

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Разработана методика определения шести эфиров фталевой кислоты - диметил-, диэтил-, дибутил-, бензилбутил-, ди(2-этилгексил)- и ди-н-октил-фталатов методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в питьевой и природной воде (МП УВК 1.89-2008 ФР.1.31.2010.08835). Диапазон определения составляет 0,8-20 мкг/дм³. Измерение фталатов проводится в режиме полного сканирования ионов после предварительной жидкость-жидкостной экстракции хлористым метилом с добавлением двух суррогатных стандартов. Методика позволяет проводить определение фталатов в диапазонах концентраций, отражающих реальный уровень загрязнения воды, одновременно с большим числом ограниченно-летучих органических загрязнителей воды. Проведен мониторинг содержания фталатов в природной и питьевой воде основных водозаборов г. Уфа за период 2007-2010 гг.

Введение

Эфиры фталевой кислоты относятся к наиболее распространенным продуктам химической промышленности, которые наносят ущерб окружающей среде на всех этапах производства, использования и утилизации содержащей их продукции. Основное применение фталаты нашли в промышленности пластических масс, которая потребляет приблизительно 87 % всех эфиров фталевой кислоты для создания «мягкого» поливинилхлорида. Оставшиеся 13 % используются для производства лаков, эмульсионной краски, целлюлозы, полистирола, пигментов, синтетического и натурального каучука, смазочных материалов, поли-

А.Р. Холова*,
инженер-химик
центральной химико-
бактериологической
лаборатории центра
аналитического
контроля качества
воды, МУП
«Уфаводоканал»



амидов, средств от насекомых, фиксажей для духов, замораживающих агентов для взрывчатых веществ и рабочих жидкостей для высоко-вакуумных насосов [1]. Агентством по охране окружающей среды США (EPA) в список приоритетных загрязнителей воды, получивших глобальное распространение, включены шесть эфиров фталевой кислоты: диметилфталат, диэтилфталат, ди-н-бутилфталат, н-бутилбензилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, ди-н-октилфталат. Ведущую роль по производству и применению среди фталатов занимают дибутил- и ди(2-этилгексил)фталаты.

К концу XX века эфиры фталевой кислоты (преимущественно ди-н-бутилфталат и ди(2-этилгексил)фталат) были обнаружены во всех исследованных поверхностных водах и внутренних водоемах различных районов мира [1]. Миграция фталатов в окружающую среду при использовании полимерных мате-

* Адрес для корреспонденции: al-pochta@mail.ru



риалов происходит ввиду непрочности их связей с молекулой полимера [1]. Другой путь попадания фталатов в воду – наличие загрязнения воды нефтепродуктами, трансформация которых ведет к образованию эфиров фталевой кислоты [2].

Кроме водной среды, фталаты обнаружены в пищевых продуктах, воздухе, почве, а также в живых организмах. В силу своей термо- и фотостабильности, устойчивости к химическому гидролизу они долгое время сохраняются в окружающей среде в неизменном виде, нанося ущерб окружающей среде и здоровью человека [3]. Попадая в живые организмы, эфиры фталевой кислоты могут проявлять кумулятивные свойства, при этом нарушается работа эндокринной и репродуктивной систем, увеличивается риск возникновения раковых и сосудистых заболеваний вследствие их мутагенных, канцерогенных и эмбриотоксических эффектов. Наиболее токсичными признаны фталаты с короткоцепочечными радикалами, с увеличением длины последних токсичность загрязнителей данного класса уменьшается [3].

В России, согласно нормативным документам [4, 5], в питьевой воде и воде водоемов регламентируется содержание пяти эфиров фталевой кислоты (табл. 1).

Особенностью определения эфиров фталевой кислоты в различных типах вод является их повсеместное распространение и, как следствие, высокая вероятность загрязнения образца при пробоподготовке фталатами фона лаборатории. Поэтому следует уделять особое внимание процедуре отбора образцов, предварительной очистке реагентов и посуды от фоновых фталатов и проведению холостых и контрольных опытов, а также корректному выбору метода их определения. Большинство разработанных методов определения фталатов основаны на извлечении их из воды с помощью жидкость-жидкост-

М.Ю. Вожаева, кандидат химических наук, начальник отдела мониторинга органических загрязнителей воды центральной химико-бактериологической лаборатории центра аналитического контроля качества воды, МУП «Уфаводоканал»

Л.И. Кантор, кандидат химических наук, технический директор, МУП «Уфаводоканал»

Е.А. Кантор, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет

И.А. Мельницкий, доктор химических наук, главный специалист по контролю качества воды, МУП «Уфаводоканал»

Н.В. Труханова, кандидат химических наук, начальник центральной химико-бактериологической лаборатории, МУП «Уфаводоканал»

ной экстракции (ЖЖЭ), твердофазной или микроэкстракции. В качестве растворителей обычно используют хлористый метилен, гексан, этилацетат [6-11], диэтиловый эфир и этанол [12], а также сочетание различных растворителей при проведении реэкстракции. Анализ экстракта проводят методами газовой хроматографии в комбинации с масс-селективным (ГХ-МС), пламенно-ионизационным и электронозахватным (ЭЗД) детекторами [6-12]. Реже используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), где в качестве элюента выступает смесь ацетонитрил-вода или метанол-вода в соотношении 9:1 [13, 14].

Наши многолетние наблюдения показали, что содержание фталатов в питьевой и природной воде г. Уфа, используемой в процессе водоподготовки, ниже установленных значений ПДК. В связи с этим целью настоящей работы была разработка методики определения эфиров фталевой кислоты в диапазонах концентраций, приближенных к реальным уровням загрязнения воды фталатами, которая позволяет одновременно проводить мониторинг большого числа ограниченно-летучих органических загрязнителей воды, принадлежащих другим классам, но извлекаемым из воды и элюируемым из хроматографической колонки при выбранных условиях пробоподготовки и анализа.

Материалы и методы исследования

Методика выполнения измерений эфиров фталевой кислоты, разработанная в Центральной химико-бактериологической лаборатории МУП «Уфаводоканал», основана на экстракции аналитов хлористым метиленом при pH 2 в присутствии хлорида натрия из пробы воды объемом 1 дм³, обезвоживании экстракта безводным сульфатом натрия, концентрировании экстракта и опре-

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации (ПДК) фталатов в питьевой воде и воде водоемов

Показатель	Класс опасности	ПДК, мг/дм ³
Диметилфталат	3, с-т*	0,3 ¹⁾
Диэтилфталат	3, с-т	3 ²⁾
Дибутилфталат	3, с-т	0,2 ²⁾
Ди(2Этилгексил)фталат	1, с-т	0,008 ²⁾
Ди-н-октилфталат	3, с-т	1,6 ²⁾

* санитарно-токсикологический

1) СанПиН 2.1.4.1074-01

2) ГН 2.1.5.2280-07

делении 6 фталатов (диметил-, диэтил-, дибутил-, бензилбутил-, ди(2-этилгексил)- и ди-н-октилфталаты) методом ГХ-МС в режиме сканирования по полному ионному току. Хроматографическое разделение исследуемых образцов проводится на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS 25 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. Температура испарителя 250 °С, температура термостата колонок программируется от 35 до 60 °С со скоростью 20 °/мин, далее до 280° со скоростью 6 °/мин. Общее время анализа 47 мин. Проба объемом 2 мм³ вводится в режиме split (деление потока 1:10). Анализ проводится при постоянной скорости газа-носителя через колонку – 2 см³/мин. Условия детектирования: тип ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 еВ, температура ионного источника – 230 °С, температура квадрупольного фильтра масс – 150 °С, диапазон сканирования масс – 45-600 а.е.м. Идентификацию осуществляют по абсолютным или относительным временам удерживания компонентов на ионных масс-хроматограммах. Расчет массовой концентрации фталатов проводят на основании градуировочных зависимостей, установленных методом внутреннего стандарта, с помощью программного обеспечения. В качестве внутренних стандартов выбраны 3,4,5,6-d4-диметилфталат и 3,4,5,6-d4-ди-н-октилфталат. Выбранный метод ГХ-МС, используемый в режиме полного сканирования масс, позволяет проводить не только идентификацию компонентов образца, но и повысить точность количественного определения аналитов, благодаря возможности работы с реконструированными масс-хроматограммами их характеристичных ионов. Применение ЖЖЭ с использованием только одного растворителя позволяет снизить влияние лабораторного фона, т.к. увеличение числа растворителей, также как и использование дополнительных реактивов и материалов, неизбежно ведет к искажению реальных концентраций определяемых соединений. Введение двух суррогатных стандартов в пробу воды до начала пробоподготовки позволяет более точно смоделировать поведение «легких» и «тяжелых» аналитов, что повышает точность их определения. Так, содержания диметил- и диэтилфталатов рассчитываются по градуировке, построенной по 3,4,5,6-d4-диметилфталату, содержания остальных фталатов – по градуировке по 3,4,5,6-d4-ди-н-октилфталату. Ниже приведены сравнительные характеристики методов определения фталатов в воде, включая вышеописанную методику выполнения измерений (табл. 2).

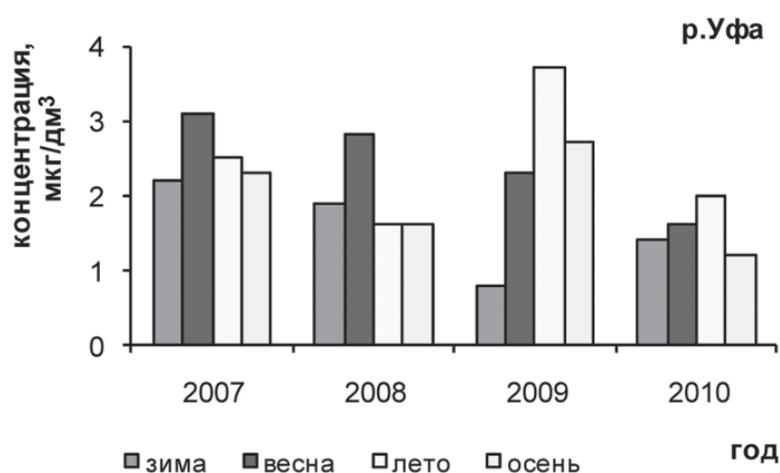


Рис. 1. Сезонное распределение суммарного содержания фталатов в воде р. Уфа у поверхностного водозабора г. Уфа.

При проведении мониторинговых исследований нами изучен характер распределения 6 фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди-н-бутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата) в питьевой и природной воде г. Уфа за период январь 2007-май 2011 гг. Для анализа ежемесячно отбирались пробы воды р. Уфа у четырех водозаборов города – трех инфильтрационных (ИВ): ИВ1, ИВ2, ИВ3 и водозабора поверхностного типа: ПВ, а также пробы воды из скважин и питьевой воды водозаборов города.

Результаты и их обсуждение

Закономерности в динамике сезонных изменений концентраций выбранных фталатов в водоисточнике выявить не удалось, что связано с техногенным характером поступления их в воду (рис. 1).

По среднегодовому суммарному содержанию шести фталатов за исследуемый период наиболее загрязненной является природная и питьевая вода инфильтрационного водозабора – ИВ1, расположенного за чертой города, выше по течению реки (рис. 2). Содержание фталатов в воде из скважин и в речной воде, отобранной в районе водозабора, отличается несущественно. Это свидетельствует о невысокой сорбционной активности фильтрующих пластов водозабора к исследуемому виду загрязнения. Питьевая вода инфильтрационных водозаборов за исследуемый период по содержанию фталатов незначительно отличается от нехлорированной (сырой) воды этих водозаборов, а порой является и более загрязненной, что может быть объяснено насыщенностью

Название метода выполнения измерений	Наименование определяемого фталата*	Диапазон измеряемых концентраций или МДУ, мкг/дм ³	Объем анализируемой пробы, дм ³	Основные этапы пробоподготовки	Метод анализа	Возможности метода
Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by Liquid-Liquid extraction or Liquid-Solid extraction and gas Chromatography with photoionization detection. (EPA 506)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	ДМФ-1,1 ДЭФ-0,84 ДБФ-1,2 ББФ-2,7 ДЭГФ-2,3 ДОФ-6,4	1	ЖЖЭ тройным растворителем (хлористый метилен, гексан и этилацетат), обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ с фотоионизационным детектированием	Определение фталатов и адипатов
Phthalate ester (EPA 606)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	ДМФ-0,29 ДЭФ-0,49 ДБФ-0,36 ББФ-0,34 ДЭГФ-2,0 ДОФ-3,0	1	ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, перевод в гексан, концентрирование и анализ экстракта	ГХ/ЭЗД	Определение фталатов
Determination of organic compounds in drinking water by Liquid-Solid extraction and capillary column gas Chromatography/Massspectrometry. (EPA525) и Semivolatle organic compounds by isotope dilution GC/MS (EPA 625)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ	ДМФ-0,14 ДЭФ-0,28 ДБФ-0,89 ББФ-1,4 ДЭГФ-7,9	1	Твердофазная или непрерывная ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ/МС (режим полного сканирования ионов)	Определение более 100 органических соединений, в том числе и фталаты
Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии. (МУК 4.1.663-97)	ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	5-1000	1	ЖЖЭ хлористым метиленом, обезжиривание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение более 50 органических соединений, в том числе и фталаты
Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде (МУК 4.1.738-99)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДГФ, ДОФ, ДНФ, ДФФ	100-3000	1	ЖЖЭ диэтиловым эфиром, упаривание растворителя до безводного органического масла, ректификация этанолом и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение фталатов и органических кислот

Название метода выполнения измерений	Наименование определяемого фталата*	Диапазон измеряемых концентраций или МДУ, мкг/дм ³	Объем анализируемой пробы, дм ³	Основные этапы пробоподготовки	Метод анализа	Возможности метода
МВИ массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии (ЦВ 3.26.60-2005 ФР.1.31.2006.02150)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	0,5-1000 0,5-8000	0,25	ЖЖЭ хлористым метилом, обезвоживание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим сканирования индивидуальных ионов)	Определение фталатов
Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке	ДЭГФ	0,3-10	0,02	Концентрирование фталатов на микроколонке. Элюирование пробы в изократическом режиме смесью (9:1) ацетонитрил-вода или метанол-вода	ВЭЖХ (образовано-фазовый сорбент)	Определение ДЭГФ
Micro-organic Ion-associate Phase Extraction via in situ Fresh Phase Formation for the Preconcentration and Determination of Di(2-ethylhexyl) phthalate in River Water by HPLC	ДЭГФ	0,8-78	0,04	Извлечение фталата при помощи образования микро - органической ионно-связанной фазы (с ионами 4-фторметиланилина и додецилбензолсульфоната). Извлечение 2-метоксигетанолом, анализ. Элюент - смесь ацетонитрил - вода (90:10).	ВЭЖХ	Определение ДЭГФ
Методика выполнения измерений массовой концентрации фталатов в питьевых и природных водах методом газовой хроматографии с масс-спектральным детектированием (МП УВК 1.89-2008 ФР.1.31.2010.08835)	ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ	0,8-20	1	ЖЖЭ хлористым метилом, обезвоживание, концентрирование и анализ экстракта	ГХ-МС (режим полного сканирования ионов)	Определение фталатов и возможность проведения мониторинга ограниченных летучих органических соединений, экстрагируемых из воды при выбранных условиях пробоподготовки

* ДМФ - Диметилфталат, ДЭФ - Диэтилфталат, ДБФ - Ди-н-бутил фталат, ББФ - Бутилбензилфталат, ДЭГФ - Ди(2-этилгексил)фталат, ДОФ - Ди-н-октилфталат, ДГФ - Дигексилфталат, ДНФ - Дионилфталат, ДФФ - Дифенилфталат.

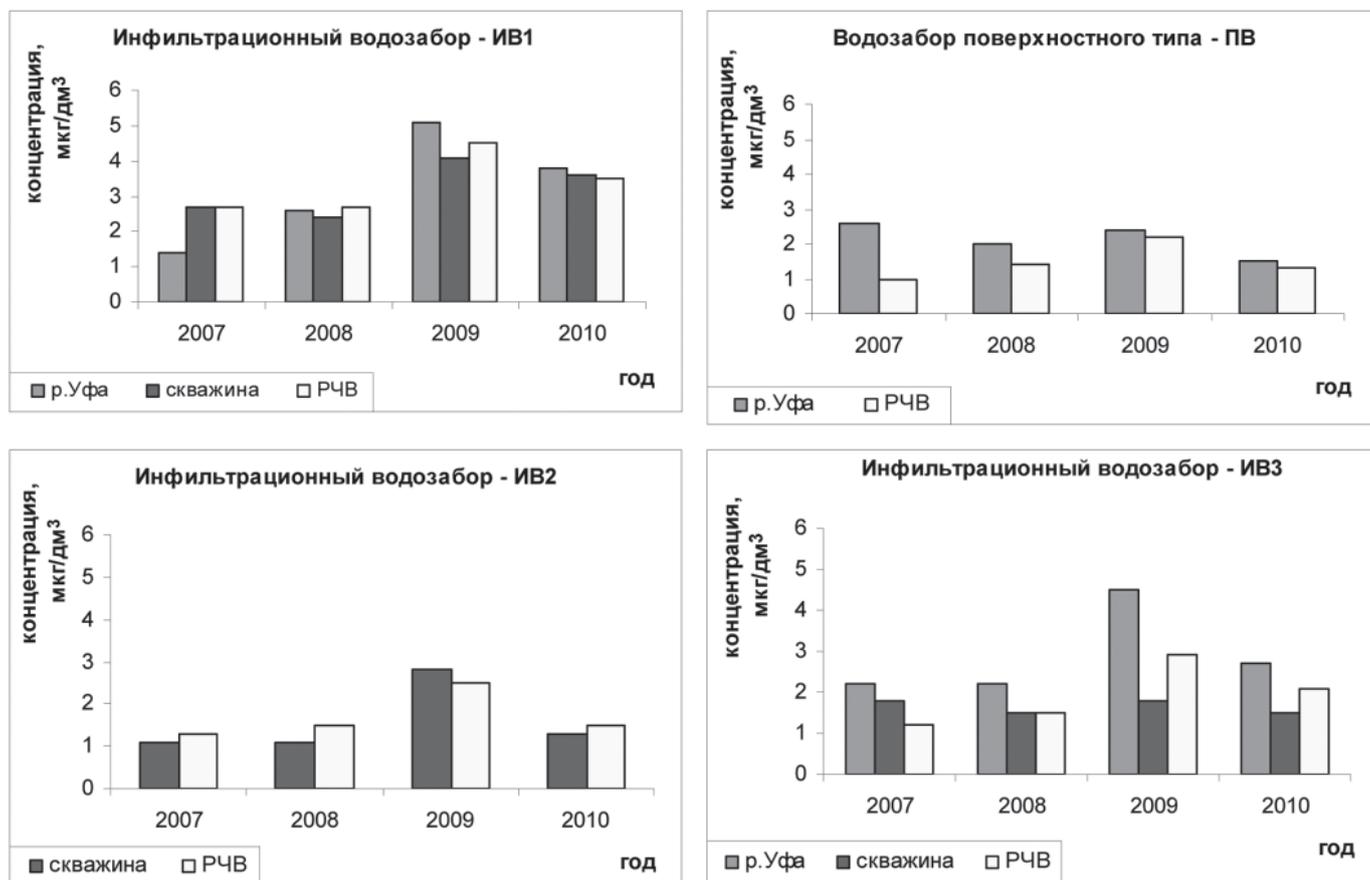


Рис. 2 Среднегодовое суммарное содержание шести фталатов в природной и питьевой воде г. Уфа.

фильтрующих пластов исследуемым видом загрязнения (рис. 2).

За весь период наблюдения максимальный вклад в общую загрязненность воды р. Уфа фталатами приходится на ди(2Этилгексил)- и дибутилфталаты. Максимальное значение концентрации ди(2Этилгексил)фталата достигает $5,5 \text{ мкг/дм}^3$ (0,69 ПДК) в речной воде, отобранной у инфильтрационного водозабора, расположенного в черте города – ИВ3, при среднемноголетнем значении (за 4 года) не превышающем 0,4 ПДК; максимальное значение концентрации дибутилфталата – $6,4 \text{ мкг/дм}^3$ (0,032 ПДК) наблюдается в воде р. Уфа, отобранной у инфильтрационного водозабора, расположенного за чертой города – ИВ1. Их концентрации на два порядка выше содержания остальных фталатов. В питьевой воде города максимальные значения концентрации для ди(2Этилгексил)фталата достигают значения $4,1 \text{ мкг/дм}^3$ (0,51 ПДК) для инфильтрационного водозабора, расположенного за чертой городом – ИВ1, при среднемноголетнем значении (за 4 года), не превышающем 0,2 ПДК; для дибутилфталата – 8 мкг/дм^3 (0,04 ПДК), при среднемноголетнем значении (за 4 года), не превышающем 0,003 ПДК. Многолетние

наблюдения показывают, что среднегодовое суммарное содержание фталатов остается ниже уровня самого жесткого норматива из нормируемых фталатов (ди(2-этилгексил)фталата) – 8 мкг/дм^3 (рис. 3).

Минимальный вклад в общее загрязнение воды фталатами вносят диметил-, диэтилфталат; бензилбутилфталат и диоктилфталат, которые присутствуют в питьевой и природной воде г. Уфа на уровне следов.

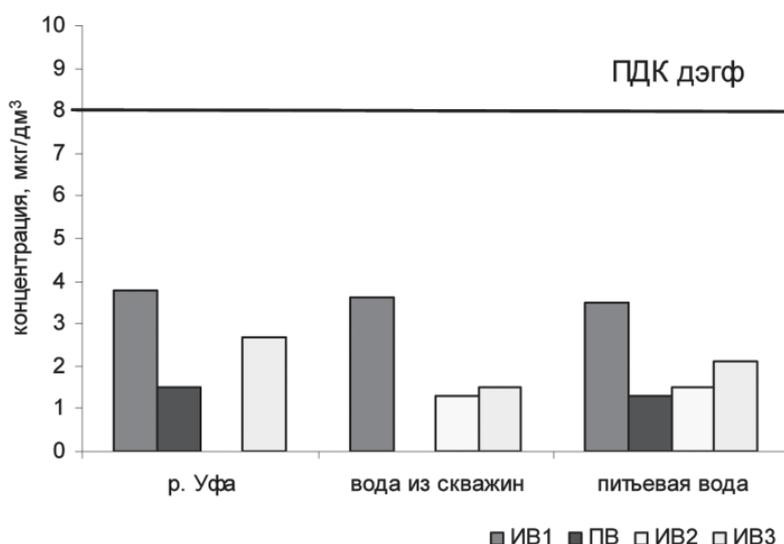


Рис. 3. Суммарное содержание фталатов в питьевой и природной воде г. Уфа в 2010 г.

Заключение

Таким образом, разработанная методика позволяет определять шесть эфиров фталевой кислоты в диапазоне от 0,0008 мг/дм³ до 0,02 мг/дм³ методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, дает возможность одновременно выполнять исследования большого числа ограниченно-летучих органических соединений, экстрагируемых из воды при определенных условиях пробоподготовки.

Литература

1. Корте Ф.М. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Химия, 1997. 395 с.
2. Одинцова Т.А. Стойкие органические загрязнители в отходах нефтедобычи // Стратегия и процессы освоения георесурсов: Материалы ежегодной научной сессии Горного института УрО РАН по результатам НИР в 2005 г. Пермь: ГИ УрО РАН, 2006. С. 30-32
3. Майстенко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстенко, Н.А. Клюев. М.: Бинум, Лаборатория знаний, 2004.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
5. ГН 2.1.5.2280-07. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения к ГН 2.1.5.1315-03.
6. EPA Method 506 Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by Liquid-Liquid extraction or Liquid-Solid extraction

Ключевые слова:

органические
загрязнители
окружающей среды,
эфиры фталевой
кислоты,
методы определения,
мониторинг

and gas Chromatography with photoionization detection.

7. EPA Method 606 Phthalate ester.
8. Method 525 Determination of organic compounds in drinking water by Liquid-Solid extraction and capillary column gas Chromatography/Mass-spectrometry.
9. EPA Method 625 Semivolatile organic compounds by isotope dilution GC/MS
10. МУК 4.1 663-97. Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии.
11. ЦВ 3.26.60-2005. МВИ массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии (ФР.1.31.2006.02150).
12. МУК 4.1 738-99. Методические указания 4.1 Методы контроля. Химические факторы. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде.
13. Барам Г.И. Определение бис-(2-этигексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке / Г.И. Барам, И.Н. Азарова, А.Г. Горшков, А.Л. Верещагин, Б. Ланг, Е.Д. Кирюхина // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 8. С. 834-839.
14. Noriko Hata. Micro-organic Ion-associate Phase Extraction via in situ Fresh Phase Formation for the Preconcentration and Determination of Di(2-ethylhexyl)phthalate in River Water by HPLC / Noriko Hata, Erini Yuwatini, Kaori Ando, Mika Yamada, Issei Kasahara, Shigeru Taguchi // Analytical sciences. January 2004. V. 20. P. 149-152.

A.R. . Kholova, M.Yu. Vozhdaeva,, L.I. Kantor, E.A. Kantor, I.A. Melniksiy, N.V. Trukhanova

GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SELECTIVE DETECTION FOR OF PHTHALIC ACID ESTERS DETERMINATION IN DRINKING AND NATURAL WATER

A method for determination of the six esters of phthalic acid - dimethyl-, diethyl-, dibutyl-, benzilbutyl-, di(2-ethylhexyl) - and di-n-octyl-phthalate by gas chromatography with mass selective detection in drinking and natural water has been developed. The range of detection is 0,8-20 mkg/dm³. Phthalate measurement was

conducted in full scan ion after a preliminary liquid-liquid extraction with methylene chloride with the addition of two surrogate standards. The technique allows the determination of concentrations in the range reflecting the actual level of water pollution, phthalates, together with a large number of limited-volatile organic

pollutants in water. A monitoring of the content of phthalates in natural and drinking water intakes major city of Ufa in the period 2007 – 2010 years.

Key words: organic pollutants of environment, phthalates, methods of analysis, monitoring