

УДК 543.544

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭФИРОВ *o*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПОЧВЫ С ПОСЛЕДУЮЩИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МИКРОЭМУЛЬСИЙ, ОДНОВРЕМЕННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Н.Г. Толмачева\*, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии; \*e-mail: [tolmacheva-natali@mail.ru](mailto:tolmacheva-natali@mail.ru))

Показана возможность использования микроэмульсий в качестве экстрагентов эфиров *o*-фталевой кислоты с последующим расслоением микроэмульсий, концентрированием диалкилфталатов в органической фазе и их газохроматографическим определением с масс-спектрометрическим детектированием. Степень концентрирования в этом случае достигает 18, а метод характеризуется низкими пределами обнаружения, хорошей селективностью и воспроизводимостью.

**Ключевые слова:** микроэмульсии, диалкилфталаты, газовая хроматография, масс-спектрометрия, концентрирование.

Микроэмульсии прямого типа представляют собой термодинамически стабильные микрогетерогенные системы, состоящие из прямых мицелл (капли масла, покрытые слоем поверхностно-активного вещества в водной фазе).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают уникальной способностью образовывать путем самоорганизации агрегаты молекул (мицеллы) при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования, снижать поверхностное и межфазное натяжение в разбавленных растворах, солюбилизировать растворенные вещества. Эти свойства ПАВ широко используются в химическом анализе, что позволяет совершенствовать известные методы и создавать новые. Так, микроэмульсии используют в качестве реакционных сред для химических реакций, а также в качестве подвижных фаз в хроматографии. Они являются хорошими растворителями как для неполярных органических соединений, так и для неорганических солей [1–3]. Меняя состав микроэмульсий, можно изменять их свойства (размер капель, солюбилизующие способности, термодинамическую и кинетическую устойчивость) [4]. При этом меняется и соотношение объемов масляной и водной фаз. Это может быть использовано для концентрирования определяемых компонентов в одной из фаз после расслоения микроэмульсий.

Недостатком микроэмульсий является то, что они являются сложными системами, включающи-

ми воду, ПАВ, а иногда и другие компоненты, которые нельзя использовать в газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Устранить мешающее влияние этих компонентов можно путем разрушения микроэмульсий, что приводит к образованию двух несмешивающихся фаз: «масло» и водная фаза, причем масляная (органическая) фаза подходит для ввода ее в ГХ-МС.

Для расслоения микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия (ДДСNa) применяют соли щелочноземельных металлов, образующие нерастворимые соли с ДДСNa, удаляя таким способом ПАВ из системы [5]. В данной работе для расслаивания ПАВ предложено использовать соли кальция.

Цель данной работы состояла в изучении возможности применения микроэмульсий на основе ДДСNa в качестве ПАВ. Исследование проводили при разном содержании масла в качестве экстрагента при извлечении эфиров *o*-фталевой кислоты (ДАФ) из почвы с последующим разложением микроэмульсий с помощью хлорида кальция и одновременным концентрированием определяемых компонентов в одной из фаз. В таком случае пробоподготовка образца со сложной матрицей сводится к нескольким простым и малозатратным по времени стадиям (растворение/смешивание МЭ, расслоение и центрифугирование), а концентрирование фталатов в одной из фаз снижает пределы обнаружения.

## Экспериментальная часть

**Приборы и материалы.** В ходе работы использовали следующие реактивы: диметилфталат (ДМФ, «ТСIEurope nv», Бельгия), диэтилфталат (ДЭФ, «ТСIEurope nv», Бельгия), дибутилфталат (ДБФ, «ТСIEurope nv», Бельгия), бензилбутилфталат (ББФ, «ТСIEurope nv», Бельгия), диэтилгексилфталат (ДЭГФ, «ТСIEurope nv», Бельгия), додецилсульфат натрия («Panreac», Испания), *n*-бутанол («Carl Roth», Германия), *изо*-амиловый спирт («POCh», Польша), *n*-гексан («Panreac», Испания), ацетонитрил («Panreac», Испания), хлорид кальция («Merck», Германия).

Полноту осаждения ДДСNa определяли на сканирующем спектрофотометре «UVmini-1240» («Shimadzu», Япония). Степень извлечения фталатов и их распределение между органической и водной фазами определяли с помощью жидкостного хроматографа «Agilent 1100», оснащенного бинарным градиентным насосом, он-лайн дегазатором подвижной фазы, термостатом колонок, диодно-матричным детектором («Agilent Technologies», США). Сбор и обработку данных проводили с помощью программно-аппаратного комплекса «Chemstation» версии A.10.02. Для определения фталатов в почве использовали газовый хроматограф «Agilent 7890B», снабженный автоматическим устройством ввода пробы «Agilent Autosampler 7693», масс-спектрометром «Agilent 5977A MSD» («Agilent Technologies», США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter («Agilent Technologies», США). Для отбора аликвот использовали автоматические дозаторы с диапазонами установки отбираемого объема в интервалах 10–100, 20–200, 100–1000 и 1000–5000 мкл (предел допустимой относительной погрешности измерения не более  $\pm 5\%$ , «Labmate», Польша). Взвешивание точных навесок проводили на весах «ExplorerPro» («Ohaus Corporation», США), точность которых составляла 0,0001 г. Для центрифугирования образцов использовали центрифугу «CM-50» («Elmi», Латвия). Для проведения ультразвуковой жидкостной экстракции применяли ультразвуковую ванну «УЗВ» (ПКФ «Сапфир», Россия).

**Приготовление микроэмульсий.** В работе использовали две микроэмульсии прямого типа: МЭ1 (3% ДДСNa, 0,8% *n*-гексана, 8% *n*-бутанола, 88,2% воды) и МЭ2 (3% ДДСNa, 0,8% *n*-гексана, 6% *изо*-пентанола, 90,2% воды). Навеску ДДСNa растворяли в точно измеренном количестве воды в ультразвуковой ванне, затем вводили необходи-

мое количество *n*-гексана и спирта и снова перемешивали в ультразвуковой ванне до образования микроэмульсии (~5 мин).

**Условия ВЭЖХ анализа.** В ходе работы использовали колонку Eclipse XDB-C18 (150×4,6 мм, размер частиц 5 мкм) («Agilent Technologies», США). Объем вводимой пробы 10 мкл. Рабочая температура колонки 20 °С. Скорость подачи элюента 1 мл/мин. Подвижная фаза – ацетонитрил:вода, градиентное элюирование.

**Условия ГХ-МС анализа.** Использовали колонку HP-5MS (30м×250 мкм×0,25 мкм) («Agilent Technologies», США), подвижная фаза – гелий, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Температурный градиент: с 40 до 130 °С со скоростью 50 °С/мин, со 130 до 250 °С со скоростью 5 °С/мин, с 250 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. Температура источника 230 °С. Масс-спектрометрическое детектирование проводили по следующим ионам: *m/z* 77, 91, 149, 150, 163, 167, 177 [6].

**Пробоподготовка почвы.** Для извлечения ДАФ из почв навеску воздушно-сухой почвы (5 г) помещали в коническую плоскодонную колбу на 100 мл. Добавляли 10 мл экстрагента, после чего колбу помещали в ультразвуковую баню на 10 мин. Отбирали 1 мл экстракта и центрифугировали при 16 000 об/мин в течение 3 мин. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

При использовании микроэмульсии в качестве экстрагента после экстракции в ультразвуковой бане к смеси добавляли избыток (по отношению к ДДСNa) сухого хлорида кальция и помещали в ультразвуковую баню на 5 мин для осаждения ДДСNa и расслоения микроэмульсии, после чего отбирали «масляную» фазу и центрифугировали при 16 000 об/мин в течение 3 мин. Затем отбирали надосадочную жидкость для дальнейшего хроматографического анализа.

## Результаты и их обсуждение

Ранее в литературе был предложен способ удаления ДДСNa из раствора с помощью добавления солей бария [5]. Недостатком использования солей бария для осаждения ДДСNa является образование рыхлого белого (творожистого вида) осадка додецилсульфата бария, что затрудняет отбор органической фазы и дальнейший хроматографический анализ, поэтому мы для этой цели использовали хлорид кальция. При этом осадок додецилсульфата кальция ( $\text{Ca}(\text{DDC})_2$ ), который образуется на границе раздела двух фаз, не мешает отбору органической

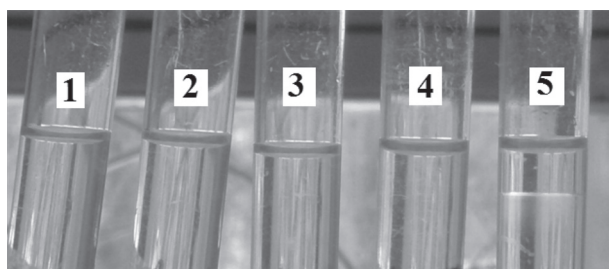
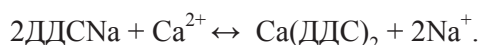


Рис. 1. Образцы микроэмульсии МЭ1 с разной концентрацией хлорида кальция, мМ: 1 - 0,05; 2 - 0,07; 3 - 0,14; 4 - 0,35; 5 - 0,7 мМ

фазы и дальнейшему анализу, в основу которого положено следующее стехиометрическое равновесие:



Было установлено необходимое количество  $\text{Ca}^{2+}$  для расслаивания микроэмульсии и максимального осаждения ДДСNa. Для этого к растворам МЭ1 и МЭ2 добавляли разное количество твердого хлорида кальция так, чтобы конечные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в микроэмульсии составляли 0,05; 0,07; 0,14; 0,35 и 0,7 мМ (рис. 1).

Видно, что только при концентрации хлорида кальция 0,7 мМ в микроэмульсии (десятикратный избыток по отношению к ДДСNa) начинается ее расслаивание и образование двух несмешивающихся фаз. По литературным данным, присутствие полярных органических соединений (в данном случае – алифатические спирты), солюбилизированных в мицелле ДДСNa, обеспечивает сильную защиту от осаждения ДДСNa в присутствии хлорида кальция [7], поэтому для расслоения микроэмульсии требуется большой избыток соли кальция.

Полноту осаждения ПАВ в органическом слое после расслоения микроэмульсий при добавлении избытка соли кальция определяли спектрофотометрически. Метод основан на образовании в щелочной среде ионных пар ДДСNa с метиленовым

синим, экстракции этих ионных пар хлороформом с последующей обработкой полученного экстракта кислотой для устранения мешающих факторов и измерения оптической плотности полученного экстракта при длине волны 650 нм [8]. Результаты показали, что при добавлении десятикратного (по отношению к количеству присутствовавшего ДДСNa в системе) избытка сухого хлорида кальция, концентрация ПАВ оказалась меньше предела обнаружения (0,025 мкг/л), установленного используемой методикой.

Для проведения исследования мы выбрали ДАФ. Этот класс соединений широко применяется в качестве пластификаторов при изготовлении строительных материалов, одежды, пищевых упаковочных материалов, бытовой химической и медицинской продукции. Их определение в объектах окружающей среды является важной аналитической задачей на сегодняшний день. В литературе описаны методы извлечения ДАФ с использованием ацетонитрила в качестве экстрагента. Был проведен сравнительный анализ способности ацетонитрила, МЭ1 и МЭ2 экстрагировать ДАФ из почв. Для этого отбирали воздушно-сухую навеску почвы и добавляли строго определенное количество ДАФ, после чего добавляли экстрагент и помещали смесь в ультразвуковую баню. Для каждого экстрагента было проведено по три параллельных опыта. Результаты, представленные в табл. 1, показали, что МЭ1 (так же, как и ацетонитрил) хорошо экстрагирует ДАФ с высокими показателями гидрофобности (ДБФ, ББФ и ДЭГФ). Именно они чаще других используются в качестве пластификаторов и требуют повышенного контроля. Установлено, что микроэмульсия МЭ2 хуже экстрагирует ДАФ из почвы, поэтому в дальнейшем ее не использовали.

Было изучено распределение ДАФ между водной и органической фазами, образующимися после расслоения МЭ1, в зависимости от их ко-

Т а б л и ц а 1

Степень извлечения (%) эфиров *o*-фталевой кислоты из почвы с помощью ацетонитрила и микроэмульсий ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Соединение	Ацетонитрил	МЭ1	МЭ2
ДМФ	101,2±5,1	91,7±4,6	77,4±3,9
ДЭФ	96,9±4,8	99,3±5,0	83,0±4,2
ДБФ	100,7±5,0	96,9±4,8	80,8±4,0
ББФ	100,5±5,0	100,4±5,1	91,7±4,6
ДЭГФ	101,5±5,1	95,2±4,8	94,8±4,7

эфиента распределения в системе октанол–вода. Для этого готовили растворы ДАФ в микроэмульсии и расслаивали их с помощью осаждения ДДСНа избытком хлорида кальция. Методом ВЭЖХ определяли концентрацию ДАФ в водной и органической фазах после расслаивания. Зависимость распределения эфиров *o*-фталевой кислоты от их  $\log P$  представлена на рис. 2. Более гидрофобные ДБФ, ББФ и ДЭГФ полностью переходят в органическую фазу при расслаивании микроэмуль-

сий, к тому же ДАФ со значением  $\log P \geq 4,8$  экстрагируются количественно.

После расслаивания микроэмульсии образуются две несмешивающиеся между собой фазы («масло» и водная), благодаря чему гидрофобные вещества, полностью переходящие в масляную фазу, концентрируются за счет уменьшения объема, причем они находятся в среде, позволяющей использовать газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием.

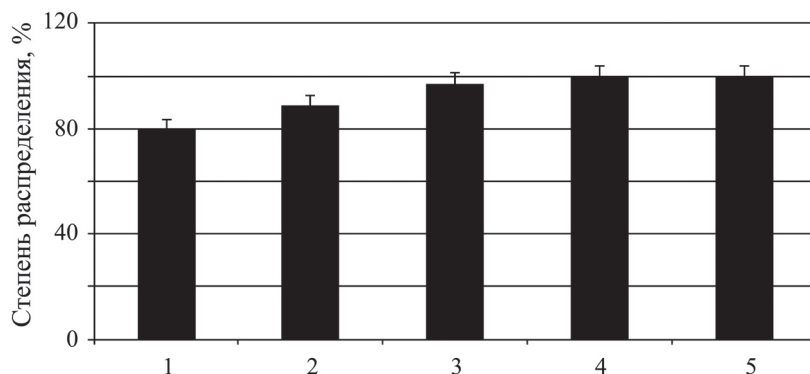


Рис. 2. Зависимость распределения между органической и водной фазами после расслаивания МЭ1 от их коэффициента распределения в системе октанол–вода ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ): 1 – ДМФ ( $\log P = 1,64$ ), 2 – ДБФ ( $\log P = 2,70$ ), 3 – ДБФ ( $\log P = 4,82$ ), 4 – ББФ ( $\log P = 5,00$ ), 5 – ДЭГФ ( $\log P = 8,71$ )

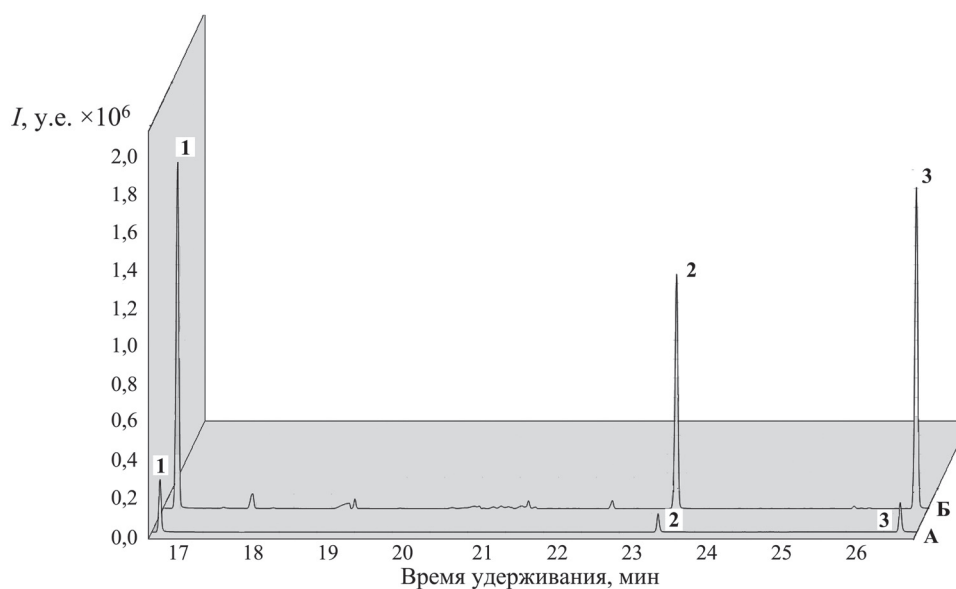


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов из почв, полученные методом ГХ-МС с использованием ацетонитрила (хроматограмма А) и МЭ1 (хроматограмма Б) в качестве экстрагентов. Колонка НР-5MS (30м×250 мкм×0,25 мкм), подвижная фаза – гелий, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Температурный градиент: с 40 до 130 °С со скоростью 50 °С/мин, со 130 до 250 °С со скоростью 5 °С/мин, с 250 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. Температура источника 230 °С. Масс-спектрометрическое детектирование проводили по следующим ионам:  $m/z$  77, 91, 149, 150, 163, 167, 177. Пики: 1 – ДБФ, 2 – ББФ, 3 – ДЭГФ

Т а б л и ц а 2

**Извлечение ДАФ из двух почв с использованием ацетонитрила и МЭ1 в качестве экстрагентов**

Определяемый компонент	Концентрация определяемого компонента (С, мкг/г) в случае разных экстрагентов			
	почва 1		почва 2	
	МЭ1	ацетонитрил	МЭ1	ацетонитрил
ДБФ	0,080±0,004	0,083±0,004	0,073±0,004	0,070±0,004
ББФ	0,029±0,002	0,021±0,002	0,0085±0,0005	–
ДЭГФ	0,100±0,006	0,096±0,005	0,078±0,004	0,080±0,005

Для определения правильности предложенного подхода готовили навески почв с точно известной концентрацией ББФ, ДБФ и ДЭГФ, извлекали их с помощью ацетонитрила и МЭ1 и определяли методом ГХ-МС, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, главным образом, возможностью надежно идентифицировать соединения по масс-спектру. На рис. 3 представлены хроматограммы экстрактов почв. Степень концентрирования рассчитывали как отношение площади пика при экстракции фталатов микроэмульсией с последующим ее расслоением и анализом масляной фазы к площади пика, полученного при экстракции ацетонитрилом. При использовании МЭ1 степень концентрирования фталатов достигает примерно 18, что хорошо согласуется с теоретически максимально возможной.

Предложенный подход был использован для определения ДБФ, ББФ и ДЭГФ в двух образцах почв. Для сравнения в качестве экстрагентов использовали ацетонитрил и МЭ1 (с последующим расслоением). Полученные данные представлены в табл. 2 ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00257) и Российского научного фонда (проект № 16-13-10079).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vargas-Ruiz S., Schulreich C., Kostevic A., Tiersch B., Koetz J., Kakorin S., Klitzing R., Jung M., Hellweg T., Wellert S. // J. Colloid Interface sci. 2016. Vol. 471. N 1. P. 118.
2. Федорчук О.И., Куличенко С.А., Кочетков Г.М. // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 4. С. 202.
3. Водолазкая Н.А. // Вісник Харківського національного університету. Хімія. 2011. Vol. 20. № 976. С. 100.
4. Sineva A.V., Ermolat'ev D.S., Perstov A.V. // Colloid J. 2007. Vol. 69. N 1. P. 96.
5. Kallay N., Pastuovic M., Matijevic E. // J. Colloid Interface sci. 1985. Vol. 106. N 2. P. 452.
6. Толмачева Н.Г., Пирогов А.В., Шнигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. № 4. С. 207.
7. Pearson J.T., Lawrencw A.S.C. // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. N 1. P. 488.
8. ГОСТ 31857-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно активных веществ.

**THE USE OF MICROEMULSIONS FOR THE EXTRACTION OF PHTHALIC ACID ESTERS FROM SOILS WITH SUBSEQUENT DECOMPOSITION OF MICROEMULSIONS, SIMULTANEOUS PRE-CONCENTRATION OF DIALKHYLPHTHALATES IN ORGANIC PHASE AND FOLLOWING GC-MS DETERMINATION OF TARGET COMPOUNDS**

**N.G. Tolmacheva\*, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun**

*(Chemistry Department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Division of Analytical Chemistry; \*e-mail: tolmatcheva-natali@mail.ru)*

**The use of microemulsions for the extraction of phthalic acid esters from soils with subsequent decomposition of microemulsions, simultaneous pre-concentration of dialkylphthalates in organic phase and following GC-MS determination of target compounds was shown. The coefficient of concentration was 18. Method is characterized by low detection limits, good selectivity and reproducibility.**

**Key words:** microemulsion, dialkylphthalates, gas chromatography, mass spectrometry, pre-concentration.

**Сведения об авторах:** *Толмачева Наталья Геннадьевна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (tolmatcheva-natali@mail.ru); *Пирогов Андрей Владимирович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (pirogov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (shpigun@analyt.chem.msu.ru).