

Хромато-масс-спектрометрическое **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ** *o*-фталевой КИСЛОТЫ в бутилированной воде с ДИСПЕРСИОННЫМ микроэкстракци- онным КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Показано, что микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента является эффективным методом концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты. Использование капиллярного сбора экстракта решает проблему отбора «легкого» экстракта и устраняет его потери, связанные с испарением. Микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента позволила достигнуть пределов обнаружения эфиров *o*-фталевой кислоты 10^{-5} – 10^{-6} мг/л, не уступающих лучшим мировым результатам. Впервые показано присутствие *o*-фталатов в отечественной бутилированной воде.

Введение

Эфиры *o*-фталевой кислоты (фталаты) являются весьма токсичными соединениями. Для воды хозяйственно-питьевого назначения величины ПДК по *o*-фталатам составляют 3–0,008 мг/л [1], поэтому для определения этих соединений необходимо использовать высокочувствительные методы с предварительным концентрированием. Распространенным методом концентрирования является жидкостно-жидкостная экстракция. Традиционная жидкостно-жидкостная экстракция (макроэкстракция) имеет ряд существенных недостатков: использование больших объемов дорогостоящих растворителей, трудности автоматизации. Серьезной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объемы которых могут достигать десятков–сотен мл. Эффективность концентрирования примесей традиционной жидкостно-жидкостной макроэкстракцией во многих случаях недостаточна.

В.А. Крылов*,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт химии высоко-чистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

Эффективность жидкостно-жидкостной экстракции характеризуется такими параметрами как степень извлечения α и коэффициент концентрирования K . Степень извлечения α представляет собой отношение абсолютного количества примеси m_o в экстракте к абсолютному количеству примеси m_e в исходном водном растворе:

$$\alpha = \frac{m_o}{m_e} \quad (1)$$

Коэффициент концентрирования — это отношение концентрации примеси C_o в экстракте к концентрации примеси C_e в исходном водном растворе:

$$K = \frac{C_o}{C_e} \quad (2)$$

В классической макроэкстракции стремятся к полноте извлечения аналита. Это возможно при соизмеримых объемах воды V_e и экстрагента V_o . Заметного увеличения концентрации аналита при этом не происходит.

В последние годы создан метод жидкостно-жидкостной микроэкстракции (**МЭ**), основанный на использовании микрообъемов экстрагентов, не превышающих 50–100 мкл [2, 3]. Объем экстрагента на 1,5–3 порядка меньше объема анализируемой воды, что, как видно из соотношения (3), ведет к резкому увеличению коэффициента концентрирования K и приближению его к коэффициенту распределения D .

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{V_o}{V_e} \quad (3)$$

Связь степени извлечения с коэффициентом концентрирования имеет вид:

$$\alpha = K \cdot \frac{V_e}{V_o} \quad (4)$$

На *рис. 1* представлена зависимость α и K от соотношения объемов водной фазы и экс-

*Адрес для корреспонденции: k658995@mail.ru

трагента V_B/V_0 для различных значений коэффициента распределения. Зависимость α от V_B/V_0 обозначена пунктирной линией, а K от V_B/V_0 — сплошной.

Из рис. 1 видно, что при реальных соотношениях V_B/V_0 500–1000 для достаточно больших коэффициентов распределения 100–1000, степень извлечения не превышает 0,2–0,6. При этом достигаются значительные коэффициенты концентрирования — на уровне 100–500. Коэффициент концентрирования, таким образом, является более информативной характеристикой эффективности концентрирования, чем степень извлечения. Следует отметить, что объемы экстрактов 1–100 мкл близки к максимальным объемам вводимых проб в методах газовой и жидкостной хроматографии, поэтому микроэкстракционное концентрирование органично сочетается с ними.

Разработано несколько разновидностей микроэкстракционного метода. Первоначально использовалась капельная МЭ [4]. Примеси концентрировались в капле экстрагента объемом 1–2 мкл, находившейся на кончике иглы микрошприца, погруженной в воду. Особенностью капельной МЭ является неустойчивость капли на кончике иглы. Для повышения стабильности процесса микроконцентрирования предложена мембранная МЭ. Микрообъем экстрагента помещался в пористый капилляр из полипропилена. Объем экстрагента достигал 50 мкл. Оба метода МЭ имеют существенный недостаток, связанный с небольшой площадью контакта экстрагента и воды. Это приводит к неравновесным коэффи-

В. В. Волкова, аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
П. В. Мосягин, кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
К. В. Кирьянов, доктор химических наук, профессор кафедры химии твердого тела химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

циентам концентрирования или к весьма продолжительному эксперименту, достигающему 12 ч [5]. Прорыв в МЭ произошел в 2006 г., когда было предложено проводить концентрирование с диспергированием экстрагента [6]. В основе концентрирования лежит получение эмульсии экстрагента в фазе анализируемого раствора с образованием частиц субмикронного размера. Это резко увеличивает поверхность массообмена, равновесие в системе устанавливается не более чем за 1 мин [7]. Недостатком предложенного метода является то, что экстрагент вводят в водную фазу с помощью третьего компонента — диспергента, который хорошо растворяется в экстрагенте и воде. Присутствие в системе третьего компонента — диспергента может увеличивать растворимость примесей в водной фазе и, следовательно, уменьшать коэффициент концентрирования примесей. Возникают также проблемы, связанные с чистотой диспергента. В дальнейшем для диспергирования экстрагента применили ультразвуковое излучение [8]. Это позволило отказаться от вещества-диспергента. С этого момента ультразвуковой метод диспергирования стал активно развиваться, в первую очередь, за рубежом. В России еще нет опубликованных данных о диспергировании ультразвуком. Первая работа, посвященная микроэкстракционному концентрированию с диспергированием ультразвуком, представлена творческим коллективом авторов настоящей статьи.

В данной работе для концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты исследован метод МЭ с диспергированием «легкого» экстрагента при помощи ультразвукового воздействия и капиллярным сбором экстракта, проведено сравнение этого метода с дисперсионной МЭ, использующей вещество-диспергент.

Материалы и методы исследования

Реактивы. Для исследований использовали диметилфталат (ДМФ) ч. (ГОСТ 9657-61), диэтилфталат (ДЭФ) ч. (ТУ 6-09-3663-74), дибутилфталат (ДБФ) ч. (ГОСТ 2102-78), бис-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) ч. (ГОСТ 8728-88), динонилфталат (ДНФ) ч. д. а. (ТУ 6-09-2800-75). В качестве экстрагента применяли *n*-октан х. ч. (МРТУ 6-09-3748-74), очищенный релеевской дистилляцией [9]. *n*-Октан удовлетворяет требованиям, предъявляемым к экстрагентам для МЭ. Он малорастворим в воде и имеет невысокую летучесть. Кроме того, *n*-октан не вызывает затрудне-

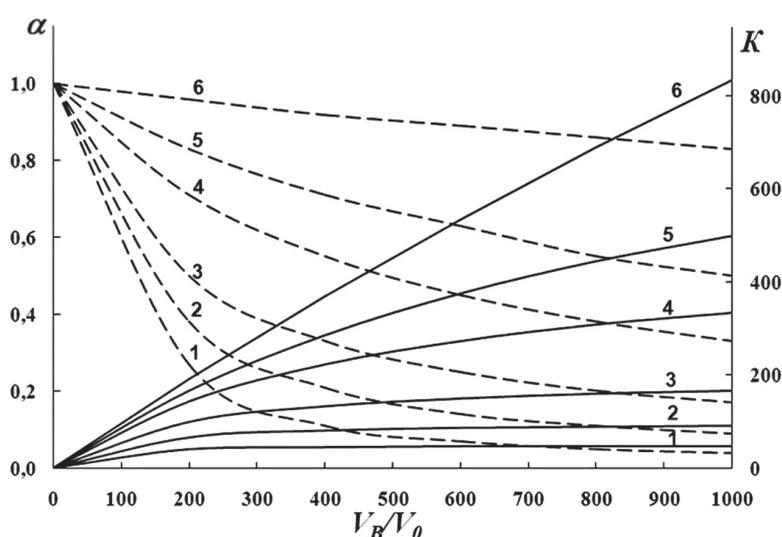


Рис. 1. Связь коэффициентов концентрирования K и извлечения α с соотношением объемов воды и экстрагента V_B/V_0 . 1 — $D = 50$; 2 — $D = 100$; 3 — $D = 200$; 4 — $D = 500$; 5 — $D = 1000$; 6 — $D = 5000$.

ний при газохроматографическом определении фталатов. Объем экстрагента составлял 10 мкл.

Небольшой объем экстрагента не позволял проводить многократный отбор образовавшегося экстракта. Увеличение объема приводило к уменьшению коэффициентов концентрирования примесей из воды.

В качестве высаливающей добавки использовали хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией каждого фталата $3 \cdot 10^{-8}$ – 10^{-5} % (масс.) готовили на основе бидистиллированной воды методом последовательного разбавления. Точность приготовления растворов контролировали взвешиванием на электронных весах Shimadzu AUX220 первого класса точности. Так как фталаты труднорастворимы в воде, растворы готовили с использованием этилового спирта о.с.ч. 20-5, очищенного ректификацией [10].

Для проведения МЭ с диспергированием третьим компонентом в качестве вещества-диспергента использовали тот же этиловый спирт.

МЭ с диспергированием ультразвуком.

Концентрирование проводили в центрифужной пробирке, к верхней части которой был припаян калиброванный капилляр диаметром $1,40 \pm 0,05$ мм. Капилляр предназначен для сбора микроэкстракта и впервые применен в работах [11, 12]. Схема проведения концентрирования представлена на рис. 2. В центрифужную пробирку помещали 3 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем Hamilton 701N вносили в нее 10 мкл экстрагента — *n*-октана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением (рис.2, а). Облучение проводили в ультразвуковой ванне модели GY 3560. Частота ультразвуковых колебаний составляла 42 кГц, мощность излучения — 60 Вт. Частота 42 кГц согласно [13] входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для МЭ. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе (рис.2, б). Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63 N2509). С целью предотвращения испарения экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт скапливался в капилляре в виде столбика жидкости (рис.2, в), из которого микрошприцем отбира-

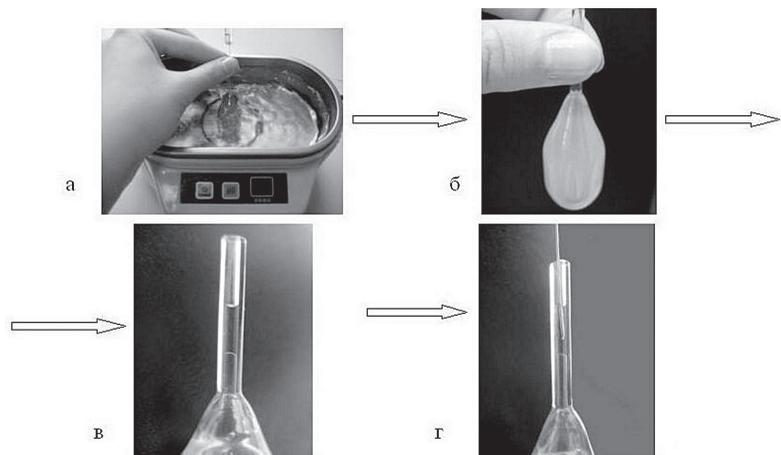


Рис. 2. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента.

ли аликвоту экстракта объемом 1 мкл (рис.2, г) и вводили ее в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла 25 ± 1 °С.

Для расчета коэффициента концентрирования примесей по формуле (2) проводили анализ экстракта при соотношении объемов воды и экстрагента 1:1. В этом случае воду и экстрагент помещали в стеклянный бюкс объемом 5 мл.

МЭ с диспергированием третьим компонентом.

В центрифужную пробирку вводили 3 мл исследуемого раствора, затем 0,25 мл этанола, содержащего 10 мкл экстрагента. Образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение 3 мин при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре. 1 мкл пробы концентрата отбирали микрошприцем и вводили в испаритель хромато-масс-спектрометра.

Анализ экстрактов. Определение примесей проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Детектирование проводили в режиме селективного ионного сканирования по линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Сканируемые ионы: m/z 163 — для ДМФ, m/z 149 — ДЭФ, ДБФ, ДЭГФ и ДНФ. Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку RESTEK 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой RTX-5 (30 м·0,25 мм·0,1 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме програм-

мирования температуры: начальную температуру 50 °С поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С/мин до $T = 120$ °С, затем со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, эту температуру поддерживали в течение 10 мин. Температура испарителя составляла 170 °С, интерфейса хроматограф – масс-спектрометр – 300 °С. Поток газа-носителя через колонку составлял 1 мл/мин. Деление потока в первую минуту после дозирования не проводилось, а в дальнейшем составляло 1:10. Во время выхода основного компонента – *n*-октана, питание катода отключали для предотвращения выхода его из строя. Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили при помощи образцов сравнения, которые готовили на основе *n*-октана в ампулах из кварцевого стекла с притертыми пробками. Диапазон концентраций растворов сравнения: $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % масс. Массу веществ контролировали с погрешностью 0,0001 г.

Ключевые слова: микроэкстракционное концентрирование, ультразвуковое диспергирование, капиллярный сбор микроэкстракта, пределы обнаружения

Результаты и их обсуждение

Чистота экстрагента.

На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы *n*-октана до и после очистки релеевой дистилляцией.

Как видно из хроматограмм, в исходном *n*-октане обнаружены ДБФ и ДЭГФ. В табл. 1 приведено содержание *o*-фталатов в исходном *n*-октане и после очистки релеевой дистилляцией. После очистки *o*-фталаты не обнаружены.

Время облучения ультразвуком.

Исследовали влияние времени облучения системы ультразвуком на концентрирование в интервале от 10 с до 8 мин. Зависимость коэффициента концентрирования от времени облучения представлена на рис. 5.

Видно, что с увеличением времени облучения коэффициенты концентрирования *o*-фталатов возрастали, достигая к 3–4 мин некоторого предельного равновесного значения. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведенными в работах

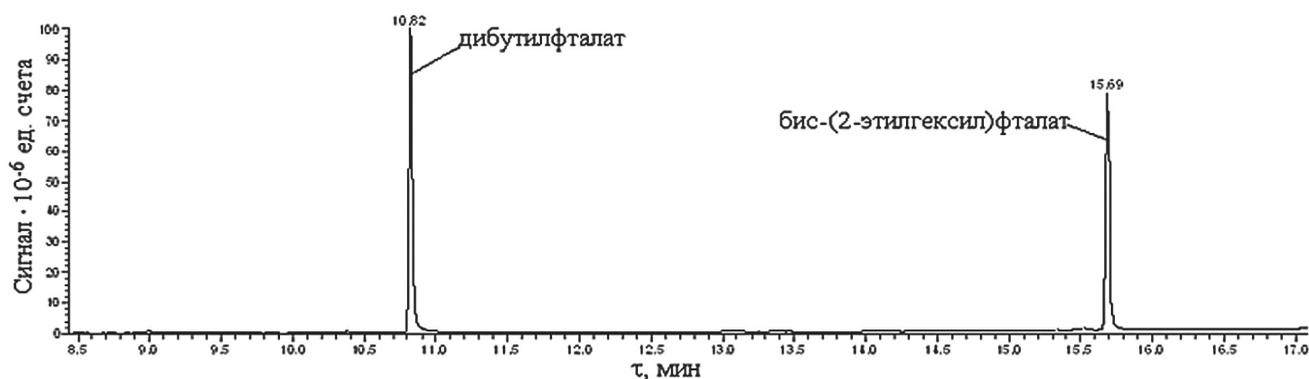


Рис. 3. Хроматограмма исходного *n*-октана.

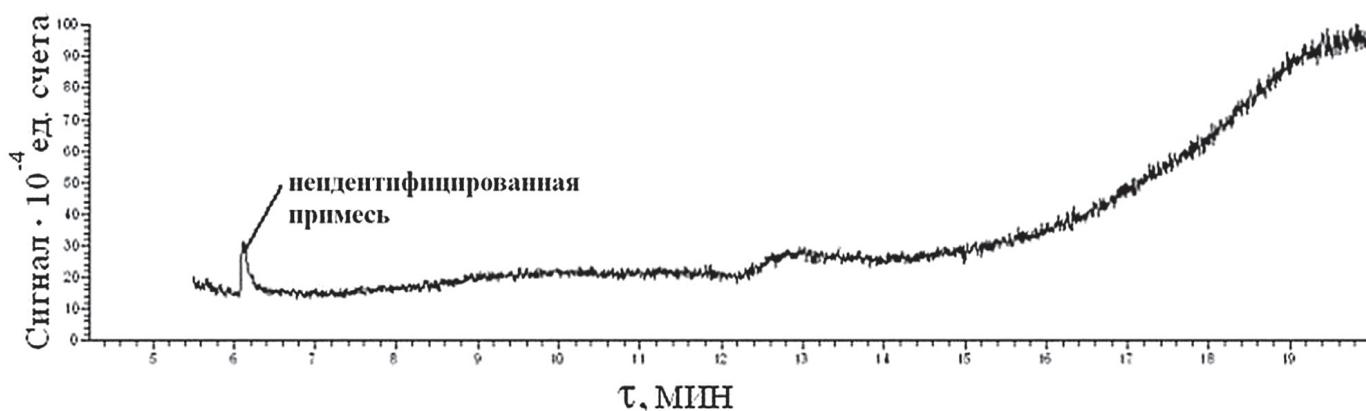


Рис. 4. Хроматограмма *n*-октана после однократной релеевой дистилляции со скоростью испарения $6 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻²·сек⁻¹.

по определению *o*-фталатов в бутилированной воде [14] и концентрированию 2,4,6-трихлоранизола из воды [15]. Как отмечено выше, при диспергировании третьим компонентом равновесие устанавливается не более чем за 1 мин. Различие, скорее всего, связано с тем, что образование частиц эмульсии при диспергировании ультразвуком идет путем дробления крупных частиц экстрагента на мелкие, а в случае диспергирующего агента — путем укрупнения частиц молекулярных размеров до субмикронных. Эффективная поверхность массообмена в последнем случае больше, а время достижения равновесия — меньше.

Скорость центрифугирования.

Исследовали влияние скорости вращения ротора центрифуги на процесс концентрирования в интервале 3000–9000 об/мин. Изучение показало, что при скоростях вращения более 6000 об/мин происходит растрескивание центрифужных пробирок и частое отламывание тонкого стеклянного капилляра. По этой причине в качестве оптимальной была выбрана скорость вращения 6000 об/мин.

Время центрифугирования.

Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 мин. За 1–2 мин ротор центрифуги не успевал набрать необходимое число оборотов, из-за чего в капилляре выделялось около 50% полученного экстракта, а раствор сохранял опалесценцию. При времени центрифугирования более 3 мин не происходило статистически значимого изменения объема выделяющегося экстракта, поэтому время 3 мин было выбрано как оптимальное.

Влияние солесодержания в образцах.

Влияние солесодержания на коэффициент концентрирования исследовали с использованием водопроводной и бутилированной питьевой воды, а также искусственных смесей, приготовленных на основе бидистиллированной воды.

Как видно из рис. 6, при содержании солей в водном образце на уровне 1% (масс.) и менее изменение коэффициентов концентрирования статистически незначимо. Начиная с концентрации NaCl в водном образце 1% (масс.) и более, происходит снижение коэффициентов концентрирования по всем эфирам *o*-фталевой кислоты. Вероятно, уменьшение эффективности концентрирования связано с тем, что добавление солевой примеси приводит к образованию в растворе малоподвижных гидратированных ионов, которые снижают скорость диффузии определяемых примесей в органический экстрагент. Подобные результаты получены авторами других работ [16, 17].

Таблица 1

Содержание эфиров *o*-фталевой кислоты в *n*-октане до и после очистки ($n = 3, P = 0.95$)

| <i>n</i> -Октан | Содержание эфира <i>o</i> -фталевой кислоты, мг/л | | | | |
|-----------------|---|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| | ДМФ | ДЭФ | ДБФ | ДЭГФ | ДНФ |
| Исходный | $<2 \cdot 10^{-3}$ | $<1 \cdot 10^{-3}$ | $(8 \pm 4) \cdot 10^{-3}$ | $(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ | $<2 \cdot 10^{-3}$ |
| После очистки | $<2 \cdot 10^{-3}$ | $<1 \cdot 10^{-3}$ | $<4 \cdot 10^{-3}$ | $<4 \cdot 10^{-3}$ | $<2 \cdot 10^{-3}$ |

В дальнейших исследованиях от высаливающей добавки отказались.

Материальный баланс экстрагента в экстракционной системе.

Проведен контроль возможных потерь экстрагента за счет его растворения в воде и испарения. Для этого при помощи штангенциркуля измеряли высоту столбика экстракта в капилляре после центрифугирования и рас-

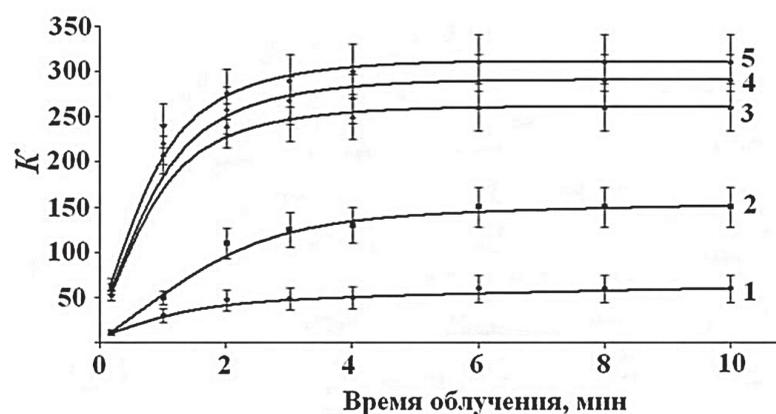


Рис. 5. График зависимости коэффициентов концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты из воды от времени ультразвукового облучения: 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДБФ; 4 — ДЭГФ; 5 — ДНФ.

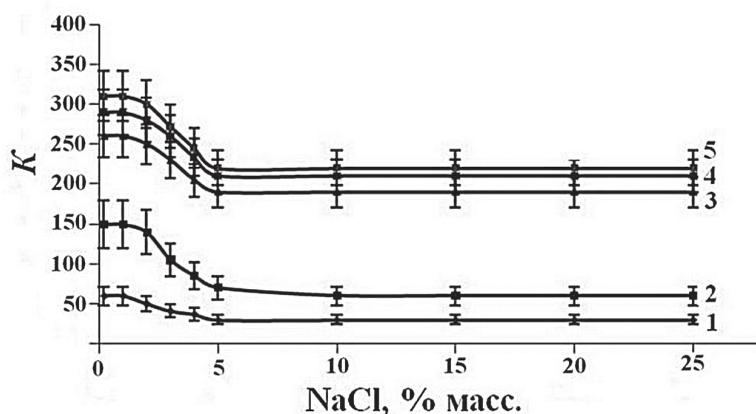


Рис. 6. Зависимости коэффициентов концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты от содержания солевой добавки: 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДБФ; 4 — ДЭГФ; 5 — ДНФ.

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования и пределы обнаружения примесей для различных методов диспергирования

| Примесь | K | | С _{мин} (1:1), мг/л | С _{мин, дисп} , мг/л | | ПДК, мг/л |
|---------|------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|---|
| | Ультразвук | Диспергент-этанол | | Ультразвук | Диспергент-этанол | |
| ДМФ | 60±5 | 40±5 | 2·10 ⁻³ | 3·10 ⁻⁵ | 5·10 ⁻⁵ | 3·10 ⁻¹ [1] 5·10 ⁻¹ [19] |
| ДЭФ | 150±15 | 70±5 | 1·10 ⁻³ | 6·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ | 3 [1] |
| ДБФ | 260±20 | 150±15 | 4·10 ⁻³ | 2·10 ⁻⁵ | 3·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻¹ [1] |
| ДЭГФ | 290±30 | 220±20 | 4·10 ⁻³ | 1·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ | 8·10 ⁻³ [1] 6·10 ⁻³ [20] |
| ДНФ | 310±30 | 240±20 | 2·10 ⁻³ | 6·10 ⁻⁶ | 8·10 ⁻⁶ | не установлено |

считывали объем выделившегося экстракта. Высота столбика экстракта составила величину 6,35±0,05 мм. Это соответствует объему экстракта 9,8±1,4 мкл. Исходное количество экстрагента, введенного в центрифужную пробирку, составляло 10±0,1 мкл. Эти результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счет его растворения и испарения в ходе МЭ. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью *n*-октана в воде (0,66 мг/л) [18] и его невысокой летучестью ($T_{\text{кип}} = 125,7 \text{ }^\circ\text{C}$).

Аналитические характеристики методики.

Полученные коэффициенты концентрирования примесей и пределы обнаружения представлены в *табл. 2*. Предел обнаружения для макроэкстракции (С_{мин} (1:1)) находили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Стандартное отклонение определялось анализом очищенного *n*-октана, контактировавшего с бидистиллированной водой, по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемой примеси. Предел обнаружения для МЭ С_{мин, дисп} находили с учетом коэффициента концентрирования:

$$C_{\text{мин, дисп}} = C_{\text{мин}} (1:1) / K (5)$$

Достигнутые коэффициенты концентрирования, пределы обнаружения С_{мин, дисп} и ПДК примесей представлены в *табл. 2*.

Согласно *табл. 2* диспергирование ультразвуком более эффективно, чем с помощью вещества-диспергента. Достигнутые коэффициенты концентрирования в 1,3–2 раза выше, а пределы обнаружения в 1,3–2 раза ниже. Это подтверждает предположение о том, что органическое вещество-диспергент увеличивает растворимость примесей в воде, из-за чего они хуже переходят в экстракт.

Эффективность еще одного распространенного метода концентрирования — динамической капельной МЭ также ниже, чем у МЭ с ультразвуковым диспергированием. Для ДМФ, ДЭФ и ДБФ получены относительно невысокие коэффициенты концентрирования — 28, 59 и 95, соответственно [21]. Капельная МЭ характеризуется длительным временем установления равновесия и меньшей скоростью массообмена.

Как видно из *табл. 2*, достигнутые пределы обнаружения на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и прогнозирование развития экологической ситуации задолго до критической.

Анализ образцов воды.

Результаты анализа представлены в *табл. 3*.

Из *табл. 3* следует, что эфиры *o*-фталевой кислоты не были обнаружены только в водопроводной, бидистиллированной и в бутилированной воде «Святой источник», «VALON» (Германия) и «Re:newal premium spring water» (США). В других исследованных образцах бутилированной воды содержание ДЭГФ и ДБФ обнаружено на уровне 0,00002–0,002 мг/л. В зарубежных работах также приводятся данные о присутствии *o*-фталеатов в бутилированной воде. Возможным источником поступления эфиров *o*-фталевой кислоты в бутилированную воду могут быть пластифицированные прокладки для крышек. Это подтверждают патентные документы [23, 24], согласно которым вставки для крышек изготавливаются из полимеров: ПВХ, ПВА, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т. д., пластифицированных эфирами *o*-фталевой кислоты. Например, ПВХ-материал для вставок содержит 35% ДЭГФ. Наши исследования с использованием тетрахлорметана в качестве экстрагента для извлечения *o*-фталеатов из полимерных уплотнений кры-

Таблица 3

Результаты анализа воды, ($n = 3$, $P = 0.95$)

| Водный образец | Содержание примеси, мг/л·10 ³ | | | | | Ссылка |
|--|--|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| | ДМФ | ДЭФ | ДБФ | ДЭГФ | ДНФ | |
| Водопроводная | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | <2·10 ⁻² | <1·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | Данная работа |
| Бидистиллят | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | <2·10 ⁻² | <1·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * «Святой источник» | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | <2·10 ⁻² | <1·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * «Я» | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | 0.08±0.02 | 2.1±0.5 | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * «Шишкин лес» | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | 0.40±0.09 | 1.8±0.4 | <6·10 ⁻³ | —/— |
| «Архыз» | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | 0.10±0.02 | 1.5± 0.3 | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * «VALON» (Германия) | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | <2·10 ⁻² | <1·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * «Re: newal premium spring water» (США) | <3·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | <2·10 ⁻² | <1·10 ⁻² | <6·10 ⁻³ | —/— |
| * минеральная | <1·10 ⁻² | (5 – 12)·10 ⁻² | (8 – 51)·10 ⁻² | (36 – 65)·10 ⁻² | определение не проводилось | [22] |
| * питьевая | определение не проводилось | определение не проводилось | 11.3 | определение не проводилось | 9.1 | [14] |

Примечание: * – бутилированная негазированная вода

шек бутылок также показали, что в их состав входит не менее 20% ДЭГФ и ДБФ.

Заключение

Показано, что МЭ с ультразвуковым диспергированием экстрагента является эффективным методом концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты, позволяющим проводить анализ реальных водных образцов. Время проведения всего процесса не превышает 4 мин, при этом достигаются равновесные коэффициенты концентрирования 60–310, которые в 2,1–2,7 раза превышают значения при концентрировании в отдельную каплю и в 1,3–2,1 раза при использовании вещества-диспергента. Применение капиллярного сбора экстракта решает проблему отбора «легкого» экстракта и устраняет его потери, связанные с испарением. МЭ с ультразвуковым диспергированием экстрагента позволила достигнуть хромато-масс-спектрометрических пределов обнаружения эфиров *о*-фталевой кислоты 10⁻⁵–10⁻⁶ мг/л, не уступающих лучшим мировым результатам. Впервые показано присутствие *о*-фталатов в отечественной бутилированной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00524-а «Разработка высокоэффективного жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей на диспергированном экстрагентом».

Литература

1. ГН 2.1.1315–03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. Минздрав России, Москва.
2. Kokosa J.M. Solvent microextraction: theory and practice / J.M. Kokosa, A. Przyjazny, M.A. Jeannot // New Jersey: J. Wiley & Sons. 2009. P. 324.
3. Крылов В. А. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов, А. В. Крылов, П. В. Мосягин, Ю. О. Маткивская // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 341–360.
4. Jeannot M.A. Solvent microextraction into a single drop / M.A. Jeannot, F.F. Cantwell // Anal. Chem. 1996. V. 68, № 13. P. 2236–2240.
5. Garcia-Lopez M. Evaluation of liquid–liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples / M. Garcia-Lopez, I. Rodriguez, R. Cela // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 625, № 2. P. 145–153.
6. Rezaee M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / M. Rezaee, Y. Assadi, M. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116, № 1–2. P. 1–9.
7. Birjandi A.P. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1193, № 1–2. P. 19–25.

8. Regueiro J. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters / J. Regueiro, M. Llompart, C. Garcia-Jares, J.C. Garcia-Montegudo, R. Cela // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1190. № 1–2 P. 27–38.
9. Зельвенский Я.Д. Ректификация разбавленных растворов / Я.Д. Зельвенский, А.А. Титов, В.А. Шалыгин Л.: Химия, 1974. 15 с.
10. Девярых Г.Г. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования / Г.Г. Девярых, Л.Г. Мурский, А.В. Логинов, В.И. Родченков, Н.Х. Аглиулов, В.А. Крылов // *Высокочистые вещества*. 1988. № 6. С. 129–131.
11. Крылов А.В. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта / А.В. Крылов, В.А. Крылов, Л.В. Бочкарева, П.В. Мосягин, Ю.О. Маткивская // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 1. С. 1–8.
12. Крылов В.А. Особенности газохроматографического определения полихлорированных бифенилов и галогенпроизводных углеводородов с использованием микроэкстракционного концентрирования / В.А. Крылов, Ю.О. Маткивская, Л.В. Бочкарева, О.Ю. Чернова // Тез. докл. Всерос. конф. «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар: Изд-во Куб. ГУ. 2010. С. 81.
13. «Ультразвук» Энциклопедия под ред. И.П. Голяминой М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.
14. Yan H. Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection / H. Yan, B. Liu, J. Du, K.H. Row // *Analyst*. 2010. V. 135. P. 2585–2590.
15. Fontana A.R. Sensitive determination of 2,4,6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis // *Talanta*. 2010. V. 81. P. 1536–1541.
16. Su Y. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection / Y. Su, J. Jen // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. № 31. P. 5043–5049.
17. Zhang J. Simultaneous determination of four synthesized metabolites of mequindox in urine samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography / J. Zhang, H. Gao, B. Peng, Y. Li, S. Li, Z. Zhou // *Talanta*. 2012. V. 88. P. 330–337.
18. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / [Гл. ред. Б.П. Никольский] М. — Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.
19. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Приказ № 96 от 28.04.99.
20. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. СанПин 2.1.4. 116–02.
21. Xu J. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography / J. Xu, P. Liang, T. Zhang // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 597. P. 1–5.
22. Psillacis E. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // E. Psillacis, N. Kalogerakis // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 999. № 1–2. P. 145–153.
23. Пат. 2179563 РФ / Маркович Р.П., Веетен А.Р. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров. Заявлено 21.02.1997. Опубликовано 20.02.2002.
24. Пат. 2230089 РФ / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А., Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из нее, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой. Заявлено 10.08.2002. Опубликовано 10.06.2004.



V. A. Krylov, V.V. Volkova, P.V. Mosyagin, K.V. Kiryanov

CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY DETERMINATION OF O-PHTHALIC ACID ETHERS IN BOTTLED WATER USING DISPERSION MICROEXTRACTION CONCENTRATION

It was shown that microextraction with ultrasonic dispersion of extractant is effective method of concentration of o-phthalic acid ethers. Application of capillary extractant collection is solution of problem of light extract selection and it decreases extract losses. Detection limit of o-phthalic acid ethers obtained in microextraction with ultrasonic dispersion of extractant is 10^{-5} – 10^{-6} mg/l. Presence of o-phthalates in bottled water was detected for the first time.

Key words: microextraction concentration, ultrasonic dispersion, capillary extractant collection, detection limits.