

S. Buchyk, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
A. Ischenko, Professor
Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
O. Tananaiko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SPECTROPHOTOMETRIC AND LUMINESCENT PROPERTIES OF CATIONIC POLYMETHINE DYES ON THE SURFACE OF HYBRID FILMS

Hybrid silica films contained cation exchange polyelectrolytes were examined as optical sensor elements for sorption-luminescent detection of oxidants. The adsorption of polymethine cationic dyes (indopolycarbocyanines) 1–3 with different length of polymethine chain onto hybrid silica films was studied for this purpose. The sol-gel synthesis of hybrid silica films performed in the presence of structure directed compounds, non-ionic surfactants Tween 20 and Pluronic F127, and a mixture of poly sulfonates: polyvinyl and polystyrenesulfonic acids. The adsorption capacity of hybrid films was a function of the length of polymethine chain of the dyes and the surfactants content in silica sol. The highest adsorption capacity (5.0 $\mu\text{mol/g}$) was observed for the dye with the shortest methine chain onto the films obtained in the presence of mixture of non-ionic surfactants (Tween20 : Pluronic F127= 14 : 1, molar ratio). The obtained results correlate with the highest pore diameter of the studied films. The luminescent properties of the polymethine dye on the surface of the films are a function of surfactant content in silica sol. The luminescent intensity of the dye on the surface of hybrid film obtained in the presence of surfactants increases 30 times compare to the films without surfactant. That makes such dyes perspective luminescent probes for the testing of the surface hydrophobicity and porosity.

The absorption and luminescent intensities the hybrid films modified with polymethine dye decreased after their contact with the solution of oxidants. The highest discoloration (50–55%) was observed for chlorine solution, time of contact 10 minutes at pH 2.5–3.0. The calibration graph for sorption-spectrophotometric determination of chlorine using hybrid silica films modified with polymethine dye was obtained. The range of linearity is 0.1–1.0 mg/l, the LOD = 0,1 mg/l, which allow to determine chlorine in the tap water.

Keywords: sol-gel synthesis, hybrid films, silica, polymethine dyes.

УДК 543.05

І. Захарків, асп., М. Зуй, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАПІЛЯРНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФТАЛАТІВ

Запропоновано методику вилучення фталатів з водних зразків, що базується на попередньому концентруванні цільових речовин за допомогою капілярної рідинної мікроекстракції, з подальшим їх газохроматографічним визначенням з полуменевіо-іонізаційним детектором. Оптимізовано умови проведення мікроекстракції та розраховано її кількісні характеристики. Методика характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Ключові слова: капілярна рідинна мікроекстракція, фталати, газова хроматографія.

Вступ. Фталати (діестери о-фталевої кислоти) широко застосовують як пластифікатори при виробництві полімерних матеріалів переважно на основі полівінілхлориду та полістиролу, а також синтетичних і натуральних каучуків для промислового, побутового, харчового і медичного використання. Фталати не утворюють хімічних зв'язків з полімером, тому здатні поступово мігрувати з готових виробів в навколишнє середовище. При застосуванні та утилізації полімерних виробів фталати можуть потрапляти у воду, ґрунт, повітря, харчові продукти і організм людини. Внаслідок високої термо- і фотостабільності, стійкості до гідролізу в нейтральних середовищах ці сполуки можуть накопичуватися в об'єктах навколишнього середовища [1, 2].

Фталати є токсичними речовинами, які здатні акумулюватися в жирових тканинах живих організмів і при впливі протягом тривалого часу проявляють мутагенну, канцерогенну і тератогенну дію [2, 3]. Для найбільш токсичних фталатів значення ГДК для питної води становлять кілька мкг/дм³ [1]. Для визначення таких кількостей аналізу необхідно застосовувати високоефективні методи вилучення і концентрування. В даний час відомі нормативно затверджені методики вилучення фталатів з води рідинною [4] або твердофазною екстракцією [5, 6] з подальшим їх газохроматографічним (ГХ) визначенням.

В останні роки спостерігається тенденція до мініатюризації та спрощення традиційних методів пробопідготовки, тому значного розвитку набувають нові методи виділення і концентрування, наприклад, такі, як мікроекстракція (МЕ). Рідинна МЕ має ряд переваг в порівнянні з традиційною екстракцією, основними з яких є зменшення кількості органічних розчинників і збільшення ефективності концентрування аналітів [7, 8, 9]. Запропоновано методики визначення фталатів за допомогою крапельної [10, 11] і твердофазної МЕ [12, 13] з подальшим ГХ визначенням.

Одним з типів рідинної МЕ є капілярна рідинна МЕ. Принцип її полягає у екстракції аналітів з водних розчинів через тонкий шар органічного розчинника, іммобілізованого в порах мембранного капіляра в розчин акцептора, що знаходиться всередині капіляра. Отриманий екстракт (розчин акцептора) використовують для аналізу хроматографічними методами. Для підвищення ефективності МЕ водний розчин аналіту перемішують [14].

Метою даної роботи є дослідження умов виділення й концентрування фталатів з водних зразків у акцепторну фазу методом капілярної рідинної МЕ з подальшим їх визначенням методом ГХ з полуменевіо-іонізаційним детектором (ПІД).

Об'єкти і методи дослідження. У роботі використовували диметилфталат (ДМФ), діетилфталат (ДЕФ), діізобутилфталат (ДіБФ), дибутілфталат (ДБФ) виробництва Sigma Aldrich, органічні розчинники та реактиви: толуол, гексан, гептан, октан, 1-октанол, хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". Використовували мембранні поліпропіленові капіляри фірми „Membrana GmbH” (Wuppertal, Німеччина), характеристики капілярів наступні: внутрішній діаметр – 1,175 мм; товщина стінок – 0,3 мм; середній розмір пор – 0,2 мкм.

Визначення вмісту фталатів проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890N при наступних умовах: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 3,1 мл/хв. Температурна програма печі – 120–300°C (20°C/хв), 300°C (3 хв), температура випарника – 300°C, режим без ділення потоку, детектор полуменевіо-іонізаційний, 350°C, об'єм інжекції 1 мкл.

Стандартні розчини фталатів з концентрацією 100 г/дм³ готували розчиненням ДМФ, ДЕФ, ДіБФ, ДБФ в ацетонітрілі. Робочі розчини з концентраціями 5–100 мг/дм³ готували розведенням стандартних розчинів ацетонітрилом. Робочі водні розчини фталатів з концен-

траціями 40-200 мкг/дм³ готували розведенням ацетоні-рильних розчинів водою. Оптимізацію капілярної МЕ проводили при концентрації кожного фталату 0,2 мкг/дм³.

Перед проведенням МЕ мембранний капіляр довжиною 28 мм занурювали в ацетон та обробляли ультразвуком впродовж 15 хв. Після чого очищений капіляр висушували на повітрі та зберігали у закритому скляному посуді. МЕ проводили наступним чином: капіляр витримували в органічному розчиннику впродовж 10 с, після чого капіляр продували повітрям 1 хв, запаювали один кінець, закріплювали в кришці віали і заповнювали органічним розчинником (об'єм 40 мкл). Капіляр занурювали у водний розчин (об'єм 10 мл) і фіксували його положення. Водний розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки. Тривалість МЕ становила 15 хв. Екстракт всередині капіляру використовували для ГХ аналізу.

Результати та їхнє обговорення. Можливість застосування капілярної МЕ для вилучення і концентрування фталатів вивчали на модельних водних розчинах, що містять п'ять різних фталатів: ДМФ, ДЕФ, ДіБФ, ДБФ. При проведенні капілярної МЕ були оптимізовані наступні параметри: органічний розчинник, швидкість перемішування, вміст сильного електроліту, час проведення МЕ.

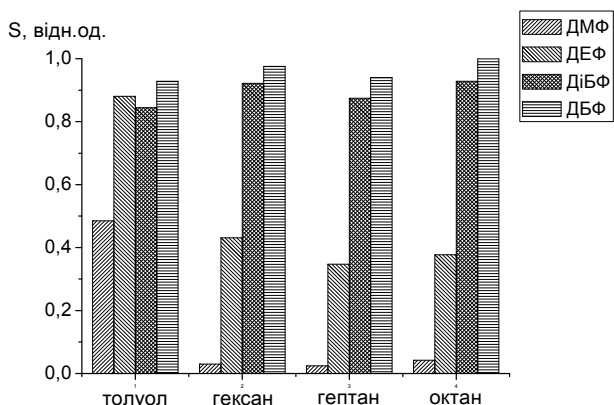


Рис. 1. Залежність аналітичного сигналу фталатів від природи органічного розчинника, $C=0,2$ мкг/дм³

Для вилучення фталатів були досліджені найбільш типові для двофазної капілярної МЕ органічні розчинники: толуол, гексан, гептан, октан. З діаграми (рис. 1) видно, що найкращим з досліджених розчинників виявився толуол. Це можна пояснити тим, що він має подібну до фталатів природу – містить ароматичне кільце. При використанні толуолу були отримані найбільші хроматографічні піки, що зумовлено найменшою його втратою при МЕ та здатністю легко іммобілізуватися в порах мембранного поліпропіленового капіляру. Порівняно з насиченими вуглеводнями при використанні толуолу спостерігається набагато краще вилучення найбільш полярних фталатів (ДМФ і ДЕФ), що пояснюється їх відносно низькою розчинністю в неполярних розчинниках.

Важливим параметром у капілярній МЕ є швидкість перемішування, оскільки при цьому посилюється дифузія досліджуваних речовин у водному розчині. За рахунок цього покращується масоперенос молекул аналіту до поверхні мембранного капіляру. Оптимальною було обрано швидкість перемішування 850-950 об./хв, при подальшому збільшенні швидкості перемішування аналітичний сигнал не змінюється.

Відомо, що додавання сильних електролітів може покращувати екстракцію органічних речовин, тому було досліджено вплив сильного електроліту NaCl на ефективність вилучення фталатів толуолом методом капілярної МЕ (рис. 2). Встановлено, що при збільшенні концентрації NaCl аналітичний сигнал дещо зменшується

(за винятком ДМФ), що можна пояснити зменшенням розчинності органічного розчинника у воді, внаслідок чого зменшується втрата розчинника всередині капіляру при проведенні МЕ.

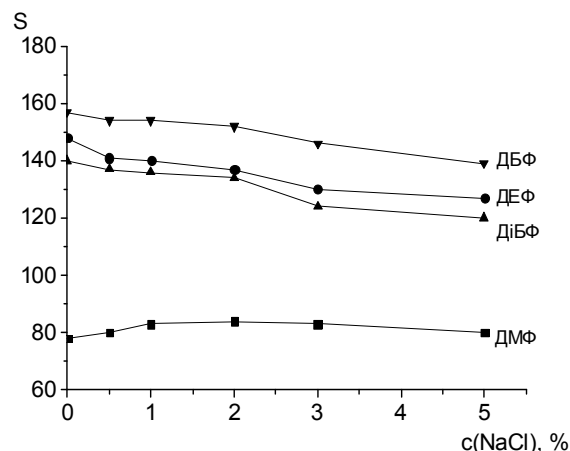


Рис. 2. Залежність аналітичного сигналу фталатів від вмісту сильного електроліту, $C=0,2$ мкг/дм³

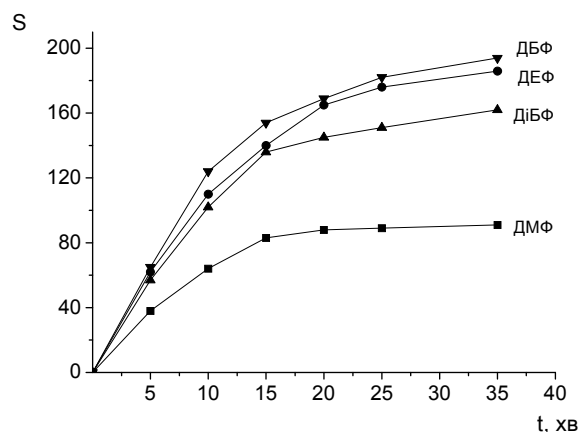


Рис. 3. Залежність аналітичного сигналу фталатів від часу проведення МЕ, $C=0,2$ мкг/дм³, $C(\text{NaCl})=1\%$.

Досліджена залежність аналітичного сигналу фталатів від часу при проведенні МЕ. Як видно з рис. 3, площа хроматографічних піків росте зі збільшенням часу проведення рідинної МЕ, при цьому екстракційна рівновага впродовж 35 хв не досягається. На основі отриманих даних оптимальним часом було обрано 20 хв, оскільки при подальшій мікроекстракції погіршується відтворюваність результатів аналізу у зв'язку з частковим випаровуванням розчинника всередині капіляру.

Були побудовані градувальні графіки та розраховані межі виявлення за 3s-критерієм для кожного фталату, які наведено у табл. 1. Також в оптимальних умовах були пораховані коефіцієнти концентрування та межі виявлення для досліджуваних фталатів, що становлять 69–107 та 8–11 мкг/дм³ відповідно.

Таблиця 1
Характеристики градувальних графіків для визначення фталатів після капілярної мікроекстракції та її кількісні характеристики

Фталат	Рівняння градуального графіку	МВ, мкг/дм ³	К
ДМФ	$S=(-4\pm 5)+(439\pm 7)*C$	11	69
ДЕФ	$S=(-3\pm 7)+(822\pm 9)*C$	8	104
ДіБФ	$S=(4\pm 6)+(724\pm 9)*C$	9	86
ДБФ	$S=(3\pm 7)+(845\pm 8)*C$	8	107

Примітки: МВ – межа виявлення, розрахована за 3s-критерієм, мкг/л; К – коефіцієнт концентрування фталату.

Точність методики перевірено за методом введено-знайдено. Для досліджуваних фталатів в діапазоні концентрацій 40–200 мкг/дм³ відносно стандартне відхилення не перевищувало 7–9 %.

Висновок. Показана можливість застосування капілярної рідинної мікроекстракції для ГХ/ПІД визначення фталатів. Оптимізовані умови проведення та розраховані кількісні характеристики мікроекстракції фталатів. Розроблена методика мікроекстракції характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Список використаних джерел.

1. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / Майстренко В.Н., Ключев Н.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
2. Staples Ch. Phthalate Esters (The Handbook of Environmental Chemistry, part 3Q) / Staples Ch. – Springer, 2003. – 353 p.
3. Mikula P. Phthalates: toxicology and food safety – a review / Mikula P., Svobodova Z., Smutna M. // Czech J. Food Sci. – 2005. – V. 23. – P. 217–223.
4. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99
5. Patnaik P. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes / P. Patnaik. – CRC Press, 2010. – 730 p.

6. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Другов Ю.С., Родин А.А. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2009. – 855 с.

7. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 4. – С. 341–360.

8. Sarafraz-Yazdi A. Liquid-phase microextraction / A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri // Trends Anal. Chem. – 2010. – V. 29, № 1. – P. 1–14.

9. Ouyang G. SPME in environmental analysis / G. Ouyang, J. Pawliszyn // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 386. – P. 1059–1073.

10. Battle R. Application of single-drop microextraction to the determination of dialkyl phthalate esters in food simulants / R. Battle, C. Nerin // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1045. – P. 29–35.

11. Aiming Q. Application of single drop microextraction in the determination of phthalate esters and parabens in drugs by gas chromatography-mass spectrometry / Q. Aiming, L. Meigui, M. Liqiu // Chin. J. Chromatogr. – 2008. – V. 26. – P. 306–309.

12. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajslova J. // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V. 457. – P. 211–223.

13. Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / M.-R. Lee, F.-Y. Lai, J. Dou, K.-L. Lin, L.-W. Chung // Anal. Lett. – 2011. – V. 44. – P. 676–686.

14. Rasmussen K.E. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction / K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard // Trends Anal. Chem. – 2004 – V. 23, № 1 – P. 1–10.

Надійшла до редколегії 30.04.14

И. Захаркив, асп., М. Зуй, канд. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФТАЛАТОВ

Предложена методика извлечения фталатов из водных образцов, основанная на предварительном концентрировании целевых компонентов с помощью капиллярной жидкостной микроэкстракции, с последующим их газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. Оптимизированы условия проведения микроэкстракции и рассчитаны ее количественные характеристики. Методика характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью.

Ключевые слова: капиллярная жидкостная микроэкстракция, фталаты, газовая хроматография.

I. Zakharkiv, PhD-student, M. Zui, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HOLLOW FIBER LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION FOR PRECONCENTRATION OF PHTHALATES

A method of extraction of phthalates from water samples, based on the preconcentration of target compounds using hollow fiber liquid-phase microextraction, has been developed for gas chromatographic determination with flame ionization detector. Using this technique, target analytes are extracted from aqueous samples, through a supported liquid membrane of a porous polypropylene hollow fiber, into acceptor solution placed inside the lumen of the hollow fiber. After extraction, the acceptor solution is directly subjected to chromatographic analysis. The parameters of this microextraction procedure such as extraction solvent, agitation of the sample, salt addition and extraction time have been optimized. The results showed, that toluene was the most suitable extraction solvent because the highest analytical responses were obtained. In addition, toluene combined low loss of solvent during the extraction process and, compared to other tested organic solvents, it had the ability to be easily immobilized in the pores of the membrane. An agitation of the sample enhanced the extraction, and the analytical responses reached maximum at agitation speed 850–950 rev./min. Addition of inorganic salt leads to decrease of the analytical responses of phthalates, except in the case of the most polar dimethylphthalate. The extraction was more effective with increasing of exposure time, and optimal time was used 20 min. This time was chosen because of solvent loss was higher with growth of the extraction time. Using the optimum microextraction conditions the enrichment factors for phthalates were 69–107 and limits of detection reached 8–11 µg/l. During the concentration range from 40 to 200 µg/l the repeatability of the method was below 7–9%.

Key words: hollow fiber liquid-phase microextraction, phthalates, gas chromatography.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, асп., О. Запорожець, д-р хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ ОКИСНЕННЯМ ЙОГО ЙОДОМ ДО ТЕТРАТІОНАТУ

Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіосульфату у водних розчинах окисненням його йодом до тетратіонату. Лінійність градувального графіка зберігається до концентрації тіосульфату 4,5 мг/дм³, межа виявлення становить 0,04 мг/дм³ при об'ємі проби 10 см³.

Ключові слова: тіосульфат, йодометрія, пінополіуретан, твердофазна спектрофотометрія.

Тіосульфати нестійкі, тому в природі практично не зустрічаються, за винятком деяких підземних вод сірководневих джерел [1]. Тіосульфати натрію і амонію застосовують у фотографії як фіксаж; в текстильній та целюлозно-паперовій промисловості при відбілюванні тканин і паперу як відновники; в гірничодобувній промисловості як альтернатива ціанідному вилуговуванню срібла і золота; в харчовій промисловості як регулятор кислотності (харчова добавка Е539); в медицині як антитод при отруєннях алкоголем, важкими металами, ціанідами, солями йоду і Бромом, а також при лікуванні

алергічних захворювань, артриту, невралгії, деяких захворювань шкіри. Слід підкреслити, що іон тіосульфату відіграє важливу роль в аналітичній хімії. Незважаючи на впровадження в аналітичну практику новітніх реагентів, титрування йоду тіосульфатом залишається однією з найпоширеніших аналітичних операцій.

Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектрофотометричні, електродні та хроматографічні методи [2, 3]. Для фотометричного визначення тіосульфату здійснюють його йодометричне визначення купруму(II) або лантану(III), як каталізаторів [4, 5]: