

И.Б.Захаркив, М.Ф.Зуй

**ТВЕРДОФАЗНОЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> В ФОРМЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
o-(2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРБЕНЗИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНА**

Разработана чувствительная методика парофазного твердофазного микроэкстракционного концентрирования алифатических альдегидов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> из водных растворов в форме производных o-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)-гидроксиламина с последующим газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. В качестве покрытия для извлечения использовано коммерческое волокно из полидиметилсилоксана—дивинилбензола. В оптимальных условиях достигнуты достаточно высокие значения коэффициентов распределения аналитов между акцепторной и донорной фазами, которые составляют 2490—19400, а пределы обнаружения альдегидов – 0.14—0.41 мкг/л.

**Ключевые слова:** альдегиды, пентафторбензилгидроксиламин, твердофазная микроэкстракция, концентрирование, газовая хроматография, анализ воды.

**ВВЕДЕНИЕ.** Обеззараживание водопроводной воды перед использованием является важнейшей частью водоподготовки. В результате дезинфекции питьевой воды могут образовываться токсичные побочные продукты, например, низкомолекулярные альдегиды из гумусовых веществ [1]. Альдегиды характеризуются широким спектром токсического действия на организм человека, которое уменьшается при увеличении их молекулярной массы. Также известным фактом является то, что насыщенные альдегиды более токсичны, чем ненасыщенные [2, 3]. Содержание альдегидов лимитируется государственными нормативными документами (ГСанПиН 2.2.4-171-10), согласно которым концентрация формальдегида в питьевой воде не должна превышать 0.05 мг/л [4].

Прямое хроматографическое определение короткоцепочечных альдегидов представляет собой достаточно сложную задачу из-за их высокой полярности, летучести и небольшого размера молекул. Поэтому при пробоподготовке необходимо использование реакции дериватизации — перевода соединений в производные с лучшими аналитическими характеристиками: меньшей полярностью, большей термостабильностью и молекулярной массой. Для извлечения альдегидов перед их хроматографическим определением разработаны различные экстракционные методы с предварительной дериватизацией. Наиболее известными из них являются дерива-

тизация с 2,4-динитрофенилгидразином с последующей жидкостной экстракцией дихлорметаном или твердофазной экстракцией и определением высокоэффективной жидкостной хроматографией [5], а также дериватизация с o-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином (ПФБГА) с последующей жидкостной экстракцией гексаном и газохроматографическим (ГХ) определением [6, 7]. Эти методы пробоподготовки альдегидов предложены министерством по охране окружающей среды США (US EPA). Преимущество применения дериватизации для газохроматографического определения соединений с низкой молекулярной массой состоит в том, что производные обладают меньшей гидрофильностью, а увеличение молекулярной массы дериватов способствует повышению чувствительности и селективности [8]. Однако известные методы жидкостной или твердофазной экстракции альдегидов являются дорогостоящими, поскольку используют различные сорбенты, устройства для сорбции и большие объемы органических растворителей, а также имеют низкие коэффициенты концентрирования.

Современными тенденциями пробоподготовки в аналитической химии являются миниатюризация и упрощение аналитической процедуры, которые включают минимизацию потребления реагентов и стоимости анализа, достигая при этом высоких значений коэффициентов концентрирования. Одним из таких методов является

Т а б л и ц а 1

**Результаты расчета коэффициентов липофильности и констант Генри для производных алифатических альдегидов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> с ПФБГА в программе EPI Suite (T=25 °C)**

Дериваты альдегидов	logP	K <sub>H</sub> ·10 <sup>3</sup> , атм·м <sup>3</sup> /моль
ПФБГА-C <sub>1</sub>	2.21	0.25
ПФБГА-C <sub>2</sub>	2.63	0.33
ПФБГА-C <sub>3</sub>	3.12	0.40
ПФБГА-C <sub>4</sub>	3.61	0.58
ПФБГА-C <sub>5</sub>	4.10	0.77

ся твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), которая на сегодняшний день находит широкое применение в аналитической химии и хорошо сочетается с методом ГХ [9].

Были рассчитаны в программе EPI Suite и приведены в табл. 1 значения коэффициентов липофильности (logP) и константы Генри (K<sub>H</sub>) для производных алифатических альдегидов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> с ПФБГА. Основываясь на этих данных, можно сделать два вывода. Первый — в результате дериватизации альдегидов сильно увеличивается гидрофобность аналитических форм: значения коэффициентов липофильности алифатических альдегидов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> составляют от -0.47 до 1.21, а для ПФБГА-производных — от 2.2 до 4.1, что дает возможность для извлечения и определения аналитов. Второй — значения констант Генри для рассмотренных производных указывают на то, что эти соединения относятся к летучим, поэтому перспективным является их парофазное извлечение, которое минимизирует загрязнение и повреждение ТФМЭ-покрытия.

Цель данной работы — разработка методики парофазного ТФМЭ-концентрирования алифатических альдегидов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> в форме ПФБГА-производных из водных растворов с последующим ГХ-определением с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Использовали формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бутаналь и пентаналь фирмы Sigma Aldrich, *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламин гидрохлорид (ПФБГА) фирмы Fluka, коммерческое волокно для ТФМЭ из полидиметилсилоксана-дивинилбензола (ПДМС-

ДВБ) фирмы Supelco. pH водного раствора создавали с помощью 1.0 М ацетатного буферного раствора с pH 4.0.

Определения проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N в таких условиях: капиллярная колонка HP-5, 30 м×0.32 мм×0.25 мкм; скорость потока газа-носителя гелия 2.5 мл/мин; температурная программа печи 50 °C (1 мин), 50–150 (10 °C/мин), 150–300 (20 °C/мин), 300 °C (5 мин); температура испарителя 250 °C; режим без деления потока splitless, температура детектора 300 °C.

Исходные стандартные растворы альдегидов с концентрацией 1 г/л получали последовательным растворением формальдегида, ацетальдегида, пропанала, бутанала и пентанала в метаноле, хранили в холодильнике. Стандартный раствор смеси альдегидов с концентрацией 0.1 ммоль/л готовили непосредственно в день проведения исследований, разбавляя исходные стандартные растворы бидистиллированной водой, растворы с концентрациями 0.5–50 мкг/л — последующим разбавлением водой. Разработку методики выполняли с помощью водного раствора с концентрацией каждого альдегида 0.2 ммоль/л. Стандартный раствор ПФБГА с концентрацией 0.5 г/л готовили растворением 5.0 мг навески реагента в 10.0 мл бидистиллированной воды.

ТФМЭ осуществляли следующим образом. К водному раствору альдегидов объемом 5.0 мл добавляли 0.5 мл буфера с pH 4.0, 55 мкл стандартного раствора ПФБГА с концентрацией 0.5 г/л, перемешивали, оставляли на 30 мин. Далее к раствору добавляли 0.479 г хлорида натрия, перемешивали, устанавливали скорость перемешивания 1000 об/мин, термостатировали 10 мин при 40 °C. Затем в паровую фазу над раствором образовавшихся дериватов вводили иглу ТФМЭ-устройства, с помощью плунжера выдвигали фибер (волокно) с покрытием и проводили микроэкстракцию в течение 30 мин. Далее вынимали шприц и выполняли термодесорбцию в инжекторе газового хроматографа 2 мин при 250 °C.

Масса извлеченного на покрытие аналита связана с равновесием аналита в трехфазной системе покрытие—паровая фаза—водный раствор образца. Поскольку общая масса аналита остается постоянной в процессе извлечения, справедливым будет следующего уравнение материального баланса:

$$C_0 \cdot V_s = C_f \cdot V_f + C_h \cdot V_h + C_s \cdot V_s, \quad (1)$$

где  $C_0$  — исходная концентрация аналита в водном растворе образца;  $C_f$ ,  $C_h$ ,  $C_s$  — равновесные концентрации аналита на покрытии ( $f$ ), в паровой фазе ( $h$ ) и в пробе ( $s$ );  $V_f$ ,  $V_h$ ,  $V_s$  — объемы покрытия ( $f$ ), паровой фазы ( $h$ ) и пробы ( $s$ ).

Учитывая, что константа распределения паровая фаза / проба выражается как  $K_{hs} = C_h / C_s$ , а константа распределения покрытие / проба — как  $K_{fs} = C_f / C_s$  (поскольку константа распределения покрытие / паровая фаза  $K_{fh} = C_f / C_h$ , константу распределения покрытие / проба можно записать:  $K_{fs} = K_{fh} \cdot K_{hs}$ ), по уравнению (1) можно вычислить количество аналита, извлеченное покрытием ( $n = C_f \cdot V_f$ ), по этим константам распределения:

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_s + V_s}. \quad (2)$$

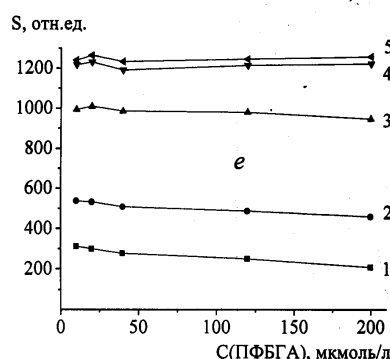
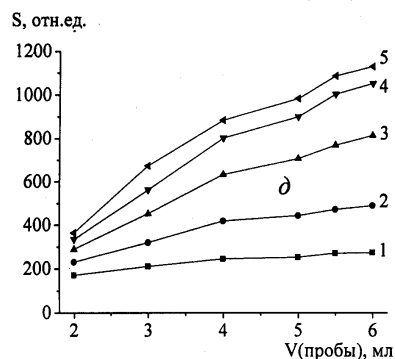
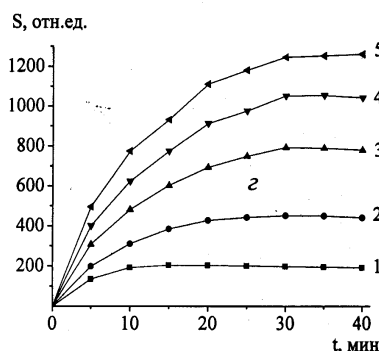
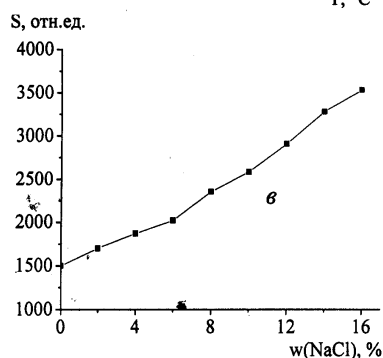
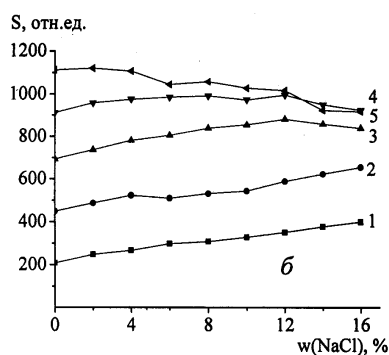
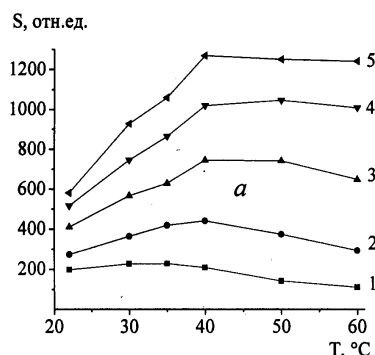
Главным параметром, который отвечает за эффективность извлечения в ТФМЭ, является константа распределения целевого аналита ( $K_{fs}$ ) между покрытием (фаза, в которую извлекаются аналиты) и водным раствором образца (пробой). Этот параметр зависит от химического состава экстракционной фазы и определяет величину коэффициентов концентрирования исследуемых соединений [10].

В работе применили коммерческое волокно с ПДМС–ДВБ-покрытием. Данный полимер обладает высокой степенью мезопористости, имеет также микропоры, средний размер которых составляет 16 Å. Поэтому этот сорбент в основном используют для извлечения полувolatile и летучих аналитов с большой молекулярной массой. Имея в своем составе винилбензолный фрагмент, покрытие более селективно и воспроизводимо может сорбировать производные ПФБГА за счет π-стэкингового взаимодействия.

Исследовано влияние основных параметров на процесс микроэкстракции образовавшихся дериватов алифатических альдегидов. Температура является основным параметром в парофазном извлечении. В этом варианте ТФМЭ увеличение температуры влияет на две константы распределения:  $K_{hs}$  (между паровой и водной фазами) и  $K_{fh}$  (между покрытием и паровой фазой), при этом, как правило, улучшается первый коэффициент и ухудшается последний. С одной сто-

роны, ее повышение ускоряет (из-за возрастания коэффициента диффузии) и улучшает (благодаря увеличению константы Генри) перенос веществ в паровую фазу, а с другой, ухудшает сорбцию из паровой фазы за счет увеличения давления насыщенного пара. Таким образом, важно выбрать оптимальную температуру сорбции, которая учитывает летучесть целевых аналитов по отношению к матрице образца, а также к покрытию. На рисунке, *a* можно увидеть, что оптимальной температурой для получения максимального аналитического сигнала дериватов альдегидов является 40 °С. При дальнейшем увеличении температуры аналитический сигнал заметно уменьшается для производных формальдегида и ацетальдегида, которые имеют более низкую температуру кипения, а следовательно, большее значение давления насыщенного пара по сравнению с другими исследуемыми производными, для которых такого уменьшения не наблюдается.

Следующим шагом было исследование влияния сильного электролита. Содержание хлорида натрия варьировали от 0 до 16 %. Вследствие эффекта высаливания растворимость органических соединений в воде уменьшается. Это сопровождается повышением константы Генри (которая прямо пропорционально связана с константой распределения между паровой и водной фазами), из-за чего аналитический сигнал растет. Но при высоком содержании соли такой эффект может перекрываться увеличением вязкости раствора, следствием чего является уменьшение скорости диффузии исследуемых соединений. Из рисунка, *b* видно, что благодаря эффекту высаливания в наибольшей степени уменьшается растворимость более полярных производных алифатических альдегидов  $C_1$  и  $C_2$ , сигнал которых растет при увеличении содержания хлорида натрия до 16 %. То же самое наблюдается для дериватирующего реагента, который обладает еще большей полярностью (рисунок, *в*). При высоком содержании высаливателя (более 8–10 %) хроматографический пик ПФБГА вследствие увеличения площади уширяется и частично перекрывается с пиком деривата ацетальдегида. Также при увеличении содержания хлорида натрия выше 4 % наблюдается уменьшение аналитического сигнала для наименее полярного и наибольшего по размеру деривата валериано-



Влияние температуры (а), содержания NaCl (б, в), времени проведения ТФМЭ (з), объема водной пробы (д), концентрации дериватизирующего реагента (ПФБГА) (е) на площади пиков производных альдегидов (а, б, з, д, е) и ПФБГА (в): 1 — ПФБГА-С<sub>1</sub>, 2 — ПФБГА-С<sub>2</sub>, 3 — ПФБГА-С<sub>3</sub>, 4 — ПФБГА-С<sub>4</sub>, 5 — ПФБГА-С<sub>5</sub>.

вого альдегида из-за ухудшения его массопереноса в водном растворе. С учетом всех рассмотренных выше факторов оптимальным для дальнейших исследований было выбрано массовое содержание хлорида натрия 8%.

Далее исследован временной профиль ТФМЭ. Время экстракции, при котором достигается равновесное состояние, зависит от ряда факторов — температуры пробы, коэффициента распределения аналита между фазами, интенсивности перемешивания пробы. Для всех исследуе-

мых соединений равновесие ТФМЭ достигается за 30 мин (рисунок, з). Причем, чем меньше константа распределения аналита  $K_{fs}$  (об ее относительном значении для разных аналитов можно судить по значениям их аналитического сигнала), тем быстрее устанавливается экстракционное равновесие. Как видно из исследуемой зависимости, для производного формальдегида, аналитический сигнал которого имеет наименьшее значение по сравнению с другими производными ряда алифатических альдегидов, достаточно всего 15 мин для достижения состояния равновесия.

Объем образца также является важным параметром, влияющим на эффективность ТФМЭ. Уравнение (2) показывает, что количество извлеченного аналита пропорционально объему образца, что свидетельствует о возможности повышения чувствительности метода за счет увеличения количества пробы. Как упоминалось ранее, в паровой ТФМЭ аналит распределяется между тремя фазами — образец, паровая фаза и сорбент. В этом случае эффективность извлечения зависит также от объема паровой фазы. Он должен быть как можно меньше, чтобы предотвратить чрезмерное разбавление аналитов в этой фазе, так как это существенно влияет на пределы обнаружения методики. Из рисунка, д следует, что с увеличением объема водной про-

бы, взятой для анализа, при постоянном общем объеме водной и паровой фаз (10.4 мл) аналитический сигнал производных альдегидов растет. Оптимальным был избран объем пробы 5.5 мл, поскольку при объеме 6.0 мл твердофазное волокно находится слишком близко к пробе, и это может повлиять на надежность и воспроизводимость методики.

В оптимизированных условиях проведения ТФМЭ изучено влияние содержания ПФБГА (в диапазоне концентраций 10–200 мкмоль/л) на

аналитический сигнал производных ПФБГА. Во всех ранее проведенных исследованиях концентрация ПФБГА составляла 40 мкмоль/л (200-кратный избыток по отношению к каждому альдегиду). Результаты исследования приведены на рисунке, *e*. При содержании дериватирующего реагента 10–20 мкмоль/л аналитический сигнал для всех исследуемых соединений оставался постоянным. При дальнейшем увеличении концентрации ПФБГА наблюдалось уменьшение количества сорбированных дериватов, в первую очередь, для наиболее летучих по отношению к экстракционному покрытию. Это может быть следствием конкурирующей парофазной сорбции ПФБГА с его производными за место на твердофазном волокне. Так, при увеличении концентрации ПФБГА с 20 до 40 мкмоль/л аналитический сигнал производного альдегида  $C_1$  уменьшился на 8 %, альдегида  $C_2$  — на 5 %, а при увеличении до 200 мкмоль/л аналитический сигнал производного альдегида  $C_1$  уменьшился на 31, альдегида  $C_2$  — на 14, альдегида  $C_3$  — на 5 %. Для производных альдегидов  $C_4$  и  $C_5$  снижения аналитического сигнала не наблюдалось. Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальной для дальнейших исследований выбрана концентрация ПФБГА 20 мкмоль/л.

В разработанных условиях проведения ТФМЭ изучено распределение исследуемых оксидов алифатических альдегидов  $C_1$ – $C_5$  в трехфазной системе экстракционное покрытие—паровая фаза—водная проба. Из уравнения (2) путем простых математических операций получаем:

$$\frac{V_s}{V_h} = V_f \left( \frac{C_0}{n} \cdot \frac{V_s}{V_h} - \frac{1}{V_h} \right) \cdot K_{fs} - K_{hs} \quad (3)$$

Применив линеаризованное уравнение (3) и построив линейную функцию

$$\frac{V_s}{V_h} = f \cdot \left( \left( \frac{C_0}{n} \cdot \frac{V_s}{V_h} - \frac{1}{V_h} \right) \cdot V_f \right)$$

(в пределах  $V_s$  от 4.0 до 6.0 мл) для каждого производного ПФБГА, рассчитали линейные уравнения. С помощью этих функций по значениям тангенса угла наклона и свободного члена получены константы распределения данных соединений между фазами в состоянии равновесия в исследуемой системе  $K_{fs}$  и  $K_{hs}$  соответственно (табл. 2). Также, основываясь на полученных значениях

Т а б л и ц а 2

**Константы распределения производных алифатических альдегидов  $C_1$ – $C_5$  с ПФБГА в трехфазной системе экстракционное покрытие—паровая фаза—водная проба ( $T=40^\circ\text{C}$ )**

Дериваты альдегидов	$K_{fs}$	$K_{hs}$	$K_{fh}$	$K_H \cdot 10^3$ , атм·м <sup>3</sup> /моль
ПФБГА– $C_1$	2490	0.236	10600	6.1
ПФБГА– $C_2$	7490	0.328	22800	8.4
ПФБГА– $C_3$	15300	0.388	39300	10.0
ПФБГА– $C_4$	19400	0.441	43900	11.3
ПФБГА– $C_5$	18100	0.392	46200	10.1

$K_{hs}$ , рассчитаны константы Генри по формуле  $K_H = K_{hs} \cdot RT$ . Сравнивая значения константы Генри при 40 (содержание хлорида натрия 8 %) и 25 °C (табл. 1), можно заметить, что повышение температуры и применение эффекта высаливания увеличило константы Генри для производных алифатических альдегидов  $C_1$ – $C_5$  с ПФБГА более чем в 10 раз.

По градуировочным графикам в линейном диапазоне концентраций альдегидов 0.5–50 мкг/л рассчитаны пределы обнаружения (по 3 $\sigma$ -критерию) методики ТФМЭ с ГХ/ПИД-определением, которые составляют: для формальдегида — 0.41, ацетальдегида — 0.14, пропаналя — 0.17, бутаналя — 0.24, пентаналь — 0.19 мкг/л.

Разработана чувствительная гибридная методика ТФМЭ-извлечения и концентрирования альдегидов с последующим их ГХ/ПИД-определением в водных пробах. В оптимальных условиях достигнуты достаточно высокие значения коэффициентов распределения аналитов между акцепторной и донорной фазами, что позволяет обнаруживать алифатические альдегиды в воде на уровне ниже 1 мкг/л.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено чутливу методику парофазного твердофазного мікроекстракційного концентрування алифатичних альдегідів  $C_1$ – $C_5$  з водних розчинів у формі похідних *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)-гідроксиламіну з подальшим газохроматографічним визначенням з полуменево-іонізаційним детектором. В якості покриття для вилучення використано комерційне волокно з полідиметилсилоксану-дивінілбензолу. В оптимальних умовах досягнуті досить високі

значення коефіцієнтів розподілу аналітів між акцепторною і донорною фазами, які складають 2490—19400, а межі виявлення альдегідів становлять 0.14—0.41 мкг/л.

**Ключові слова:** альдегіди, пентафторбензилгідроксиламін, твердофазна мікроекстракція, концентрування, газова хроматографія, аналіз води.

**SUMMARY.** Headspace solid-phase microextraction procedure followed by gas chromatography with flame ionization detection has been developed for the determination of aliphatic aldehydes C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> in form of its *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine derivatives in water samples. Commercial polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber was used as preconcentration coating. Under optimal conditions, distribution constants between acceptor and donor phases of analytes were in the range 2490—19400, and limits of detection were 0.14—0.41 µg/L.

**Keywords:** aldehydes, solid-phase microextraction, pentafluorobenzylhydroxylamine, preconcentration, gas chromatography, water analysis.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hebert A., Forestier D., Lenes D. et al. // Water Res. -2010. -**44**. -P. 3147—3165.
2. Richardson S., Plewa M., Wagner E. et al. // Mutation Res. -2007. -**636**. -P. 178—242.
3. O'Brien P., Siraki A., Shangari N. // Critical Rev. Toxicology. -2005. -**35**. -P. 609—662.
4. Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” від 10.01.2002, № 2918-III.
5. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Method 8315A: determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), Rev. 1, December 1996.
6. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Method 556: determination of carbonyl compounds in drinking water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection, Rev. 1.0, June 1998.
7. Rivero R., Topiwala V. // J. Chromatogr. A. -2004. -**1029**. -P. 217—222.
8. Neng N., Nogueira J. // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – **398**. -P. 3155—3163.
9. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. // Журн. аналит. химии. -2014. -**69**, № 8. -С. 787—800.
10. Pawliszyn J. Handbook of Solid Phase Microextraction. -London: Elsevier Inc., 2012. -P. 496.

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко

Поступила 01.07.2015