

УДК 543.05

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ
о-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

© 2014 г.

В.А. Крылов^{1,2}, В.В. Волкова¹¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Н. Новгород

k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2013

Впервые проанализированы образцы отечественной бутилированной воды, проведено сравнение с образцами зарубежной бутилированной воды. Выявлены источники поступления *о*-фталатов в воду. С использованием разработанного авторами хромато-масс-спектрометрического определения диалкил-*о*-фталатов с микроэкстракцией с ультразвуковым диспергированием экстрагента достигнуты пределы обнаружения пяти *о*-фталатов 10^{-5} – 10^{-6} мг/л, что не уступает лучшим мировым результатам.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, анализ воды, диспергирование экстрагента, пределы обнаружения.

Введение

Определение эфиров *о*-фталевой кислоты является важной аналитической задачей, так как эти соединения токсичны. Обычно эфиры *о*-фталевой кислоты поступают в пищевые продукты и воду из упаковочных материалов, а затем в организм человека. Низкомолекулярные *о*-фталаты, такие как диметилфталат (ДМФ) и диэтилфталат (ДЭФ), способны вызывать аллергические реакции, астму. *о*-Фталаты большей молекулярной массы (бис-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), бутилбензилфталат (ББФ), диизононилфталат (ДиНФ), диизодецилфталат (ДиДФ)) приводят к возникновению раковых опухолей, нарушению работы эндокринной системы и заболеваниям печени, почек, репродуктивных органов [1]. С 1999 года в Европейском союзе запрещено использование ДЭГФ, дибутилфталата (ДБФ) и ББФ, а ДиНФ, ДиДФ и динонилфталат (ДНФ) запрещено применять при изготовлении товаров для детей. С 2008 года ограничения введены в США [2]. Согласно установленным в России нормативам, контролировать содержание этих веществ нужно на уровне 10^{-4} – 10^{-7} масс.% [3–5]. Для определения таких концентраций наиболее часто используют высокочувствительный метод хромато-масс-спектрометрии в сочетании с предварительным концентрированием. В последнее время активно развиваются методы жидкостного микроэкстракции,

онного концентрирования, количество публикаций о применении жидкостно-жидкостной микроэкстракции постоянно растет, так как этот метод имеет ряд серьезных преимуществ над традиционной жидкостной макроэкстракцией. В настоящее время наиболее эффективным способом жидкостно-жидкостной микроэкстракции является микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Нами впервые в России разработано хромато-масс-спектрометрическое определение важнейших токсикантов – эфиров *о*-фталевой кислоты – из воды с предварительным концентрированием микроэкстракцией с ультразвуковым диспергированием экстрагента с плотностью меньшей, чем у воды. С использованием этого метода определения содержания *о*-фталатов проанализированы образцы бутилированной отечественной и зарубежной воды. Так как диалкил-*о*-фталаты широко распространены в окружающей среде, особое внимание уделяли доказательству правильности результатов анализа.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали ДМФ («ч.») (ГОСТ 9657-61), ДЭФ («ч.») (ТУ 6-09-3663-74), ДБФ («ч.») (ГОСТ 2102-78), ДЭГФ («ч.») (ГОСТ 8728-88), ДНФ («ч. д. а.») (ТУ 6-09-2800-75); экстрагент – *n*-октан («ч. ч.») (МРТУ 6-09-3748-74), очищенный рэлеевской дистил-

ляцией [6]; этанол (ГОСТ 51652-2000), очищенный ректификацией – диспергент для микроэкстракции с третьим компонентом [7].

Хромато-масс-спектрометрический анализ. 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 мониторинга, 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-этилгексил)фталата. Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку *RESTEC* 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой *RTx-5* (30 м × 0.25 мм × 0.1 мкм). В качестве газаносителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру 50°C поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40°C/мин до $T = 120^\circ\text{C}$, затем со скоростью 10°C/мин до 280°C, эту температуру поддерживали в течение 10 мин. Температура испарителя составляла 170°C, интерфейса хроматограф-масс-спектрометра – 300°C. 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 стеклянных ампулах с притертыми 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. %.

Микроэкстракция. Подробно процессы микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием, а также с диспергированием третьим компонентом описаны нами в ранее опубликованной работе [8].

Коэффициенты концентрирования примесей рассчитывали по формуле

$$K = \frac{C_0}{C_с}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация примеси в органическом экстракте, а $C_с$ – концентрация примеси в исходном водном растворе. Анализ экстракта проводили при соотношении объемов воды и экстрагента 1:1.

Оптимальные условия микроэкстракции с ультразвуком: время облучения ультразвуком – 4 мин, скорость центрифугирования – 6000 об/мин, время центрифугирования – 3 мин, без добавки соли. Также была выбрана оптимальная форма емкости для микроэкстракции. Для доказательства правильности анализа осуществляли проверку чистоты экстрагента и составляли материальный баланс системы.

Результаты и их обсуждение

Аналитические характеристики методики. Рассчитанные коэффициенты концентрирования примесей и пределы обнаружения представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, диспергирование с ультразвуком более эффективно, чем при помощи диспергента. Это связано с тем, что добавка диспергента увеличивает растворимость органических примесей в воде. Метод капельной микроэкстракции из-за небольшой поверхности массообмена также уступает микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Это же подтверждают литературные источники [9, 10].

Таблица 1

Коэффициенты концентрирования, $C_{мин}$ (1:1), $C_{мин, дисп}$ и ПДК исследованных примесей ($n = 3, P = 0.95$) при диспергировании ультразвуком и третьим компонентом-диспергатором (этанолом)

Примесь	K		$C_{мин}$ (1:1), мг/л	$C_{мин, дисп}$, мг/л		ПДК, мг/л [3–5]
	ультразвук	диспергатор – этанол		ультразвук	диспергатор – этанол	
ДМФ	60±5	40±5	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-1}$ $5 \cdot 10^{-1}$
ДЭФ	150±10	70±6	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	3
ДБФ	260±20	150±12	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-1}$
ДЭГФ	290±20	220±18	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$ $6 \cdot 10^{-3}$
ДНФ	310±30	240±20	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	–

Таблица 2

Результаты определения *о*-фталатов в воде ($n = 3, P = 0.95$)

Водный образец	Содержание примеси, мг/л·10 ³				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
Водопроводная, отбор сразу после открытия крана	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	5±1	2.0±0.3	3.0±0.6
Водопроводная, через 30 мин после открытия крана	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
Бидистиллированная вода	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Святой источник»	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Сарова»	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Я»	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	0.08±0.01	2.1±0.2	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Шишкин лес»	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	0.40±0.04	1.8±0.3	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Архыз»	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	0.10±0.01	1.5±0.2	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Valon» (Германия)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Re:newal premium spring water» (США)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Novelle» (Финляндия)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
¹ «Aquador» (Дания)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
² «Farris» (Норвегия)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$
² «Ramlosa» (Швеция)	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<6 \cdot 10^{-3}$

¹ Бутилированная негазированная вода;

² бутилированная газированная вода.

Как видно из табл. 1, пределы обнаружения, полученные нами с ультразвуковым диспергированием экстрагента, на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и осуществление прогнозирования развития экологической ситуации задолго до критической.

Анализ реальных образцов. Разработанный нами метод применен для анализа отечественной и зарубежной бутилированной воды, а также питьевой водопроводной. Результаты представлены в табл. 2.

Образцы газированной воды перед анализом были дегазированы под действием вакуума.

о-Фталаты были обнаружены нами в следующих образцах бутилированной воды: «Я», «Шишкин лес», «Архыз». Наиболее вероятным источником поступления эфиров *о*-фталевой кислоты в бутилированную воду являются пластифицированные уплотнения для крышек. Это подтверждают патентные документы [11, 12], согласно которым вставки для крышек изготавливаются из полимеров (ПВХ, ПВА, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т.д.), пластифицированных эфирами *о*-фталевой кислоты. К примеру, ПВХ-материал для уплотнений содержит 35% бис-(2-этилгексил)фталата [1]. Наши исследования с использованием тетрахлорметана для проведения экстракции из полимерных вставок для бутылок также показали,

что в их состав входит более 10% бис-(2-этилгексил)фталата и дибутилфталата.

о-Фталаты обнаружены нами также в водопроводной воде, отобранной сразу после открытия водопроводного крана. Возможным источником поступления диалкилфталатов в водопроводную воду могут быть пластифицированные резиновые уплотнения кранбуксов или гибкие соединительные шланги. Устранить *о*-фталаты, накопившиеся в застойных зонах, возможно сливанием из крана первых порций воды (200–400 мл). Это подтверждают приведенные в табл. 2 результаты анализа водопроводной воды, отобранной сразу после открытия крана.

Заключение

Проведен анализ различных образцов бутилированной воды на содержание пяти *о*-фталатов с использованием разработанного хромато-масс-спектрометрического метода определения с микроэкстракцией с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Установлено, что диалкил-*о*-фталаты поступают в бутилированную воду из пластифицированных уплотнений для крышек. Достигнуты пределы обнаружения эфиров *о*-фталевой кислоты на уровне $10^{-5} - 10^{-6}$ мг/л, что говорит о высокой чувствительности разработанного метода определения *о*-фталатов.

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

Список литературы

1. Gomez-Hens A., Aguilar-Caballo M.P. // Trends in Analytical Chemistry. 2003. V. 22. № 11. P. 847–857.
2. Jan K., Rebecca J.D. // Toxicology. 2010. V. 271. № 3. P. 73–82.
3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. М.: Санэпидслужба, 2003. 77 с.
4. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Санэпидслужба, 2003. 161 с.
5. ГН 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмо-

сферном воздухе населенных мест. М.: Санэпидслужба, 1998. 36 с.

6. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 15 с.
7. Девятых Г.Г., Мурский Л.Г., Логинов А.В. и др. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С. 129–131.
8. Крылов В.А., Волкова В.В., Мосягин П.В. // Вода: химия и экология. 2013. № 6. С. 85–92.
9. Liang P., Xu J., Li Q. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 609. № 1. P. 53–58.
10. Xu J., Liang P., Zhang T. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 597. № 1. P. 1–5.
11. Пат. 2179563 РФ. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров / Маркович Р.П., Веетен А.Р.; заявлено 21.02.1997; опубл. 20.02.2002.
12. Пат. 2230089 РФ. Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из нее, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А.; заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.

GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY DETERMINATION OF *o*-PHTHALIC ACID ESTERS IN DOMESTIC AND FOREIGN BOTTLED WATER

V.A. Krylov, V.V. Volkova

Domestic bottled water samples have first been analyzed and compared with foreign ones. The sources of *o*-phthalates in water are found. Gas chromatography-mass spectrometry determination of *o*-phthalates using microextraction with ultrasonic dispersion of the extractant developed by the authors has made it possible to achieve the detection limits of five *o*-phthalates at the level of 10^{-5} – 10^{-6} mg/l, which is not inferior to the world's best results.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry, water analysis, dispersion of extractant, detection limits.

References

1. Gomez-Hens A., Aguilar-Caballo M.P. // Trends in Analytical Chemistry. 2003. V. 22. № 11. P. 847–857.
2. Jan K., Rebecca J.D. // Toxicology. 2010. V. 271. № 3. P. 73–82.
3. GN 2.1.5.1315-03. Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) himicheskikh veshhestv v vode vodnykh ob#ektov hozjajstvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovanija. Gigienicheskie normativy. M.: Sanjepidsluzhba, 2003. 77 s.
4. GN 2.2.5.1313-03. Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) vrednyh veshhestv v vozduhe rabochej zony. M.: Sanjepidsluzhba, 2003. 161 s.
5. GN 2.1.6.695-98. Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) zagraznjajushhih veshhestv v atmosfernom vozduhe naselennyh mest. M.: Sanjepidsluzhba, 1998. 36 s.
6. Zel'venskij Ja.D., Titov A.A., Shalygin V.A. Rektifikacija razbavlennyh rastvorov. L.: Himija, 1974. 15 s.

7. Devjatyh G.G., Murskij L.G., Loginov A.V. i dr. Ochistka jetilovogo spirta rektifikaciej v rezhime jemul'girovanija // Vysokochistye veshhestva. 1988. № 6. S. 129–131.
8. Krylov V.A., Volkova V.V., Mosjagin P.V. // Voda: himija i jekologija. 2013. № 6. S. 85–92.
9. Liang P., Xu J., Li Q. // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 609. № 1. P. 53–58.
10. Xu J., Liang P., Zhang T. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 597. № 1. P. 1–5.
11. Pat. 2179563 RF. Vspenennye prokladki, poluchaemye iz gomogennyh olefinovyh polimerov / Markovich R.P., Veeten A.R.; zajavleno 21.02.1997; opubl. 20.02.2002.
12. Pat. 2230089 RF. Polimernaja olefinovaja kompozicija dlja kryshek dlja butylok (varianty), kryshka, izgotovlennaja iz nee, sposob poluchenija takoj kryshki, butylka, zakryvaemaja takoj kryshkoj / Sil'vio P., Rajner Sh., Antonella A.; zajavleno 10.08.2002; opubl. 10.06.2004.