

Krystyna LUKS-BETLEJ¹, Danuta BODZEK¹

USUWANIE MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WÓD ZA POMOCĄ PROCESÓW MEMBRANOWYCH. METODYKA KONTROLI ZAWARTOŚCI FTALANÓW W WODACH

Streszczenie. Diestry kwasu ftalowego należą do wszędobylskich zanieczyszczeń środowiska, których rozprzestrzenienie związane jest z masową produkcją i użytkowaniem tworzyw sztucznych, głównie PCV, gdzie stosuje się je jako plastyfikatory. Ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe obecność tych związków powinna być kontrolowana w różnych elementach środowiska, a w szczególności w wodach pitnych. W pracy przedstawiono analityczne metody oznaczania ftalanów i dokonano wyboru metody do kontroli przebiegu ich usuwania z wody za pomocą procesów membranowych.

ORGANIC MICROPOLLUTANTS REMOVAL FROM WATER BY MEMBRANE PROCESSES. CONTROL METHOD OF PHTHALATE CONTENTS IN WATER

Summary. Diesthers of Phthalate Acid belong to widespread environmental pollutants whose spreading results from plastics mass production and use, especially PCV, in which diesthers are used as plasticizers. Due to their harmful influence on organisms the presence of these compounds must be controlled in different environmental elements particularly in drinking waters. In this work the analytical methods of phthalate determination have been presented and the extraction method has been chosen to control their removing from water by membrane processes.

1. Wprowadzenie

Diestry kwasu ftalowego, popularnie nazywane ftalanami, należą do organicznych mikro-zanieczyszczeń powszechnie występujących w różnych elementach środowiska. Obecność

¹ Katedra i Zakład Chemii, Śląska Akademia Medyczna, ul. Jordana 19, 41-808 Zabrze, e-mail: rokchemm@infomed.slam.katowice.pl

tych związków w środowisku związana jest przede wszystkim z masową produkcją tworzyw sztucznych, głównie PCV, gdzie stosuje się je jako plastyfikatory, oraz z powszechnym użytkowaniem tworzyw. W Europie najczęściej stosowane są następujące ftalany: ftalan di(2-etyloheksyłu) (DEHP), ftalan diizononyłu (DINP), ftalan diizododecyłu (DIDP), ftalan benzylobutyłu (BBP), ftalan dibutyłu (DBP), ftalan diizobutyłu (DIBP), ftalan ditridecyłu (DTDP), ftalan dietylu (DEP) i ftalan dimetylu (DMP).

Z uwagi na szkodliwe oddziaływanie tych związków na organizmy żywe ich stężenia w różnych elementach środowiska, a w szczególności w wodach pitnych, powinny być kontrolowane.

W procedurach analitycznych oznaczania ftalanów wydzielanie tych zanieczyszczeń z próbek środowiskowych zostało oparte na ekstrakcji ciecz-ciecz za pomocą chlorku metylenu lub heksanu. Stosowana jest także ekstrakcja do fazy stałej (SPE - Solid Phase Extraction) w kolumnkach o różnych wypełnieniach: SPE-C₁₈, SPE-C₈ czy SPE-SDVB zawierające usieciowany polistyren [1,2]. W aplikacji firmy Bakerbond zaproponowano modyfikację metody SPE, wprowadzając krążki ekstrakcyjne tzw. Speedisk z fazą C₁₈ [3].

Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME - Solid Phase Microextraction) z fazami chemicznymi naniesionymi na włókna optyczne została również włączona do procedur wyodrębniania ftalanów z wody [4-5].

Do oznaczeń jakościowo-ilościowych stosowana jest chromatografia gazowa w połączeniu z detektorami FID, ECD i MS oraz chromatografia cieczowa (HPLC) z detektorami MS i UV [5-7].

W pracy przedstawiono wyniki doboru metodyki badań nad wyodrębnianiem i identyfikacją dominujących w środowisku ftalanów.

2. Część eksperymentalna

2.1. Przedmiot badań

Próbki wody destylowanej z dodatkiem wzorców ftalanów.

Do sporządzenia tych próbek użyto roztworów podstawowych wzorców w metanolu (Supra Solv Merc) o stężeniu 0,5 mg/cm³ każdego z następujących wzorców: ftalan dimetylu, ftalan dietylu, ftalan dibutyłu, ftalan benzylobutyłu, ftalan dietyloheksyłu (wszystkie firmy Dr Ehrenstorfer). Roztwory podstawowe dodawano do próbek wody tak, aby zawierały ftalany o stężeniu 10 µg wzorca w 1 dm³ wody.

2.2. Materiały i odczynniki

Włókna SPME z fazą 100 μm PDMS (polidimetylosiloksan) firmy Supelco (Deisenhofen, Niemcy).

Mieszadło magnetyczne (Heildolph M3000, Niemcy).

Kolumnienki (SPE) Bakerbond z silikazalem z naniesioną fazą C_8 . Kolumnienki SPE Bakerbond z fazą SDVB.

2.2.1. Procedura SPE- C_8

Zastosowanie wypełnienia SPE- C_8

Do ekstrakcji użyto 1 dm^3 wody z dodatkiem wzorców. Ze względu na powszechność występowania ftalanów analizowano także ślepą próbę. Ekstrakcja przebiegała etapowo:

- płukanie wypełnienia octanem etylu (10 cm^3),
- suszenie wypełnienia powietrzem w celu usunięcia śladów rozpuszczalników,
- przemywanie metanolem (10 cm^3),
- zwilżenie wypełnienia wodą (10 cm^3) pozbawioną zanieczyszczeń,
- nakładanie próbki wody (1 dm^3) z dodatkiem 10 cm^3 metanolu,
- suszenie złoża przez kilka minut,
- elucja octanem etylu (porcjami do 10 cm^3).

Z ekstraktu odparowano rozpuszczalnik i ponownie rozpuszczono w heksanie. Roztwór ftalanów analizowano ilościowo chromatograficznie metodą GC-ECD. Podobnie analizowano ślepą próbę. Ilości ftalanów w ekstrakcie obliczano na podstawie wcześniej sporządzonej krzywej kalibracyjnej z uwzględnieniem wyników analizy ślepej próby.

2.2.2. Zastosowanie wypełnienia SPE-SDVB

Ekstrakcję przeprowadzono podobnie jak dla wypełnienia - C_8 z wyjątkiem etapu elucji, w którym zastosowano mieszaninę acetonu i octanu etylu (1:1). Ekstrakt analizowano podobnie jak dla wypełnienia SPE- C_8 .

2.2.3. Procedura SPME

Próbkę wody (5 ml) umieszczano w zamkniętym uszczelką silikonowo-teflonową naczyniu szklanym nie pozostawiając wolnej przestrzeni. Włókno mikroekstraktora pokryte fazą PDMS o grubości warstwy 100 μm zanurzano (wg instrukcji obsługi producenta) w naczyniu i intensywnie mieszano. Po zakończeniu ekstrakcji włókno natychmiast przenoszono do iniektora aparatu GC-MS i analizowano.

2.2.4. Warunki analizy chromatograficznej

GC-MS

1. Chromatograf GC-MS (Model HP 6890) sprzężony z detektorem masowym (HP 5973), firmy Agilent.

Kolumna HP-5MS z fazą fenylometylosilylową (fenylmetylsiloksan) o wymiarach: 30 m x 0,2 mm x 0,25 μm grubość filmu).

Program temperaturowy: 60 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 60 $^{\circ}\text{C}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min).

Przepływ helu - 40 cm/s.

Temperatury: iniektor - 270 $^{\circ}\text{C}$, interface - 280 $^{\circ}\text{C}$.

Splitless: 4 min.

Czas desorpcji z włókien SPME: 4 min.

Analiza ilościowa oparta została na rejestracji (SIM - Single Ion Monitoring) wybranych jonów ftalanów. Związki identyfikowano na podstawie widm masowych i czasów retencji wzorców.

2. Chromatograf gazowy A-14 Shimadzu wyposażony w detektor masowy MS (QP-2000), kolumna kapilarna Ultra-1 (Hewlett Packard) o wymiarach: 25 m x 0.2 mm x 0.25 μm (grubość filmu).

Temperatury: iniektor 260 $^{\circ}\text{C}$, interface 280 $^{\circ}\text{C}$. źródło jonów 250 $^{\circ}\text{C}$.

Program temperaturowy: 150 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 150-240 $^{\circ}\text{C}$ (3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 240-270 $^{\circ}\text{C}$ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 270 $^{\circ}\text{C}$ (10min).

GC-ECD

Chromatograf gazowy A-14 Shimadzu, detektor ECD (63Ni); integrator C-R6A, kolumna Ultra-1 (Hewlett Packard) o wymiarach 25 m x 0.2 mm x 0.33 μm (grubość filmu).

Temperatury: iniektor 250 $^{\circ}\text{C}$, detektor 300 $^{\circ}\text{C}$.

Program temperaturowy: jak wyżej.

Krzywa kalibracyjna GC-MS

Krzywą kalibracyjną sporządzono podając automatycznym iniektorem na kolumnę wzorce w roztworze heksanowym o stężeniach w przedziale 0,1-50 ng/ μl rozpuszczalnika. Otrzymano zależność sygnału detektora MS od ilości wprowadzonych wzorców. Dane posłużyły do określenia liniowości detektora i precyzji oznaczenia GC-MS.

3. Wyniki i ich omówienie

W tabeli 1 przedstawiono czasy retencji oznaczanych ftalanów z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej Ultra-1 z fazą metylosilylową.

W tabeli tej przedstawiono również wartości m/z wybranych jonów fragmentacyjnych, które były następnie podstawą ilościowego oznaczenia metodą GC-MS-SIM.

Tabela 1

Czasy retencji GC-MS oraz charakterystyczne jony fragmentacyjne oznaczanych ftalanów

Wzorzec	Czas retencji (min)	Jony fragmentacyjne m/z		
Ftalan dimetylu (DMP)	9,21	163	194	164
Ftalan dietylu (DEP)	10,91	149	177	150
Ftalan dibutyli (DBP)	15,2	149	150	104
Ftalan benzbutyli (BBP)	15,21	149	91	206
Ftalan dietyloheksyli (DEHP)	26,6	149	167	279

W tabeli 2 zestawiono czasy retencji oznaczanych ftalanów uzyskane metodą GC-ECD na podobnej kolumnie oraz wartości względnych odchyłeń standardowych, wskazujących na dobrą powtarzalność oznaczeń.

Tabela 2

Czasy retencji ftalanów analizowanych metodą GC-ECD oraz względne odchylenie standardowe

Wzorzec	Czas retencji	R.S.D (%) ^{x)}
Ftalan dimetylu	11,25	0,25
Ftalan dietylu	13,67	0,31
Ftalan dibutyli	26,69	0,06
Ftalan butylo benzylu	37,27	0,03
Ftalan di-etyloheksyli	41,92	0,03

^{x)} obliczono na podstawie 5-6 iniekcji.

Tabela 3 zawiera główne parametry analizy GC-MS dla kolumny HP-5MS. Dla badanego zakresu stężeń ftalanów (0,1-50ng/ μ l) sygnały detektora były liniowe. Wartości współczynników retencji r^2 mieściły się w zakresie od 0,98 do 0,99. Precyzja metody (Relative Standard Deviation RSD) wynosiła od 5,6-7%, a powtarzalność 8,5%. Granice detekcji 0,015-0,06 ng/ μ l.

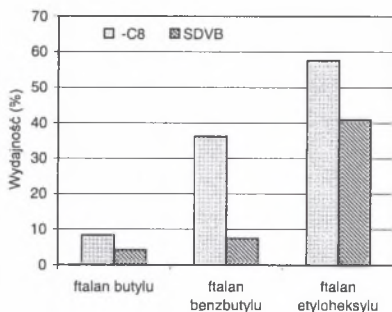
Wydajność ekstrakcji ftalanów z wody dla obu procedur SPE oznaczono za pomocą chromatografii GC-ECD i podano na rysunku 1. Większą wydajność ekstrakcji ftalanów uzyskano z udziałem wypełnienia SPE-C₈, jednakże obie procedury wykazały niskie wartości wydajności tego procesu. Dla procesu mikroekstrakcji (SPME) przeprowadzono optymalizację stosując do tego celu roztwór modelowy DEHP o stężeniu 10 μ g/dm³.

Tabela 3

Główne parametry analizy GC-MS oznaczanych ftalanów
(kolumna HP-5MS)

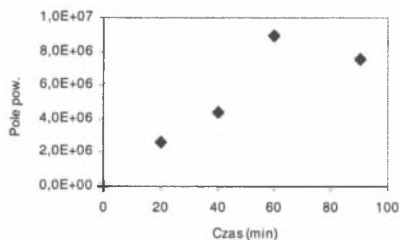
Wzorzec	Czas retencji t_R (min)	Rejestrowane jony m/z	Współczynnik korelacji liniowej r^2
DMP	12,74	163, 194	0,998
DEP	13,51	149, 177	0,998
DBP	16,57	149, 223	0,996
BBP	19,0	149, 206, 91	0,997
DEHP	20,0	167, 149, 279	0,983
DNP	20,90	149, 167	0,989
DOP	21,43	149, 179	0,989

Wykres na rys. 2 przedstawia zależność pomiędzy ilością zaabsorbowanego na włóknie związku a czasem ekspozycji włókna w wodzie. Dla DEHP optymalny czas mikroekstrakcji wynosi 60 minut. Rysunki 3 i 4 przedstawiają wpływ temperatury i dodatku soli na wydajność procesu ekstrakcji podczas 60-minutowej ekstrakcji. Mikroekstrakcję z dodatkiem soli prowadzono w temp. 25°C.



Rys. 1. Porównanie ekstrakcji SPE-C₈ i SPE-SDVB

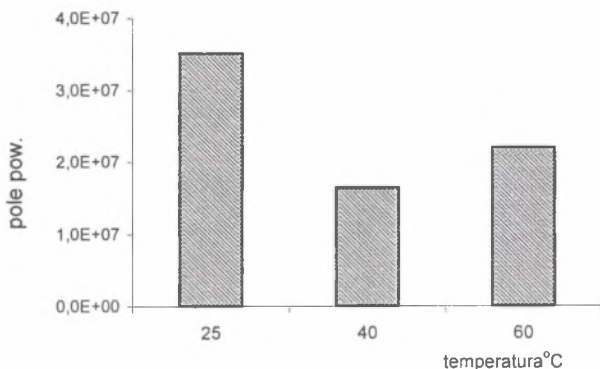
Fig. 1. Extraction comparison of SPE-C₈ and SPE-SDVB



Rys. 2. Wpływ czasu na mikroekstrakcję SPME wzorca DEHP (włókno 100µm PDMS)

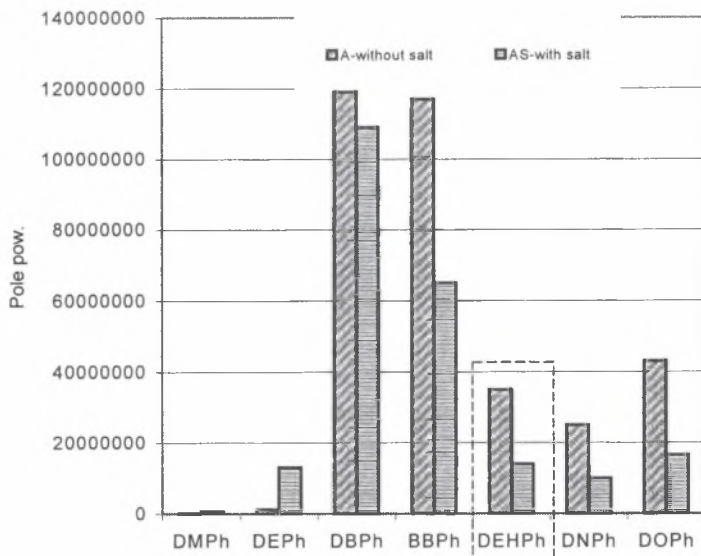
Fig. 2. The time effect on microextraction SPME of DEHP standard (fibre 100µm PDMS)

Powyzsze doświadczenia metodą SPME wykazują, że optymalnymi warunkami mikroekstrakcji ftalanu dietyloheksylu (DEHP) z próbek wody jest intensywnie mieszanie 1000 obr/min w temp. 250°C przy 60-minutowej ekspozycji włókna w wodzie bez dodatku soli do badanej próbki. Warunki te zastosowano do oznaczenia DEHP w wodzie pitnej. Na rysunku 5 przedstawiono chromatogram GC-MS badanego ftalanu wyekstrahowanego za pomocą mikroekstrakcji SPME.



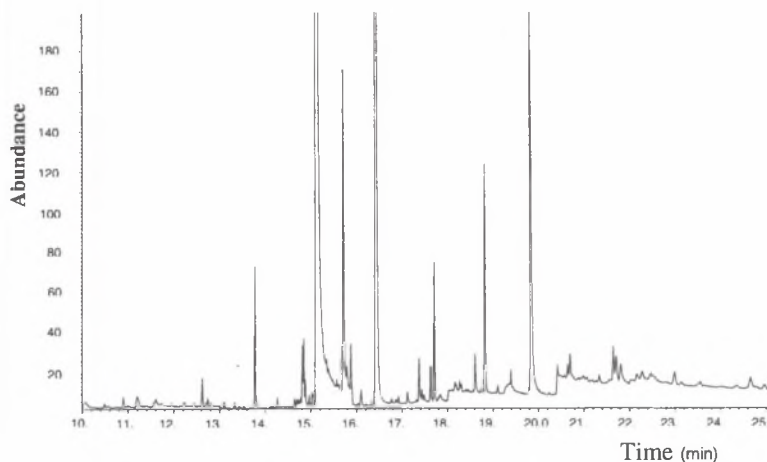
Rys. 3. Wpływ temperatury na mikroekstrakcję SPME wzorca DEHP (włókno 100 μ m PDMS)

Fig. 3. The temperature effect on microextraction SPME of DEHP standard (fibre 100 μ m PDMS)



Rys. 4. Wpływ soli na mikroekstrakcję w 25°C ftalanów włóknami PDMS 100 μ m

Fig. 4. The salt effect on phthalates microextraction in 25°C by using the PDMS (100 μ m) fibres



Rys. 5. Chromatogram próbki wody pitnej (Katowice) otrzymany metodą SPME/GC-MS

Fig. 5. Chromatogram of drinking water sample (the origin – Katowice) obtained by SPME/GC-MS method

Najlepszą i najszybszą metodą oznaczania ftalanów w wodzie jest metoda mikroekstrakcji (SPME) i analizy GC-MS, ponieważ czas ekstrakcji decydująco wpływający na czas oznaczenia dla tej metody wynosi tylko 60 minut bez użycia dużej ilości rozpuszczalników. Oznaczenie tą metodą cechuje się dobrą precyzją wynoszącą 5,6-7% (RSD) i powtarzalnością (8,5% RSD).

Metoda SPME-GC-MS może być wykorzystana do oznaczenia stężenia ftalanów w próbkach wody pitnej oraz do kontroli przebiegu usuwania ftalanów z wody za pomocą procesów membranowych.

Literatura

1. Davi M.L., Libom M., Malfotto M.G.: Multiresidue method for analysis of organic environmental pollutants in water by SPE with a C₈ and SDVB combined cartridge. Mat. konf. 28th Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Genewa, marzec 1-5, 1998.
2. Merck-aplikacja, Extraction von Phthalsäureester aus Wasser, EN 880022.
3. Bakerbond-aplikacja, Extraction of Phthalates and Adipates from Water, SPD-004.
4. Penalver A., Pocerull E., Borrull F., Marce R.M.: Determination of phthalates esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. J. of Chromatography A-872, 2000, 191-201.

5. Kelly M.T., Larroque M.: Trace determination of diethylphthalate in aqueous media by solid-phase microextraction – liquid chromatography. *J. of Chromatography A*, 841, 1999, 177-185.
6. Supelco-aplikacja, Solid Phase Microextraction of Semivolatile Compounds in US EPA Method 625, Note 6, 1996.
7. Morelli-Cordoso M.H.W., Lachter E.R., Tabak D.: Determination of the specific migration of DEHP into food simulants using high performance liquid chromatography. *J. High. Resol. Chromatogr.* 1999, 22, (1) 70-72.

Pracę wykonano dla grantu KBN nr 3 T09C 047 19

Abstract

Diesthers of Phthalate Acid belong to widespread environmental pollutants. Due to their harmful influence on organisms the presence of these compounds must be controlled in different environmental elements particularly in drinking waters. In this work the analytical methods of phthalate determination and the extraction method has been chosen. For Phthalates determination the method GC-MS in Single Ion Monitoring (SIM) mode was applied. Solid Phase Extraction (SPE) with different fillings was used to extract these compounds from water samples. Figure 1 presents comparison of extraction yields obtained by both SPE procedures. The extraction characterised with low yields. The best and the fastest method of the compounds determination appeared to be microextraction method - Solid Phase Microextraction (SPME) because the extraction time, having a considerable influence on the time determination, is only 60 minutes (extraction condition selection Fig. 2-4), while SPE method - several hours. Moreover, SPME procedure, contrary to SPE, does not require the application of big amounts of solvents. This method will be used for determination of some phthalate concentrations in drinking water samples and for control of their removing by membrane processes.