

УДК УДК 544.723

## ТВЕРДОФАЗНАЯ СОРБЦИЯ ФТАЛАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

*М.А.Гавриленко, Н.А.Гавриленко*  
Томский государственный университет  
634050, Томск, пр. Ленина 36  
dce@mail.ru

Поступила в редакцию 03 декабря 2004 г.

Использована полиметакрилатная матрица для предварительного концентрирования фталатов при последующем газохроматографическом анализе. Определены оптимальные условия твердофазной экстракции диэтилфталата, дибутилфталата и диоктилфталата из водных растворов. Проведен анализ минеральной воды в пластиковых бутылках на содержание указанных веществ с предварительной концентрацией предложенным методом.

**Гавриленко Михаил Алексеевич** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры органической химии ХФ ТомГУ.

**Область научных интересов:** сорбционные процессы с участием комплексов металлов, газовая хроматография.

**Автор 126 опубликованных работ.**

**Гавриленко Наталия Айратовна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры аналитической химии ХФ ТомГУ.

**Область научных интересов:** химические сенсоры на основе прозрачных полимеров.

**Автор 48 опубликованных работ.**

Эфиры фталевой кислоты, такие как диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ) широко используются в процессах полимеризации. Их появление в пищевых продуктах и напитках обусловлено вымыванием из пластиковых упаковок и служит предметом аналитического контроля [1]. Определение этих веществ прямым газохроматографическим анализом невозможно без предварительного концентрирования [2]. В настоящее время концентрирование фталатов проводится жидкостной экстракцией с использованием гексана или диэтилового эфира [3] или суперкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода [4]. Эти методы дорогостоящие или требуют применения летучих токсичных экстрагентов. Кроме того, используют концентрирование через мембрану, в этом случае трансфер вещества обеспечен путем создания разности давлений с обеих сторон полимерной мембраны [5]. Однако мембранное концентрирование мало эффективно для веществ с низким давлением паров. Оптимальным способом предварительного концентрирования для фталатов может стать групповая и селективная сорбция на гидрофобной поверхности, например, полисилоксановых трубках малого размера [6].

В настоящей работе представлены результа-

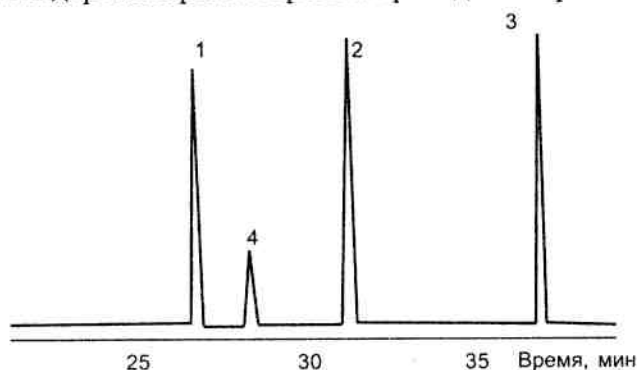
ты по концентрированию фталатов на поверхности гидрофобной полиметакрилатной матрицы (ПМ) с последующей десорбцией и газохроматографическим определением.

### Экспериментальная часть

В работе использованы диоктилфталат, дибутилфталат и диэтилфталат производства DEZA (Чехословакия) и бидистиллированная вода. Полиметакрилат получали в виде тонких пластин [7] и применяли в виде блоков 5x2x1 мм. Перед использованием блоки были восьмикратно промыты изопропанолом и высушены при пониженном давлении в течение 24 часов.

Работа проведена на газовом хроматографе Shimadzu GC-9A (Киото, Япония) с капиллярной колонкой 25 м x 0,25 мм и фазой SE-30 толщиной 30 мкм. Условия хроматографирования соответствуют данным [8]. Температура детектора и инжектора составляла 300 °С. Эксперимент проведен при программировании температуры: 70 °С в течение 1 мин, нагревание со скоростью 5 °С/мин до 300 °С и работа в изотермическом режиме при 300 °С в течение 10 минут.

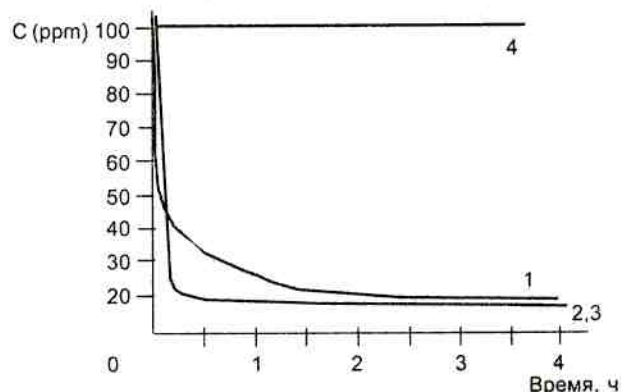
Рабочие растворы фталатов были приготовлены перед экспериментом методом последовательного разбавления и содержали по 100 ppm каждого анализируемого вещества. Перед концентрированием аликвоту 100 мл рабочего раствора помещали в ультразвуковую ванну на 5 мин. Затем в раствор помещали 1-8 г блоков ПМ и встряхивали в шейкере 1-4 часа при температуре 25 °С. После сорбции блоки ПМ промывали в колбе с 10 мл изопропанола. Десорбция происходила в течение 30 мин при встряхивании при температуре 25 °С. Экстракт веществ, смывых с поверхности ПМ блоков, упаривали до 0,5 мл. В дальнейшем образцы экстракта объемом 0,2 мкл использовали для газохроматографического анализа. Стандартная хроматограмма приведена на рис. 1.



**Рис.1.** Хроматограмма экстракта модельного раствора, содержащего по 100 ppm ДЭФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3). Пик 4 соответствует неидентифицированному веществу в бидистиллированной воде.

### Результаты и обсуждения

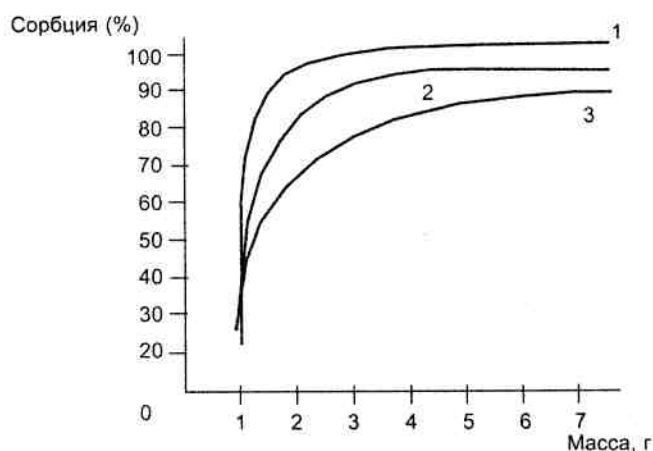
Для определения оптимальных условий концентрирования фталатов из водных растворов на ПМ блоки изучены зависимости полноты сорбции от времени и массы сорбционного материала. График зависимости полноты сорбции от времени приведен на рис. 2.



**Рис.2.** Концентрация растворов ДЭФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3) с сорбцией на ПМ блоки массой 3 г и раствора сравнения (4) при 25 °С

Концентрация раствора фталатов при твердофазной сорбции уменьшается с течением времени. Наибольшее снижение наблюдается в начальный момент. Сорбционное равновесие достигается за 20 мин для ДБФ и за 1,5 ч для ДЭФ.

На рис. 3 показана зависимость полноты сорбции от массы введенных в раствор ПМ блоков. При использовании 2 г сорбента достигнуто 75 % сорбции ДЭФ и 90 % сорбции ДБФ. Результат показывает, что при введении блоков ПМ в раствор, фталаты могут быть практически полностью сорбированы на гидрофобной поверхности.



**Рис.3.** Зависимость величины сорбции из 100 мл раствора 100 ppm ДЭФ, ДБФ и ДОФ от массы ПМ блоков. Время сорбции 3 ч, температура 25 °С.

Также изучена возможность очистки воды от фталатов с помощью блоков ПМ. Для этого использовали модельные растворы с концентрацией веществ по 100 ppm, длительное время экстрак-

ции и увеличенную массу сорбента. Пики ДБФ и ДОФ было невозможно определить после 3-х часов сорбции с 5 г блоков ПМ. Для ДЭФ после сорбции в этих же условиях наблюдали остаточную концентрацию порядка 5 ppb (95% извлечения).

Таблица

Содержание ДОФ и ДБФ в образцах минеральной воды

Образец	$C_{\text{ДОФ}}$ , ppb	$C_{\text{ДБФ}}$ , ppb	$\alpha$
Стандарт, 100ppb	99,69	0	0,7
Altmuhtaler	0,34	0	4,5
Krumbach	0,61	0,15	3,1
Muhringer	0,31	0	3,6
Serena	0,45	0	2,1

Метод твердофазной экстракции фталатов на поверхности блоков ПМ применен для предварительного концентрирования ДБФ и ДОФ из минеральной воды в пластиковой упаковке. Проведен анализ 4-х сортов минеральной воды

(таблица). Для сравнения использована жидкостная экстракция гексаном. Расхождение при определении ДОФ с использованием различных методов экстракции рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \left| \frac{C_{\text{ПМ}} - C_{\text{гексан}}}{(C_{\text{ПМ}} + C_{\text{гексан}}) / 2} \right| \cdot 100\%.$$

Различия при определении фталатов в минеральной воде при пробоподготовке твердофазной экстракцией на блоках ПМ и жидкостной экстракцией гексаном незначительные, что позволяет рекомендовать блоки ПМ как химически безопасный материал для концентрирования.

Таким образом, новый гидрофобный материал может быть эффективно использован для твердофазной экстракции в пробоподготовке при определении фталатов в напитках и воде. Сорбция более 95% достигается после 3-х часов экстракции 4-мя г блоков ПМ из 100 мл анализируемого раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

- Jensen A.A. Phtalates in the environment, Nordfosk, Copenhagen. Den., 1976.
- Colborn T. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans / T.Colborn, V.S.Vom Saal, A.M.Soto // Environ. Health Perspect., 1994. V.10. P. 257.
- Kawaguchi M. Factor affecting the leaching of phtalate esters of the experimental tissue conditions / M.Kawaguchi, Y.Okamoto, T.Fukushima et al // Shika Zairyo, 2004, V.23. №4, P. 273-278.
- Ball G.F.M. in Handbook of food analysis, ed. L.M.L.Nobbet, Marcel Dekker, New York, NY, 1996.
- Hiduchi A. Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation / A.Hiduchi, B.O.Yoon, T.Asano et al // J.Membr. Sci., 2002. V. 198. P. 311.
- Yoon B.O. Removal of endocrine disruptors by selective sorption method using polymethylsiloxane membranes / B.O.Yoon, S.Koyanagi, T.Asano et al // J.Membr. Sci. 213 (2003) 137.
- Гавриленко Н.А. Оптический сенсор для определения аскорбиновой кислоты / Н.А.Гавриленко, Г.М.Мокроусов, О.В.Джиганская // Журн. аналитической химии, 2004, т. 59, №9, с.967-970.
- Hiduchi A. Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: dioctylphtalate and butylated hydroxytoluene in mineral water / A.Hiduchi, B.O.Yoon, T.Kaneko, M.Hara, M.Maekawa, T.Nohmi // J. of Applied Polymer Sci., 2004. V. 94. P. 1737.

\* \* \* \* \*

## SOLID PHASE EXTRACTION OF PHTALATES BY POLYMETACRYLATE MATRIX FROM WATER SOLUTION

M.A.Gavrilenko, N.A.Gavrilenko

We report the extraction of phtalates from aqueous solutions by a sorption method using hydrophobic polymetacrylate matrix for gas chromatographic determination. To determine the optimal solid phase extraction conditions of diethylphtalate, dibutylphtalate and dioctylphtalate from aqueous solution was investigation using polymetacrylate matrix. Analysis of mineral waters in PET bottles carried out for determination these substances after preconcentration by described method.