении дает возможность достичь высоких значений коэффициентов концентрирования. Разработанная методика микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения фталатов характеризуется хорошей точностью, чувствительностью и воспроизводимостью, что позволяет использовать ее в анализе различных водных образцов.

Резюме. Запропоновано методику вилучення фталатів з водних зразків, що ґрунтується на попередньому концентруванні цільових речовин за допомогою дисперсійної рідинної мікроекстракції, з подальшим їх газохроматографічним визначенням з полуменево-іонізаційним детектором. В оптимальних умовах мікроекстракції (0,25 см³ ацетонітрилу і 0,05 см³ хлороформу у 10%-ному NaCl для об'єму водної проби 8 см³) коефіцієнти концентрування фталатів складають 360 – 393 при ступенях їх вилучення 91 – 98%, а межа виявлення досягає 3 – 8 мкг/дм³. Методика характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

**DISPERSIVE LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION
FOR DETERMINATION OF PHTHALATES IN WATER**

Summary

A method of extraction of phthalates from water samples, based on the preconcentration of target compounds using dispersive liquid-phase microextraction, has been developed for gas chromatographic determination with flame ionization detector. Under the optimum microextraction conditions (250 ml of acetonitrile and 50 ul of chloroform in 10% NaCl for 8,0 ml aqueous sample) enrichment factors for phthalates were 360 – 393 with extraction recovery 91 – 98%, and the limits of detection reach 3 – 8 mkg/L. The method is characterized by good accuracy and reproducibility.

Список использованной литературы

- [1] *Майстренко В.Н., Клюев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний – 2004. – 323 с.
- [2] *Peterson D.R., Staples Ch.A.* The Handbook of Environmental Chemistry. – Berlin: Springer, 2003. – 353 p.
- [3] *Mikula P., Svobodova Z., Smutna M.* // Czech. J. Food Sci. – 2005. – 23. – P. 217–223.
- [4] *МУК 4.1.738-99.* Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. – Утв. 10.04.1999 г.
- [5] *Patnaik P.* Handbook of environmental analysis. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2010. – 730 p.
- [6] *Другов Ю.С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. 855 с.
- [7] *Goncharuk V.V., Milyukin M.V.* // NATO ASI. Ser. 2: Environment – Vol. 64. Chapter in the Book "Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment (Practical Consequences for the Environment)" /Ed. by Pr. Baveye, J.-C. Block, V.V. Goncharuk. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. – P. 35–56.
- [8] *Милюкин М.В.* // Укр. хим. журн. – 2005. – 71, № 10. – С. 93–104.

- [9] *ДСТУ ISO 18856:2012*. Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії (ISO 18856:2004, IDT). – Київ, Мінекономрозвитку України. – Наказ від 28.11.2012, № 1356.
- [10] *Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Матковская Ю.О.* // Журн. аналит. химии. – 2011. – **66**, № 4. – С. 341–360.
- [11] *Sarafraz-Yazdi A., Amiri A.* // Trends in Anal. Chem. – 2010. – **29**, N1. – P. 1–14.
- [12] *Ouyang G., Pawliszyn J.* // Anal. and Bioanal. Chem. – 2006. – **386**. – P. 1059–1073.
- [13] *Psillakis E., Kalogelakis N.* // J. Chromatogr., A. – 2003. – **999**. – P. 145–153.
- [14] *Batlle R., Nerin C.* // Ibid. – 2004. – **1045**. – P. 29–35.
- [15] *Qi A., Li M., Mao L.* // Chinese J. Chromatogr. – 2008. – **26**. – P. 306–309.
- [16] *Prokupkova G., Holadova K.* // Anal. Chim. Acta. – 2002. – **457**. – P. 211–223.
- [17] *Lee M.-R., Lai F.-Y., Dou J., Lin K.-L., Chung L.-W.* // Anal. Lett. – 2011. – **44**. – P. 676–686.

Поступила в редакцію 17.12.2013 г.