

4. Terzic O., Swahn I., Cretu G., Palit M., Mallard G. Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes // Journal of Chromatography A. 2012.

5. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // РХЖ. 2007. Т. LI. №2. С. 109–118.

6. Станьков И.Н., Сергеева А.А., Деревягина И.Д., Коновалов К.В. Газохроматографическое определение микроколичеств зарина, зомана и О-изобутилового-S-2-(N,N-диэтиламино)-этилового эфира метилтиофосфоновой кислоты (вещества типа Vx) в воде // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 182–186.

7. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Станьков В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревяги-

на И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

8. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревягина И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

9. Растегаев О.Ю. Общие принципы обоснования диапазонов измерений аналитических методик для использования в экологической сфере // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2011. № 4. Т. 77. С. 73–76.

10. РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

УДК 543.05

## Высококчувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров *o*-фталевой кислоты в воде различного происхождения

© 2013. В. А. Крылов, д.х.н., зав. кафедрой, В. В. Волкова, аспирант, Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, e-mail: k658995@mail.ru, ragy100@yandex.ru

Проведён анализ водных образцов различного происхождения на содержание диалкилфталатов с использованием разработанного авторами впервые в России высококчувствительного хромато-масс-спектрометрического определения с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием с ультразвуком. Проведено сравнение эффективности разработанного метода с другими методами. Авторами достигнуты пределы обнаружения пяти *o*-фталатов на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мг/л.

The analysis of water samples of different origin on the content of dialkylphthalates was carried out with use of high-sensitive gas-chromatographic-mass-spectrometric assessing with liquid-phase microextraction preconcentration with ultrasound that has been developed by the authors for the first time in Russia. The capabilities of the method were compared with other methods, described in the literature. The limits of detection at the level  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  mg·l<sup>-1</sup> were reached by the author.

Ключевые слова: анализ воды, хромато-масс-спектрометрия, жидкостная микроэкстракция, эфиры *o*-фталевой кислоты

Keywords: analysis of water, gas-chromatography-mass-spectrometry, liquid-phase microextraction, *o*-phthalic acid esters

### Введение

Диалкилфталаты – это наиболее распространённые пластификаторы для полимеров, в воду они обычно попадают из материала упаковочной тары. Попадая из воды в организм человека, эти соединения способны вызывать ряд серьёзных заболеваний, в том числе онкологических.

Эфиры *o*-фталевой кислоты (диалкилфталаты) опасны для здоровья человека в низких концентрациях, поэтому для определения диалкилфталатов в воде наиболее часто используют хромато-масс-спектрометрию, так как этот метод позволяет добиться наибольшей чувствительности анализа (пределы обнаружения на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мг/л). Ещё больше повысить чувствительность (до  $10^{-5}$ –

$10^{-6}$  мг/л) позволяет предварительное концентрирование примесей. В настоящее время наиболее эффективным и часто используемым методом концентрирования является жидкофазное микроэкстракционное концентрирование, так как по сравнению с жидкофазной макроэкстракцией этот метод не требует использования больших объёмов дорогостоящих и токсичных растворителей-экстрагентов, более прост, экспрессен и эффективен. Преимущество жидкофазной микроэкстракции над твёрдофазной – это отсутствие дорогостоящего недолговечного сорбента и возможность экстракции высокомолекулярных и нестабильных соединений.

Разработано несколько разновидностей микроэкстракционного метода. Первоначально использовалась капельная микроэкстракция [1]. Особенностью капельной микроэкстракции является неустойчивость капли экстрагента на кончике иглы. Для повышения стабильности процесса микроконцентрирования предложена мембранная микроэкстракция. Оба метода микроэкстракции имеют существенный недостаток, связанный с небольшой площадью контакта экстрагента и воды. Это приводит к неравновесным коэффициентам концентрирования или к весьма продолжительному эксперименту, достигающему 12 часов [2]. Прорыв в микроэкстракции произошёл в 2006 г., когда Резаи с соавторами [3] предложили концентрирование с диспергированием экстрагента. 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 минуту [4]. 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 2008 г. Регуэро с соавторами применили для диспергирования экстрагента ультразвуковое излучение [5], что позволило отказаться от вещества-диспергента. С этого момента ультразвуковой метод диспергирования стал активно развиваться, и в первую очередь за рубежом. В 2010 г. Yiantzi предложил заменить ультразвуковое диспергирование на вих-

ревое [6]. Данный метод устраняет тот аспект, что при использовании ультразвука трудно добиться его однородности для всех образцов и анализов. В случае вихревого диспергирования авторы приводят улучшенные коэффициенты концентрирования по сравнению с ультразвуком [7], но достигнутые значения превышают теоретически возможные коэффициенты, рассчитанные из соотношения объёмов водного образца и экстрагента, что делает эти результаты сомнительными.

В настоящей работе для концентрирования эфиров *o*-фталевой кислоты исследован метод микроэкстракции с диспергированием «лёгкого» экстрагента при помощи ультразвукового воздействия и капиллярным сбором экстракта. Разработанный метод использован для анализа различных водных образцов.

### Экспериментальная часть

**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 рэлеевской дистилляцией [8]. В качестве высаливающей добавки использовали хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией эфира фталевого кислоты  $3 \cdot 10^{-8}$ – $10^{-5}$  % масс. готовили на основе бидистиллированной воды методом последовательного разбавления со взвешиванием. Так как фталаты труднорастворимы в воде, растворы готовили с использованием этилового спирта, очищенного ректификацией [9]. Для проведения микроэкстракции с диспергированием третьим компонентом в качестве вещества-диспергатора использовали тот же этиловый спирт.

**Объём экстрагента.** Объём экстрагента составлял 10 мкл. Меньшие объёмы затрудняют 3–5-разовый отбор аликвоты экстракта на анализ. Увеличение объёма приводит к уменьшению коэффициентов концентрирования примесей.

**Микроэкстракция 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, впервые применён в работах [10, 11]. Схема про-

ведения концентрирования представлена на рисунке 1. В центрифужную пробирку помещали 3 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем Hamilton 701N вносили в неё 10 мкл экстрагента – *n*-октана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением (рис. 1А). Облучение проводили в ультразвуковой ванне модели GY 3560. Частота ультразвуковых колебаний составляла 42 кГц, мощность излучения – 60 Вт. Частота 42 кГц согласно [12] входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для микроэкстракции. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе (рис. 1Б). Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63 № 2509). С целью предотвращения испарения экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт скапливался в капилляре в виде столбика жидкости (рис. 1В), из которого микрошприцем отбирали аликвоту экстракта объёмом 1 мкл (рис. 1Г) и вводили её в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла 25±1 °С.

Расчёт коэффициента концентрирования примесей осуществляли по формуле (1):

$$K = \frac{C_o}{C_e}, \quad (1)$$

где  $C_o$  – концентрация примеси в экстракте,  $C_e$  – концентрация примеси в исходном водном растворе, проводили анализ экстракта при соотношении объёмов воды и экстрагента 1:1. В этом случае воду и экстрагент помещали в стеклянный бюкс объёмом 5 мл.

**Микроэкстракция 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 6000 об./мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре. Пробу концентрата объёмом 1 мкл 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 ионно-

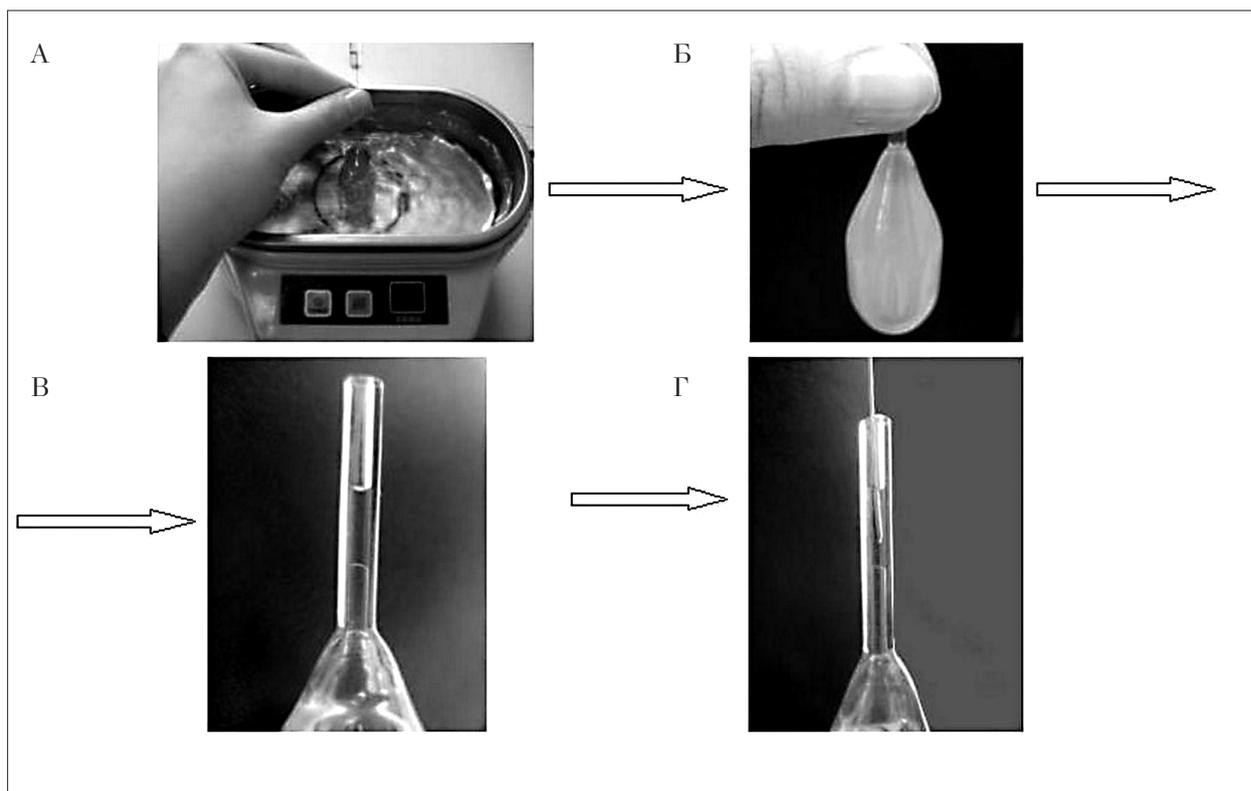


Рис. 1. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента

Таблица 1

Содержание эфиров фталевой кислоты в *n*-октане до и после очистки рэлеевской дистилляцией ( $n=3, P=0,95$ )

n-Октан	Содержание эфира фталевой кислоты, мг/л				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
Исходный	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$
После очистки	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-3}$

го сканирования, по линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Сканируемые ионы:  $m/z$  163 – для диметилфталата,  $m/z$  149 – для ди(*n*-бутил)фталата, динонилфталата и бис-(2-этилгексилфталата). Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку RESTEC 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой RTx-5 (30 м x 0,25 мм x 0,1 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования 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. 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 стекла с притёртыми пробками. Погрешность взвешивания исходных веществ и растворов составляла 0,0001 г (весы Shimadzu aux 220). Диапазон концентраций растворов сравнения составлял  $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  % масс.

### Результаты и их обсуждение

**Чистота экстрагента.** В таблице 1 приведено содержание фталатов в исходном *n*-октане и *n*-октане после очистки рэлеевской дистилляцией со скоростью испарения  $6 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. После очистки фталаты не обнаружены.

**Время облучения ультразвуком.** Исследовали влияние времени облучения системы ультразвуком на концентрирование в интервале от 10 сек до 8 мин. Зависимость коэффи-

циента концентрирования от времени облучения представлена на рисунке 2.

С увеличением времени облучения коэффициенты концентрирования фталатов возрастали, достигая к 3–4 мин некоторого предельного равновесного значения. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведёнными в работах по определению фталатов в бутилированной воде [13]. Как отмечено выше, при диспергировании третьим компонентом равновесие устанавливается не более чем за минуту. Различие, скорее всего, связано с тем, что образование частиц эмульсии при диспергировании ультразвуком идёт через дробление крупных частиц экстрагента на мелкие, а в случае диспергирующего агента – путём 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 равная 6000 об./мин.

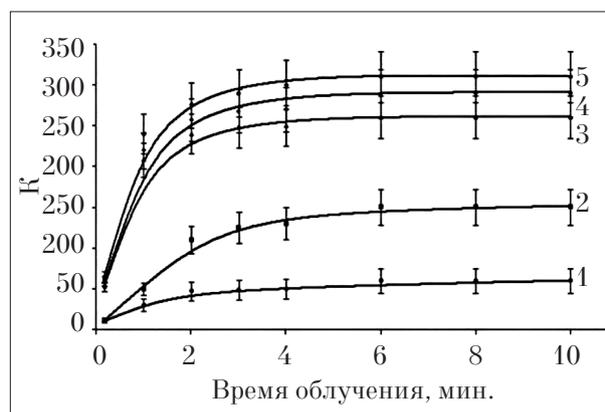


Рис. 2. График зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты из воды от времени ультразвукового облучения: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДБФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДНФ

**Время центрифугирования.** Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 мин. За время 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 объёма выделяющегося экстракта, поэтому время 3 мин было выбрано как оптимальное.

**Влияние солесодержания в образцах.** Влияние солесодержания на коэффициент концентрирования исследовали на образцах речной, водопроводной и бутилированной питьевой воды, а также на искусственных смесях, приготовленных на основе бидистиллированной воды.

Как видно из рисунка 3, содержание солей в водном образце не более 1% (как в бутилированной питьевой, водопроводной и речной воде) не влияет на коэффициенты концентрирования. Начиная с концентрации NaCl в водном образце 1% масс. и более, происходит снижение коэффициентов концентрирования по всем эфирам 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 [14, 15].

В дальнейших исследованиях от высаливающей добавки отказались.

**Материальный баланс экстрагента в экстракционной системе.** Потери экстрагента приводят к возникновению систематической

погрешности анализа, поэтому необходимо выполнять контроль этих потерь. В большинстве работ по микроэкстракции, к сожалению, не проверяют материальный баланс экстрагента в экстракционной системе. По приведённым в публикациях сведениям и цифрам видно, что при анализах нередко происходят потери растворителей-экстрагентов, которые нельзя объяснить их растворимостью в воде [16, 7].

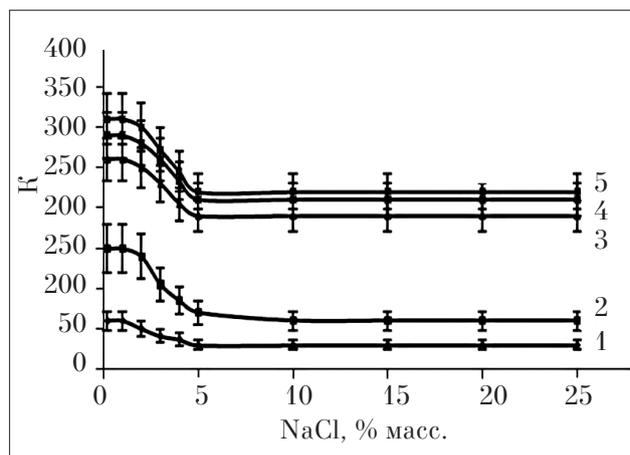
В настоящей работе нами проведён контроль возможных потерь экстрагента за счёт его растворения в воде и испарения. Для этого при помощи штангенциркуля измеряли высоту столбика экстракта в капилляре после центрифугирования и рассчитывали объём выделившегося экстракта. Высота столбика экстракта составила величину  $6,35 \pm 0,05$  мм. Это соответствует объёму экстракта  $9,8 \pm 1,4$  мкл. Исходное количество экстрагента, введённого в центрифужную пробирку, составляло  $10 \pm 0,1$  мкл. Эти результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счёт его растворения и испарения в ходе микроэкстракции. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью *n*-октана в воде ( $0,66$  мг/л) [17] и его невысокой летучестью ( $T_{кип} = 125,7$  °С).

**Аналитические характеристики методики.** Полученные коэффициенты концентрирования примесей и пределы обнаружения представлены в таблице 2. Предел обнаружения для макроэкстракции ( $C_{мин(1:1)}$ ) находили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Стандартное отклонение рассчитывали по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемой примеси при анализе очищенного *n*-октана, контактировавшего с бидистиллированной водой. Предел обнаружения для микроэкстракции  $C_{мин, дисп}$  находили с учётом коэффициента концентрирования:

$$C_{мин, дисп} = C_{мин(1:1)} / K \quad (2).$$

Согласно данным, приведённым в таблице 2, и литературным источникам [18, 19] метод диспергирования ультразвуком более эффективен, чем метод диспергирования с помощью вещества-диспергатора и метод капельной микроэкстракции.

Пределы обнаружения, полученные нами с ультразвуковым диспергированием экстрагента, на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и осуществление прогнозирования



**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов концентрирования эфиров фталевой кислоты от процентного содержания солевой добавки: 1 – ДМФ; 2 – ДЭФ; 3 – ДДФ; 4 – ДЭГФ; 5 – ДН

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования (К);  $C_{\text{мин}}(1:1)$ ,  $C_{\text{мин, дисп}}$ ; ПДК, исследованных примесей (n=3, P=0,95) при диспергировании ультразвуком и диспергировании третьим компонентом – диспергатором (этанолом)

Примесь	К		$C_{\text{мин}}(1:1)$ , мг/л	$C_{\text{мин, дисп}}$ , мг/л		ПДК, мг/л, [1]
	Ультразвук	Диспергатор-этанол		Ультразвук	Диспергатор-этанол	
ДМФ	60 ± 5	40 ± 5	2·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-1</sup> 5·10 <sup>-1</sup>
ДЭФ	150 ± 10	70 ± 6	1·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	3
ДБФ	260 ± 20	150 ± 12	4·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-1</sup>
ДЭГФ	290 ± 20	220 ± 18	4·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	8·10 <sup>-3</sup> 6·10 <sup>-3</sup>
ДНФ	310 ± 30	240 ± 20	2·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	–

Примечание: «–» – нет данных.

Таблица 3

Результаты определения о-фталатов в воде, (n=3, P=0,95).

Водный образец	Содержание о-фталатов, мг/л·10 <sup>3</sup>				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
<sup>1</sup> Водопроводная, отбор сразу после открытия крана	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	5±1	2,0±0,3	3,0±0,6
<sup>1</sup> Водопроводная, через 30 мин после открытия крана	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1</sup> Бидистиллят	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Святой источник»	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Сарова»	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>4</sup> «Я»	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	0,08 ± 0,01	2,1 ± 0,2	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Шишкин лес»	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	0,40 ± 0,04	1,8 ± 0,3	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Архыз»	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	0,10 ± 0,01	1,5 ± 0,2	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «VALON» (Германия)	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Re:newal premium spring water» (США)	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Novelle» (Финляндия)	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>1,4</sup> «Aquador» (Дания)	<3·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>	<2·10 <sup>-2</sup>	<1·10 <sup>-2</sup>	<6·10 <sup>-3</sup>
<sup>2,4</sup> минеральная	<1·10 <sup>-2</sup>	(5 – 12)·10 <sup>-2</sup>	(8 – 51)·10 <sup>-2</sup>	(36 – 65)·10 <sup>-2</sup>	–
<sup>3,4</sup> питьевая	–	–	11,3	–	9,1

Примечание: <sup>1</sup> – данные, получены в ходе анализа авторами, <sup>2</sup> – по данным литературы [14], <sup>3</sup> – по данным литературы [7], <sup>4</sup> – бутилированная негазированная вода.

ния развития экологической ситуации задолго до критической. Достигнутые пределы обнаружения ниже [20, 21] или находятся на уровне лучших мировых результатов [22, 23].

**Анализ реальных образцов.** Разработанный в настоящей работе метод применён нами для анализа различных образцов воды (табл. 3). о-Фталаты были обнаружены нами в следующих образцах: бутилированная вода «Я», «Шишкин лес», «Архыз» и водопроводная вода, отобранная сразу после открытия водопроводного крана. Возможным источником поступления диалкилфталатов в водопроводную воду могут быть пластифицированные кранбуксы или гибкие соединительные водопроводные шланги. Устранить накопив-

шиеся в воде о-фталаты возможно спусканием первых порций воды, содержащей эти соединения, что подтверждают результаты анализа водопроводной воды через 30 мин после открытия крана.

Эфиры о-фталевой кислоты были обнаружены нами в бутилированной воде «Я», «Шишкин лес» и «Архыз». В зарубежных работах также есть данные, свидетельствующие об обнаружении фталатов в бутилированной воде. Наиболее вероятным источником поступления эфиров фталевой кислоты в бутилированную воду являются пластифицированные прокладки для крышек. Это подтверждают патентные документы [23, 24], согласно которым вставки для крышек изготавливаются из

различных полимеров: ПВХ, ПВА, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т. д., пластифицированных эфирами *o*-фталевой кислоты. К примеру, ПВХ-материал для вставок содержит 35% бис-(2-этилгексил)фталата. Наши исследования с использованием тетрахлоформана в качестве экстрагента для проведения экстракции из полимерных вставок для бутылок также показали, что в их состав входит более 10% бис-(2-этилгексил)фталата и дибутилфталата.

Следует отметить, что в ряде работ других исследователей приведены результаты анализа морской, речной или сточной воды, которые превышают по величине значение растворимостей диалкилфталатов [24, 25]. К этим результатам следует относиться с осторожностью, так как неясно, в какой форме *o*-фталаты присутствуют в воде в приведённых случаях. Недостатком многих зарубежных и отечественных работ является некорректная запись результатов определения, заключающаяся в отсутствии погрешностей.

### Заключение

Согласно проведённым практическим и теоретическим исследованиям жидкостное микроэкстракционное концентрирование является наиболее эффективным методом подготовки пробы воды для последующего хромато-масс-спектрометрического определения диалкилфталатов. В работе достигнуты равновесные коэффициенты концентрирования диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата в интервале 60–310 и хромато-масс-спектрометрические пределы обнаружения –  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мг/л. Показано присутствие *o*-фталатов в образцах питьевой бутилированной и водопроводной воды.

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

### Литература

1. Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. № 13. P. 2236–2240.
2. Garcia-Lopez M., Rodriguez I., Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625. № 2. P. 145–153.

3. Rezaee M., Assadi Y., Milani M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction // *Journ. of Chromatogr. A.* V. 1116. № 1-2. P. 1–9.

4. Birjandi A. P. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection // *Journ. of Chromatogr. A.* 2008. V. 1193. № 1-2. P. 19–25.

5. Regueiro J., Llompart M., Garcia-Jares C., Garcia-Monteagudo J. C., Cela R. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters // *Journ. of Chromatogr. A.* 2008. V. 1190. P. 27–38.

6. Yantzi E., Psillakis E., Tyrovola K., Kalogerakis N. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A // *Talanta* 80. 2010. P. 2057–2062.

7. Zhang Y., Lee H. K. Low-density solvent-based vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for the fast determination of phthalate esters in bottled water // *Journ. of Chromatogr. A.* 2013. V. 1274. P. 28–35.

8. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 15 с.

9. Девярых Г.Г., Мурский Л.Г., Логинов А.В. и др. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования // *Высокочистые вещества.* 1988. № 6. С. 129–131.

10. Крылов А.В., Крылов В.А., Бочкарева Л.В., Мосягин П. В., Маткивская Ю. О. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта // *ЖАХ.* 2012. Т. 67. № 3. С. 245–252.

11. «Ультразвук»: Энциклопедия / Под ред. И.П. Голяминой. М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.

12. Yan H., Liu B., Du J., Ho Row K. Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 2585–2590.

13. Su Y., Jen J. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection // *Journ. of Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 31. P. 5043–5049.

14. Zhang J., Gao H., Peng B., Li Y., Li S., Zhou Z. Simultaneous determination of four synthesized metabolites of mequindox in urine samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography // *Talanta.* 2012. V. 88. № 15. P. 330–337.

15. Fontana A. R., Altamirano J. C. 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. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / Гл. ред. Б. П. Никольский. М.-Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.
17. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609. № 1. P. 53–58.
18. Xu J., Liang P., Zhang T. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. № 1. P. 4–5.
19. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjal R. M. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples // *Journ. of Chromatogr. A.* 2007. V. 1172. № 2. P. 105–112.
20. Psillakis E., Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // *Journ. of Chromatogr. A.* 2003. V. 999. № 1–2. P. 145–153.
21. Пат. 2179563 РФ. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров / Маркович Р.П., Веетен А.Р.; заявлено 21.02.1997; опубл. 20.02.2002.
22. Пат. 2230089 РФ. Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из неё, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А.; заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.
23. Усков Т.Н. Содержание фталатов в воде Новосибирского водохранилища в разные гидрологические периоды // *Вода: химия и экология.* 2013. № 3. С. 100–105.
24. Brossa L., Marce R.M., Borrull F., Pocurull E. Determination of endocrine-disrupting compounds in water samples by on-line solid-phase extraction-programmed-temperature vaporisation-gas chromatography-mass spectrometry // *Journ. of Chrom. A.* 2003. V. 998. P. 41–50.
25. Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., Raposo J. C., Etxebarria N., Fernandez L. A. MultiSimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polysyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples // *Journ. of Chrom. A.* 2002. V. 978. P. 165–175.

УДК 543.27.05.

## Концентрирование полициклических ароматических углеводородов из воздуха с применением отверждённой воды как коллектора примесей

© 2013. В. А. Крылов<sup>1,2</sup>, д.х.н., зав. кафедрой, зав. лабораторией, П. В. Мосягин<sup>1</sup>, к.х.н., ст. преподаватель, О. А. Савельева<sup>1</sup>, магистрант,

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых,

e-mail: k658995@mail.ru, mospv@mail.ru, ola\_saveleva@mail.ru

Разработан новый метод концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании отверждённой атмосферной влаги в качестве коллектора примесей. Извлечение из водного конденсата проводилось микроэкстракцией. Интегральный коэффициент концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха в экстракт составил  $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$ , достигнуты пределы обнаружения  $(2-5) \cdot 10^{-5}$  мкг/м<sup>3</sup>. Анализ экстракта проводился методом хромато-масс-спектрометрии.

The new method of preconcentration of PAH from the air, which based on the use of solidification atmospheric moisture as a collector of the impurities was developed in this work. The recovery from the water condensed phase was executed by the microextraction. The integrated enrichment factor of PAH from the air to the extract was at the level  $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$ , the reached limits of detection were at the level  $(2-5) \cdot 10^{-5}$  µg/m<sup>3</sup>. The analysis of the extract was carried out using gas-chromatography-mass-spectrometry.

Ключевые слова: анализ воздуха, конденсационное концентрирование, полициклические ароматические углеводороды, жидкостная микроэкстракция, хромато-масс-спектрометрия  
Keywords: analysis of air, preconcentration by condensation, polycyclic aromatic hydrocarbons, liquid microextraction, gas-chromatography-mass-spectrometry

Использование атмосферной влаги в качестве естественного коллектора примесей, содержащихся в атмосферном воздухе, находит всё большее применение в оценке эколо-