УДК: 543.544

# ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФИРОВ *о*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

**_В.А. Крылов[1,2], В.В. Волкова[1], С.Д. Зайцев[1]_**

*[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
*Российская Федерация, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23*
*[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН*
*Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*
*k658995@mail.ru*

Поступила в редакцию 18 июня 2013 г.

В работе рассмотрены особенности газохроматографического определения эфиров *о*-фталевой кислоты в воде, выявлены источники систематических погрешностей. Основной источник − поступление *о*-фталатов из хроматографических септ. Установлено, что поступление *о*-фталатов из отечественной хроматографической септы примерно в 1000 раз выше предела обнаружения и не позволяет определять концентрации *о*-фталатов ниже 0.8 мг/л. Фактор, связанный с поступлением *о*-фталатов из растворителей недостаточной чистоты, может привести к завышению результата определения в $10^2$-$10^3$ раз. Для очистки растворителей предложено использовать метод рэлеевской дистилляции со скоростью испарения $n \cdot 10^{-4}$ г·см$^{-2}$·с$^{-1}$, позволяющий получать образцы с содержанием примесей ниже (1-4)·$10^{-3}$ мг/л. Заниженные результаты определения могут быть связаны с гидролитической неустойчивостью *о*-фталатов. Установлено, что при хранении образцов более трех суток после отбора пробы происходит статистически значимое (20 % и более) уменьшение концентрации *о*-фталатов. Устранение и учет возможных источников систематических погрешностей позволили понизить пределы обнаружения токсикантов до $10^{-5}$-$10^{-6}$ мг/л.

***Ключевые слова:*** систематические погрешности, эфиры *о*-фталевой кислоты, пластифицированные полимеры, гидролиз примесей, хромато-масс-спектрометрия

**Крылов Валентин Алексеевич – заведующий кафедрой аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН, доктор химических наук.**

**Область научных интересов: аналитическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, концентрирование примесей, метрология.**

**Автор более 200 публикаций.**

**Волкова Вера Васильевна – аспирант химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.**

**Область научных интересов: аналитическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, концентрирование примесей.**

**Автор 12 публикаций.**

**Зайцев Сергей Дмитриевич – доктор химических наук, профессор.**

**Область научных интересов: синтез и химические превращения макромолекул, структура и свойства полимеров, многокомпонентных полимерных систем.**

**Автор 35 публикаций.**

Определение эфиров *о*-фталевой кислоты (*о*-фталатов) является актуальной аналитической задачей, так как эти соединения токсичны и наносят вред здоровью человека. Эфиры *о*-фталевой кислоты приводят к возникновению раковых опухолей и хронических заболеваний. Низкомолекулярные *о*-фталаты вызывают аллергию, высокомолекулярные нарушают гормональный баланс в организме. Эфиры *о*-фталевой кислоты весьма распространены в окружающей среде, так как имеют широкое применение. Низкомолекулярные фталаты, такие как диметилфталат и диэтилфталат, используются в производстве лаков, смол, косметики. Диэтилфталат применяется в качестве желатинизирующего средства и как денатурирующий агент. Высокомолекулярные *о*-фталаты, особенно дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат – самые востребованные пластификаторы таких полимеров, как: поливинилхлорид, поливинилацетат и его сополимеры, резины, каучуки, полистирол, поливинилформаль, поливинилацеталь; виниловые, акриловые, эпоксидные, алкидные, мочевино-, меламино-, формальдегидные и другие синтетические и натуральные смолы. Содержание пластификатора в полимерных материалах может достигать 50 %. Поэтому основной источник поступления диалкилфталатов в окружающую среду – пластифицированные полимеры, в особенности поливинилхлорид, из которых эти вещества диффундируют в воздух, воду и т. д. ПДК эфиров фталевой кислоты составляют от 3.0 до 0.008 мг/л для питьевой воды и от 3.0 до 0.007 мг/м$^3$ для воздуха [1-3], из-за чего диалкилфталаты необходимо контролировать высокочувствительными методами. Наиболее часто для этого применяют газовую хроматографию.

Эффективное газохроматографическое разделение *о*-фталатов достигается с использованием 30-ти метровых капиллярных колонок со слабополярной полидиметил-фенилсилоксановой неподвижной жидкой фазой типа DB-5. Возможно разделение даже изомерных *о*-фталатов, таких как диоктилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат, что иллюстрируется хроматограммой на рис. 1 [4].

При проведении газохроматографического определения *о*-фталатов обычно устанавливают температуру испарителя 250-350 °С. Температура капиллярной колонки программируется от 50-60 до 250-300 °С. Газохроматографическое разделение часто сочетают с масс-спектрометрическим детектированием, что повышает чувствительность и селективность определения и позволяет добиться пределов обнаружения *о*-фталатов на уровне $10^{-3}$-$10^{-4}$ мг/л. Еще больше повышает чувствительность определения предварительное жидкофазное микроэкстракционное концентрирование. Пределы обнаружения могут быть улучшены до значений $10^{-5}$-$10^{-6}$ мг/л [5].

В связи с широким применением эфиров *о*-фталевой кислоты для создания материалов хроматографической аппаратуры и распространенностью их в окружающей среде велика вероятность формирования систематических погрешностей, которые приводят к искаженным результатам хроматографического анализа.

Источником систематических погрешностей могут быть коммерческие растворители-экстрагенты, применяемые в пробоподготовке и концентрировании. Их загрязнение может происходить на стадии производства или хранения. Уплотнения для крышек виал, бутылей и других емкостей обычно изготавливаются из пластифицированных поливинилхлорида, полисилоксанов или сополимеров винилацетата. При помощи эпоксидной смолы, содержащей пластификаторы, приклеивают иглы в хроматографических микрошприцах. Для обеспечения адгезии вставки для крышек часто приклеивают эпоксидными лаками, которые также могут содержать фталаты. Кроме этого, эфиры *о*-фталевой кислоты, такие как диизобутил-, диоктил-, дифенил- и бензилбутилфталат, используются в качестве компонентов катализатора, применяемого при получении полимерных олефиновых композиций для уплотняющих вставок в крышки бутылок. *о*-Фталаты, а именно дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат входят в состав септ газохроматографического испарителя в качестве пластификаторов. К возникновению систематической погрешности может приводить частичный гидролиз *о*-фталатов в водных растворах [6]. Вопрос правильности газохроматографического определения эфиров *о*-фталевой кислоты в литературе прак-

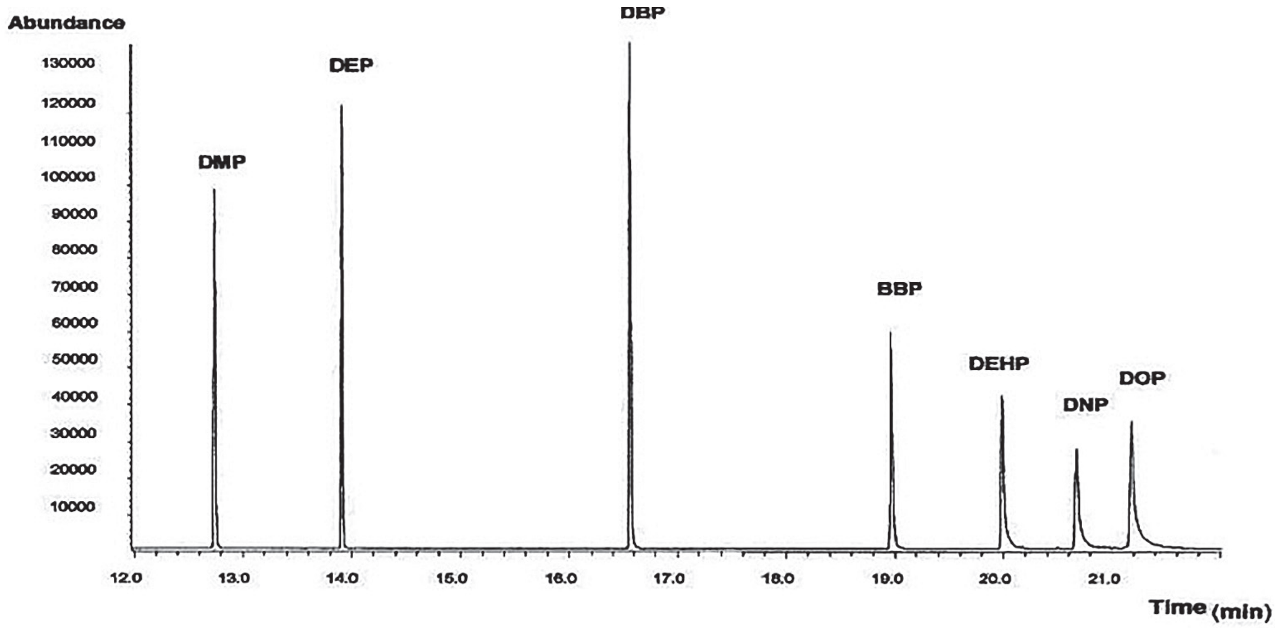


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси эфиров *о*-фталевой кислоты в гексане. Капиллярная колонка HP-5MS (5 % фенил-метилсилоксан) 30 м × 0.20 мм × 0.25 мкм. DMP – диметилфталат; DEP – диэтилфталат; DBP – дибутилфталат; BBP – бензилбутилфталат; DEHP – бис-(2-этилгексил)фталат; DNP – динонилфталат; DOP – диоктилфталат

тически не освещен, хотя эта проблема является очень важной и требует рассмотрения.

Целью настоящей работы являлось исследование факторов, формирующих систематические погрешности газохроматографического определения эфиров *о*-фталевой кислоты и возможностей их учета или устранения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы

Четыреххлористый углерод ос. ч. 18-4 ТУ 6-09-3219, толуол х.ч. ТУ 2631-020-44493179-98, ацетонитрил ч. ТУ 6-09-6448-69, этанол технический ГОСТ 1830087, этанол пищевой ГОСТ 51652-2000, метанол х.ч. ТУ 6-09-1709-77, изооктан эталонный ГОСТ 12433-83, *н*-октан х.ч. МРТУ 6-09-3748-74, гексан «Криохром» сорт 1, дистиллированная вода, диметилфталат ч. ГОСТ 9657-61 (**ДМФ**), диэтилфталат ч. ТУ 6-09-3663-74 (**ДЭФ**), дибутилфталат ч. ГОСТ 2102-78 (**ДБФ**), бис-(2-этилгексил)фталат ч. ГОСТ 8728-88 (**ДЭГФ**), динонилфталат ч.д.а. ТУ 6-09-2800-75 (**ДНФ**).

### Материалы и оборудование

Хромато-масс-спектрометр Finnigan Focus DSQ II и Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольными масс-анализаторами и кварцевой капиллярной колонкой TR-5MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм с химически привитой поли(5 % дифенил, 95 % диметил) силоксановой неподвижной фазой; аналитические весы Shimadzu aux 220. Хроматографические септы: отечественная ТУ 381-005-1165-92, Agilent 5080-8894, Agilent 5183-4759-S, Agilent 5183-4757-S, SGE AUTO-SEP Pkt.25 BATCH CO-01, Thermo-Finnigan 31303211, Thermo-Finnigan 313G3211-1. Кран из материала фторопласт-4, полисилоксановое уплотнение для крышки виалы Agilent 5182-0714, полиэтиленовая крышка для бутыли; виалы Agilent 5182-0714; стеклянные бюксы объемом 5 мл с притертыми стеклянными пробками; микрошприц МШ-1; шприц на 5 мл; мерные цилиндры; химические стаканы; стеклянные ампулы; нагревающий термостат ALPHA LAUDA A 6.

### Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей проводили с ионизацией электронами энергией 70 эВ. Детектирование осуществляли в режиме селективного ионного сканирования по наиболее интенсивным линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Регистрируемые ионы: $m/z$ = 163 – для ДМФ, $m/z$ = 149 – для ДБФ, ДНФ и ДЭГФ. Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру $T$ = 50 °С поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 20 °С/мин до $T$ = 190 °С, затем со скоростью 29 °С/мин до 280 °С, эту температуру поддерживали в течение 2.5 мин. Температура испарителя составляла 170 °С, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр – 300 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий марки 60 (ТУ 0271-011-6045905715-02). Поток газа-носителя через колонку составлял 1.5 мл/мин. Деление потока в первую минуту после дозирования не проводилось, а в дальнейшем составляло 1:10. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Количественное определение примесей в экстрактах проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили с использованием образцов сравнения, которые готовили на основе $CCl_4$ в ампулах из стекла с притертыми стеклянными пробками. Погрешность взвешивания исходных веществ и растворов составляла 0.0001 г. Диапазон концентраций приготовленных растворов составлял от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10 мг/л.

### Исследование хроматографических септ

В стеклянный бюкс объемом 5 мл помещали образец уплотнения для испарителя хроматографа и 3 мл $CCl_4$. Септу закрепляли на металлической игле, чтобы вся поверхность септы омывалась растворителем. Через каждый час в течение 6 часов микрошприцем осуществляли отбор полученного экстракта для последующего хромато-масс-спектрометрического анализа. Объем отбираемой и вводимой в хроматограф пробы составлял 1 мкл.

### Исследование чистоты растворителей

Чистоту растворителей исследовали хромато-масс-спектрометрическим методом.

### Проведение очистки растворителей рэлеевской дистилляцией

Очистку растворителей осуществляли с помощью установки, схема которой представлена на рис. 2 [7].

В емкость для дистилляции наливали исходный растворитель, который необходимо очистить,

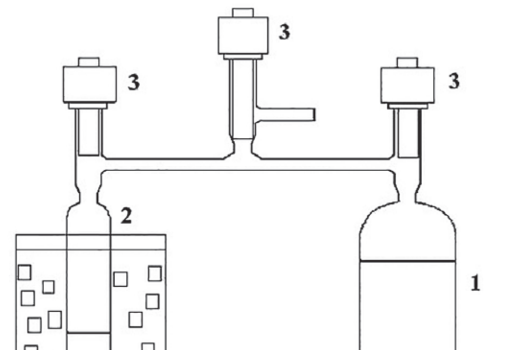


Рис. 2. Схема дистилляционной установки: 1 – емкость для дистилляции, 2 – приемная емкость для дистиллята, 3 – безсмазочные фторопластовые краны, 4 – сосуд с водно-ледяной смесью

затем внутри установки создавали вакуум. Приемную емкость охлаждали смесью воды со льдом.

**Исследование вспомогательных материалов из пластифицированных полимеров**

***Исследование полисилоксанового уплотнения крышки виалы Agilent 5183-4757-S.*** 1.5 мл растворителя ($CCl_4$) помещали в виалу Agilent таким образом, чтобы он контактировал с материалом уплотнения крышки. Проводили хромато-масс-спектрометрический анализ этого растворителя через 3, 24 и 48 часов.

***Исследование материала фторопласт-4 и полиэтилена.*** Стружки материала фторопласт-4 помещали в стеклянную ампулу, которую заполняли растворителем $CCl_4$, чистым относительно *о*-фталатов. Затем ампулу запаивали и выдерживали при температуре 100 °С в течение 13 часов. После этого ампулу вскрывали, отбирали 1 мкл растворителя и анализировали хромато-масс-спектрометрическим методом.

Для исследования состава полиэтиленовой крышки при $T = 40 \pm 1$°С проводили экстракцию 3 мл тетрахлорметана, который затем анализировали.

***Исследование гидролитической устойчивости эфиров о-фталевой кислоты.*** Сначала готовили водный раствор *о*-фталатов на основе дистиллированной воды объемом 1 л и концентрацией диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата $1 \cdot 10^{-3}$-1 мг/л. Приготовление раствора осуществляли последовательным разбавлением. Массу веществ контролировали с помощью аналитических весов Shimadzu AUX 220. После этого в течение 25 суток контролировали содержание эфиров *о*-фталевой кислоты в исследуемом растворе. Для этого шприцем отбирали 1 мл водного раствора, помещали его в стеклянный бюкс, добавляли 1 мл экстрагента ($CCl_4$), проводили экстракцию фталатов в слой растворителя, после чего отбирали микрошприцем 1 мкл полученного экстракта и проводили его хромато-масс-спектрометрический анализ. Анализ осуществляли периодически в течение 25 суток.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование хроматографических септ

В табл. 1 представлены скорости поступления обнаруженных *о*-фталатов из образцов септ в растворитель, а также их абсолютное содержание в растворителе через час контакта.

Как видно из табл.1, наименьшее поступление эфиров *о*-фталевой кислоты характерно для септы Agilent P/N 5183-4757-S, она является низкофоновой и высокотемпературной [8].

Высокие фоновые поступления *о*-фталатов из септ подтверждены хромато-масс-спектрометрическим анализом высокочистого $CCl_4$. Результаты анализа представлены на рис. 3-6. Использование отечественной септы и высокой температуры испарителя не позволяет определять концентрации ДБФ ниже, чем 2.2 мг/л и ДЭГФ ниже, чем 0.8 мг/л. Это приблизительно в тысячу раз превышает возможный предел обнаружения хромато-масс-спектрометрического анализа и ведет к соответствующим систематическим погрешностям определения. Применение низкофоновой септы Agilent P/N 5183-4757-S приводит к 100-кратному уменьшению высот пиков фталатов (рис. 4). Снижение температуры испарителя до 170 °С приводит к практически полному устранению сигнала от ДБФ и ДЭГФ (рис. 5). Рациональным приемом, позволяющим избавиться от поступления *о*-фталатов в газ-носитель, является применение специальной насадки для испарителя фирмы Merlin (рис. 7), использованной в

**Таблица 1**

Поступление *о*-фталатов из различных септ, $T = 25 \pm 1$ ºС

| Образец хроматографической септы | Скорость поступления в растворитель, $мг \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$ | | Содержание в растворителе через 1 час контакта, мг | |
|---|---|---|---|---|
| | дибутилфталат | бис-(2-этилгексил) фталат | дибутилфталат | бис-(2-этилгексил) фталат |
| Отечественная ТУ 381-005-1165-92 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | 0.50 ± 0.05 | 0.015 ± 0.002 |
| Agilent 5080-8894 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 0.050 ± 0.005 | 0.50 ± 0.05 |
| Thermo Finnigan 31303211 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | 0.020 ± 0.002 | $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ |
| Thermo Finnigan 313G3211-1 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | 0.004 ± 0.001 | $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ |
| SGE AUTO-SEP Pkt.25 BATCH CO5-01 | $2.5 \cdot 10^{-7}$ | $2.5 \cdot 10^{-6}$ | $(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ | $(9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ |
| Agilent P/N: 5183-4759-S | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $(5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | $(6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ |
| Agilent P/N 5183-4757-S | $8 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $(2 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ | $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ |

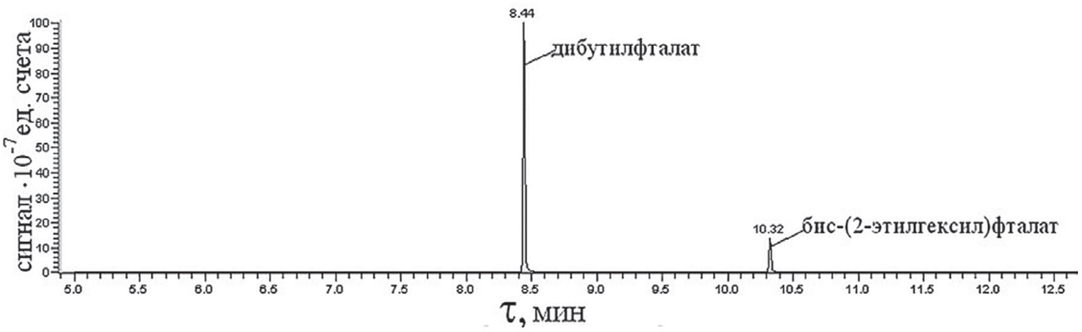


Рис. 3. Хроматограмма $CCl_4$, $T_{испарителя}$ = 280 °С, отечественная септа ТУ 381-005-1165-92

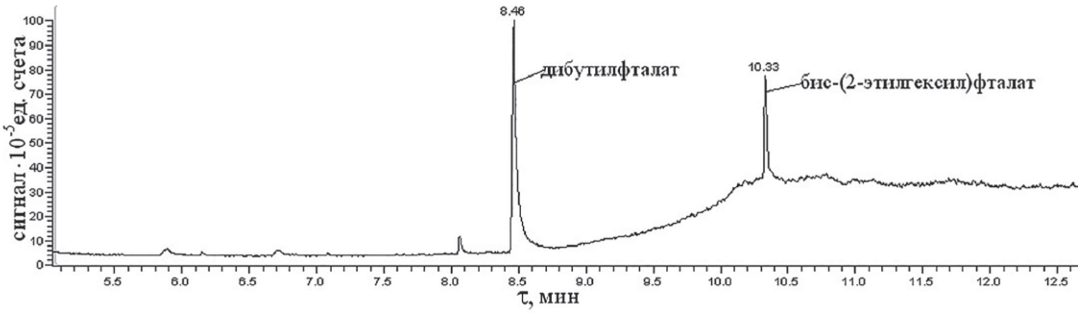


Рис. 4. Хроматограмма $CCl_4$, $T_{испарителя}$ = 280 °С, септа Agilent P/N 5183-4757-S

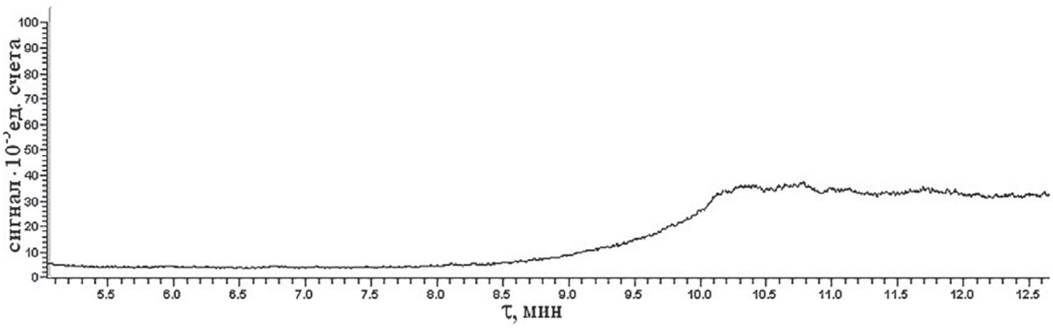


Рис. 5. Хроматограмма $CCl_4$, $T_{испарителя}$ = 170 °С, септа Agilent P/N 5183-4757-S

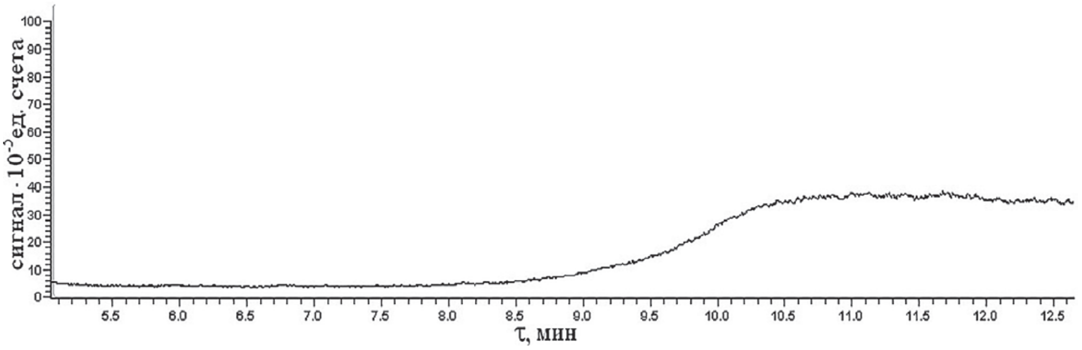


Рис. 6. Хроматограмма $CCl_4$, $T_{испарителя}$ = 280 °С, насадка для испарителя фирмы Merlin

работе [4]. Это приспособление характеризуется отсутствием пластифицированной полисилоксановой септы, которую необходимо прокалывать иглой микрошприца [9]. Из рис. 6 видно, что даже при температуре испарителя 280 °С фоновые пики от ДБФ и ДЭГФ практически отсутствуют.

## Исследование чистоты растворителей

Результаты анализа различных коммерческих растворителей приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что содержание *о*-фталатов (чаще всего ДБФ и ДЭГФ) в коммерческих растворителях может быть весьма высоким. Концентрация ДБФ и ДЭГФ достигает 150-7 мг/л. Если использовать растворитель с таким содержанием *о*-фталатов в качестве экстрагента для анализа образцов реальной воды, содержащей $n{\cdot}10^{-3}$ мг/л фталатов, с микроэкстракционным концентрированием, завышение результата определения может составить $10^3$ раз.

Рис. 7. Насадка для испарителя фирмы Merlin

Эффективным методом очистки коммерческих растворителей от примесей эфиров *о*-фталевой кислоты является рэлеевская дистилляция [10]. Процесс дистилляции Рэлея описывается уравнением:

$$\frac{y}{x_0} = \frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{(\alpha-1)}{\alpha}},$$

где $\alpha$ – коэффициент разделения, $\alpha = \frac{x}{y}$; $x$ – содержание примеси в жидкости в текущий момент времени; $y$ – содержание примеси в паре в текущий момент времени; $x_0$ – содержание примеси в жидкости до испарения; $V$ – объем жидкости в перегонной колбе в текущий момент времени; $V_0$ – объем жидкости до испарения.

Чем больше значение $\alpha$, тем эффективнее очистка. В случае системы *н*-октан – эфиры *о*-фталевой кислоты идеальный коэффициент разделения составляет величину $1.4{\cdot}10^2$-$10^5$, поэтому растворитель может быть эффективно очищен от *о*-фталатов. Ранее было показано, что эффективные коэффициенты разделения, близкие к равновесным, достигаются при скоростях дистилляции растворителя на уровне (2-6)$\cdot10^{-4}$ г$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$[10]. Поэтому в нашем случае скорость перегонки составляла величину $6{\cdot}10^{-4}$ г$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Для получения наиболее чистых порций растворителя необходимо отбирать небольшие объемы перегоняемого растворителя. В нашем случае исходный объем растворителя для перегонки составлял 100 см$^3$, а объем очищенного растворителя – 5 см$^3$.

В табл. 3 приведено содержание примесей *о*-фталатов в некоторых растворителях до и после очистки рэлеевской дистилляцией со скоростью испарения $6{\cdot}10^{-4}$ г$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. После однократной очистки *о*-фталаты обнаружены только в изооктане, что связано с их высоким исходным содержанием.

## Исследование вспомогательных материалов из пластифицированных полимеров

Еще один источник поступления *о*-фталатов в анализируемую пробу – емкости для хранения проб, уплотнения для крышек виал и бутылей, в общем – все изделия из пластифицированных полимеров, контактирующие с пробой. Нами было проведено исследование поступления бис-(2-этилгексил) фталата, обнаруженного в составе полисилоксанового уплотнения для крышки виалы, в растворитель – $CCl_4$. Выявлено, что содержание ДЭГФ в

**Таблица 2**

Содержание *о*-фталатов в растворителях

| Растворитель | Содержание эфира *о*-фталевой кислоты, мг/л. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ДМФ | ДЭФ | ДБФ | ДЭГФ | ДНФ |
| $CCl_4$ ТУ 6-09-3219 (стеклянная бутыль) | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<3{\cdot}10^{-3}$ | $<1{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| $CCl_4$ ТУ 6-09-3219 (пластмассовая бутыль | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | 150 ± 20 | 5.2 ± 0.6 | 320 ± 40 |
| Толуол ТУ 2631-020-44493179-98 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(8 \pm 3){\cdot}10^{-3}$ | $(2.3 \pm 0.5){\cdot}10^{-2}$ | $(5 \pm 1){\cdot}10^{-2}$ |
| Ацетонитрил (стеклянная ампула) | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<3{\cdot}10^{-3}$ | $<1{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| Этанол техн. ГОСТ 1830087 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(5.0 \pm 0.6){\cdot}10^{-1}$ | $<3{\cdot}10^{-3}$ | $<1{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| Этанол пищ. ГОСТ 51652-2000 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<3{\cdot}10^{-3}$ | $<1{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| Метанол ТУ 6-09-1709-77 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(2.7 \pm 0.6){\cdot}10^{-2}$ | $(6.2 \pm 0.6){\cdot}10^{-1}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| *н*-Октан МРТУ 6-09-3748-74 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(8 \pm 2){\cdot}10^{-3}$ | $(7 \pm 3){\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| Гексан «Криохром» | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(1.5 \pm 0.2){\cdot}10^{-1}$ | $<1{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |
| Изооктан ГОСТ 12433-83 | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ | $(2 \pm 0.2)\cdot10^{-1}$ | $(4 \pm 0.3){\cdot}10^{-1}$ | $<2{\cdot}10^{-3}$ |

**Таблица 3**

Содержание эфиров *о*-фталевой кислоты в растворителях до и после очистки однократной рэлеевской дистилляцией ($n$ = 3, $P$ = 0.95)

| Растворитель | Содержание эфира *о*-фталевой кислоты после очистки, мг/л | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ДМФ | ДЭФ | ДБФ | ДЭГФ | ДНФ |
| *н*-Октан | $<2\cdot10^{-3}$ | $<1\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<2\cdot10^{-3}$ |
| Этанол | $<2\cdot10^{-3}$ | $<1\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<2\cdot10^{-3}$ |
| Ацетонитрил | $<2\cdot10^{-3}$ | $<1\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<4\cdot10^{-3}$ | $<2\cdot10^{-3}$ |
| Изооктан | $<2\cdot10^{-3}$ | $<1\cdot10^{-3}$ | $(3.5 \pm 0.7)\cdot10^{-2}$ | $(1.0 \pm 0.2)\cdot10^{-2}$ | $<2\cdot10^{-3}$ |

растворителе росло в связи с его поступлением из уплотнения крышки виалы. Это показано на рис. 8.

Такая скорость поступления *о*-фталата в растворитель приводит к концентрации этого соединения, равной 2.7 мг/л, через сутки контакта растворителя с уплотнением крышки виалы.

При исследовании фторопласта-4, эфиров *о*-фталевой кислоты в его составе не обнаружено. Аналогичные результаты дало исследование полиэтилена.

Поступление эфиров *о*-фталевой кислоты из уплотнений для крышек выявлено нами при исследовании образцов бутилированной воды [5]. Результаты анализа методом ИК-спектроскопии показали, что уплотнения были изготовлены из сополимера этилена и винилацетата. Согласно патентным документам [11, 12] и другим литературным источникам [13] *о*-фталаты часто используют как пластификаторы для подобных сополимеров. Прокладки для крышек изготавливаются также и из других полимеров, пластифицированных эфирами *о*-фталевой кислоты: ПВХ, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т. д. К примеру, ПВХ-материал для уплотнений крышек содержит 35 % ДЭГФ. Наши исследования с использованием тетрахлорметана в качестве экстрагента для проведения экстракции из полимерных уплотнений для крышек также показали, что в их состав входит более 10 % ДЭГФ и ДБФ.

Для предотвращения загрязнения растворителей, стандартов, образцов для анализа и других материалов эфирами *о*-фталевой кислоты нами использовано хранение их в запаянных стеклянных ампулах. Хранение в стеклянных ампулах с безсмазочными фторопластовыми кранами или стеклянных емкостях с притертыми стеклянными пробками возможно при изоляции их от фталатов.

### Исследование гидролитической устойчивости эфиров *о*-фталевой кислоты

Еще один важный источник формирования систематической погрешности связан с нестабильностью образцов сравнения и анализируемых водных растворов. В водной среде происходит гидролиз эфиров *о*-фталевой кислоты (см. рис. 9), что может приводить к заниженным результатам анализа. Рис. 10 иллюстрирует динамику гидролиза ДМФ, ДЭФ и ДЭГФ.

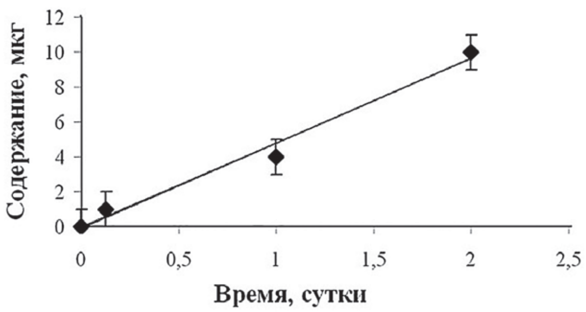


Рис. 8. Поступление ДЭГФ в растворитель из уплотнения для крышки виалы

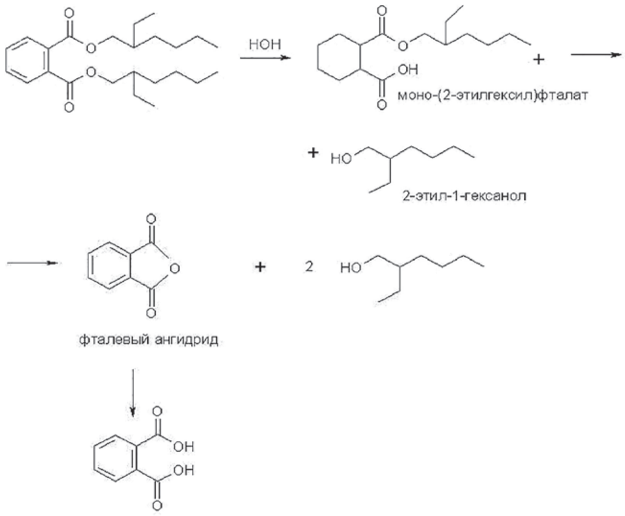


Рис. 9. Схема гидролиза ДЭГФ

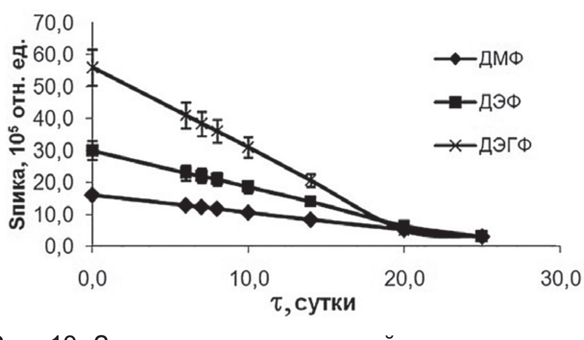


Рис. 10. Зависимость площадей пиков, соответствующих эфирам *о*-фталевой кислоты (ДМФ, ДЭФ, ДЭГФ), от времени хранения водного раствора *о*-фталатов при температуре (25 ± 1) °С

Как видно из рис. 10, эфиры большего молекулярного веса гидролизуются быстрее, это же подтверждают литературные источники [14, 15].

Из рис. 10 следует, что статистически значимое уменьшение концентрации (20 % и более) наиболее гидролизуемого *о*-фталата (ДЭГФ) наблюдается спустя трое суток после приготовления модельного раствора. Уменьшение концентрации через 10 суток составляет 1.6 раза. В связи с этим не рекомендуется хранить водные образцы более трех суток после отбора пробы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены источники, формирующие систематические погрешности при газохроматографическом определении малых концентраций эфиров *о*-фталевой кислоты в воде и растворителях. Поступление эфиров *о*-фталевой кислоты из хроматографических септ может осложнять определение концентрации ДБФ и ДЭГФ на уровне в 10-1000 раз превышающем предел обнаружения хромато-масс-спектрометрического обнаружения. Заниженные результаты определения *о*-фталатов в воде могут быть связаны с их гидролизом за время хранения больше трех суток. Недостаточная чистота растворителей может приводить к завышению результатов определения на 2-3 порядка. Для очистки загрязненных растворителей предложен метод рэлеевской дистилляции со скоростью испарения растворителя $n \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$, позволяющий получать растворители с содержанием примесей ниже $(1\text{-}4) \cdot 10^{-3}$ мг/л.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Санэпидслужба, 2003.

3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.695-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. М.: Санэпидслужба, 1998.

4. Solid-phase microextraction of phthalates from water / K. Luks-Betlej et [al.] // J. Chromatogr. 2001. V. 938. P. 93-101.

5. Крылов В.А., Волкова В.В., Савельева О.А. Микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 81-88.

6. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 281 с.

7. Крылов В.А., Митин А.В. , Чернова О.Ю. , Пылова Е.В. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом рэлеевской дистилляции//Аналитика и контроль. 2006. Т.10. №1. С.20-23.

8. Agilent Premium Septa for Contamination-Free Inlet and Reduced Bleed. USA: Agilent Technologies. 2006. 6 p.

9. [Электронный ресурс]: http://www.merlinic.com/products/merlin-microseal/how-the-merlin-microseal-works / сайт “Merlin instrument company” (дата обращения: 20.12.2012).

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

11. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров. / Маркович Р.П., Веетен А.Р. Пат. 2179563 РФ. заявлено 21.02.1997; опубликовано 20.02.2002.

12. 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. Пат. 2230089 РФ. заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.

13. Gomez-Hens A., Aguilar-Caballos M. P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters // Trends in Analytical Chemistry. 2003. V. 22, № 11. P. 847-857.

14. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. М.: Химия, 1968. 944 с.

15. Бартон Д., Оллис У. Д. Общая органическая химия: Пер. с англ. М.; Химия, 1983. Т. 4. 388 с.

# PECULIARITIES OF GAS-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF *o*-PHTHALIC ESTERS IN WATER

***V. A. Krylov[1,2], V. V. Volkova[1], S.D. Zaytsev[1]***

*[1] N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Chemical Department
Gagarina prosp., 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation
[2] G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences
Tropinina Str., 49, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation
K658995@mail.ru*

The peculiarities of gas-chromatographic determination of *o*-phthalic esters are discussed. The sources forming the systematic errors were revealed. The main source is connected with diffusion of *o*-phthalates from chromatographic septum. It is found that the delivery of *o*-phthalates from native chromatographic septum approximately 1000 times higher than detection limit and does not allow to determine the concentration of *o*-phthalates in water below than 0.8 mg / l. The factor, connected with the contamination of *o*-phthalates from the solvents, can lead to $10^2$-$10^3$ fold overestimation of the impurity determination. For purification of solvents a Rayleigh distillation method with evaporation rate $n \cdot 10^{-4}$ g $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ is proposed. It alowes to obtain solvents with the impurity content lower than $(1-4) \cdot 10^{-3}$ mg/l. Underestimation of determination results may be related to the hydrolytic instability of the phthalates. It is found that the storage of samples over than three days after sampling leads to a statistically significant (20% or more) reduction of the concentration of the hydrolyzable *o*-phthalates.

***Key words:*** systematic errors, esters of *o*-phthalic acid, plasticized polymers, hydrolysis of impurities, GC-MS, rayleigh distillation