

**Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Гидрохимический институт»  
(ФГБУ «ГХИ»)**

---

*На правах рукописи*

**Андреев Юрий Александрович**

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРОФЕНОЛОВ В ВОДЕ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**Диссертация**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:**

д.х.н., профессор **Черновьянц М.С.**

**Ростов-на-Дону – 2014**

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	6
Глава 1. Обзор литературы .....	14
<b>1.1 Области применения производных фенола и источники поступления их в водные объекты</b> .....	14
<b>1.2 Токсичность хлорпроизводных фенола</b> .....	21
<b>1.3 Методы определения полихлорфенолов</b> .....	23
<b>1.4 Получение производных полихлорфенолов</b> .....	31
<b>1.5 Дериватизация полихлорфенолов при их определении</b> .....	37
<i>1.5.1 Силилирование</i> .....	37
<i>1.5.2 Алкилирование</i> .....	38
<i>1.5.3 Ацилирование</i> .....	39
Глава 2. Экспериментальная часть. Разработка методики определения полихлорфенолов в воде .....	46
<b>2.1 Рабочие растворы, реактивы, аппаратура</b> .....	46
<b>2.2 Объекты исследования</b> .....	47
<b>2.3 Исследование протолитических равновесий полихлорфенолов</b> ... 48	
<i>2.3.1 Определение констант диссоциации полихлорфенолов методом потенциометрического титрования</i> .....	50
<i>2.3.1.1 Определение константы диссоциации 2,5-дихлорфенола</i> .....	51
<i>2.3.1.2 Определение константы диссоциации 2,6-дихлорфенола</i> .....	53
<i>2.3.1.3 Определение константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола</i> .....	55

2.3.2 <i>Определение констант диссоциации полихлорфенолов спектрофотометрическим методом</i> .....	57
2.3.2.1 <i>Определение константы диссоциации пентахлорфенола</i> .....	58
2.3.2.2 <i>Определение константы диссоциации 2,3,4,6-тетрахлорфенола</i> .....	61
2.3.2.3 <i>Определение константы диссоциации 2,4,6-трихлорфенола</i> .....	64
2.3.2.4 <i>Определение константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола</i> .....	67
2.3.2.5 <i>Определение константы диссоциации 2,5-дихлорфенола</i> .....	70
2.3.2.6 <i>Определение константы диссоциации 2,6-дихлорфенола</i> .....	73
<b>2.4 Оценка возможности определения полихлорфенолов без дериватизации</b> .....	79
<b>2.5 Ацилирование полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты</b> .....	91
<b>2.6 Выбор условий ацилирования</b> .....	95
<b>2.7 Оценка увеличения чувствительности определения</b> .....	99
<b>2.7 Хромато-масс-спектрометрический анализ</b> .....	103
<b>2.8 Методика определения полихлорфенолов в воде</b> .....	112
<b>2.9 Выбор внутреннего стандарта</b> .....	113
<b>2.10 Изучение диапазона линейности ЭЗД</b> .....	116
<b>2.11 Холостое измерение</b> .....	118
<b>Глава 3 Метрологическая аттестация методики определения</b> .....	121

<b>3.1 Приготовление аттестованных смесей и образцов для аттестации</b>	122
3.1.1 Исходные растворы полихлорфенолов	122
3.1.2 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 1	123
3.1.3 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 2	125
3.1.4 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 3	125
3.1.5 Приготовление раствора смеси полихлорфенолов для определения предела обнаружения	126
3.1.6 Приготовление образцов для аттестации	127
3.1.6.1 Образец для аттестации № 1	127
3.1.6.2 Образец для аттестации № 2	127
3.1.6.3 Образец для аттестации № 3	127
3.1.6.4 Образец для аттестации № 4	127
<b>3.2 Оценка внутрилабораторных метрологических характеристик методики анализа</b>	131
<b>3.3 Оценка межлабораторных показателей повторяемости, воспроизводимости, точности и правильности</b>	138
<b>ВЫВОДЫ</b>	143
<b>Список цитируемой литературы</b>	143
<b>Приложение А Времена удерживания полихлорфенолов</b>	160
<b>Приложение Б Степени извлечения полихлорфенолов</b>	161
<b>Приложение В Погрешности приготовления исходных растворов</b>	162
<b>Приложение Г Погрешности приготовления аттестованных смесей</b>	163
<b>Приложение Д Пределы обнаружения полихлорфенолов</b>	165
<b>Приложение Е Погрешности приготовления образцов для аттестации</b>	166

<b>Приложение Ж Метрологические характеристики, использованные для расчёта составляющих погрешности .....</b>	<b>168</b>
<b>Приложение З Аттестат аккредитации центра .....</b>	<b>172</b>
<b>Приложение И Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений.....</b>	<b>173</b>
<b>Приложение К Лист утверждения методики измерений РД 52.24.529-2013..</b>	<b>174</b>
<b>Приложение Л Приказ о внедрении методики измерений РД 52.24.529-2013 .....</b>	<b>175</b>
<b>Приложение М Акт о внедрении методики измерений РД 52.24.529-2013.....</b>	<b>176</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Вода – одна из наиболее важных составляющих окружающей природной среды. В связи с продолжающимся развитием промышленности, усилением антропогенного воздействия на окружающую среду происходит ее загрязнение и ухудшение экологического состояния водных объектов. Решение важнейшей проблемы современности, защиты природной среды от загрязнения, невозможно без постоянного аналитического контроля состояния её объектов, включая и воду различного генезиса. В списке наиболее опасных веществ, загрязняющих природные воды, полихлорфенолы стоят на одном из первых мест, что объясняется большим объёмом их мирового производства и использования. Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде для хлорированных фенолов установлены на уровне от 0,1 до 9 мкг/дм<sup>3</sup> для различных видов водопользования. Широкое применение нашли как свободные хлорированные фенолы (пентахлорфенол – консервант древесины), так и их производные (пестициды группы 2,4-Д и 2,4,5-Т). Возможными источниками в воде хлорпроизводных фенола могут быть: разложение ряда хлорорганических пестицидов, хлорирование воды при обработке сточных вод с целью дезинфекции, а также водоподготовка. Обеззараживание водопроводной воды путём хлорирования предъявляет высокие требования к содержанию фенолов в поступающей на обработку воде, так как хлорпроизводные имеют интенсивный неприятный запах и придают воде привкус при концентрациях около 1 мкг/дм<sup>3</sup>. Главная же опасность полихлорфенолов для окружающей среды и человека состоит в том, что при конденсации двух любых молекул полихлорфенолов возможно образование чрезвычайно токсичных ксенобиотиков – полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, ПДК которых в 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> раз меньше, чем исходных веществ.

Анализ фенола и его производных представляет собой сложную аналитическую задачу. Это обусловлено чрезвычайно низкими значениями ПДК

для этих соединений, что требует применения высокочувствительных методов их определения на низком уровне концентраций, а также их высокой гидрофильностью и связанными с этим трудностями при концентрировании. Наиболее информативны при анализе многокомпонентных смесей хроматографические методы. Для достижения низких пределов определения хлорированных фенолов в воде требуется их предварительное концентрирование и химическая модификация – дериватизация. Наиболее распространённый вариант ацелирования сильно ограничен в применении на практике по причине присутствия уксусного ангидрида в списке прекурсоров. В связи с этим актуальным является поиск альтернативных методов дериватизации.

### **Степень разработанности темы.**

Существующие методики анализа воды методом газовой хроматографии основаны на использовании уксусного ангидрида или имеют недостаточную чувствительность для определения полихлорфенолов в природных водах.

**Цель работы** заключалась в исследовании газохроматографического разделения полихлорфенолов после их ацилирования ангидридом монохлоруксусной кислоты для повышения чувствительности и разработке способов их определения в природных водах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить возможность определения полихлорфенолов в воде без ацелирования и разработать методику измерений их массовой концентрации газохроматографическим методом;

- определить условия ацилирования полихлорфенолов (соотношение реагентов, время реакции) ангидридом монохлоруксусной кислоты (не ограниченного в применении согласно списку прекурсоров), при которых происходит количественное образование дериватов всех 16 полихлорфенолов, и исследовать их хромато-масс-спектрометрическим методом;

- оценить чувствительность определения полихлорфенолов газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты;

- разработать методику определения полихлорфенолов в воде с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты и установить её метрологические характеристики.

### **Научная новизна.**

Обоснован способ подготовки проб воды, содержащих полихлорфенолы, основанный на переводе последних в монохлорацетилпроизводные действием ангидрида монохлоруксусной кислоты.

Установлено, что максимальная конверсия полихлорфенолов в процессе дериватизации достигается: при использовании толуола в качестве растворителя, триэтиламина как катализатора и проведении реакции в течение 5 минут при температуре  $20 \pm 5$  °С.

Показано, что предложенные условия пробоподготовки позволяют осуществлять идентификацию и определение полихлорфенолов из их смеси газохроматографическим методом с электрозахватным детектированием и снизить пределы их обнаружения.

Впервые доказано образование монохлорацетатов полихлорфенолов при их дериватизации методом хромато-масс-спектрометрии на основании сопоставления теоретически рассчитанного соотношения интенсивностей пиков в изотопном кластере и практически полученного кластера молекулярного иона в масс-спектре. Получены и интерпретированы масс-спектры монохлорацетатов три- и тетрахлорфенолов, позволяющие проводить их однозначную идентификацию в пробах сложного состава.



### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Установлено, что ацилирование полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты приводит к увеличению сигнала электрозахватного детектора за счёт дополнительного атома хлора в составе ацильного остатка.

Разработаны и аттестованы в ФГБУ «Гидрохимический институт» методики определения полихлорфенолов в воде без ацетилирования и после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты с пределами определения ниже установленных нормативов качества воды (свидетельства об аттестации № 507.01.00175-2011 и № 529.01.00175-2012 соответственно). Методики утверждены Росгидрометом в виде руководящих документов: РД 52.24.507-2012 «Массовая концентрация ди- и полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом» и РД 52.24.529-2013 «Массовая концентрация полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты»; внедрены для использования в мониторинге загрязнения поверхностных вод (Приказ Росгидромета от 13.08.2013 года № 415).

Методики включены в Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды и Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (ФР.1.31.2013.14919 и ФР.1.31.2013.16687).

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования могут быть использованы на практике для идентификации полихлорфенолов в пробах сложного состава.

### **Методология и методы исследования.**

Работа выполнена с использованием комплекса современных методов аналитической химии и измерительных приборов: спектрофотометры СФ-46 и Varian Cary 100, газовые хроматографы с электрозахватным детектором

«Кристаллюкс-4000М» и «Кристалл-2000М», газовый хроматограф с масс-селективным детектором Agilent Technologies 6850/5975С.

Оценку протолитических свойств изучаемых соединений проводили титриметрическим (с потенциометрической индикацией) и спектрофотометрическим методами. Изучение закономерностей разделения полихлорфенолов, их дериватов и исследование реакции дериватизации проводили методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Определение полихлорфенолов в воде без использования ангидрида уксусной кислоты (прекурсора) газохроматографическим методом с электрозахватным детектором позволяет измерять концентрации аналитов ниже ПДК, установленных только для питьевых вод.

2. Увеличение разницы времен удерживания полихлорфенолов различной степени замещенности за счет их ацилирования ангидридом монохлоруксусной кислоты.

3. Использование газохроматографического метода с электрозахватным детектированием для определения всего ряда полихлорфенолов в воде после их дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты.

### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Работа выполнена в аккредитованной лаборатории, аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.513497, действителен до 25 января 2016 г. (приложение З). Метрологическая аттестация проведена согласно действующим нормативным документам и подтверждена аттестатом аккредитации в области обеспечения единства измерений № 000094, действителен до 16 ноября 2015 года, регистрационный номер 01.00175-2010 от 17 ноября 2010 года (приложение И).

В частных случаях полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на IX Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2008 г.); V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2009 г.); научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России» (Азов, 2009 г.); научной конференции «175 лет Гидрометслужбе России – научные проблемы и пути их решения» (Москва, 2009 г.); V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоёмах и морских водах» (Петрозаводск, 2012 г.); международной научной конференции по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды (Казань, 2012 г.); конференции молодых специалистов по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Обнинск, 2013 г.); научно-практической конференции с международным участием «Питьевая вода в XXI веке» (Иркутск, 2013 г.); VII Всероссийском гидрологическом съезде (Санкт-Петербург, 2013 г.).

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Андреев Ю.А.,** Черновьянц М.С. «Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты» // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 10. – С. 1046-1052.
2. **Андреев Ю.А.,** Морозова В.Е. «Методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом с дериватизацией» // Вода: химия и экология. – 2013. – № 6. – С. 94-99.

3. **Андреев Ю.А.**, Черновьянц М.С., Морозова В.Е. «Идентификация и определение хлорированных фенолов в воде после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты газохроматографическим методом» // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 232-240.

4. **Андреев Ю.А.** Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 2. / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: Издательство Южного Федерального Университета. 2012. – 720 с. (раздел 21.3).

5. **Андреев Ю.А.** «Монохлоруксусный ангидрид как реагент для дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом анализе» // Тезисы докладов IX международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). г. Ростов-на-Дону, 15-20 сентября 2008 г. – С. 97.

6. **Андреев Ю.А.** «Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией производными уксусного ангидрида» // Тезисы докладов V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды. г. Ростов-на-Дону, 1-5 июня 2009 г. – С. 24-27.

7. **Андреев Ю.А.** «Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией монохлоруксусным ангидридом» // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». г. Азов, 8-10 июня 2009 г. – С. 42-45.

8. **Андреев Ю.А.**, Волненко В.А. «Газохроматографическое определение полихлорфенолов в воде без ацилирования» // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». г. Азов, 8-10 июня 2009 г. – С. 46-48.

9. **Андреев Ю.А.** «Газохроматографическое определение полихлорфенолов в воде с дериватизацией ангидридами хлорпроизводных уксусной кислоты» // Тезисы докладов научной конференции «175 лет Гидрометслужбе России –

научные проблемы и пути их решения». г. Москва. 26-27 мая 2009 г. Электронная. – 3 с.

10. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «Газохроматографическое определение полихлорфенолов в воде и донных отложениях» // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». г. Петрозаводск, 10-14 сентября 2012 г. – С. 451-453.

11. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «Определение хлорпроизводных фенола в воде хроматографическим методом» // Тезисы докладов Международной научной конференции по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. г. Казань, 2-4 октября 2012 г. – С. 240.

12. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «Проблемы определения полихлорфенолов в воде и донных отложениях газохроматографическим методом» // Тезисы конференции молодых специалистов по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, г. Обнинск, 4-6 июня 2013 г. – С. 17-20.

13. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «О газохроматографическом методе определения хлорфенолов в воде» // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Питьевая вода в XXI веке», г. Иркутск, 23-28 сентября 2013 г. – С. 7-10.

14. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «Хлорированные фенолы и проблемы их определения» // Тезисы докладов VII Всероссийского гидрологического съезда, г. Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2013 г. Электронная. – 2 с.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Области применения производных фенола и источники поступления их в водные объекты

Фенол и его производные в природных, сточных и питьевых водах являются широко распространенным объектом изучения уже длительное время. Все производные фенола – высокотоксичные соединения, они крайне неблагоприятно влияют на процессы внутри водоёмов: включаются в пищевые цепи гидробионтов, прямо или косвенно влияют на рост и развитие организмов, придают воде специфический вкус и запах, мигрируют в системе почва – вода – атмосфера [1].

Производные фенола широко используются практически во всех областях промышленности: в производстве лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, поверхностно-активных и дубильных веществ, ядохимикатов, стабилизаторов, антисептиков и др., что является причиной их высокого содержания в окружающей среде по сравнению с другими распространёнными классами приоритетных органических загрязняющих веществ.

Фенольные соединения всегда содержатся в сточных водах предприятий коксо- и нефтехимической промышленности, органического синтеза, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности и других производств, где они получают или используются в качестве основных или промежуточных продуктов, а также в качестве добавок и технологических жидкостей.

Многие фенолы являются сырьём для получения физиологически активных веществ – бактерицидов и фунгицидов. Физиологическая активность фенолов возрастает при введении в ароматический радикал различных заместителей, например, галогена, нитрогрупп или алкильного остатка. В сельском хозяйстве активно используются ядохимикаты (пестициды) на основе фенолов, крезолов и хлорфенолов. Так токсичный 2,4-дихлорфенол – промежуточный продукт при промышленном производстве гербицида 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная

кислота, а также её соли и эфиры) и родственных ему пестицидов. Препараты на основе 2,4-Д применяются в различных областях растениеводства: для борьбы с сорняками, для обработки зерновых культур и пастбищ. В случае применения гербицида, он накапливается в растениях и при кормлении коров обнаруживается в молоке. В виде эфира 2,4-Д вносят непосредственно на водные поверхности для уничтожения водных сорных растений. При облучении ультрафиолетом 2,4-Д в водной среде частично разлагается с образованием 2,4-дихлорфенола.

Одним из важных фунгицидов и полупродуктов для производства других пестицидов является 2,4,5-трихлорфенол. Трихлорфенолят меди входит в состав препарата фентиурама (комбинированный протравитель семян) и самостоятельно применяется в качестве протравителя семян хлопчатника, кукурузы и др. Для производства гербицида 2,4,5-трихлорфеноксисукусной кислоты (2,4,5-Т) используется 2,4,5-трихлорфенол. Препараты пестицидов на основе 2,4,5-Т применяются для уничтожения древесной и кустарниковой растительности на пастбищах, а также под линиями электропередач. Этот гербицид стабилен в почве, способен накапливаться растениями и обнаруживается в молоке коров, хотя и относится к веществам средней токсичности.

Применение нашли и свободные полихлорфенолы: пентахлорфенол используется в составе препаратов для консервации древесины, 2,4,5-трихлорфенол является фунгицидом, а 2,4,6-трихлорфенол – антисептиком, 2,3,4,6-тетрахлорфенол – инсектицид и консервант древесины, пентахлорфенол – антисептик, десикант [2, 3].

Наиболее широкое применение получил пентахлорфенол, который используется в качестве антисептика в виде растворов в органических растворителях, а также в виде растворимого в воде пентахлорфенолята натрия. Большая часть продукции пентахлорфенола входит в состав фунгицидных препаратов и для защиты дерева от термитов, для зимней обработки косточковых фруктовых деревьев, в качестве дефолиантов для обеспечения более равномерного созревания, опадания листьев и раскрытия коробочек хлопка, а также в качестве предшественника гербицидов [3].

Большинство экономически важных полихлорфенолов получают в производственных масштабах путем прямого хлорирования фенолов газообразным хлором [4].

Механизм окисления и кинетика разрушения фенолов изучались многими исследователями, в результате было установлено, что в зависимости от количества активного хлора получают различные хлорпроизводные фенола. Основные продукты хлорирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Продукты хлорирования фенола

Мольное соотношение хлор : фенол	Продукты хлорирования
1 : 1	2- и 4-хлорфенолы, 2,4- и 2,6-дихлорфенолы
1.5 : 1	2- и 4-хлорфенолы, следы 2,6-дихлорфенола
2 : 1	2- и 4-хлорфенолы, 2,4- и 2,6-дихлорфенолы, 2,4,6-трихлорфенол

При взаимодействии фенола с активным хлором (при соотношении хлор : фенол = 6:1) получается смесь полихлорфенолов. Схема процесса хлорирования приведена на рисунке 1 [5].

В мире в год всего производят около 100000 тонн полихлорфенолов, из них легких полихлорфенолов (1-3 атома хлора) 60000 тонн и тяжелых (4-5 атомов хлора) – 35000-40000 тонн [4]. В техническом продукте обнаруживаются включения различных изомеров с бóльшим или меньшим числом атомов хлора. Тяжелые полихлорфенолы загрязнены полихлорфеноксифенолами, полихлордибензо-п-диоксинами и полихлородибензофуранами. Выбросы в окружающую среду происходят в процессе производства, хранения, транспортировки и использования полихлорфенолов.



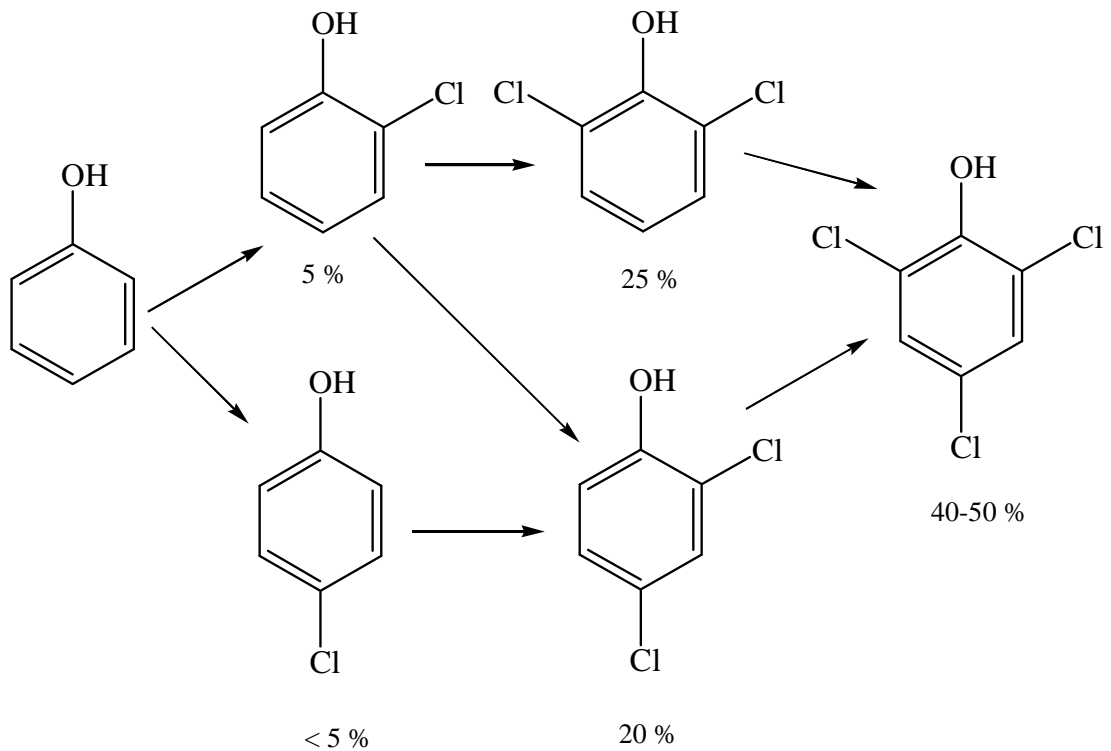


Рисунок 1 – Схема хлорирования фенола

Следует отметить, что появление некоторых фенолов в окружающей среде в незначительной степени обусловлено и природными процессами. В природные воды фенолы могут поступать при биохимическом распаде высокомолекулярных веществ, таких как лигнин, гуминовые и фульвокислоты [6]. Например, во мхах содержание свободных фенолов может достигать 0.2-1.0 %, которые далее переходят в торф. При отмирании некоторых видов растений и водорослей содержащиеся в них прижизненно клеточные фенолы также могут поступать в воду, особенно в период цветения. Содержание фенолов в незагрязненных поверхностных водах, как правило, не превышает  $0.3 \text{ мкг/дм}^3$  [7].

Главным же источником фенола и его производных, в том числе хлорфенолов, являются сточные воды различных видов промышленных предприятий. Они присутствуют и в бытовых сточных водах, и в сточных водах следующих производств: в водах от пирогенного разложения топлива и горючих сланцев, анилинокрасочных и химико-фармацевтических заводов, а также в сточных водах заводов, производящих пластмассы и многих др. [8]. Производные фенола, такие как хлорфенолы, содержатся в сточных водах производств

основного органического синтеза, лаков и красок, клеев, пластификаторов, пестицидов и ядохимикатов и др. [9].

Другими возможными источниками хлорпроизводных фенола могут быть: разложение ряда хлорорганических пестицидов, хлорирование воды при обработке сточных вод, а также водоподготовка. Обеззараживание водопроводной воды путём хлорирования предъявляет высокие требования к содержанию фенолов в поступающей на обработку воде, так как хлорпроизводные имеют интенсивный неприятный запах даже в самых малых концентрациях. Например, согласно [2, 10] тетрахлорфенолы и пентахлорфенол имеют пороговую концентрацию по запаху равную  $1000 \text{ мкг/дм}^3$ , трихлорфенолы –  $100 \text{ мкг/дм}^3$ , но самая низкая величина у 2,4-дихлорфенола –  $1 \text{ мкг/дм}^3$ . Пороговая концентрация по привкусу ещё ниже: для пентахлорфенола она составляет  $100 \text{ мкг/дм}^3$ , а для остальных хлорфенолов лишь  $1 \text{ мкг/дм}^3$ .

Появление соединений фенола в воздухе связано в первую очередь с топливно-энергетической промышленностью – неполное сгорание ископаемых источников энергии, получение синтетического кокса. Горящая древесина, обработанная пентахлорфенолом, выделяет в атмосферу еще более токсичные соединения – диоксины и фураны. Благодаря хорошей летучести (для пентахлорфенола эта величина составляет  $0.167 \text{ г/100 г}$  водяного пара и увеличивается с ростом температуры), он появляется в атмосфере. В воздухе районов деревообрабатывающих предприятий обнаружено до  $1.7 \text{ мкг/м}^3$  пентахлорфенола. Другой возможный путь поступления в организм человек – через продукты, например, чаще всего загрязняется сахар, так как при возделывании сахарного тростника применяется пентахлорфенол [11].

Поступление хлорированных производных фенола в почву возможно двумя путями: с атмосферными осадками или при обработке сельскохозяйственных угодий пестицидами. Устойчивость полихлорфенолов в почве зависит от их адсорбционно-десорбционных свойств. В достаточной степени была изучена только адсорбция пентахлорфенола, который очень сильно связывается с частицами почвы и трудно смывается дождевыми водами. Однако, при

увеличении величины щёлочности почвы, подвижность полихлорфенолов сильно увеличивается. Достигая грунтовых вод, полихлорфенолы могут сохраняться длительное время из-за невозможности их окисления.

Хотя производные фенола широко используются в качестве фунгицидов и гербицидов (например, пентахлорфенол и пентахлорфенолят натрия [3, 12]), в литературе можно найти очень мало работ, посвященных изучению их содержания в почве. Это связано с тем, что при модельных испытаниях введенный в почву гербицид уже на следующий вегетационный сезон не обнаруживается в почве (деградация при участии аэробов и анаэробов). А его метаболиты примерно на 50 % исчезают из почвы за короткое время. Остальные же соединения фенолов большей частью связываются в почве в неэкстрагируемые остатки или растворимые продукты превращения (тетра- и трихлорпроизводные), а также в сопряженные соединения – конъюгаты [11]. Однако вымывание в поверхностные и грунтовые воды может быть весьма значительным. Так, в Германии с 1984 года запрещено хранить отходы предприятий, содержащих пентахлорфенол на открытых свалках, во избежание их просачивания в подземные воды.

Попадая в водную среду, полихлорфенолы могут существовать в свободной форме, в виде комплекса или быть адсорбированными на взвешенное вещество. Выведение происходит посредством биodeградации, которая протекает быстрее, если в среде присутствуют адаптированные микроорганизмы. Следует отметить, что пентахлорфенол разлагается намного медленнее, чем другие хлорированные фенолы. Полихлорфенолы также способны удаляться из воды фоторазложением и за счет улетучивания [4]. Взвешенные вещества и донные отложения, сорбировавшие полихлорированные фенолы, могут служить источником вторичного загрязнения, как самими хлорфенолами, так и продуктами их трансформации. Накопление этих токсикантов в донных отложениях существенно зависит от количества атомов хлора в молекуле, увеличиваясь с увеличением степени хлорирования. Поскольку хлорпроизводные фенола являются слабыми кислотами, степень сорбции зависит от величины рН, уменьшаясь в щелочной

среде (при  $pH > pK_a$ ), а также от количества органического вещества в составе донных отложений [13].

Однако главная опасность полихлорфенолов для окружающей среды и человека состоит в том, что при конденсации двух любых молекул полихлорфенолов возможно образование чрезвычайно токсичных ксенобиотиков – полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, ПДК которых в  $10^5$ - $10^6$  раз меньше, чем исходных веществ. Вероятность образования диоксинов тем выше, чем щелочнее водная среда. Потенциальная опасность образования диоксинов может быть оценена посредством определения их предшественников – хлорфенолов [14, 15].

При горении древесины, обработанной препаратами пентахлорфенола, образуются и высвобождаются полихлорированные дибензодиоксины и фураны. (ПХДД/Ф). По возможности образования диоксинов (и фуранов) первые четыре места занимают производство и использование гербицида 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота и её производные, например, бутиловый эфир), пентахлорфенола, тетрахлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола [16]. Не последнее место занимает и производство группы гербицидов 2,4-D – производных 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, её солей и эфиров [17].

Непосредственными структурными предшественниками диоксинов являются соединения ряда 2-феноксифенола, которые часто присутствуют в качестве примесей в технических хлорфенолах. Они могут образоваться при фотохимической и термической димеризации хлорфенолов и пестицидов – производных феноксикислот. Общая схема образования диоксинов приведена на рисунке 2 [2].

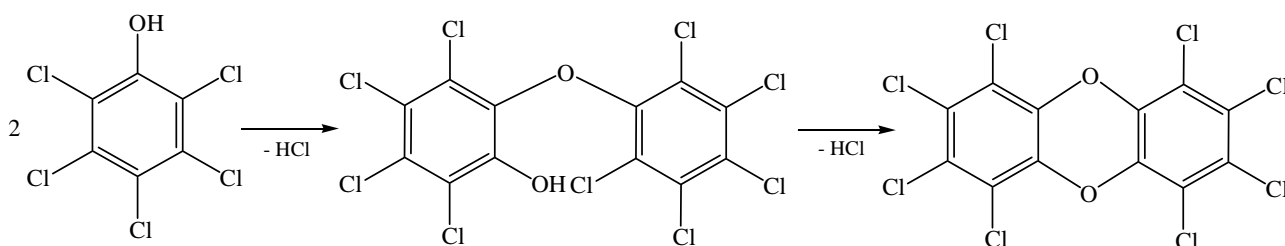


Рисунок 2 – Схема образования диоксинов

Впервые такие реакции хлорфенолов были обнаружены после УФ-облучения щелочного раствора пентахлорфенола. Этот процесс протекает через промежуточное соединение, возможность образования которого зависит от концентрации пентахлорфенола (выше 1 мг/дм<sup>3</sup>), и приводит к образованию октахлордибензо-*n*-диоксина. Установлено, что при производстве хлорфенолов в США в воздух за счет эмиссии поступает 0,9 кг диоксинов в год, а в сточные воды – 0,013 кг. В случае пентахлорфенола эта величина составляет 1,5 кг в год, а для гербицида 2,4-Д – 0,1 кг.

Полихлорфенолы обладают существенно большей устойчивостью в окружающей среде по сравнению с нехлорированными аналогами и большей токсичностью, причем в целом и то и другое возрастает с увеличением числа атомов хлора в молекуле. Исследование периода полураспада пентахлорфенола в природных водах показало, что в зависимости от условий, прежде всего от температуры, он может достигать 100 дней. В донных отложениях устойчивость полихлорфенолов еще выше. По-видимому, это объясняется тем, что деградация хлорпроизводных фенола существенно ускоряется при действии ультрафиолетового излучения, а оно практически полностью поглощается водной толщей [13].

## 1.2 Токсичность хлорпроизводных фенола

Данные о влиянии хлорфенолов на здоровье человека свидетельствуют, что высокие концентрации этих соединений могут оказывать токсическое действие, сопровождающееся тошнотой, повышением температуры, учащением дыхания, судорогой. Воздействие пентахлорфенола в условиях производства даже в невысоких дозах приводит к поражению печени и почек.

Прямых доказательств канцерогенности соединений группы хлорфенолов в литературе не описано, но имеются данные об изучении канцерогенных и мутагенных свойств 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолов, а также пентахлорфенола [10].

Отмечено, что эпидемиологические данные неадекватны для оценки канцерогенности.

Полихлорированные фенолы накапливаются в жировой ткани, липидах крови и печени. Так, по данным шведских ученых, содержание пентахлорфенола в липидах крови жителей Швеции составило 12-19 мкг/кг, Латвии – 27-97 мкг/кг и Канады – 57-84 мкг/кг [2].

Токсичность фенолов варьируется в зависимости от их строения: с ростом числа атомов хлора растет токсическое действие фенолов. Пентахлорфенол является наиболее токсичным среди хлорированных фенолов – в качестве сильного клеточного яда он нарушает окислительное фосфорилирование и снабжение клетки энергией, что приводит к разрыву клеточных связей. Для фенолов и хлорфенолов характерно действие через кожные покровы, обладая прижигающими свойствами, они впоследствии вызывают их отторжение. Также с ростом числа галогеновых заместителей уменьшается процент выведения соединений из организма: так орто- и пара-хлорфенолы выводятся большей частью в виде соединений с глюкуроновой и серной кислотой. Но чем более выражены кислотные свойства ди-, три- и тетрахлорфенолов, тем меньше их способность к образованию парных соединений. И уже пентахлорфенолят натрия выходит из организма на 70 % в неизменном виде, а 11 % обнаруживается в печени, почках, желчном пузыре. Трудности выведения пентахлорфенола связаны с его физико-химическими свойствами: с одной стороны, высокая степень хлорирования обуславливает его липофильность и сродство с жирами, а с другой – наличие фенольной гидроксильной группы позволяет образовывать с неорганическими и органическими основаниями соли, которые в отличие от самого пентахлорфенола лучше растворимы в воде (например, пентахлорфенолят натрия растворим в воде на 2-3 %) [11]. Содержание полихлорфенолов нормируется, и значения установленных ПДК для полихлорфенолов приведены в таблице 2.

Во многих странах хлорсодержащие вещества, включая производные фенола, запрещены к применению в производстве товаров народного

потребления, детских игрушек, тары для пищевых продуктов и др. В частности, пентахлорфенол запрещен в странах ЕЭС с 1992 г., а в США – с 1977 г [2].

### 1.3 Методы определения полихлорфенолов

Определение фенолов представляет собой сложную аналитическую задачу, что обусловлено:

- низкими значениями ПДК фенолов, что требует разработки высокочувствительных методов определения этих соединений на уровне субмикроконцентраций;
- высокой растворимостью в воде фенола, а также его производных и связанными с этим дополнительными трудностями при их концентрировании [14, 21].

Таблица 2 – Нормативы содержания полихлорфенолов в водах различного типа [18-20]

Вещество	Предельно-допустимая концентрация (ПДК)					
	питьевая вода		в воде водных объектов			
			хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования		рыбохозяйственного значения	
	величина, мг/дм <sup>3</sup>	ЛПВ, класс опасности <sup>1</sup>	величина, мг/дм <sup>3</sup>	ЛПВ, класс опасности	величина, мг/дм <sup>3</sup>	ЛПВ, класс опасности
Дихлорфенолы	0.002	орг. привк., 4	-	-	0.0001*	токс., 1
Трихлорфенолы	0.004	орг. привк., 4	-	-	0.0001**	токс., 1
Тетрахлорфенолы	-	-	0.001***	орг. зап., 4	-	-
Пентахлорфенол	-	-	0.009 <sup>к</sup> 0.009****	с.-т., 1	0.0005****	токс., 2
-) здесь и далее означает отсутствие данных *) для 2,4-дихлорфенола; **) для 2,4,6-трихлорфенола; ***) для 2,3,4,6-тетрахлорфенола ****) для пентахлорфенолята натрия; к) кацероген						

<sup>1</sup>Указан лимитирующий показатель вредности (ЛПВ), по которому установлены нормативы: с.-т. - санитарно-токсикологический; общ. - общесанитарный; орг. - органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. - изменяет запах воды, привк. - придает воде привкус). Класс опасности вещества: 1 класс - чрезвычайно опасные; 2 класс - высоко опасные; 3 класс - умеренно опасные; 4 класс - малоопасные.

Обычно в реальных водах содержание хлорированных фенолов составляют менее 1 мкг/дм<sup>3</sup>, для чего необходимы методики, позволяющие достоверно идентифицировать и определять их до концентраций 0.1 мкг/дм<sup>3</sup> и менее.

В практике большинства лабораторий обычно применяют экстракционно-фотометрические методы, позволяющие определять «фенольный индекс» – суммарную массовую концентрацию фенолов, отгоняемых с паром и образующих окрашенные соединения с 4-аминоантипирином [22]. При этом объем пробы составляет 1 дм<sup>3</sup>, а коэффициент концентрирования – 5-20 в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов и объема исходной пробы. В качестве экстрагента используют хлороформ (при экстракции окрашенного соединения) или бутилацетат (при экстракции фенолов) [23-25].

Следует отметить, что во многих случаях чувствительность методик, основанных на фотометрическом методе регистрации, не дает возможности проводить измерения в соответствии с современными требованиями. Использование указанных способов не позволяет количественно определять индивидуальные фенолы, хотя и исследовались возможности разработки отдельного определения [26]. Достижение более высокой чувствительности происходит за счет перехода к другим методам регистрации. Так, для детектирования фенола и его производных используют хроматографические, флуориметрические методы анализа [14].

Наиболее информативны при анализе многокомпонентных смесей хроматографические методы, позволяющие разделять и определять индивидуальные фенолы. Такая необходимость существует также из-за различных величин ПДК для разных фенолов, а также органолептических свойств и токсичности индивидуальных фенолов.

Существует большое количество методов хроматографического определения фенола и его производных: тонкослойная хроматография, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез (КЭ), газовая хроматография (ГХ) с различными типами детектирования, например, с электрозахватным детектором (ЭЗД); и хромато-масс-спектрометрический анализ.



Стоит отдельно отметить, что для достижения более низких пределов определения хлорированных фенолов в воде требуется предварительное концентрирование и/или химическая модификация – дериватизация [21]. Дериватизация применяется для улучшения хроматографических свойств аналитов, которые могут препятствовать проведению анализа интересующих компонентов. Идеальные агенты для дериватизации должны быть селективны, нетоксичны, образовывать производные с высокой скоростью, обеспечивать высокий выход продукта реакции, и не мешать проведению анализа. Обычно продукты дериватизации термически более стабильны, более летучи и легче детектируются [27].

Из хроматографических методов наиболее проста в исполнении тонкослойная хроматография. В качестве носителей применяются окись алюминия, силикагель, пластины силуфол [28] с различными системами растворителей: хлорбензол, хлороформ – ацетон – диэтиламин, хлороформ – ацетон, бензол – ледяная уксусная кислота и др. [29].

Из представленных в литературе многочисленных вариантов определения полихлорфенолов [29-74] можно рассмотреть лишь принципиально отличающиеся подходом к подготовке пробы или методом анализа.

Коллектив авторов предложил определять хлорфенолы методом двумерной хроматографии [28, 29]. В одном направлении с помощью бензола выделяются посторонние вещества, в другом – разделяются хлорфенолы. Идентификация хлорфенолов проводилась путем опрыскивания хроматограммы 2 %-ным раствором 4-аминоантипирина в ацетоне с последующим высушиванием, подщелачиванием и обработкой 8 %-ным раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Минимально определяемая концентрация –  $0.1 \text{ мкг/дм}^3$ . Аналогичный подход предложен был в других работах, где фенолы разделяют тонкослойной хроматографией на силикагеле G. Было предложено четыре типа подвижных фаз: хлороформ и ледяная уксусная кислота (5:1); хлороформ, ацетон и ледяная уксусная кислота (10:2:1); бензол и ледяная уксусная кислота (5:1); бензин, тетрахлорметан и

ледяная уксусная кислота (4:6:1). В качестве проявителя использовали смесь паранитробензола с фтороборатом диазония [30].

В работе [31] авторы описали методику определения следовых количеств хлорфенолов в природных водах. Из подкисленной пробы с  $pH$  1 выделяют аналиты твердофазной экстракцией на полимерном волокне и в фазе сорбента определяют их методом масс-спектрометрии.

Авторы [32] использовали ионную хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией и химической ионизацией для одновременного определения девяти хлорфенольных соединений в воде. Образцы подкисляют до  $pH$  2.5, фильтруют, экстрагируют смесью растворителей метанол-метиленхлорид-вода, хроматографируют на колонке Ion Pac ASII/250 мм×4 мм, используя градиентное элюирование. Предел обнаружения на уровне микрограммов в литре.

Имеется не так много работ, посвящённых определению хлорфенолов методом ВЭЖХ ввиду уступающей ГХ чувствительности при анализе природных вод. Так в работе [33] предложено подкислять пробу соляной кислотой и экстрагировать метиленхлоридом. К отделённому водному слою добавляли хлорид тетрабутиламмония, при  $pH$  14 экстрагировали пробу метиленхлоридом и анализировали объединённые экстракты. Минимально определяемая концентрация составила 1 мкг/дм<sup>3</sup>, а степень извлечения 90%.

Более низких пределов обнаружения удалось достичь коллективу авторов [34] с использованием концентрирования хлорированных фенолов на микроколонке, заполненной сверхсшитым полистиролом MN-200, и дальнейшим анализом методом обращённо-фазового варианта ВЭЖХ с амперометрическим детектированием. Данным методом достигнут предел обнаружения хлорфенолов 15 нг/дм<sup>3</sup>.

Концентрированием хлорфенолов на сополимере стирола и дивинилбензола ХАД-4 с последующим ВЭЖХ анализом при УФ детектировании авторами [35] был достигнут предел обнаружения 0.1 мкг/дм<sup>3</sup> по 2,4-дихлорфенолу, 2,4,6-трихлорфенолу и пентахлорфенолу при концентрировании не менее 300 см<sup>3</sup> пробы воды.

Группой авторов [36] было предложено дериватизировать фенолы с кумарин-6-сульфонилхлоридом при  $pH$  9.0, а полученные сульфонаты разделять и количественно определять методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращёнными фазами и флуориметрическим детектированием (360/460 нм). Пределы обнаружения – 0.1-0.9 мкг/дм<sup>3</sup>.

В работе [37] определяли полихлорфенолы с помощью экстракции на подвешенной мембране, затем рекстрагировали раствором NaOH (в качестве акцептора), раствор акцептора подвергали анализу методом ВЭЖХ. Предел обнаружения находился в интервале 0.5-1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Группа авторов в работе [38] предложили методику разделения смеси 17 хлорфенолов при помощи капиллярного электрофореза. При электрофоретических способах анализа заряженные молекулы разделяют в электрическом поле благодаря различиям в подвижности, поэтому их можно отнести к хроматографическим методам. Несмотря на имеющиеся преимущества методов электрофореза, минимально определяемые концентрации достаточно велики и в работе составили 0.16-0.24 мг/дм<sup>3</sup> (в зависимости от количества заместителей в фенольном кольце). Вследствие низкой чувствительности УФ-детектора, метод является удовлетворительным для традиционного исследования сточных вод, где главным критерием является быстрота анализа.

Авторы [39] использовали устройство для одновременного извлечения и концентрирования хлорфенолов из жидких образцов. В установке для экстракции фазу донора помещали в сосуд для капиллярного электрофореза, в который затем погружали микромембранное экстракционное устройство, содержащее фазу акцептора. Жидкостную мембрану с подложкой получали импрегнированием пористой из политетрафторэтилена мембраны дигексиловым эфиром.

Методы газохроматографического определения свободных хлорированных фенолов с минимальной обработкой образцов наиболее доступны и давно используются на практике. Схема анализа включает жидкостную экстракцию полярными органическими растворителями, отделение водной фазы, экстракцию в щелочной раствор, рекстракцию в растворитель, концентрирование и

газохроматографическое определение. Для количественного извлечения всех хлорфенолов нужна двух-трёхкратная экстракция с высаливанием [21]. Такой подход реализован авторами в работе [40], которые предложили методику определения полихлорфенолов в воде. Пробу насыщают по NaCl, устанавливают  $pH$  2 и экстрагируют фенолы 60 минут этилацетатом, отделенным мембраной. Затем фенолы определяют методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Другой способ концентрирования твердофазной микроэкстракцией из газовой фазы при микроволновом воздействии использован в работе [41]. На примере ряда полихлорфенолов достигнуты пределы обнаружения на уровне 0.1-2 мкг/дм<sup>3</sup> при газохроматографическом анализе свободных полихлорфенолов с ЭЗД. Аналогичным твердофазным концентрированием в автоматическом режиме на сорбенте XAD-2 с тем же хроматографическим методом авторам [42] удалось снизить пределы обнаружения до 2-90 нг/дм<sup>3</sup>.

Применением хромато-масс-спектрометрического анализа после твердофазного концентрирования 5 дм<sup>3</sup> пробы воды до 0.5 см<sup>3</sup> группе авторов [43] удалось получить пределы обнаружения на уровне 1.1-1.4 нг/дм<sup>3</sup> для 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола. В работе [44] показана возможность сочетания масс-селективного и атомно-эмиссионного детектирования 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола при хроматографическом анализе воды.

На примере сверхкритической флюидной экстракции хлорфенолов из водных растворов с последующим газохроматографическим анализом с ЭЗД авторами [45] показана возможность анализа хлорфенолов в воде без использования органического растворителя с пределами обнаружения  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  %.

Помимо применения описанных способов концентрирования при определении столь низких концентраций аналитов используют дериватизацию: бромирование, ацетилирование, пентафторбензилирование, силилирование и другие.

Отечественными авторами [46-47] изучены условия бромирования и предложено газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде. В пробе создают щелочную среду  $pH$  9, фенолы дериватизируют (бромируют), добавляют внутренний стандарт, экстрагируют гексаном и анализируют газохроматографическим методом с ЭЗД. Интервал определяемых концентраций 0.05-100 мкг/дм<sup>3</sup>. Дополнительную химическую модификацию (этерификацию) трифторуксусным ангидридом авторы [48, 49] применяют после бромирования для повышения гидрофобности аналитов.

Наибольшее применение в дериватизации производных фенола нашёл ангидрид уксусной кислоты [50-60] с различными вариантами последующего анализа ацетатов.

Группа авторов [58] разработала методику, пригодную для серийных определений фенольных соединений в водных пробах. Сначала фенолы дериватизируют с уксусным ангидридом. Полученные ацетатные эфиры выделяют жидкостной экстракцией и экстракт анализируют методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Пределы обнаружения находятся на уровне нг/дм<sup>3</sup>. В работе [60] ацетаты анализируют с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) после твердофазной микроэкстракции, достигая пределов обнаружения 20-40 нг/дм<sup>3</sup>.

В работе [61] представлено определение 19 фенольных соединений методом твердофазной экстракции в комбинации с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией – предварительным ультраконцентрированием хлорфенолов в водных образцах. Определяемые вещества адсорбировали из больших объёмов водных проб функционализированным спиртом – дивинилбензольным полимером, элюировали ацетоном, далее подвергали дериватизации (ацилировали уксусным ангидридом), добавляли стандарт, промывали раствором  $K_2CO_3$ . Хлорфенолы количественно определяли методом газовой хроматографии с ЭЗД. Пределы обнаружения составили 0.0005-0.1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Группа авторов [62] разработали методику определения следовых количеств фенольных соединений в природных водах. В пробе воды фенолы подвергали

дериватизации, полученные летучие производные выделяли сорбцией на полидиметилсилоксановой мешалке, затем их термически десорбировали и определяли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

В работе [63] для определения в воде хлорфенолов использовали одновременно дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию и получение производных перед определением с помощью газовой хроматографии и электрозахватного детектора. Для этого 500 мм<sup>3</sup> ацетона, содержащих 10 мм<sup>3</sup> хлорбензола и 50 мм<sup>3</sup> уксусного ангидрида, быстро вводили с помощью шприца в 5 см<sup>3</sup> водного раствора, содержащего аналиты и 0.5 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В течение нескольких секунд одновременно осуществляли перевод в производные и экстракцию. Хлорфенолы определяли методом газовой хроматографии с электрозахватным детектированием. Пределы обнаружения составили 0.01-2.00 мкг/дм<sup>3</sup>.

Группа авторов в работе [64] разработала метод одновременного определения 6 фенолов и 19 хлорфенолов в пробах воды. Метод основан на получении производных с помощью триметилсилил-N,N-диметилкарбамината. Для определения использован метод капиллярной газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Предел обнаружения составили от 0.01 до 0.25 мкг/дм<sup>3</sup> для всех соединений и меньше 0.05 мкг/дм<sup>3</sup> для 17 из них.

Из других способов дериватизации применяют диазометан [65, 66], пентафторбензоилхлорид [67], пентафторбензилбромид [68-70], пентафторпиридин [71], гептафторбутирилимидазол [72], разные силилирующие агенты [64, 73].

Авторы [74] предложили методику определения хлорфенолов в пробах окружающей среды с использованием газовой хроматографии и масс-спектрометрии без дериватизации. Из пробы выделяют аналиты жидкостной микроэкстракцией 1-октанолом в полном полипропиленовом волокне и экстракт анализируют методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Пределы обнаружения составляют от 0.08 до 2 нг/см<sup>3</sup>.

Методы тонкослойной хроматографии могут рассматриваться как классические, достаточно трудоёмкие, и не могут быть рекомендованы для массового внедрения и применения в мониторинге, где большее применение имеет инструментальная хроматография.

Как можно увидеть из представленных способов выделения и анализа полихлорфенолов, современные методы сопряжены либо с применением дополнительного вспомогательного оборудования (патроны для твердофазной экстракции, шприцы с волокном для микроэкстракции, разделительные мембраны), либо имеется стадия получения производных (дериватизация) перед определением.

#### **1.4 Получение производных полихлорфенолов**

Переведение аналитов в различные производные относится к самым эффективным методам повышения надёжности идентификации, поскольку позволяет с помощью селективных химических реакций на отдельные функциональные группы получить удобные для хроматографирования соединения целевых компонентов, которые данный реагент не образует с остальными компонентами [75].

Этот приём чаще всего используют в газовой хроматографии, особенно при контроле загрязнений воздуха, воды и почвы. Существует несколько десятков селективных химических реагентов на различные функциональные группы органических соединений (гидроксильная, карбоксильная, сульфгидрильная, аминогруппа и др.). Получение летучих производных органических соединений различных классов в комбинации с селективным детектированием позволяет значительно увеличить вероятность правильной идентификации контролируемых компонентов и одновременно существенно снизить минимально определяемую концентрацию.

Из официально действующих методик определения хлорфенолов с различными способами анализа рассмотрим лишь относящиеся к Environmental

Protection Agency (EPA) и Standard Methods for examination of water and wastewater [76-82]. В методах 604 и 8040 предусмотрено два варианта определения после экстракции аналитов: без дериватизации с ПИД и после обработки пентафторбензилбромидом с ЭЗД. Метод 625 предусматривает проведение хромато-масс-спектрометрического анализа экстракта пробы воды. В методе 8041 предложен аналогичный подход, как и в методах 604, 8040, но добавлен вариант образования метилированных производных по реакции с диазометаном и дальнейшим анализом на ПИД. Метод 1653 предусматривает *in situ* ацилирование уксусным ангидридом с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом. В методе 6420 (Standard methods) предлагается два варианта анализа: свободные фенолы с ПИД и в виде пентафторбензиловых эфиров с ЭЗД. Следует отметить, что во всех перечисленных методах минимальное значение предела обнаружения пентахлорфенола с ЭЗД после дериватизации пентафторбензилбромидом составляет  $0,59 \text{ мкг/дм}^3$ , что значительно превышает установленные нормативы ПДК.

Наиболее часто встречаемые в литературе методы получения производных полихлорфенолов при использовании различных реагентов представлены в таблице 3.



Таблица 3 – Методы получения производных полихлорфенолов [25, 53-54, 56-57, 63, 69-75, 83-93]

Название реакции	Дериватирующий агент	Условия проведения реакции	Конечный продукт	Примечание
Алкилирование	Диазоалканы (чаще всего диазометан)	Метилирование проведено добавлением 3 см <sup>3</sup> раствора диазометана в 10 см <sup>3</sup> мерной колбе, содержащей смесь хлорфенолов (10-50 мм <sup>3</sup> каждого). Реакционная смесь была оставлена на 30 минут при комнатной температуре. Избыток диазометана удален слабым током азота. Объем пробы доведен до 10 см <sup>3</sup> н-гексаном	Устойчивые алкиловые эфиры	Диазометаном легко метилируются фенолы, обладающие высокой кислотностью. Так, пентахлорфенол, ди-, три- и тетра-хлорфенолы в реакциях с диазометаном дают высокие выходы метиловых эфиров за 10-30 минут. Другие фенолы метилируются диазометаном не очень легко даже в присутствии метанола как катализатора
	Алкилгалогениды, диалкилсульфаты	Алкилирование можно проводить в условиях межфазного катализа. В качестве катализаторов межфазного переноса используют четвертичные аммонийные соли и циклические полиэфиры, например 18-краун-6	Алкилариловые эфиры	Диалкилсульфаты как более жесткие алкилирующие агенты приводят к меньшей доле С-алкилирования, поэтому их применяют в первую очередь
	Изобутилен	Алкилирование осуществляется в хлористом метиле при -78 °С в присутствии трифторметансульфокислоты	Трет.-бутиловые эфиры	

Продолжение таблицы 3

Название реакции	Дериватизирующий агент	Условия проведения реакции	Конечный продукт	Примечание
Пентафторбензилирование и другие	Пентафторбензилбромид	Смесь хлорфенолов доводят до 5 см <sup>3</sup> ацетоном, затем добавляют 0.1 см <sup>3</sup> 10%-ного раствора NaOH с последующим введением 0.1 см <sup>3</sup> ацетонового раствора пентафторбензилбромида, герметично закрытую пробирку перемешивают и нагревают в течение часа при 60 °С. Затем реакцию концентрируют до 0.5 см <sup>3</sup> на ротормном испарителе при 35 °С. После добавления 3 см <sup>3</sup> гексана испарение повторяют. Концентрированный раствор количественно пропускают через сорбционный фильтр. Элюирование проводят 4 см <sup>3</sup> смеси гексан-толуол (90:10). Патрон впоследствии промывают 2 см <sup>3</sup> смесью гексан-толуол (50:50) и эту фракцию отбрасывают. ПФБЭ феноксиалкановых кислот затем элюируют 3 см <sup>3</sup> толуола.	Фенолы превращаются в ПФБЭ с выходом 84-99%. Эти эфиры устойчивы даже в воде, их можно в течение нескольких недель хранить при обычной температуре	В виде ПФБЭ фенолы можно количественно определять с помощью ЭЗД на субнанограммовом уровне с высокой селективностью, т.е. даже в присутствии 93-99 % веществ, мешающих определению фенолов с помощью ПИД
	1-фтор-2,4-динитробензол (ФДНБ)	Нагревание смеси фенолов с ФДНБ в течение 40 мин при pH 11.5. К раствору смеси фенолов (0.08-0.98 мг/дм <sup>3</sup> каждого фенола) в 15 см <sup>3</sup> 45%-го водного этанола добавляют 1 см <sup>3</sup> 2%-го этанольного раствора ФДНБ и 10 см <sup>3</sup> буферного раствора с pH 11.5. Смесь выдерживают 40 мин при 50 °С. Образовавшиеся ДНФЭ фенолов (ДНФЭФ) экстрагируют гексаном.	ДНФЭФ стабильны в воде, малолетучи	Относительные времена удерживания (стандарт альдрин) при 250 °С в 7-10 раз больше, чем для ПФБЭФ на той же насадочной колонке при 195 °С. Это значительно затрудняет анализ фенолов в виде ДНФЭ

Продолжение таблицы 3

Название реакции	Дериватизирующий агент	Условия проведения реакции	Конечный продукт	Примечание
Силилирование	«Силильная донорная способность» агентов изменяется в следующем порядке: триметилсилилимидазол(ТМСИМ)>N,О-бис-(триметилсилитрифторацетамид(БСТФА))>N,О-бис(триметилсилитрифторацетамид(БСА))>N-метил-N(триметилсилитрифторацетамид)>N-(триметилсилитрифторацетамид)>N-(триметилсилитрифторацетамид)диэтиламин>N-(триметилсилитрифторацетамид)триметилхлорсилан(ТМХС) в присутствии оснований> гексаметилдисилазан (ГМДС).	Некоторые стерически затруднённые фенолы для силилирования требуют более реакционно способных силилирующих агентов в присутствии трифторуксусной кислоты в качестве катализатора. Около 95% всех реакций триметилсилилирования можно осуществлять, применяя ТМСИМ и БСТФА и в нужных случаях ТМХС в качестве катализатора. Функциональные группы по их «силильной акцепторной способности» можно расположить в ряд: спирты>фенолы>карбоновые кислоты>амины>амиды.	ТМСЭ относительно устойчивы при комнатной t °С. Триметилсилилирование фенольных гидроксидов приводит к производным, которые разлагаются за несколько часов.	Силилирование применяется для ГХ определения фенольных соединений достаточно широко. ТМСЭ фенолов очень чувствительны к воде и быстро ею разлагаются
Ацетилирование	Ангидрид уксусной кислоты	По методу Ренберга, к водно-ацетоновым растворам фенолов добавляют уксусный ангидрид в гексане, и реакционные смеси немедленно встряхивают при комнатной температуре 1-2 мин. Иногда фенолы ацетируют в двухфазной системе 0.1 М К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> -гексан в течение 1 ч. В обоих случаях определяется 85%. Ацетаты экстрагируют гексаном или метиленхлоридом. Иногда ацетилирование проводят, встряхивая их растворы и 0.1 М К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> с уксусным ангидридом	Ацетаты фенолов, устойчивые в воде	Чувствительность ПИД к ацетатам фенолов по мере увеличения числа атомов хлора в фенольном остатке существенно уменьшается, а чувствительность ЭЗД увеличивается. Пределы обнаружения различных хлорфенолов в воде в виде ацетатов составляет 0.01-300 мкг/дм <sup>3</sup>

Продолжение таблицы 3

Название реакции	Дериватизирующий агент	Условия проведения реакции	Конечный продукт	Примечание
Ацилирование	Ангидрид хлоруксусной кислоты	К 10 см <sup>3</sup> фенола в бензоле (1 мкг/мм <sup>3</sup> ) добавляют 15 см <sup>3</sup> 0.25 М NaOH и 10 см <sup>3</sup> раствора хлоруксусного ангидрида в бензоле (1 г в 200 см <sup>3</sup> ). Перемешивают в течение 2 минут. Аликвоту 5 мм <sup>3</sup> бензольного слоя вводят в хроматограф.	Хлорацетаты полихлорфенолов	Чувствительность определения фенола и монохлорфенолов в виде монохлорацетатов с использованием ЭЗД более чем в 50 раз выше, чем в виде ацетатов. Чувствительность определения пента-, тетра-, и трихлорфенолов в виде хлорацетатов выше соответственно в 1.8, 2.8-3.6 и 3.8-5.4 раза.
	Трифторуксусный ангидрид		Трифторацетаты мало устойчивы к гидролизу	Пределы определения трифторацетатов с помощью ЭЗД низки
	Гептафторбутирилимидазол или гептафтормасляный ангидрид		Гептафторбутираты хлорфенолов менее устойчивы, чем фенолов	С использованием насадочных колонок и ЭЗД в виде гептафторбутиратов можно определять моно- и дигидроксибифенилы на уровне нескольких нг/мл

Из-за высокой токсичности и малой активности наиболее легко доступного диазометана в реакциях с большинством фенолов и их производных, высокой канцерогенной активности нитрозосоединений, используемых для получения диазоалканов, взрывоопасности последних, образования диазоалканами побочных продуктов, сильно мешающих газохроматографическому анализу, реакции фенолов с диазоалканами не нашли широкого применения в аналитической практике [78].

При взаимодействии с алкилгалогенидами, диалкилсульфатами требуется тщательная оптимизация и контроль условий проведения таких реакций, так как полихлорфенолы способны проявлять двойственную реакционную способность и давать при взаимодействии с алкилирующими агентами не только алкилариловые эфиры, но и продукты С-алкилирования.

Основная работа по совершенствованию способа определения фенолов в виде пентафторбензиловых эфиров должна быть направлена на поиски не только условий количественного превращения фенолов, но также условий минимального образования продуктов деградации пентафторбензилбромида, которые сильно мешают качественному и количественному определению.

## **1.5 Дериватизация полихлорфенолов при их определении**

Для основных функциональных групп (гидроксильная, карбоксильная, сульфгидрильная, аминогруппа и др.) существует несколько методов получения стабильных производных, пригодных для хроматографирования (силилирование, ацетилирование, алкилирование и др.) (таблица 4).

### *1.5.1 Силилирование*

Производные этого типа широко применяются в газовой хроматографии для получения летучих производных труднолетучих и нелетучих соединений.

Триметилсилилирование является процессом, при котором активный атом водорода в молекуле заменяется на триметилсилильную (ТМС) группу  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

В результате этой реакции образуются более летучие и более термостабильные производные, чем исходные компоненты. Это обусловило широкое использование ТМС-производных в газовой хроматографии. Чаще всего для триметилсилилирования ОН-группы применяют комбинацию гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана в таких растворителях, как пиридин, N,N-диметилформамид или диметилсульфоксид.

Диметилсилилильные производные (ДМС) более летучи, чем ТМС-производные. По этой причине газохроматографический анализ можно осуществить быстрее или при более низкой температуре, чем с помощью ТМС-производных.

Хлорметилсилил (диметилсилил) производные (ХМДМС) обладают двумя специфическими свойствами. Во-первых, благодаря присутствию в молекуле хлора эти производные гораздо более чувствительны к ЭЗД, чем ТМС-производные. Более низких минимально определяемых концентраций можно достичь при использовании (йодметил)диметилсилильных производных. Во-вторых, ХМДМС-производные обладают более длительным удерживанием, чем соответствующие ТМС-производные. Это свойство может оказаться нежелательным, потому что увеличивается время анализа. Однако, поскольку относительные времена удерживания ХМДМС-производных также возрастают, использование этих производных может улучшить разделение.

### *1.5.2 Алкилирование*

Для дериватизации органических соединений с алифатической или ароматической карбоксильной, гидроксильной или первичной и вторичной аминогруппами используют методы, приводящие к образованию сложных эфиров.

Реагент пентафторбензилбромид используют для определения следов карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений. Реакция катализируется карбонатом калия. Часто для проведения реакций этого типа используют в

качестве противоиона тетраалкиламмоний, а в качестве растворителя метиленхлорид.

Пентафторбензилбромид быстро образует эфиры с карбоновыми кислотами, фенолами, сульфонидами и многими другими летучими органическими соединениями, которые благодаря этому могут быть надёжно идентифицированы в смесях с другими органическими соединениями.

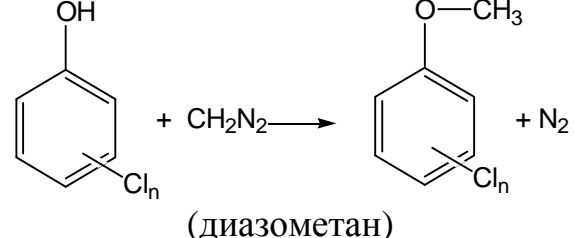
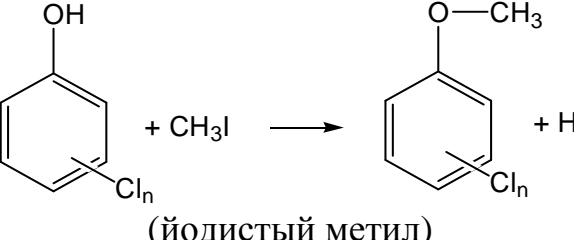
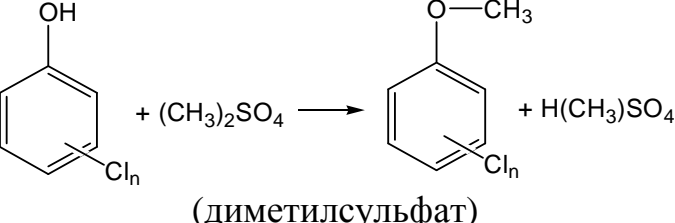
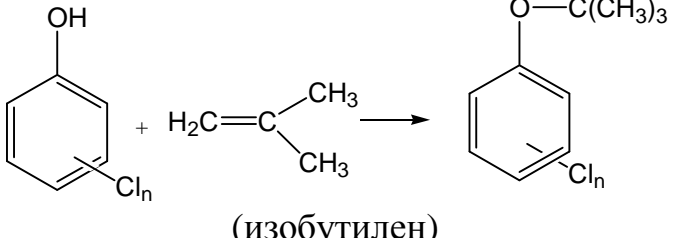
### *1.5.3 Ацилирование*

Наиболее распространённым ацилирующим реагентом является ангидрид соответствующей кислоты. Для этой цели очень часто применяют ангидрид уксусной кислоты. Это классический реагент для ацилирования спиртовых и фенольных ОН-групп, вторичных и первичных аминогрупп [84]. Такой тип дериватизации использовался в методике определения ди- и полихлорфенолов [86]. Однако, согласно списку прекурсоров [94], использование ангидрида уксусной кислоты сильно ограничено и подлежит строгому контролю, что накладывает непреодолимые препятствия на его применение в практике анализа фенолов.

Согласно [83], взаимодействие полихлорфенолов с хлоруксусным ангидридом даёт самые устойчивые сложные эфиры. Там же сообщалось о повышении чувствительности определения при анализе газохроматографическим методом с электрозахватным детектором, что является дополнительным преимуществом перед применением более дорогостоящего масс-спектрометрического детектирования. Учитывая всё выше сказанное, ангидрид монохлоруксусной кислоты и был выбран для дальнейшей работы в качестве дериватирующего агента.

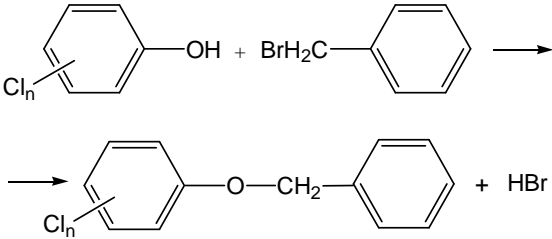
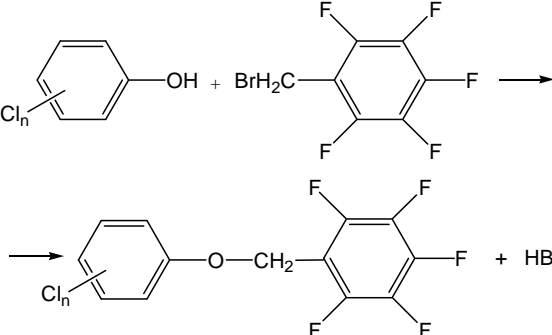
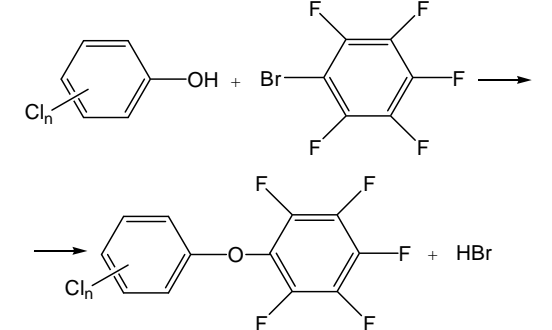
Более того, стоит отдельно отметить, что, несмотря на большое разнообразие вариантов определения полихлорфенолов, практически существуют лишь несколько действующих методик с установленными характеристиками погрешности.

Таблица 4 Типы дериватов полихлорфенолов при газохроматографическом определении

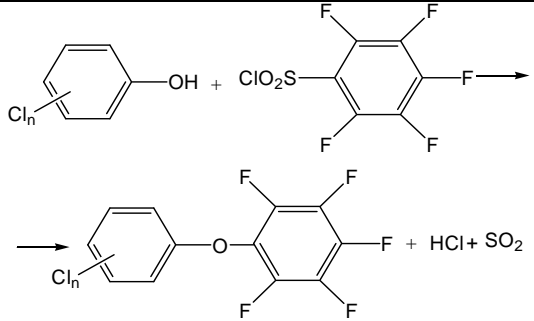
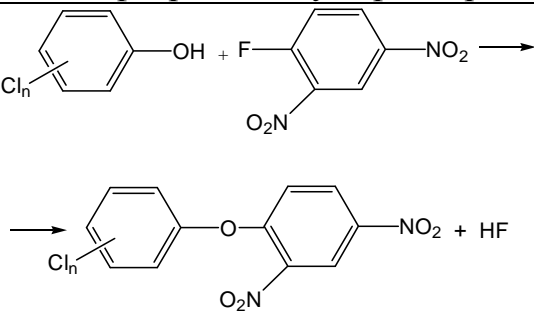
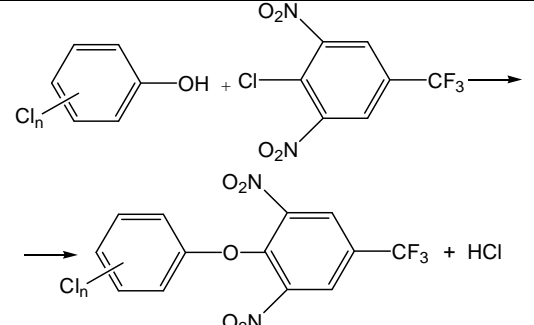
Тип деривата	Схема реакции (дериватирующий агент)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Простые эфиры	 <p>(дiazометан)</p>	МС, ЭЗД	0.5-1.0	[83, 95]
	 <p>(йодистый метил)</p>	МС, ЭЗД	0.05-0.10	[95]
	 <p>(диметилсульфат)</p>	МС	0.05-0.06	[83]
	 <p>(изобутилен)</p>	ЭЗД	-	[83]



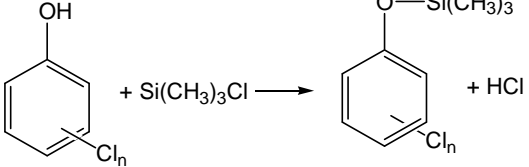
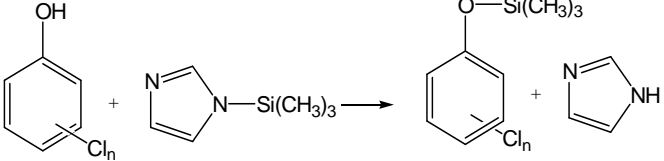
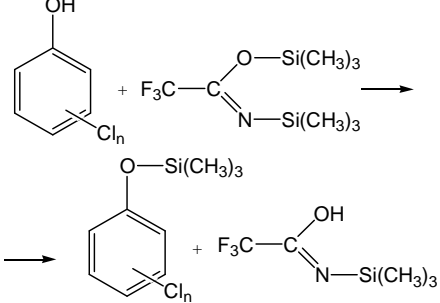
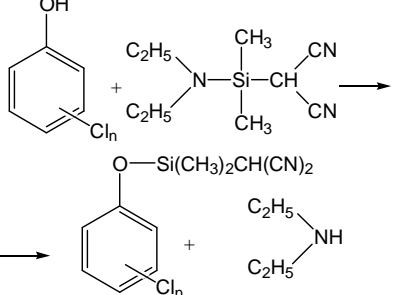
Продолжение таблицы 4

Тип деривата	Схема реакции (дериватирующий агент)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Простые эфиры	 <p style="text-align: center;">(бензилбромид)</p>	МС	0.1-1.0	[95]
	 <p style="text-align: center;">(пентафторбензилбромид)</p>	ЭЗД, МС	0.01-0.05	[83]
	 <p style="text-align: center;">(пентафторфенилбромид)</p>	ЭЗД	-	[83]

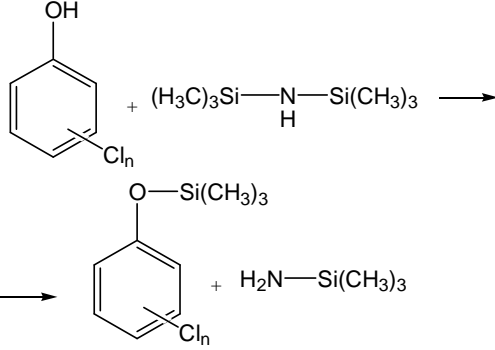
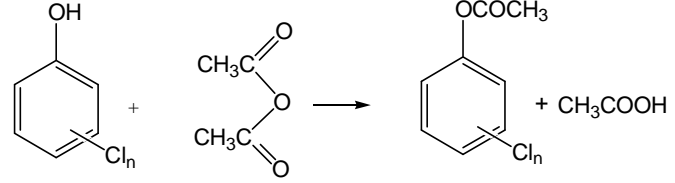
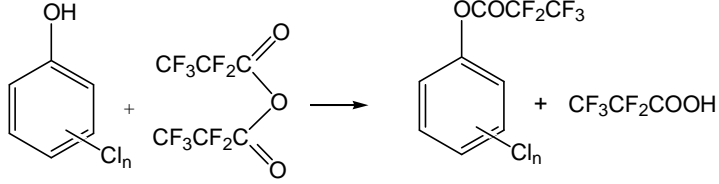
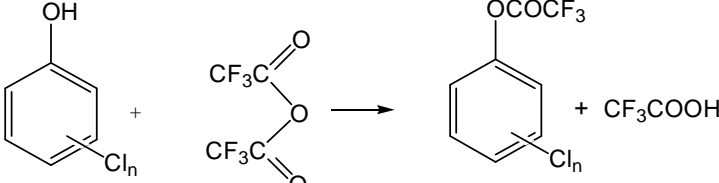
Продолжение таблицы 4

Тип деривата	Схема реакции (дериватизирующий агент)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Простые эфиры	 <p>(пентафторбензолсульfoxлорид)</p>	ЭЗД	-	[83]
	 <p>(1-фтор-2,4-динитробензол)</p>	ЭЗД	-	[83, 95]
	 <p>(<math>\alpha,\alpha,\alpha</math>-трифтор-3,5-динитро-4-хлортолуол)</p>	ЭЗД	-	[83]

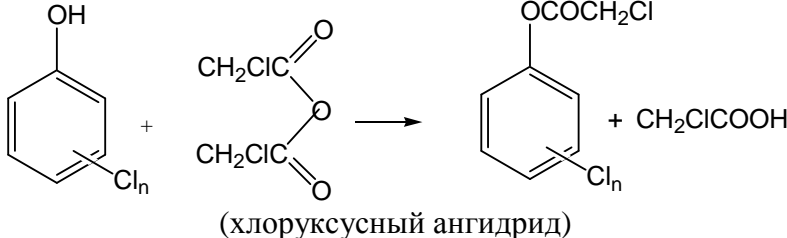
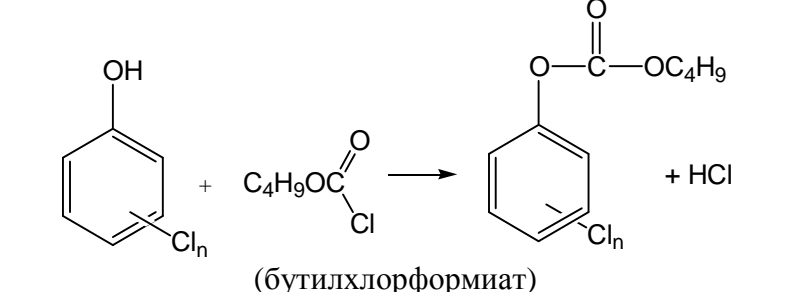
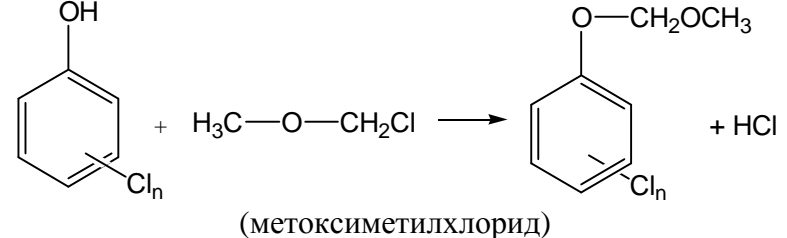
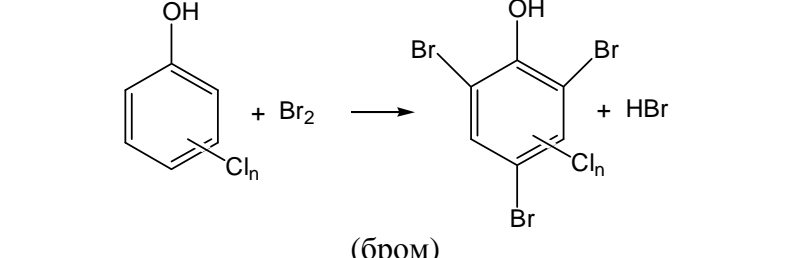
Продолжение таблицы 4

Тип деривата	Схема реакции (дериватирующий агент)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Силиловые эфиры	 <p>(триметилхлорсилан)</p>	ЭЗД	-	[83]
	 <p>(триметилсилилимидазол)</p>	ЭЗД	-	[83]
	 <p>(N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид)</p>	ЭЗД	-	[83]
	 <p>(2-((диэтиламино)диметилсилил)малононитрил)</p>	ЭЗД	0.01-0.05	[95]

Продолжение таблицы 4

Тип деривата	Схема реакции (дериватирующий агент)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Силилиловые эфиры	 <p>(гексаметилдисилазан)</p>	ЭЗД	-	[95]
Сложные эфиры (ацетаты, трифторацетаты и другие)	 <p>(уксусный ангидрид)</p>	ЭЗД, МС	0.01-0.05	[83]
	 <p>(ангидрид пентафторпропионовой кислоты)</p>	ЭЗД	-	[83]
	 <p>(трифторуксусный ангидрид)</p>	ЭЗД	-	[48-49, 83]

Продолжение таблицы 4

Тип реакции	Схема реакции (derivatizing agent)	Тип детектора	$C_{\min}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Источники
Сложные эфиры	 <p>(хлоруксусный ангидрид)</p>	ЭЗД, МС	0.01-0.05	[83, 95]
	 <p>(бутилхлорформиат)</p>	МС	-	[95]
	 <p>(метоксиметилхлорид)</p>	ЭЗД	-	[83]
Бромирование	 <p>(бром)</p>	ЭЗД	0.5-1.0	[46-49]

## Глава 2. Экспериментальная часть

### Разработка методики определения полихлорфенолов в воде

#### 2.1 Рабочие растворы, реактивы, аппаратура

Рабочие растворы исследуемых соединений готовили растворением навесок в толуоле, изопропаноле, этаноле и метаноле. Органические растворители квалификации «хч» и «осч» очищали двукратной перегонкой [96]. Триэтиламин квалификации «ч» очищали перегонкой над гранулами КОН. Для приготовления буферных и вспомогательных растворов использовали водные растворы гидроксида натрия, гидрофосфата натрия, соляной и серной кислот, приготовленные из реактивов квалификации «хч». Образцы веществ полихлорфенолов, имеющиеся в виде государственных стандартных образцов (ГСО), в РФ существуют лишь для 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола [97]. Образцы остальных полихлорфенолов и ангидрид монохлоруксусной кислоты производства фирм Supelco, Aldrich, Sigma и Riedel-de Haen использовались с содержанием основного вещества не менее 98 %. Чистоту остальных использованных в работе веществ проверяли хромато-масс-спектрометрическим методом.

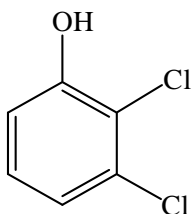
Хроматографический анализ проводили на газовых хроматографах с электрозахватным детектором (ЭЗД) «Кристалл 2000М» и «Кристаллюкс 4000М» (Россия) и газовом хроматографе с масс-селективным детектором (ГХ-МС) Agilent Technologies 6850/5975С (США). Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединений и значения оптической плотности получали на спектрофотометрах «Cary 100» (Varian) и СФ-46 (ЛОМО). Измерение рН растворов проводили на рН-метре/иономере «И-500». Индикаторный электрод стеклянный ЭСЛ-43-07 и твердоконтактный ЭСТ-0601, электрод вспомогательный ЭВЛ-1М3.1. Градуировку рН-метра проводили по образцовым буферным растворам 2-го разряда согласно [98].

Навески реактивов отбирали с помощью весов среднего (Sartorius ВЛТ-150-П) и высокого (Sartorius В 210S) классов точности с дискретностью отсчёта 0,001 и 0,0001 г, соответственно, по [99]. Весы, ионометрическое и хроматографическое оборудование, использованное в работе, проходило ежегодную поверку.

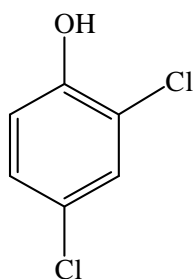
## 2.2 Объекты исследования

В работе исследовался весь систематический ряд полихлорфенолов, представленный 16 соединениями:

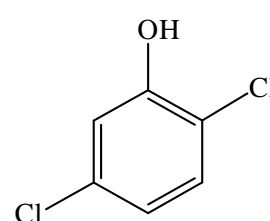
- шесть изомеров дихлорфенолов



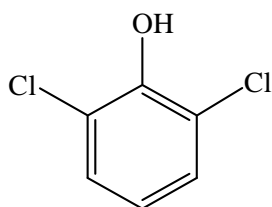
2,3-дихлорфенол  
(2,3-ДХФ)



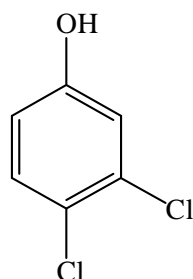
2,4-дихлорфенол  
(2,4-ДХФ)



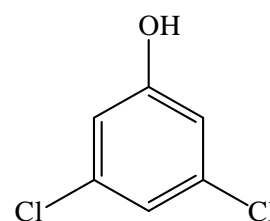
2,5-дихлорфенол  
(2,5-ДХФ)



2,6-дихлорфенол  
(2,6-ДХФ)

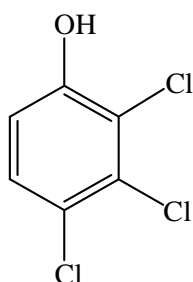


3,4-дихлорфенол  
(3,4-ДХФ)

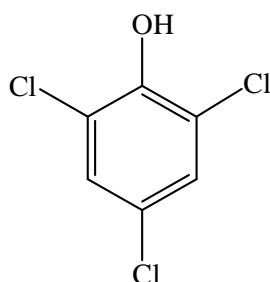


3,5-дихлорфенол  
(3,5-ДХФ)

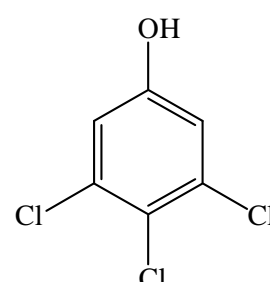
- шесть изомеров трихлорфенолов



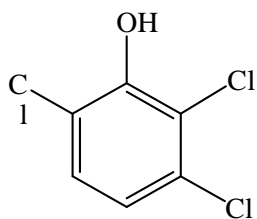
2,3,4-трихлорфенол  
(2,3,4-ТХФ)



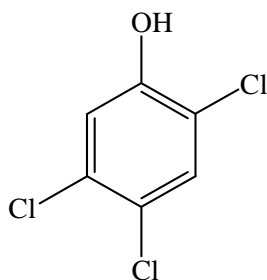
2,4,6-трихлорфенол  
(2,4,6-ТХФ)



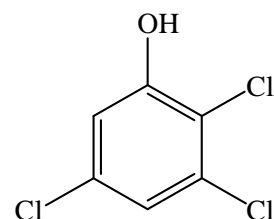
3,4,5-трихлорфенол  
(3,4,5-ТХФ)



2,3,6-трихлорфенол  
(2,3,6-ТХФ)

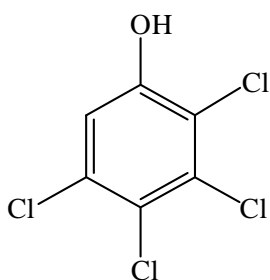


2,4,5-трихлорфенол  
(2,4,5-ТХФ)

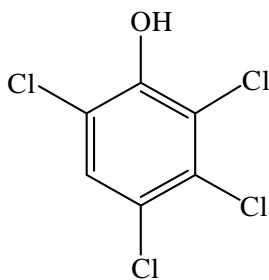


2,3,5-трихлорфенол  
(2,3,5-ТХФ)

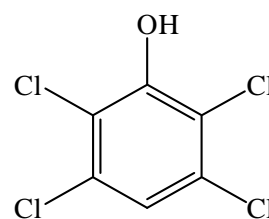
- три изомера тетрахлорфенолов



2,3,4,5-тетрахлорфенол  
(2,3,4,5-ТеХФ)

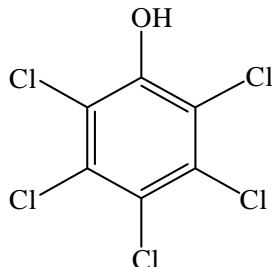


2,3,4,6-тетрахлорфенол  
(2,3,4,6-ТеХФ)



2,3,5,6-тетрахлорфенол  
(2,3,5,6-ТеХФ)

- пентахлорфенол (ПХФ)



Все полихлорфенолы представляют собой кристаллические вещества с резким специфическим запахом, основные свойства которых представлены в таблице 5.

### 2.3 Исследование протолитических равновесий полихлорфенолов

Протолитические свойства являются одними из наиболее фундаментальных свойств электролитов. Знание констант протолитических равновесий необходимо как для аналитического изучения сложных равновесных систем (например, экстракции и др.), так и для обоснованного выбора условий кислотности среды с



целью регулирования рН при анализе. К числу фундаментальных величин, количественно характеризующих протолитические свойства веществ, можно отнести константы кислотности. Самым распространенным, удобным и наиболее точным методом определения констант протолитического равновесия является потенциометрия.

Таблица 5 – Основные свойства полихлорфенолов [100, 101]

Название	Брутто-формула	Молекулярная масса	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	Растворимость в воде, г/дм <sup>3</sup>
2,3-дихлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.00	58-60	206	8.2
2,4-дихлорфенол			42-43	209-210	4.6, 5.55
2,5-дихлорфенол			56-58	211	-
2,6-дихлорфенол			64-66	218-220	2.6, 2.65
3,4-дихлорфенол			65-67	145-146	9.2, 9.25
3,5-дихлорфенол			65-68	233	7.4
2,3,4-трихлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	197.45	75-79	-	0.5, 0.915
2,3,5-трихлорфенол			62	253	0.5, 0.77
2,3,6-трихлорфенол			55-57	-	0.45, 0.59
2,4,5-трихлорфенол			67-69	248 /740 мм рт.ст.	0.9, 0.65
3,4,5-трихлорфенол			100-101	-	-
2,4,6-трихлорфенол			64-66	246	0.4, 0.71
2,3,4,5-тетрахлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	231.89	115-116	-	0.2, 0.165
2,3,4,6-тетрахлорфенол			63-66	164 /23 мм рт.ст.	0.2, 0.18
2,3,5,6-тетрахлорфенол			114-116	-	0.1
Пентахлорфенол	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	266.34	187-189	310	0.03, 0.018

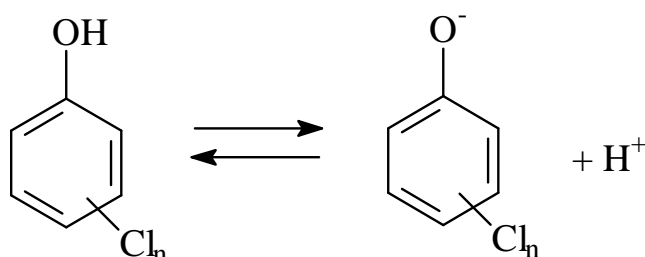
"-" означает отсутствие данных по данному соединению

По причине значительного разброса данных литературы по рK<sub>а</sub>, были определены константы протолитического равновесия 2,5-дихлор-, 2,6-дихлор- и 2,4,5-трихлорфенолов методом потенциометрического титрования со стеклянным индикаторным электродом.

### 2.3.1 Определение констант диссоциации полихлорфенолов методом потенциометрического титрования

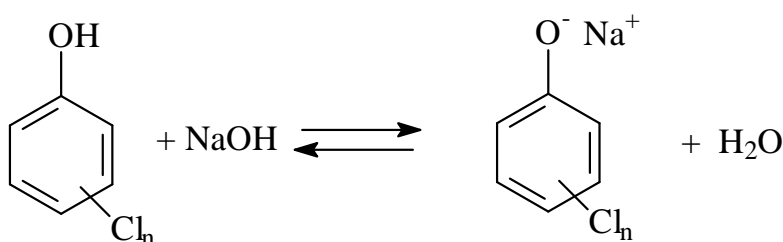
Для определения констант диссоциации исследуемых соединений методом потенциометрического титрования лишь некоторые представители систематического ряда полихлорфенолов были доступны ввиду ограниченности реактивов с требуемым уровнем чистоты и их высокой стоимости.

Исследуемые вещества являются слабыми кислотами [5, 102-103], но более сильными, чем сам фенол, и их протолитические свойства можно описать выражениями (1) и (2).



$$K_a = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]} \quad (2)$$

При титровании полихлорфенолов сильным основанием реализуется реакция депротонирования:



Если известна величина  $pH$  раствора, содержащего как протонированную, так и непротонированную формы, а также известно отношение концентраций обеих форм, то можно рассчитать константу протонирования [104]. Определение величины  $pK_a$  проводили методом наименьших квадратов по уравнению (3):

$$\lg \frac{(1-a)C_R - [H^+] + [OH^-]}{aC_R + [H^+] - [OH^-]} = pK_a - \underbrace{pH}_x \quad (3)$$

где  $C_R$  – концентрация титруемого полихлорфенола с учетом разбавления в процессе титрования, моль/дм<sup>3</sup>;

$[OH^-]$  – равновесная концентрация гидроксид-ионов, моль/дм<sup>3</sup>;

$[H^+]$  – равновесная концентрация ионов водорода, моль/дм<sup>3</sup>;

$a$  – функция, характеризующая степень оттитрованности вещества, физический смысл которой вытекает из формулы (4):

$$a = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{\vartheta} \quad (4)$$

где  $C_{NaOH}$  – концентрация гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{NaOH}$  – объем гидроксида натрия, мл;

$\vartheta$  – количество титруемого вещества, ммоль.

Для увеличения растворимости анализируемых веществ в воде при титровании добавляли этиловый спирт. Наиболее оптимальная добавка спирта составила (20 % по объёму). Согласно [105-108], в таком случае необходимо вводить поправку при измерении  $pH$  раствора с помощью стеклянного электрода. Величину поправки, вводимой в расчёт, определяли добавкой той же объёмной доли этанола к стандартным буферным растворам с величиной  $pH$  4.01; 6.86 и 9.18. По величине изменения значения  $pH$ , приписанной стандартным растворам, в трёх параллельных измерениях определили поправку для электрода, которая составила  $\Delta pH = - 0.42$ .

### 2.3.1.1 Определение константы диссоциации 2,5-дихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,5-дихлорфенола методом потенциометрического титрования был приготовлен водно-этанольный раствор (4:1) с содержанием вещества, эквивалентным количеству 0.2 ммоль

( $V_{\text{общ}} = 25.0 \text{ см}^3$ ). Ионная сила раствора ( $\mu = 0.1$ ) поддерживалась постоянной добавлением KCl (0.1864 г). Титрование проводили из микробюретки вместимостью  $5 \text{ см}^3$  раствором NaOH с концентрацией  $0.1010 \text{ моль/дм}^3$  при постоянном перемешивании. Результаты проведенного исследования представлены в таблице 6 и на рисунке 3.

Таблица 6 – Данные потенциометрического титрования 2,5-дихлорфенола раствором гидроксида натрия

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	pH	$x$	$y$
0.21	6.86	6.44	0.9256
0.27	6.98	6.56	0.8016
0.32	7.08	6.66	0.7149
0.38	7.16	6.74	0.6243
0.44	7.24	6.82	0.5441
0.50	7.31	6.89	0.4713
0.56	7.37	6.95	0.4042
0.62	7.43	7.01	0.3412
0.67	7.49	7.07	0.2913
0.73	7.54	7.12	0.2337
0.79	7.59	7.17	0.1780
0.84	7.64	7.22	0.1327
0.90	7.69	7.27	0.0793
0.96	7.74	7.32	0.0264
1.02	7.79	7.37	-0.0262
1.08	7.84	7.42	-0.0790
1.13	7.89	7.47	-0.1235
1.19	7.94	7.52	-0.1777
1.24	8.00	7.58	-0.2240
1.30	8.05	7.63	-0.2812
1.36	8.11	7.69	-0.3409
1.42	8.17	7.75	-0.4038
1.47	8.23	7.81	-0.4594
1.53	8.29	7.87	-0.5311
1.59	8.37	7.95	-0.6098
1.64	8.45	8.03	-0.6827
1.70	8.55	8.13	-0.7824
1.76	8.67	8.25	-0.9017

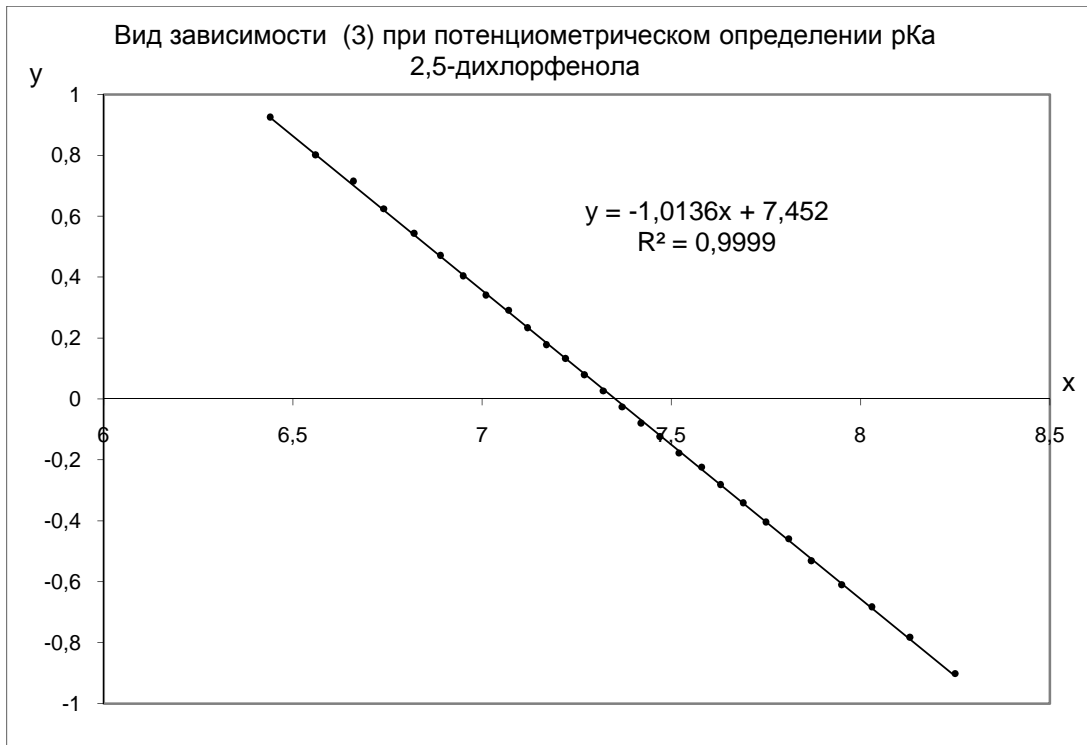


Рисунок 3 – График зависимости (3)  $y - pH$  для 2,5-дихлорфенола по данным таблицы 6

Уравнение зависимости, рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.01x + 7.45$ ; ( $p = 0.9999$ ). Таким образом, в водно-этанольном растворе 2,5-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 7.45$ .

### 2.3.1.2 Определение константы диссоциации 2,6-дихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,6-дихлорфенола методом потенциометрического титрования был приготовлен водно-этанольный раствор (4:1) с содержанием вещества, эквивалентным количеству 0.2 ммоль ( $V_{\text{общ}} = 25.0 \text{ см}^3$ ). Условия определения  $pK_a$  поддерживались постоянным для всех полихлорфенолов (см. п. 2.3.1.1) Результаты проведенного исследования представлены в таблице 7 и на рисунке 4.

Таблица 7 – Данные потенциометрического титрования 2,6-дихлорфенола раствором гидроксида натрия ( $C_{\text{NaOH}} = 0.1010$  моль/дм<sup>3</sup>)

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	pH	$x$	$y$
0.23	6.35	5.93	0.8807
0.28	6.45	6.03	0.7829
0.34	6.53	6.11	0.6831
0.40	6.60	6.18	0.5964
0.46	6.67	6.25	0.5190
0.51	6.73	6.31	0.4597
0.57	6.79	6.37	0.3933
0.62	6.84	6.42	0.3411
0.68	6.89	6.47	0.2814
0.74	6.94	6.52	0.2242
0.79	6.98	6.56	0.1779
0.85	7.04	6.62	0.1237
0.90	7.08	6.66	0.0792
0.96	7.13	6.71	0.0264
1.01	7.18	6.76	-0.0175
1.07	7.23	6.81	-0.0703
1.12	7.28	6.86	-0.1146
1.18	7.33	6.91	-0.1687
1.24	7.38	6.96	-0.2241
1.29	7.44	7.02	-0.2716
1.35	7.49	7.07	-0.3308
1.40	7.55	7.13	-0.3825
1.45	7.62	7.20	-0.4369
1.52	7.69	7.27	-0.5189
1.57	7.77	7.35	-0.5828
1.63	7.87	7.45	-0.6678
1.69	7.98	7.56	-0.7650
1.74	8.12	7.70	-0.8597

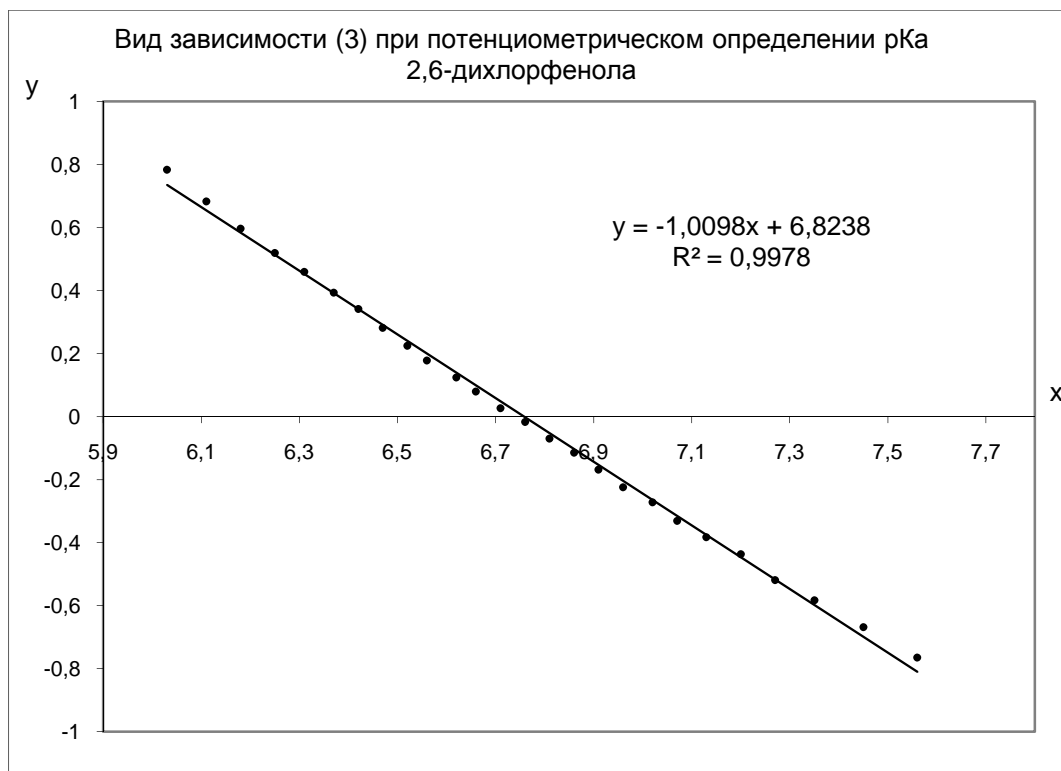


Рисунок 4 – График зависимости (3)  $y - pH$  для 2,6-дихлорфенола по данным таблицы 7

Уравнение зависимости, рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1,01x + 6,82$ ; ( $p = 0,9989$ ). Таким образом, в водно-этанольном растворе 2,5-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6,82$ .

### 2.3.1.3 Определение константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола методом потенциметрического титрования был приготовлен водно-этанольный раствор (4:1) с содержанием вещества, эквивалентным количеству 0,2 ммоль ( $V_{\text{общ}} = 25,0 \text{ см}^3$ ). Результаты проведенного исследования представлены в таблице 8 и на рисунке 5.

Таблица 8 – Данные потенциометрического титрования 2,4,5-трихлорфенола раствором гидроксида натрия ( $C_{\text{NaOH}} = 0.1013$  моль/дм<sup>3</sup>)

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	pH	$x$	$y$
0.22	6.35	5.93	0.9010
0.27	6.46	6.04	0.8000
0.33	6.55	6.13	0.6972
0.38	6.62	6.20	0.6226
0.44	6.69	6.27	0.5423
0.49	6.76	6.34	0.4812
0.54	6.81	6.39	0.4242
0.60	6.87	6.45	0.3599
0.66	6.92	6.50	0.2991
0.72	6.98	6.56	0.2410
0.77	7.03	6.61	0.1942
0.82	7.08	6.66	0.1485
0.88	7.13	6.71	0.0946
0.94	7.18	6.76	0.0415
0.99	7.22	6.80	-0.0025
1.05	7.27	6.85	-0.0554
1.10	7.32	6.90	-0.0997
1.16	7.37	6.95	-0.1537
1.22	7.42	7.00	-0.2088
1.28	7.48	7.06	-0.2656
1.33	7.53	7.11	-0.3147
1.39	7.59	7.17	-0.3763
1.44	7.65	7.23	-0.4305
1.50	7.72	7.30	-0.5000
1.56	7.79	7.37	-0.5757
1.62	7.87	7.45	-0.6600
1.67	7.96	7.54	-0.7392
1.73	8.07	7.65	-0.8498



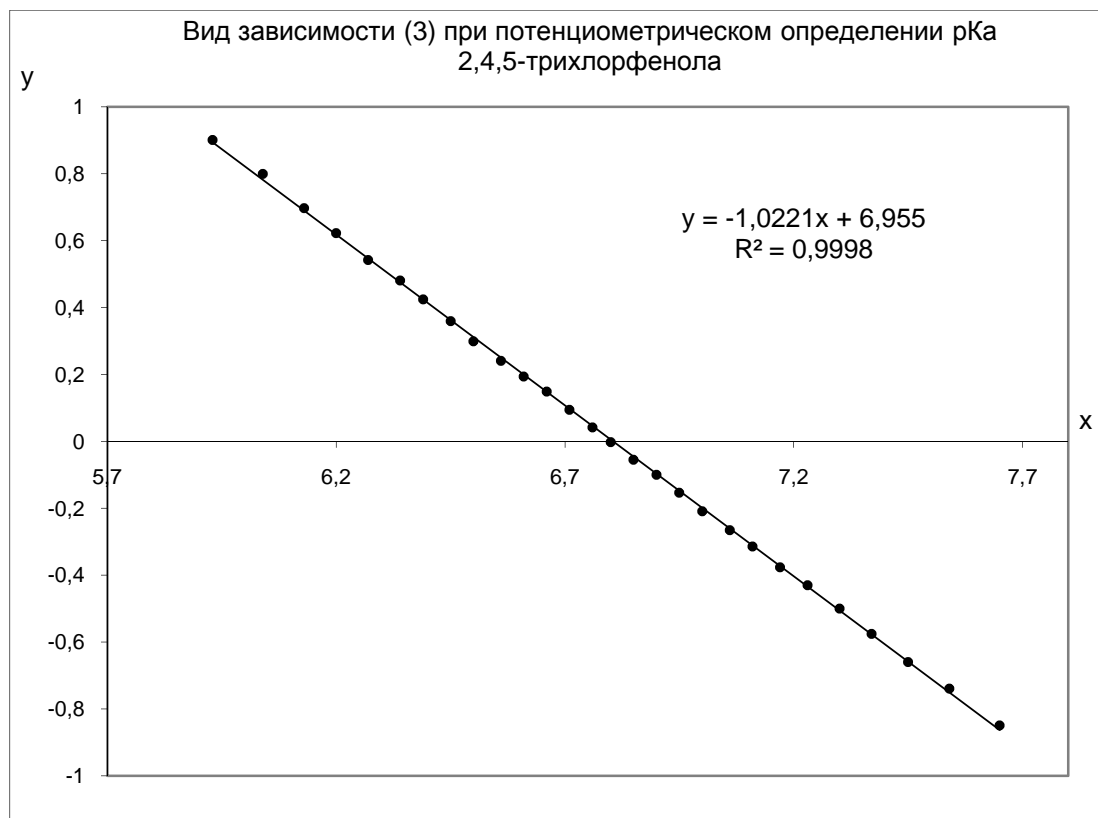


Рисунок 5 – График зависимости (3)  $y - pH$  для 2,4,5-трихлорфенола по данным таблицы 8

Уравнение зависимости, рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.02x + 6.96$ ; ( $p = 0.9999$ ). Таким образом, в водно-этанольном растворе 2,5-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6.96$ .

Интервал инструментальной погрешности определения значений  $pK_a$  потенциометрическим методом составлял  $pK_a \pm 0.04$ , так как все измерения проводились в интервале  $pH$  5-9 [104].

### 2.3.2 Определение констант диссоциации полихлорфенолов спектрофотометрическим методом

Для определения констант диссоциации исследуемых полихлорфенолов использовался также спектрофотометрический метод.

При спектрофотометрическом определении протонированная и депротонированная формы имеют разные максимумы поглощения. Определяли

максимум поглощения депротонированной формы, затем при этой длине волны определяли оптические плотности для равновесных форм, используя серии буферных растворов [109] в диапазоне  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$  [110].

При спектрофотометрическом определении величину  $pK_a$  рассчитывали по формуле:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{\max} - A_i}{A_i - A_{\min}} \quad (5)$$

где  $A_{\max}$ ,  $A_{\min}$ ,  $A_i$  – оптические плотности растворов, содержащих депротонированную, протонированную формы протолита и их смесь соответственно при соответствующих значениях  $pH$ .

Величину  $pK_a$  определяли методом наименьших квадратов по уравнению:

$$\lg \underbrace{\frac{A_{\max} - A_i}{A_i - A_{\min}}}_y = pK_a - \underbrace{pH_i}_x \quad (6)$$

### 2.3.2.1 Определение константы диссоциации пентахлорфенола

Для определения константы диссоциации пентахлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C_M = 7.5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы пентахлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведённого исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 9 и на рисунке 6. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 7, результаты исследования – в таблице 10 и на рисунке 8.

Таблица 9 – Данные для расчёта  $pK_a$  пентахлорфенола(СФ-46,  $l = 1$  см,  $C_M = 7.5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.89$ ,  $\lambda_{\max} = 322$  нм)

$x$	$A$	$y$
1.10	0.022	
4.07	0.140	0.5696
4.23	0.177	0.4128
4.40	0.219	0.2606
4.56	0.261	0.1227
4.94	0.382	-0.2640
5.12	0.441	-0.4855
5.46	0.510	-0.8559
12.9	0.578	

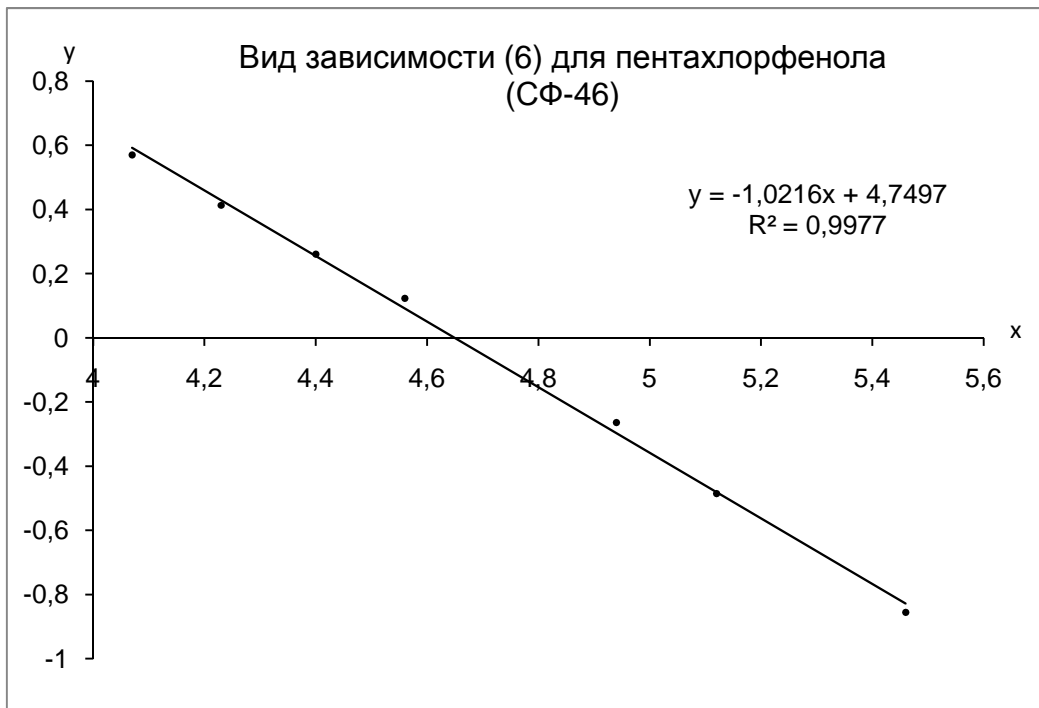


Рисунок 6 – График зависимости (6) для пентахлорфенола по данным таблицы 9

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.02x + 4.75$ ; ( $p = 0.9988$ ). Таким образом, в водном растворе пентахлорфенол имеет величину  $pK_a = 4.75$ .

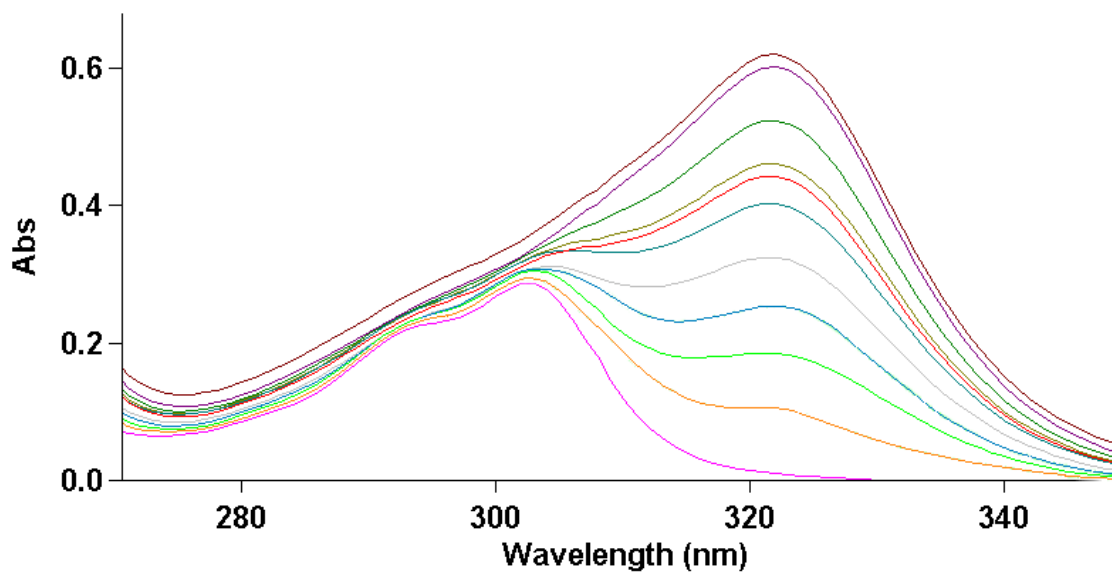


Рисунок 7 – ЭСП серии растворов пентахлорфенола (пояснения в 2.3.2.1)

Таблица 10 – Данные для расчёта  $pK_a$  пентахлорфенола

(Cary 100,  $l = 1$  см,  $C_M = 7.5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.92$ ,  $\lambda_{\max} = 322$  нм)

$x$	A	$y$
1.10	0.0110	
4.07	0.1387	0.5850
4.23	0.1766	0.4372
4.40	0.2264	0.2725
4.56	0.2674	0.1503
4.94	0.4051	-0.2440
5.12	0.4738	-0.4723
5.46	0.5536	-0.8525
12.9	0.6298	

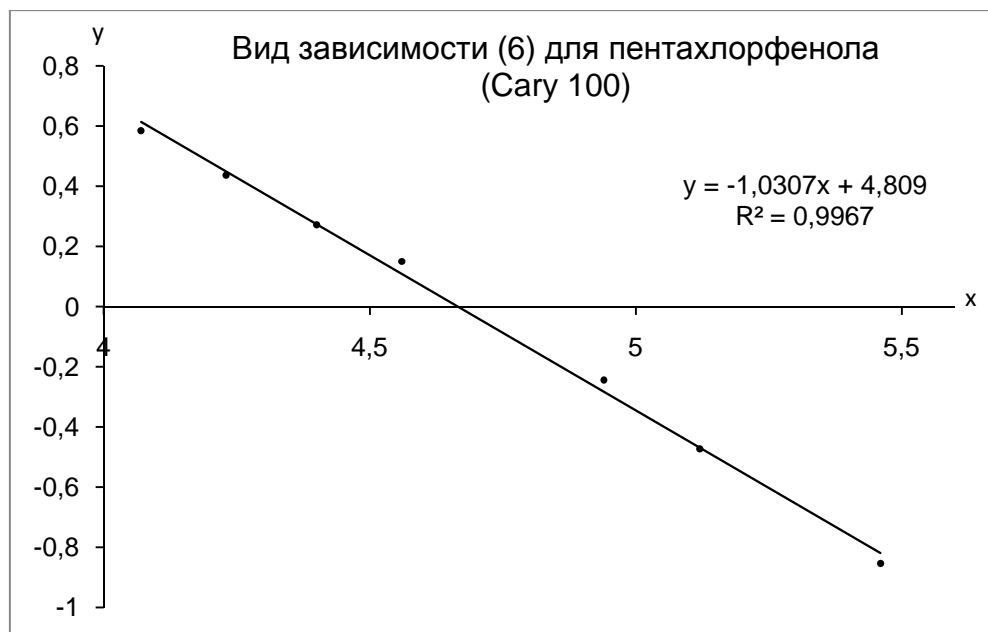


Рисунок 8 – График зависимости (6) для пентахлорфенола по данным таблицы 10

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1,03x + 4,81$ ; ( $p = 0,9983$ ). Таким образом, в водном растворе пентахлорфенол имеет величину  $pK_a = 4,81$ .

### 2.3.2.2 Определение константы диссоциации 2,3,4,6-тетрахлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,3,4,6-тетрахлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C = 4,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы 2,3,4,6-тетрахлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведённого исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 11 и на рисунке 9. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 10, результаты исследования – в таблице 12 и на рисунке 11.

Таблица 11 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,3,4,6-тетрахлорфенола (СФ-46,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 4,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 4,27$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 318$  нм)

$x$	$A$	$y$
1.10	0.018	
3.97	0.052	1.3407
4.28	0.082	1.0481
4.81	0.199	0.5190
5.14	0.320	0.1985
5.40	0.439	-0.0704
5.80	0.608	-0.4944
12.9	0.797	

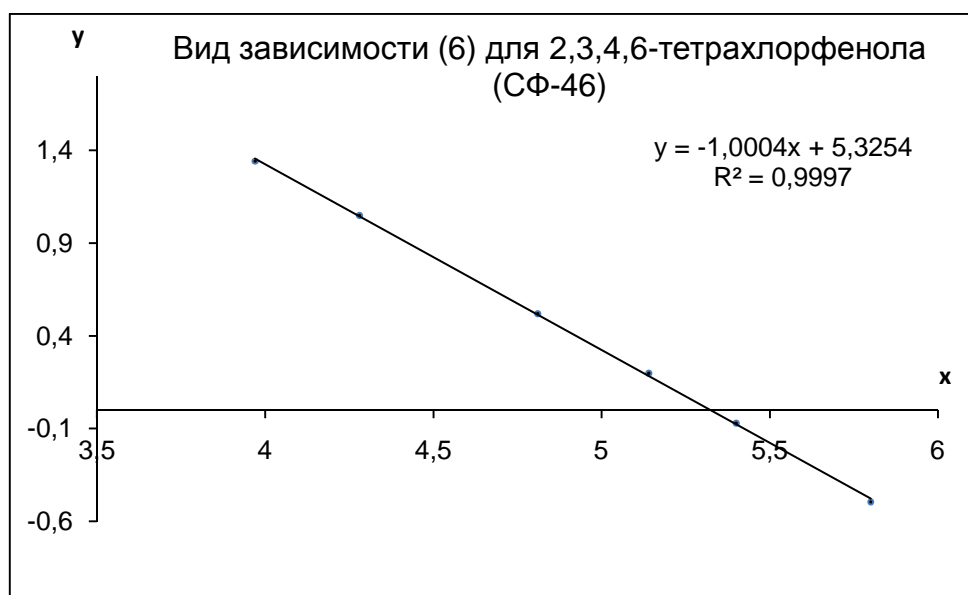


Рисунок 9 – График зависимости (6) для 2,3,4,6-тетрахлорфенола по данным таблицы 11

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.00x + 5.33$ ; ( $p = 0.9998$ ). Таким образом, в водном растворе 2,3,4,6-тетрахлорфенол имеет величину  $pK_a = 5.33$ .

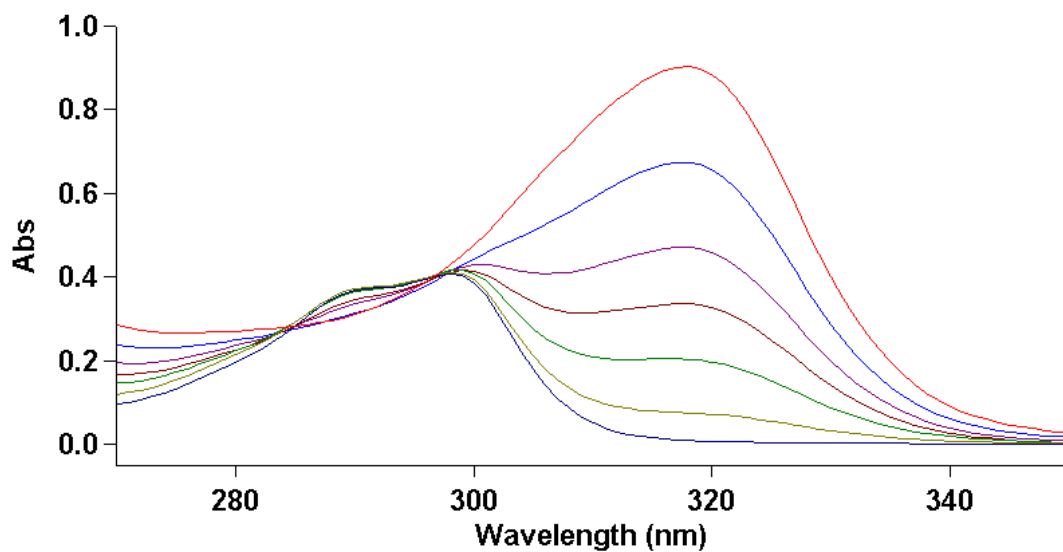


Рисунок 10 – ЭСП серии растворов 2,3,4,6-тетрахлорфенола (пояснения в 2.3.2.2)

Таблица 12 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,3,4,6-тетрахлорфенола  
(Cary 100,  $l = 1$  см,  $C_M = 4.3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 4.32$ ,  $\lambda_{\max} = 318$  нм)

$x$	A	$y$
1.10	0.0100	
4.28	0.0763	1.0966
4.81	0.2045	0.5561
5.14	0.3362	0.2410
5.40	0.4711	-0.0270
5.80	0.6751	-0.4625
12.9	0.9044	



Рисунок 11 – График зависимости (6) для 2,3,4,6-тетрахлорфенола по данным таблицы 12

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.02x + 5.47$ ; ( $p = 0.9997$ ). Таким образом, в водном растворе 2,3,4,6-тетрахлорфенол имеет величину  $pK_a = 5.47$ .

### 2.3.2.3 Определение константы диссоциации 2,4,6-трихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,4,6-трихлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы 2,4,6-трихлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведенного исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 13 и на рисунке 12. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 13, результаты исследования – в таблице 14 и на рисунке 14.



Таблица 13 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,4,6-трихлорфенола  
(СФ-46,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 4.00$ ,  $\lambda_{\max} = 313\text{ нм}$ )

$x$	A	$y$
1.10	0.021	
5.12	0.092	1.1049
5.44	0.162	0.7719
5.78	0.288	0.4235
6.00	0.400	0.1966
6.23	0.527	-0.0330
6.39	0.639	-0.2383
6.61	0.720	-0.4036
6.84	0.824	-0.6692
6.98	0.878	-0.8611
7.23	0.907	-0.9980
7.36	0.930	-1.1390
12.9	0.996	

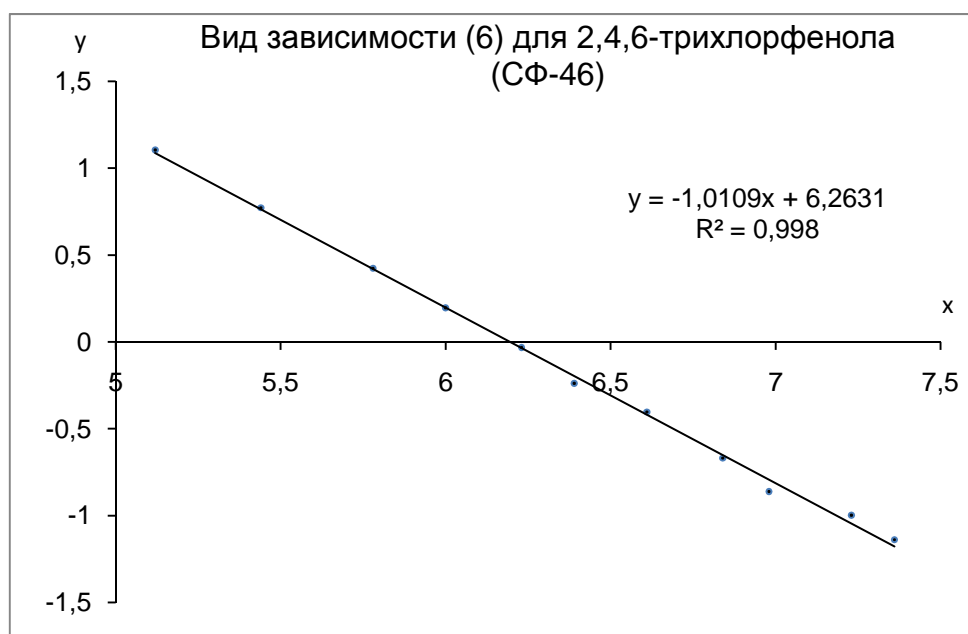


Рисунок 12 – График зависимости (6) для 2,4,6-трихлорфенола по данным  
таблицы 13

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.01x + 6.26$ ; ( $p = 0.9990$ ). Таким образом, в водном растворе 2,4,6-трихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6.26$ .

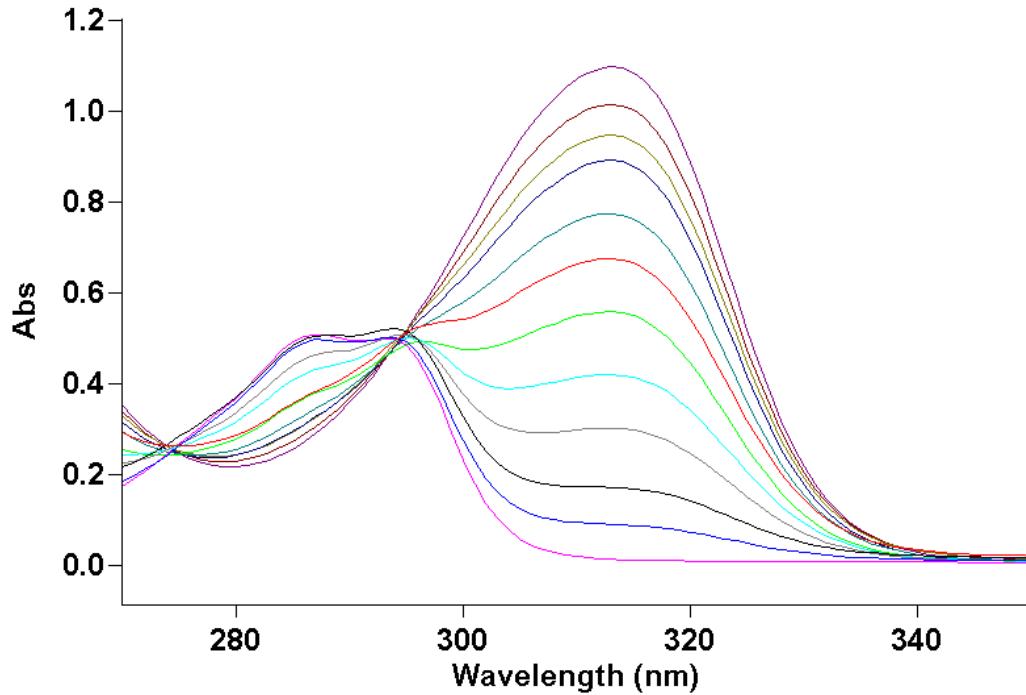


Рисунок 13 – ЭСП серии растворов 2,4,6-трихлорфенола (пояснения в 2.3.2.3)

Таблица 14 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,4,6-трихлорфенола

(Cary 100,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 4.04$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 313\text{ нм}$ )

$x$	A	$y$
1.10	0.0124	
5.12	0.0897	1.1153
5.44	0.1712	0.7660
5.78	0.3012	0.4406
6.00	0.4190	0.2226
6.23	0.5579	-0.0045
6.39	0.6758	-0.1965
6.61	0.7744	-0.3722
6.84	0.8917	-0.6301
6.98	0.9470	-0.7922
7.23	0.9907	-0.9607
7.36	1.0154	-1.0854
12.9	1.0978	

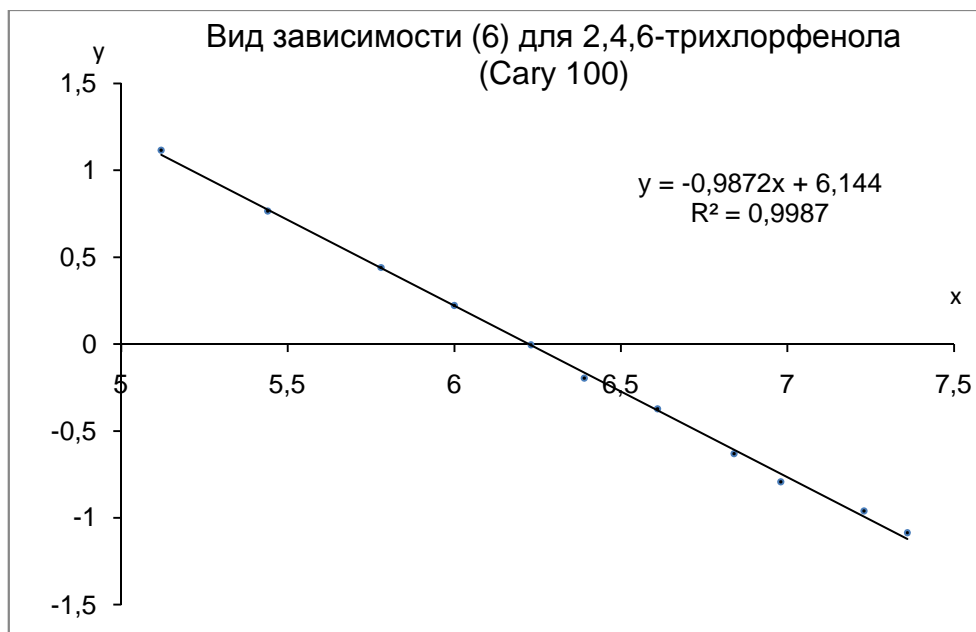


Рисунок 14 – График зависимости (6) для 2,4,6-трихлорфенола по данным таблицы 14

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -0,99x + 6,14$ ; ( $p = 0,9993$ ). Таким образом, в водном растворе 2,4,6-трихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6,14$ .

#### 2.3.2.4 Определение константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,4,5-трихлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы 2,4,5-трихлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведенного исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 15 и на рисунке 15. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 16, результаты исследования – в таблице 16 и на рисунке 17.

Таблица 15 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,4,5-трихлорфенола  
(СФ-46,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.81$ ,  $\lambda_{\max} = 312$  нм)

$x$	$A$	$y$
1.10	0.035	
5.99	0.089	1.0127
6.23	0.123	0.7732
6.37	0.148	0.6433
6.66	0.236	0.3085
6.90	0.309	0.0886
7.25	0.421	-0.2363
7.56	0.512	-0.5547
12.9	0.645	

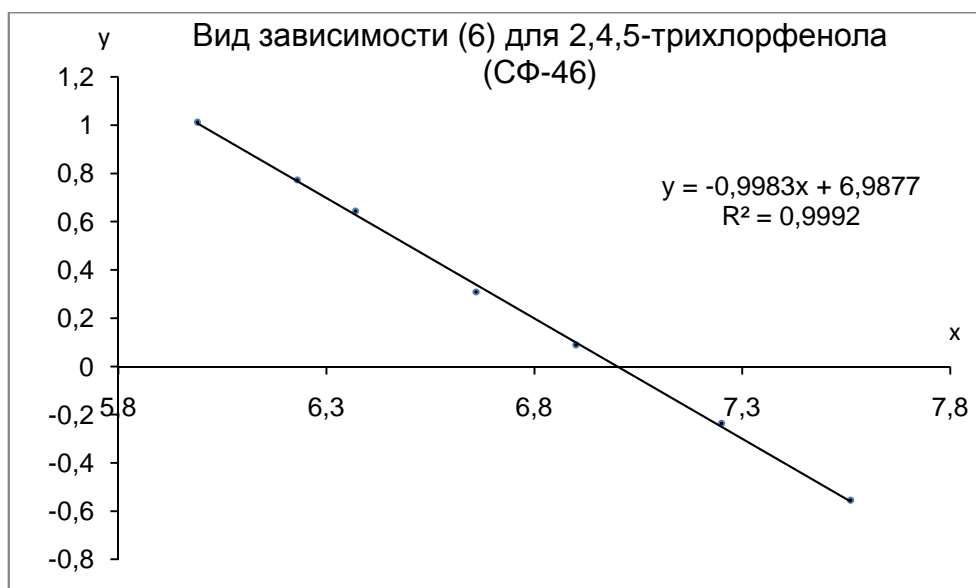


Рисунок 15 – График зависимости (6) для 2,4,5-трихлорфенола по данным таблицы 15

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от  $pH$ , (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.00x + 6.99$ ; ( $p = 0.9996$ ). Таким образом, в водном растворе 2,4,5-трихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6.99$ .

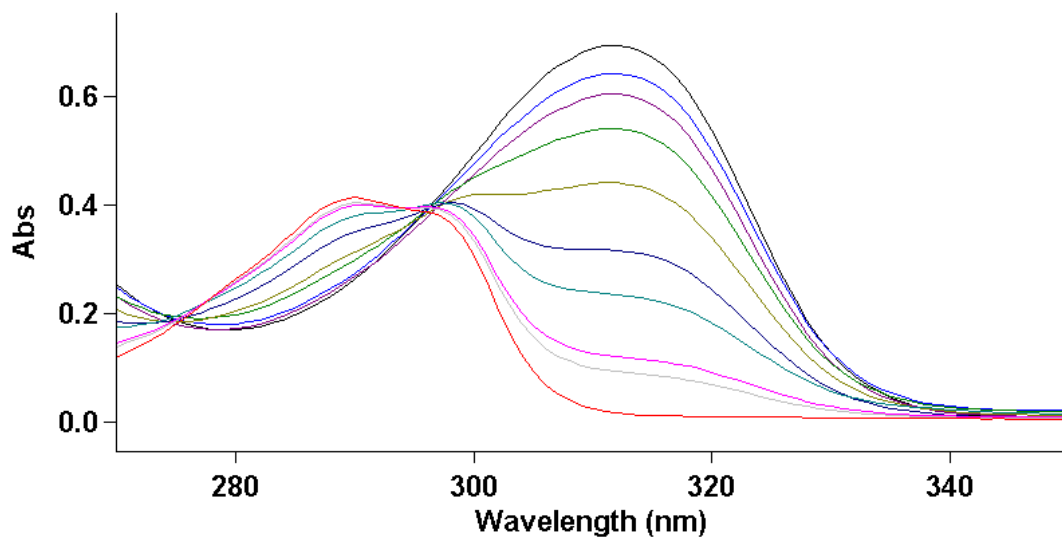


Рисунок 16 – ЭСП серии растворов 2,4,5-трихлорфенола (пояснения в 2.3.2.4)

Таблица 16 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,4,5-трихлорфенола

(Cary 100,  $l = 1$  см,  $C_M = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.84$ ,  $\lambda_{\max} = 313$  нм)

$x$	$A$	$y$
1.10	0.0180	
5.99	0.0764	1.0241
6.23	0.1219	0.7406
6.66	0.2354	0.3239
6.90	0.3175	0.0990
7.25	0.4410	-0.2237
7.56	0.5405	-0.5328
8.08	0.6423	-1.0844
12.9	0.6937	

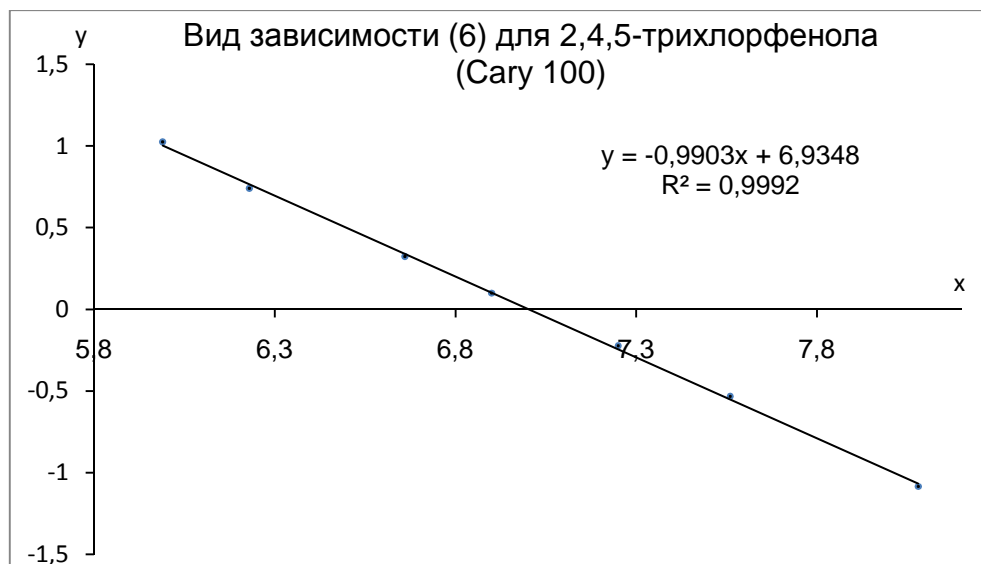


Рисунок 17 – График зависимости (6) для 2,4,5-трихлорфенола по данным таблицы 16

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -0.99x + 6.93$ ; ( $p = 0.9996$ ). Таким образом, в водном растворе 2,4,5-трихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6.93$ .

#### 2.3.2.5 Определение константы диссоциации 2,5-дихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,5-дихлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы 2,5-дихлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведённого исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 17 и на рисунке 18. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 19, результаты исследования – в таблице 18 и на рисунке 20.

Таблица 17 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,5-дихлорфенола  
(СФ-46,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.84$ ,  $\lambda_{\max} = 301\text{ нм}$ )

$x$	$A$	$y$
1.10	0.019	
6.84	0.166	0.6542
6.96	0.202	0.5348
7.22	0.291	0.2962
7.34	0.346	0.1694
7.50	0.424	0
7.75	0.546	-0.2700
7.92	0.603	-0.4123
12.9	0.829	

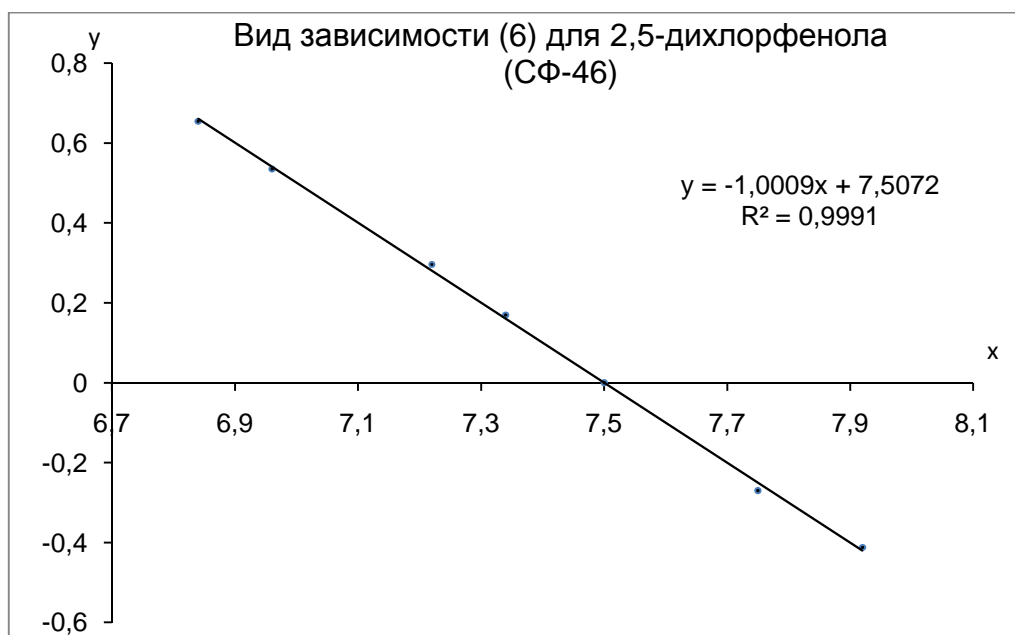


Рисунок 18 – График зависимости (6) для 2,5-дихлорфенола по данным таблицы 17

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.00x + 7.51$ ; ( $p = 0.9995$ ). Таким образом, в водном растворе 2,5-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 7.51$ .

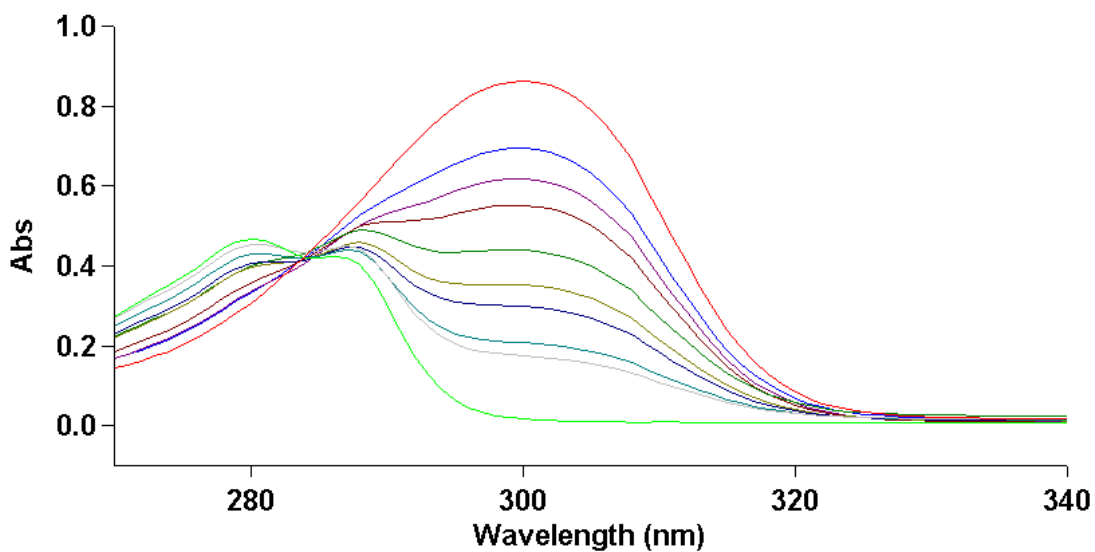


Рисунок 19 – ЭСП серии растворов 2,5-дихлорфенола (пояснения в 2.3.2.5)

Таблица 18 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,5-трихлорфенола

(Cary 100,  $l = 1$  см,  $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.86$ ,  $\lambda_{\max} = 300$  нм)

$x$	$A$	$y$
1.10	0.0164	
6.96	0.2073	0.5357
7.22	0.2990	0.2999
7.34	0.3519	0.1826
7.50	0.4391	0.0009
7.75	0.5512	-0.2347
7.92	0.6184	-0.3917
8.10	0.6947	-0.6061
12.9	0.8627	



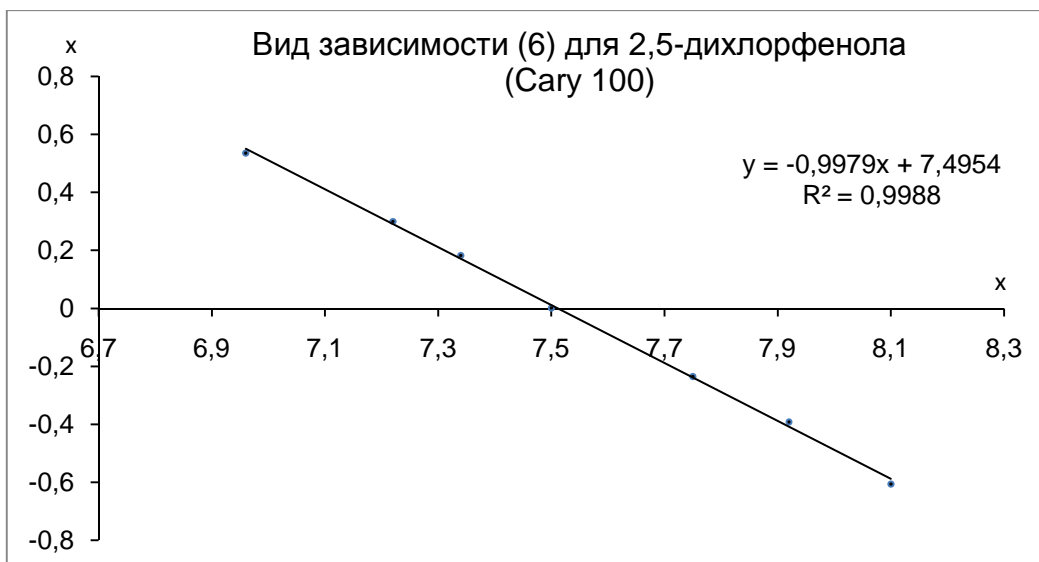


Рисунок 20 – График зависимости (6) для 2,5-дихлорфенола по данным таблицы

18

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от pH, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -1.00x + 7.50$ ; ( $p = 0.9994$ ). Таким образом, в водном растворе 2,4,5-трихлорфенол имеет величину  $pK_a = 7.50$ .

### 2.3.2.6 Определение константы диссоциации 2,6-дихлорфенола

Для определения константы диссоциации 2,6-дихлорфенола спектрофотометрическим методом была приготовлена серия водных растворов с изомолярной концентрацией вещества  $C = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Полностью протонированную форму получали на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, депротонированную – на фоне 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Промежуточные равновесные формы 2,6-дихлорфенола получали на фоне буферных растворов в указанном выше диапазоне. Результаты проведённого исследования на спектрофотометре СФ-46 представлены в таблице 19 и на рисунке 21. Электронные спектры поглощения, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100, приведены на рисунке 22, результаты исследования – в таблице 20 и на рисунке 23.

Таблица 19 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,6-дихлорфенола(СФ-46,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.84$ ,  $\lambda_{\max} = 301\text{ нм}$ )

$x$	$A$	$y$
1.10	0.016	
5.85	0.083	1.0530
6.22	0.159	0.6778
6.40	0.215	0.4970
6.69	0.324	0.2241
6.96	0.450	-0.0464
7.13	0.527	-0.2129
7.32	0.615	-0.4252
7.56	0.702	-0.6964
7.91	0.761	-0.9745
8.05	0.777	-1.0820
12.9	0.840	

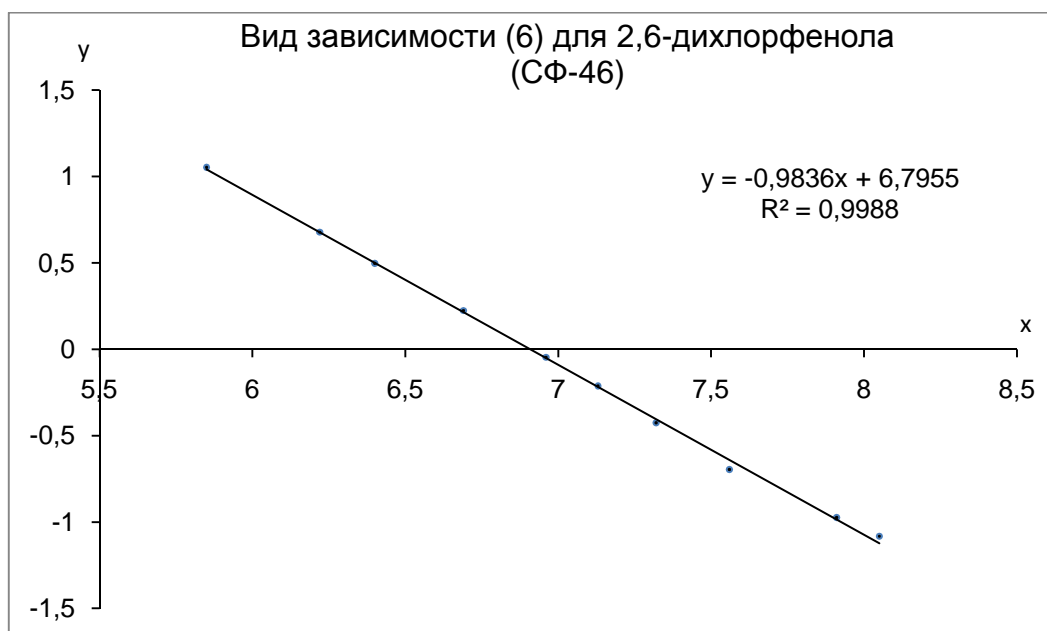


Рисунок 21 – График зависимости (6) для 2,6-дихлорфенола по данным таблицы 19

Уравнение зависимости логарифма ионизационного отношения от рН, (6), рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -0.98x + 6.80$ ; ( $p = 0.9994$ ). Таким образом, в водном растворе 2,6-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6.80$ .

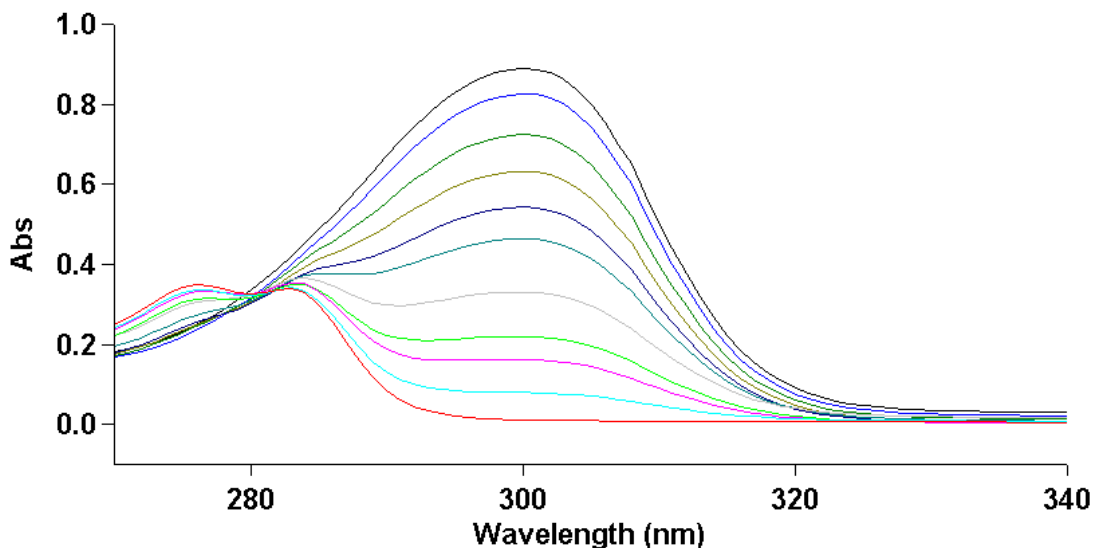


Рисунок 22 – ЭСП серии растворов 2,6-дихлорфенола (пояснения в 2.3.2.6)

Таблица 20 – Данные для расчёта  $pK_a$  2,6-дихлорфенола

(Cary 100,  $l = 1\text{ см}$ ,  $C_M = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\lg \epsilon = 3.86$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 300\text{ нм}$ )

$x$	$A$	$y$
1.10	0.0114	
5.85	0.0797	1.0736
6.22	0.1616	0.6850
6.40	0.2200	0.5060
6.69	0.3302	0.2436
6.96	0.4637	-0.0269
7.13	0.5426	-0.1859
7.32	0.6328	-0.3851
7.56	0.7240	-0.6359
8.05	0.8266	-1.1175
12.9	0.8888	

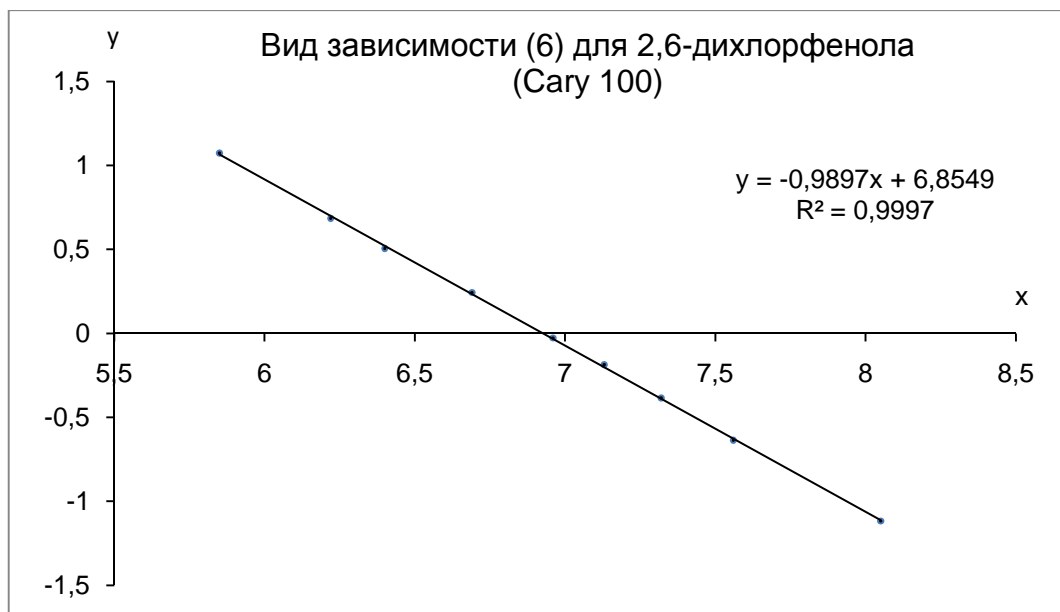


Рисунок 23 – График зависимости (6) для 2,6-дихлорфенола по данным таблицы 20

Уравнение зависимости, рассчитанное МНК, имеет вид:  $y = -0,99x + 6,85$ ; ( $p = 0,9998$ ). Таким образом, в водном растворе 2,6-дихлорфенол имеет величину  $pK_a = 6,85$ .

Обобщённые результаты определения  $pK_a$  изученных полихлорфенолов приведены в таблице 21.

Кислотность полихлорфенолов обусловлена наличием протона гидроксильной группы. Как видно из таблицы 21, кислотность производных фенола увеличивается с ростом числа атомов хлора в бензольном кольце. Можно отметить явную зависимость кислотности полихлорфенолов от взаимного положения  $\sigma$ -акцепторных заместителей (согласованное влияние и несогласованное) [103].

Максимальной кислотностью обладает полностью замещённый представитель систематического ряда – пентахлорфенол. Наименьшую кислотность имеет 2,5-дихлорфенол, так как проявляется несогласованное влияние атомов хлора на подвижность протона фенольного гидроксила. Стоит отметить, что при согласованном влиянии  $\sigma$ -акцепторов, как в молекуле 2,6-дихлорфенола, кислотность даже выше, чем в случае 2,4,5-трихлорфенола.

Таблица 21 – Результаты определения констант протолитического равновесия исследуемых полихлорфенолов

Название вещества	Потенциометрическое определение	Спектрофотометрические характеристики определения $pK_a$ (числитель – СФ-46 / знаменатель – Сагу 100)		
		$C_M$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\lambda_{max}$ , нм	Уравнение зависимости
ПХФ	не проводили	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{322}{322}$	$y = -1.02x + 4.75$ ( $p = 0.9988$ ) $y = -1.03x + 4.83$ ( $p = 0.9983$ )
2,3,4,6-ТехФ	не проводили	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{318}{318}$	$y = -1.00x + 5.33$ ( $p = 0.9998$ ) $y = -1.02x + 5.47$ ( $p = 0.9997$ )
2,4,6-ТХФ	не проводили	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$\frac{313}{313}$	$y = -1.01x + 6.26$ ( $p = 0.9990$ ) $y = -0.99x + 6.14$ ( $p = 0.9993$ )
2,4,5-ТХФ	$y = -1.02x + 6.96$ ( $p = 0.9999$ )	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$\frac{312}{313}$	$y = -1.00x + 6.99$ ( $p = 0.9996$ ) $y = -0.99x + 6.93$ ( $p = 0.9996$ )
2,6-ДХФ	$y = -1.01x + 6.82$ ( $p = 0.9989$ )	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$\frac{301}{300}$	$y = -0.98x + 6.80$ ( $p = 0.9994$ ) $y = -0.99x + 6.85$ ( $p = 0.9998$ )
2,5-ДХФ	$y = -1.01x + 7.45$ ( $p = 0.9999$ )	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$\frac{301}{300}$	$y = -1.00x + 7.51$ ( $p = 0.9995$ ) $y = -1.00x + 7.50$ ( $p = 0.9994$ )

Найденные величины  $pK_a$  хорошо согласуются с результатами, рассчитанными с помощью уравнения Гаммета [111]:

$pK_a = pK_{aH} - \rho \sum \sigma_i$ , где  $pK_{aH} = 9.90$  (для фенола),  $\rho = 2.25$  (для полихлорфенолов) и  $\sigma_i = 0.68; 0.37; 0.22$  для орто-, мета- и пара-положений, соответственно. Таким образом, для изученных соединений рассчитанные величины  $pK_a$  составляют: пентахлорфенол 4.68; 2,3,4,6-тетрахлорфенол 5.51; 2,4,6-трихлорфенол 6.34; 2,4,5-трихлорфенол 7.04; 2,6-дихлорфенол 6.84; 2,5-дихлорфенол 7.54.

Полученные величины  $pK_a$  изученных полихлорфенолов хорошо согласуются с литературными данными, приведёнными в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты определения констант протолитического равновесия исследуемых полихлорфенолов различными авторами [100, 101]

$pK_a$	Источник	$pK_a$	Источник
<b>2,5-дихлорфенол</b>		<b>2,3,4,6-тетрахлорфенол</b>	
6.45	Doedens 1967	5.38	Doedens 1967
7.51	Pearce & Simkins 1968	5.40	Blackman et al. 1955
7.51	Sillen & Martell 1971	5.30	Sillen & Martell 1971
<b>2,6-дихлорфенол</b>		5.30	McLeese et al. 1979
6.80	Doedens 1967	5.22	Ugland et al. 1981
6.79	Pearce & Simkins 1968	5.40	Schellenberg et al. 1984
6.79	Sillen & Martell 1971	5.62	Xie & Dyrssen 1984
6.79	Xie & Dyrssen 1984	5.39	Leurenberger et al. 1985
6.78	Dean 1985	<b>пентахлорфенол</b>	
6.54	Nendza & Seydel 1988	4.92	Doedens 1967
<b>2,4,5-трихлорфенол</b>		4.80	Blackman et al. 1955
7.43	Doedens 1967	4.74	Callahan et al. 1979
7.00	Blackman et al. 1955	5.25	Schellenberg et al. 1984
7.00	Sillen & Martell 1971	4.90	Xie & Dyrssen 1984
6.70	Ugland et al. 1981	4.75	Leurenberger et al. 1985
6.94	Schellenberg et al. 1984	4.60	Nendza & Seydel 1988
7.37	Dean 1985	4.70	Shiu et al. 1994
6.83	Nendza & Seydel 1988		
6.72	[101]		
<b>2,4,6-трихлорфенол</b>			
7.42	Doedens 1967		
6.10	Blackman et al. 1955		
6.10	Sillen & Martell 1971		
5.99	Callahan et al. 1979		
6.15	Schellenberg et al. 1984		
6.21	Xie & Dyrssen 1984		
5.97	Nendza & Seydel 1988		
6.00	[101]		

Для других полихлорфенолов приведены следующие диапазоны величин  $pK_a$ : 2,3-дихлорфенол (6.44-7.78); 2,4-дихлорфенол (7.85-8.09); 3,4-дихлорфенол

(7.39-8.68); 3,5-дихлорфенол (6.92-8.27); 2,3,4-трихлорфенол (6.50-7.66); 2,3,5-трихлорфенол (6.43-7.37); 2,3,6-трихлорфенол (5.80-7.13); 3,4,5-трихлорфенол (6.50-7.84); 2,3,4,5-тетрахлорфенол (5.30-6.96); 2,3,5,6-тетрахлорфенол (5.02-5.48) [100, 101].

Таким образом, весь систематический ряд полихлорфенолов охватывает диапазон  $pK_a$  от 4.60 до 8.68.

Согласно [112] зона максимальной экстракции слабой кислоты находится при  $pH \leq pK_a - 2$ , когда все фенолы находятся в молекулярной форме и способны к переходу в органическую фазу, что для всего ряда полихлорфенолов будет при  $pH < 2.60$ , и полностью депротонированы при  $pH \geq pK_a + 2$  (для реэкстракции в водную фазу) – при  $pH > 10.68$ .

#### **2.4 Оценка возможности определения полихлорфенолов без дериватизации**

Первым этапом работы при газохроматографическом исследовании возможности определения полихлорфенолов был анализ свободных (неацилированных) производных фенола.

Разделение свободных полихлорфенолов проводили на рекомендуемой для этой цели фирмой Agilent Technologies капиллярной колонке HP-50+ (длина 25 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0.25 мкм).

Режим хроматографа для анализа хлорфенолов был следующий: температура детектора (ДЭЗ) 280 °С; температура испарителя (инжектора) 250 °С. Температура термостата колонки изменялась по следующей программе: изотермический нагрев 1 минуту при 70 °С, далее повышали температуру до 120 °С со скоростью 10 °С/мин и далее до 240 °С со скоростью 20 °С/мин.

В качестве газа-носителя (через капиллярную колонку) использовался водород (как наименее вязкий) со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин при делении потока 1:10. Общее время анализа составляло 15 минут.

Растворы индивидуальных полихлорфенолов были проанализированы в приведённых выше условиях и оценена возможность их анализа газохроматографическим методом с детектором электронного захвата.

Времена удерживания индивидуальных полихлорфенолов были определены для каждого соединения, на основе чего были составлены 2 смеси для изучения количественных характеристик возможности совместного определения полихлорфенолов, разделение которых реально в условиях анализа. Хроматограммы приведены на рисунках 24 и 25. Времена удерживания индивидуальных полихлорфенолов представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Времена удерживания полихлорфенолов на капиллярной колонке НР-50+ при оптимальных условиях разделения

Полихлорфенол	Время удерживания, мин		
	$t_R$	$\Delta t$	$t_{отн}$
2,5-дихлорфенол	5.233	-6.744	0.437
2,4-дихлорфенол	5.277	-6.700	0.441
2,3-дихлорфенол	5.583	-6.394	0.466
2,6-дихлорфенол	5.979	-5.998	0.499
2,3,5-трихлорфенол	7.407	-4.570	0.618
2,4,6-трихлорфенол	7.796	-4.181	0.651
2,4,5-трихлорфенол	7.807	-4.170	0.652
3,5-дихлорфенол	8.104	-3.873	0.677
2,3,4-трихлорфенол	8.227	-3.750	0.687
2,3,6-трихлорфенол	8.435	-3.542	0.704
3,4-дихлорфенол	8.845	-3.132	0.738
2,3,5,6-тетрахлорфенол	10.383	-1.594	0.867
2,3,4,5-тетрахлорфенол	10.387	-1.590	0.867
2,3,4,6-тетрахлорфенол	10.496	-1.481	0.876
3,4,5-трихлорфенол	11.385	-0.592	0.951
гексахлорбензол	11.977	0	1
пентахлорфенол	12.925	0.948	1.079



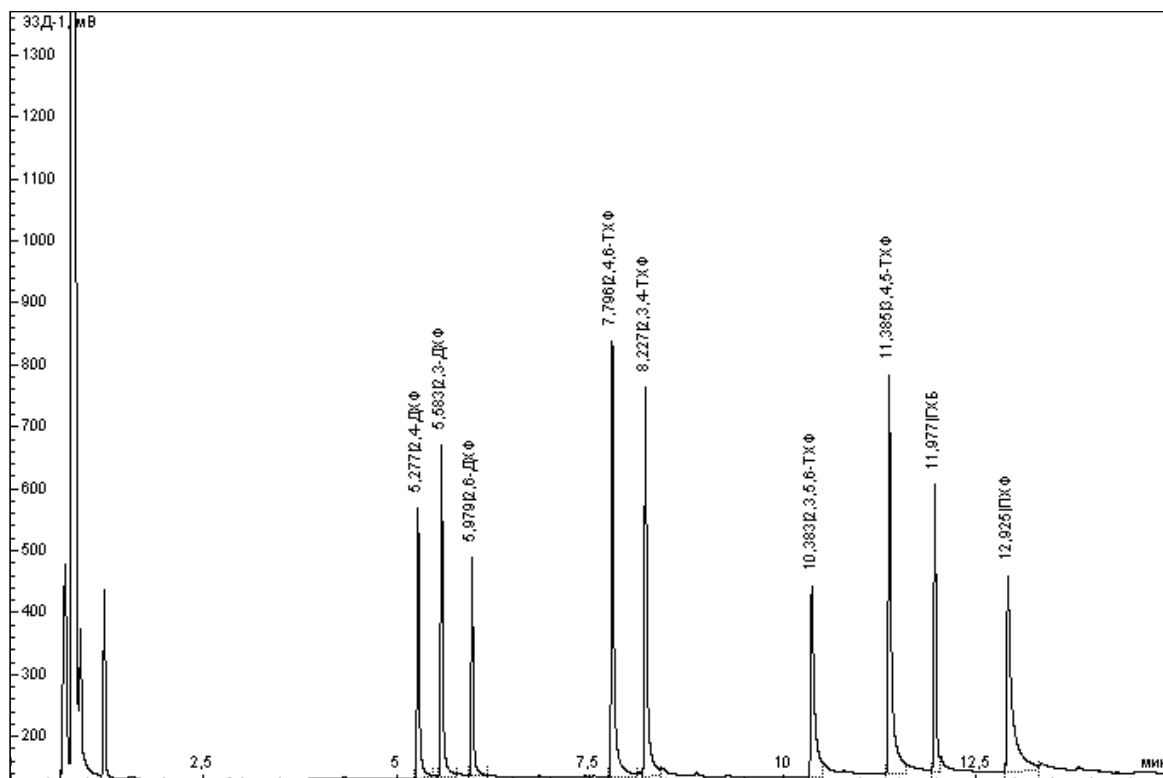


Рисунок 24 – Хроматограмма смеси 1 (стандарт), без ацилирования

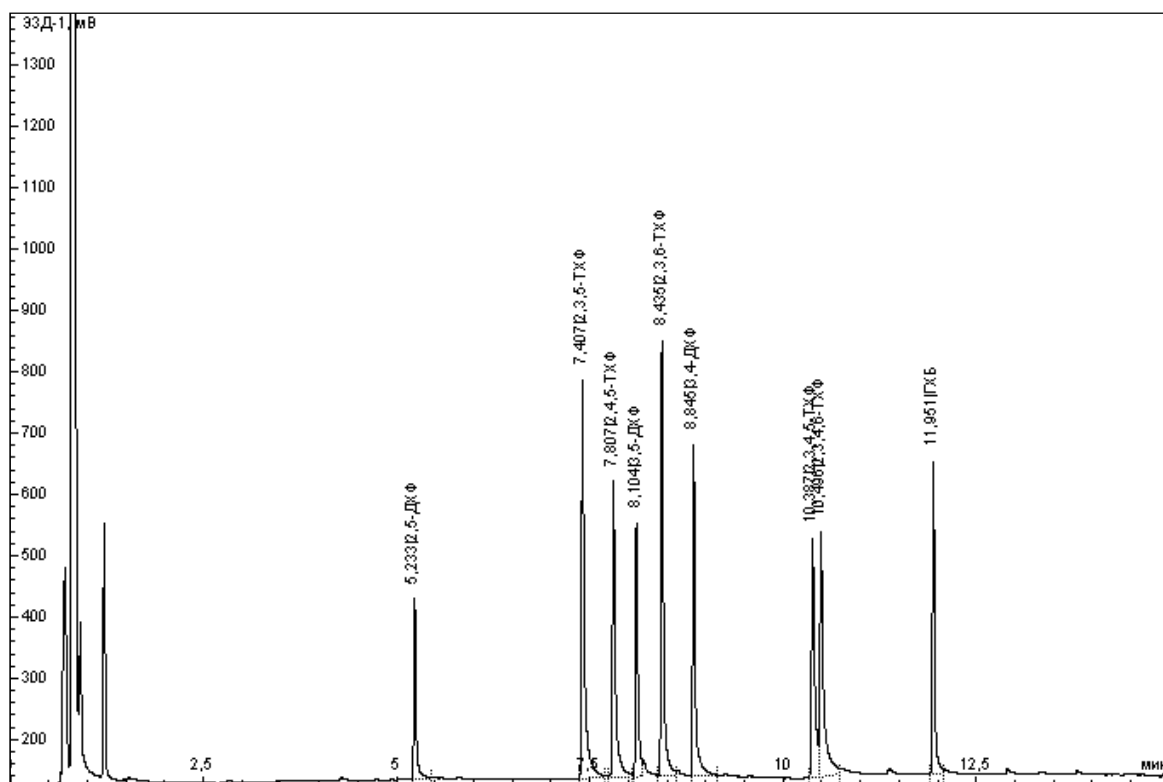


Рисунок 25 – Хроматограмма смеси 2 (стандарт), без ацилирования

За основу методики взята процедура из наиболее простого и распространённого варианта определения полихлорфенолов [86], но без стадии дериватизации ангидридом уксусной кислоты и проведено её изучение.

Для прямого определения полихлорфенолов без ацилирования в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> вносили 1 см<sup>3</sup> смеси в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, подкисляли 2 моль/дм<sup>3</sup> серной кислотой (до *pH* 2) и дважды экстрагировали толуолом порциями по 15 и 5 см<sup>3</sup>. Далее полихлорфенолы реэкстрагировали в 20 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия 0.15 моль/дм<sup>3</sup> и очищали водную фазу 5 см<sup>3</sup> гексана встряхиванием в течение 3 минут. Далее добавляли внутренний стандарт, в качестве которого был выбран гексахлорбензол, подкисляли 0.5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4) до *pH* 2 и экстрагировали полихлорфенолы в гексан дважды порциями по 10 и 5 см<sup>3</sup>. Органическую фазу отделяли, сушили сульфатом натрия, концентрировали до 0.2 см<sup>3</sup> в микропробирке и анализировали на газовом хроматографе.

Выбор гексана в качестве экстрагента свободных полихлорфенолов обусловлен рядом преимуществ: низкая температура кипения облегчает его очистку, а также концентрирование экстрактов упариванием. Неполярный гексан даёт малый отклик на ЭЗД и хорошо отделяется от определяемых полихлорфенолов.

Для количественной оценки потерь, происходящих на данном этапе процедуры, был приготовлен эталонный образец тех же смесей в гексане с добавлением внутреннего стандарта в концентрациях, учитывающих последующее концентрирование пробы.

Основная проблема при экстракционном извлечении, как и при определении с ацилированием, после добавления кислоты (или её образовании при добавлении ангидрида) связана с выделением углекислого газа за счёт взаимодействия с карбонатом в делительной воронке, что затрудняет экстракцию и может приводить к потерям аналитов. В связи с чем была проведена работа по поиску вариантов замены раствора карбоната для реэкстракции полихлорфенолов

и последующего добавления кислоты без газовыделения и потери части раствора из делительной воронки при экстракции.

Согласно некоторым источникам для реэкстракции фенолов использовался раствор гидрофосфата натрия [84], поэтому для дальнейшей работы применяли как раствор гидрофосфата натрия, так и фосфатный буферный раствор с  $pH$  10.7. При выборе реэкстрагента проверяли степень извлечения, для этого из толуола полихлорфенолы реэкстрагировали соответствующими водными растворами.

Для определения степени извлечения полихлорфенолов из толуола при реэкстракции вносили раствор смеси некоторых полихлорфенолов в органическую фазу, чтобы исключить потери на стадии экстракции из воды. В качестве щелочной среды для реэкстракции хлорфенолов сравнивали гидрофосфат натрия различной молярности (таблица 24), а также 0.15 М раствор карбоната натрия, 0.15 М гидрофосфат натрия и фосфатный буферный раствор с  $pH$  10.7 (таблица 25).

Все оценки степеней извлечения и реэкстракции проводили при ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ), значения коэффициентов вариации во всех результатах не превышали 2 %.

Таблица 24 – Степень реэкстракции полихлорфенолов из толуола в раствор гидрофосфата натрия различной концентрации

Полихлорфенол	Степень извлечения, в %		
	0.10 М раствор	0.15 М раствор	0.20 М раствор
2,6-дихлорфенол	59	56	60
2,3-дихлорфенол	23	20	23
2,4,6-трихлорфенол	55	52	54
2,4,5-трихлорфенол	26	23	25
3,4,5-трихлорфенол	<11	<10	<11
2,3,5,6-тетрахлорфенол	74	69	71
пентахлорфенол	56	53	66

Результаты исследований степени извлечения хлорфенолов из толуола в растворы гидрофосфата натрия ( $pH \approx 9$ ) различной концентрации показали, что реэкстракция не проходит количественно.

При использовании 0.1, 0.15 и 0.20 М раствора наблюдалось существенное уменьшение пиков полихлорфенолов. Степень извлечения других веществ была довольно низкой и варьировала от 20 до 70 %. Для повышения щёлочности был приготовлен фосфатный буферный раствор с  $pH$  10.7.

Таблица 25 – Степень реэкстракции полихлорфенолов из толуола

Полихлорфенол	Степень извлечения, в %		
	0.15 моль/дм <sup>3</sup> карбонат натрия	0.15 моль/дм <sup>3</sup> гидрофосфат натрия	фосфатный буферный раствор, pH 10.7
2,6-дихлорфенол	98	56	97
2,3-дихлорфенол	89	20	95
2,4,6-трихлорфенол	97	52	97
2,4,5-трихлорфенол	92	23	95
3,4,5-трихлорфенол	86	10	87
2,3,5,6-тетрахлорфенол	97	69	106
пентахлорфенол	99	53	101

Дальнейшую экстракцию гексаном (после очистки реэкстракта) после подкисления пробы проводили различными объёмами раствора серной кислоты, подбирая оптимальный объём так, чтобы  $pH < 2$ .

Однократная экстракция не привела к количественному извлечению полихлорфенолов, поэтому применяли экстракцию гексаном дважды объёмами по 10 и 5 см<sup>3</sup>. Результаты сравнения степеней извлечения полихлорфенолов приведены в таблице 26.

Таким образом, использование фосфатного буферного раствора и повторная двойная экстракция гексаном после подкисления реэкстракта привели практически к количественному извлечению полихлорфенолов, увеличив степени извлечения по сравнению с раствором карбоната натрия от 4 до 10 %.

Таблица 26 – Степени извлечения полихлорфенолов в гексан

Полихлорфенол	Степень извлечения, в %			
	0.15 моль/дм <sup>3</sup> карбонат натрия		фосфатный буферный раствор, рН 10.7	
	10 см <sup>3</sup>	(10 + 5) см <sup>3</sup>	10 см <sup>3</sup>	(10 + 5) см <sup>3</sup>
2,4-дихлорфенол	88	100	-	98
2,3-дихлорфенол	87	92	-	93
2,6-дихлорфенол	86	94	-	96
2,5-дихлорфенол	89	92	91	96
3,5-дихлорфенол	83	88	70	92
3,4-дихлорфенол	67	67	40	74
2,4,6-трихлорфенол	80	96	-	97
2,3,4-трихлорфенол	91	99	-	100
3,4,5-трихлорфенол	76	90	-	93
2,3,5-трихлорфенол	82	94	93	93
2,4,5-трихлорфенол	85	93	90	94
2,3,6-трихлорфенол	89	96	98	103
2,3,5,6-тетрахлорфенол	87	96	-	94
2,3,4,5-тетрахлорфенол	101	101	92	100
2,3,4,6-тетрахлорфенол	95	79	82	89
пентахлорфенол	84	100	-	97

Далее были оценены степени извлечения при выполнении всей процедуры определения полихлорфенолов без использования ангидрида уксусной кислоты в качестве дериватирующего агента. Лишь для некоторых соединений степень извлечения была приемлема для целей количественного анализа:

- для 2,3,6-трихлорфенола и 2,3,4,5-тетрахлорфенола  $R_x = 1.00$ ;
- для 2,4-, 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,5-трихлорфенолов, 2,3,5,6-, 2,3,4,6-тетрахлорфенолов и пентахлорфенола  $R_x = 0.90$ ;
- для 2,3-, 2,5-дихлорфенолов  $R_x = 0.80$ ;
- для 3,5-дихлорфенола и 3,4,5-трихлорфенола  $R_x = 0.70$ ;
- для 3,4-дихлорфенола  $R_x = 0.50$ .

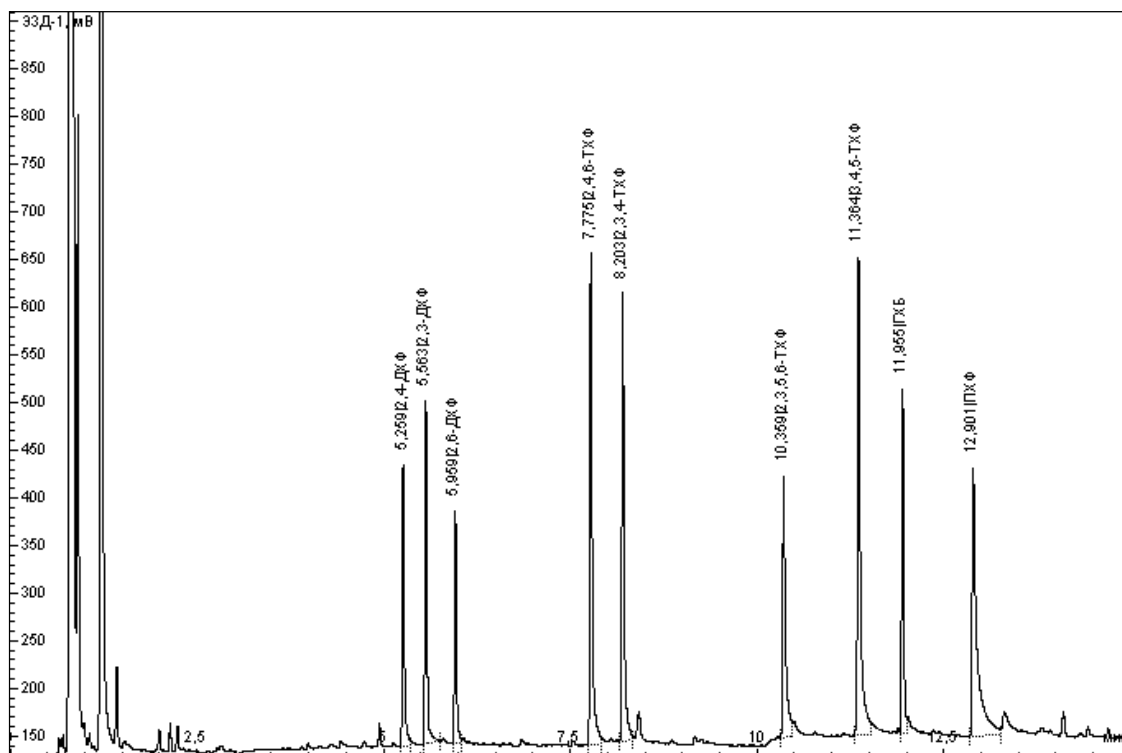


Рисунок 26 – Хроматограмма смеси 1 без ацилирования  
(концентрации приведены в таблице 25)

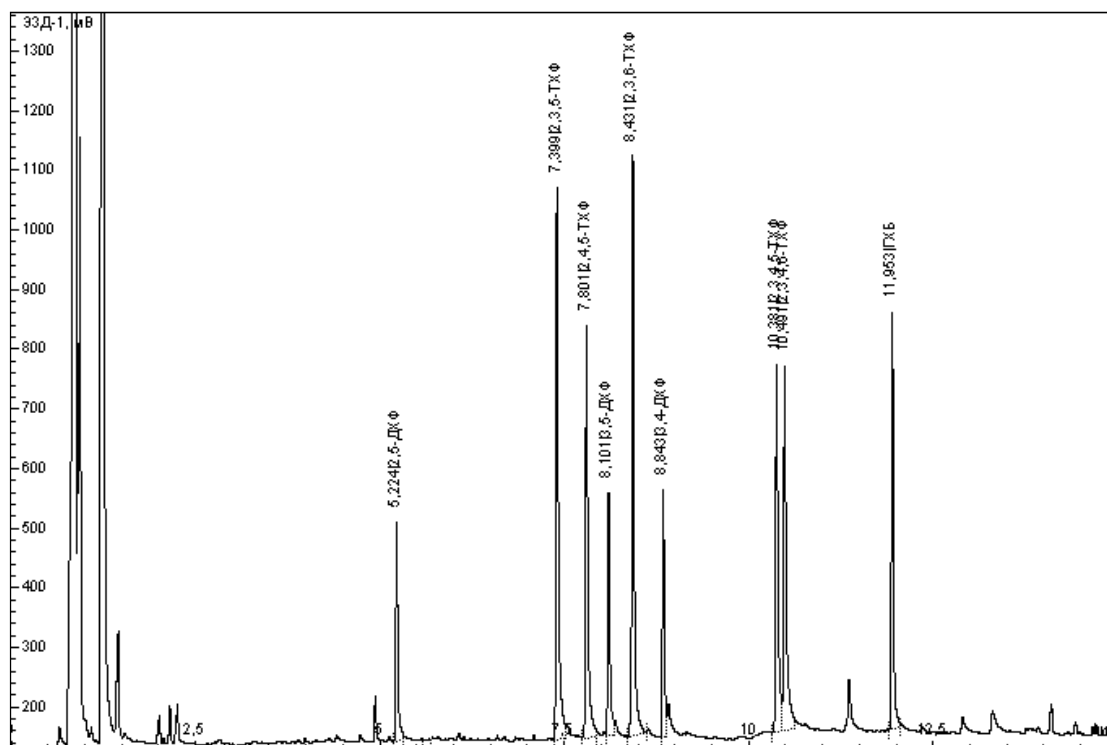


Рисунок 27 – Хроматограмма смеси 2 без ацилирования  
(концентрации приведены в таблице 25)

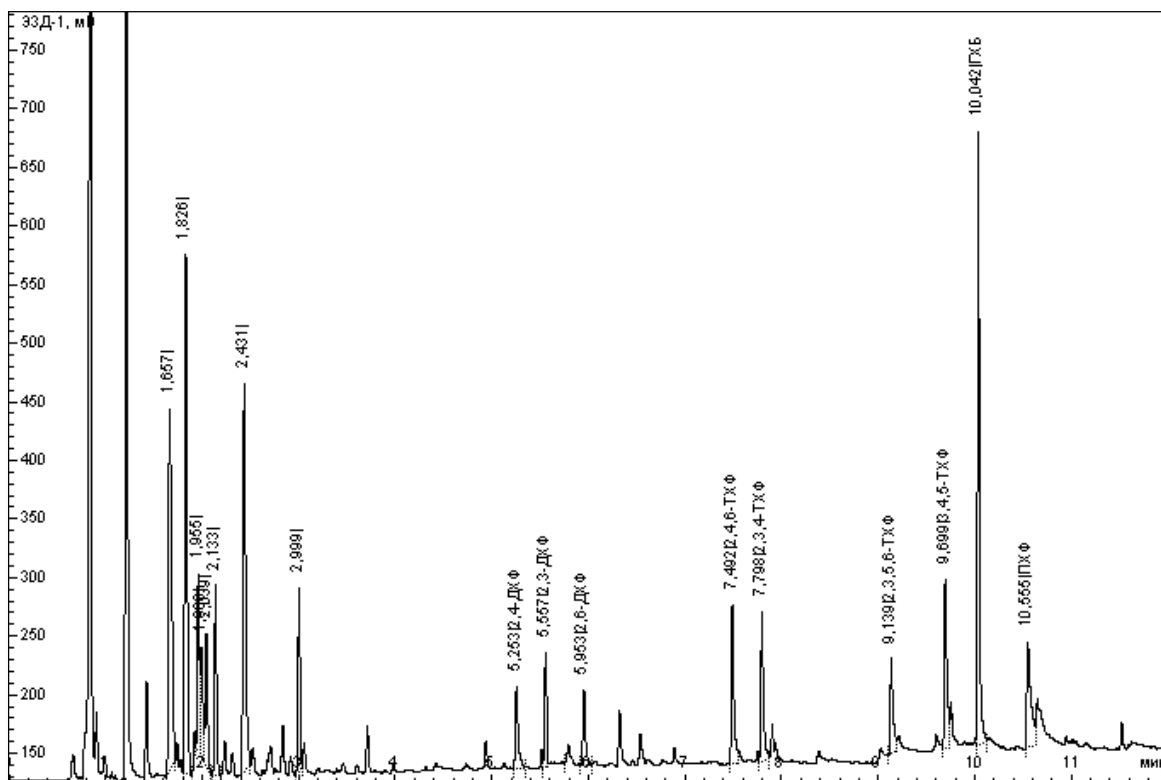


Рисунок 28 – Хроматограмма смеси 1 без ацилирования  
(концентрации приведены в таблице 26)

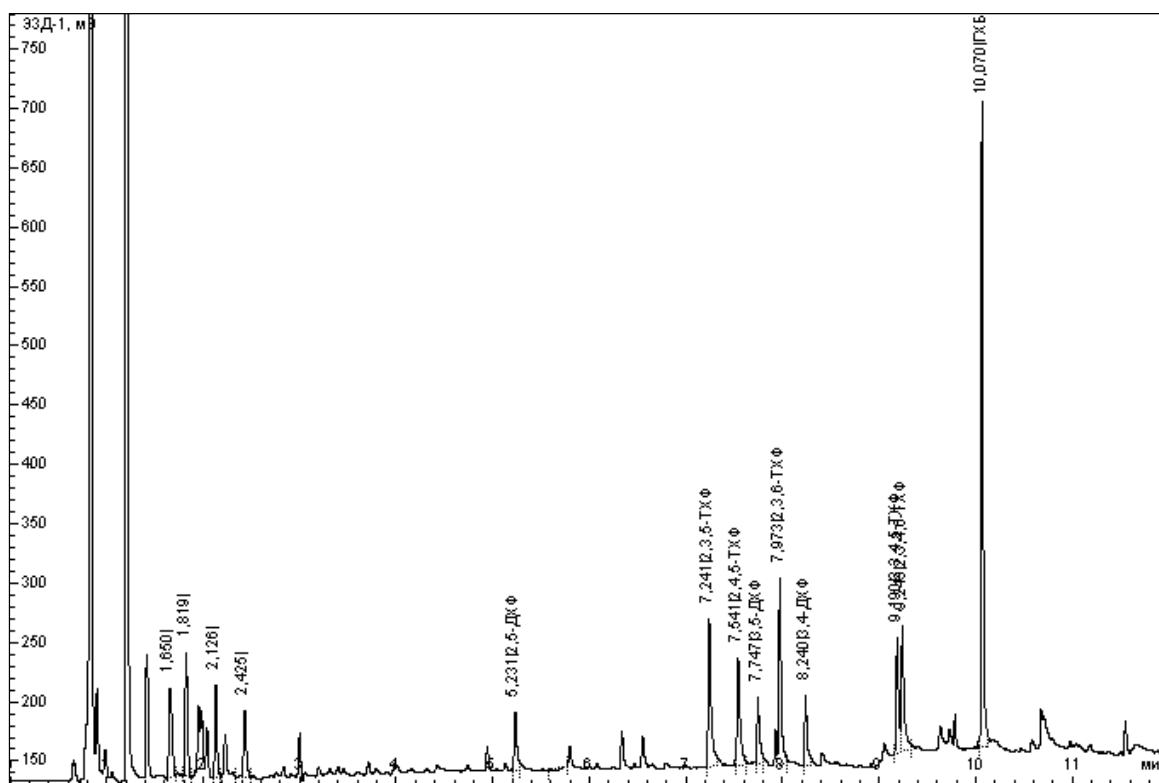


Рисунок 29 – Хроматограмма смеси 2 без ацилирования  
(концентрации приведены в таблице 26)

Для апробации методики определения была проведена серия измерений в условиях повторяемости при высоких концентрациях определяемых полихлорфенолов (рисунок 26, 27) и при низких (рисунок 28, 29). По полученным данным были рассчитаны некоторые метрологические характеристики для данной методики (таблица 27, 28). Определение более низких концентраций по данной процедуре оказалось нецелесообразно из-за значительного уменьшения отношения сигнал/шум.

Таблица 27 – Результаты определения полихлорфенолов без ацилирования для высоких концентраций ( $n = 7$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{p,f} = 2.45$ )

Полихлорфенол	Введено $C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено $\bar{X}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$V$ , %	$\Theta = \bar{X} - C$	$\frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$
2,4-дихлорфенол	3.20	3.14	6.4	- 0.06	0.19
2,3-дихлорфенол	3.20	3.36	5.4	+ 0.16	0.17
2,6-дихлорфенол	3.20	3.18	5.2	- 0.02	0.15
2,5-дихлорфенол	3.20	3.53	2.2	+ 0.33	0.08
3,5-дихлорфенол	3.20	3.58	4.4	+ 0.38	0.14
3,4-дихлорфенол	3.20	3.62	5.6	+ 0.42	0.19
2,4,6-трихлорфенол	0.40	0.39	8.2	- 0.01	0.03
2,3,4-трихлорфенол	0.40	0.40	4.9	0	0.02
3,4,5-трихлорфенол	2.00	1.86	11	- 0.15	0.18
2,3,5-трихлорфенол	0.40	0.39	1.1	- 0.01	0.01
2,4,5-трихлорфенол	0.40	0.42	4.1	+ 0.02	0.02
2,3,6-трихлорфенол	0.40	0.39	2.7	- 0.01	0.01
2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.20	0.19	5.2	- 0.01	0.01
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0.20	0.19	3.3	- 0.01	0.01
2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.20	0.19	3.1	- 0.01	0.01
пентахлорфенол	0.32	0.32	10	0	0.03



Таблица 28 – Результаты определения полихлорфенолов без ацилирования для низких концентраций ( $n = 4$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{p,f} = 3.18$ )

Полихлорфенол	Введено С, мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено $\bar{X}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	V, %	$\Theta = \bar{X} - C$	$\frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$
2,4-дихлорфенол	0.64	0.70	7.7	+ 0.06	0.08
2,3-дихлорфенол	0.64	0.81	3.0	+ 0.17	0.04
2,6-дихлорфенол	0.64	0.73	3.2	+ 0.09	0.04
2,5-дихлорфенол	0.64	0.64	5.2	0	0.05
3,5-дихлорфенол	0.64	0.79	6.1	+ 0.15	0.08
3,4-дихлорфенол	0.64	0.79	5.0	+ 0.15	0.06
2,4,6-трихлорфенол	0.080	0.085	7.4	+ 0.005	0.010
2,3,4-трихлорфенол	0.080	0.081	4.3	+ 0.001	0.006
3,4,5-трихлорфенол	0.40	0.36	14	- 0.04	0.08
2,3,5-трихлорфенол	0.080	0.085	4.2	+ 0.005	0.006
2,4,5-трихлорфенол	0.080	0.087	3.5	+ 0.007	0.005
2,3,6-трихлорфенол	0.080	0.095	2.8	+ 0.015	0.040
2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.040	0.038	4.2	- 0.002	0.003
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0.040	0.043	4.0	+ 0.003	0.003
2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.040	0.046	8.6	+ 0.006	0.006
пентахлорфенол	0.064	0.068	11	+ 0.004	0.012

Как видно из таблиц 27-28, точность определения полихлорфенолов без дериватизации вполне удовлетворительна. Для большей части веществ относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации) не превышает 9%, лишь для пентахлорфенола и 3,4,5-трихлорфенола повышается до 11-14% [113].

Таким образом, определяемые концентрации для большинства полихлорфенолов как с использованием ацилирования, так и без него, ниже, чем установленные значения ПДК, в то время как для дихлорфенолов они несколько

превышают ПДК. Для достижения минимально определяемой концентрации дихлорфенолов уровня ниже ПДК требуются дополнительные исследования возможности такого определения без ацилирования.

В таблице 29 приведено сравнение определяемого по методике без ацилирования минимума концентраций со значениями ПДК воды водных объектов различного назначения.

Таблица 29 – Сравнение минимально определяемых концентраций полихлорфенолов с установленными ПДК

Полихлорфенол	Минимально определяемая концентрация без ацилирования, мкг/дм <sup>3</sup>	ПДК, мкг/дм <sup>3</sup>		
		питьевая вода	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного значения
Дихлорфенолы	0.6	2	-	0.1*
Трихлорфенолы	0.08; 0.4****	4	-	0.1**
Тетрахлорфенолы	0.04	-	1	-
Пентахлорфенол	0.06	-	9	0.5***
«-» - означает отсутствие ПДК для данной группы соединений *) для 2,4-дихлорфенола; **) для 2,4,6-трихлорфенола; ***) для пентахлорфенолята натрия ****) для 3,4,5-трихлорфенола				

Таким образом, из данных таблицы следует, что для наиболее низких значений нормативов ПДК методика определения полихлорфенолов без дериватизации (без ацилирования) не применима, но может использоваться для контроля содержания полихлорфенолов питьевой воды и воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Для понижения минимально определяемых концентраций необходима химическая модификация (дериватизация) полихлорфенолов при газохроматографическом анализе.

## 2.5 Ацилирование полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты

Достаточно простая в исполнении и надёжная процедура дериватизации полихлорфенолов ангидридом уксусной кислоты применяется во многих методиках, где анализируемые вещества подвергались ацетилированию в водном растворе и производные анализировали газохроматографически с ЭЗД, разделяя ацетаты на капиллярной колонке.

В связи с тем, что ангидрид уксусной кислоты включён в список прекурсоров, применение которых в нашей стране ограничено [94], использование таких методик практически невозможно.

Была проведена работа по поиску доступных и сходных по структуре аналогов ангидрида уксусной кислоты для изучения возможности его замены таким образом, чтобы вся процедура анализа оставалась прежней. Одним из подходящих вариантов является ангидрид монохлоруксусной кислоты (рисунок 30).

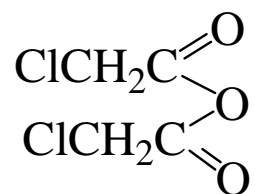


Рисунок 30 – Структурная формула ангидрида монохлоруксусной кислоты

По аналогии с процедурой дериватизации уксусным ангидридом была предпринята попытка проведения этерификации в водной среде. Проба смеси некоторых полихлорфенолов обрабатывалась ангидридом монохлоруксусной кислоты. Этерификация сопровождалась гидролизом как реагента, так и продуктов реакции, что привело к появлению большого числа пиков на

хроматограмме, среди которых идентифицировать хлорированные фенолы затруднительно (рисунок 31).

Поэтому далее была проведена работа по поиску различных вариантов для дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты в неводной среде. Одна из проблем его использования заключалась в подборе растворителя, так как сам ангидрид является твёрдым веществом. Согласно последней стадии анализа при ацилировании уксусным ангидридом, экстракция эфиров проводится н-гексаном, поэтому в качестве растворителя (и одновременно реакционной среды) был проверен именно этот растворитель. Однако, получить растворы со значимыми концентрациями дериватирующего агента не удалось, так как максимально возможная концентрация, то есть растворимость, ангидрида монохлоруксусной кислоты составила около  $5 \text{ мг/см}^3$ , что недостаточно для реакции этерификации.

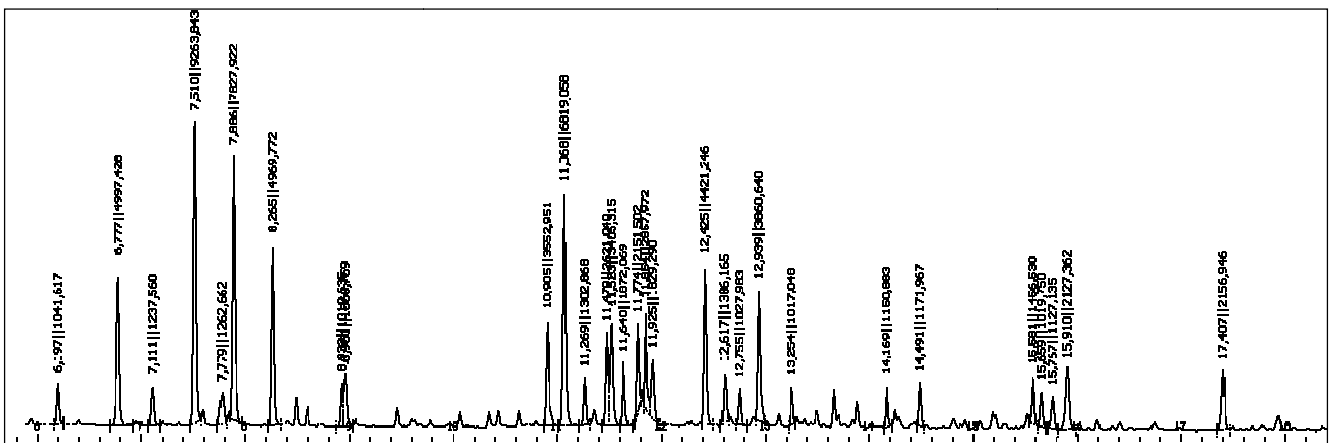


Рисунок 31 – Хроматограмма смеси полихлорфенолов при ацилировании монохлоруксусным ангидридом в водной среде

В работе [91] для ацилирования производных фенола авторы применяли раствор хлоруксусного ангидрида в бензоле. Согласно этой процедуре дериватизации, водный щелочной раствор некоторых хлорпроизводных фенола встряхивали с раствором хлоруксусного ангидрида в бензоле. При попытке воспроизвести эту методику дериватизации не было получено положительных результатов для изучаемых содержаний производных фенола. Была проверена

растворимость ангидрида в толуоле, как в веществе со сходными свойствами, и получены высокие значения растворимости ангидрида. Исходя из выше изложенных методов получения производных, было предложено добавлять катализатор в реакционную среду, в качестве которого был выбран триэтиламин (ТЭА).

Наиболее подходящим растворителем для монохлоруксусного ангидрида и одновременно реакционной средой выбран толуол по причине меньшей токсичности, несмотря на сходные результаты дериватизации с растворами в бензоле при добавлении ТЭА. Более того, экстрагентом для полихлорфенолов из пробы воды является толуол, поэтому извлечённые в него аналиты легко могли быть подвергнуты этерификации [114]. Схема реакции ацилирования при дериватизации приведена на рисунке 32.

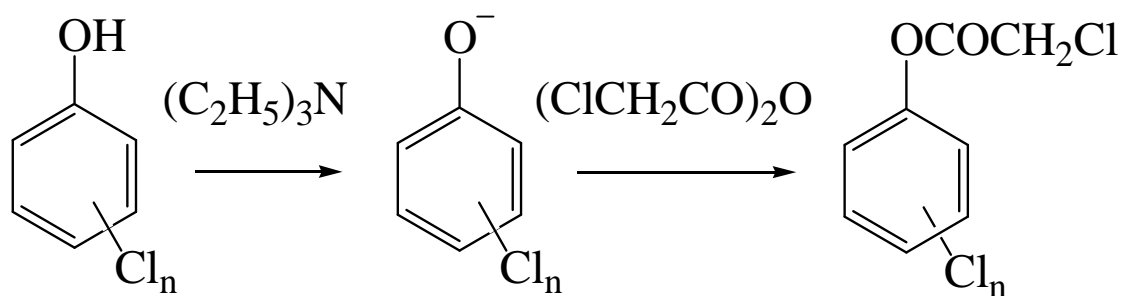


Рисунок 32 – Схема реакции дериватизации

На модельных растворах была подобрана процедура анализа по следующей схеме: экстракция полихлорфенолов из подкисленной пробы воды толуолом, реэкстракция их в щелочной буферный раствор, очистка реэкстракта неполярным растворителем (н-гексаном), подкисление и повторная экстракция толуолом, ацилирование с добавлением раствора ТЭА и хлоруксусного ангидрида с последующим концентрированием и газохроматографическим определением [115].

Режим хроматографа для анализа полихлорфенолов в виде монохлорацетатов был следующий: температура детектора (ЭЗД) 280 °С;

температура испарителя (инжектора) 250 °С; в качестве газа-носителя (через капиллярную колонку) использовался водород (как менее вязкий) со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин при делении потока 1:5.

Для анализа монохлорацетатов полихлорфенолов наилучшее разделение было достигнуто при следующем программировании термостата колонки: начиная с 120 °С температуру увеличивали до 250 °С со скоростью 15 °С/мин. Общее время анализа составило 10 минут.

Результаты определения времён удерживания дериватов полихлорфенолов на капиллярной колонке НР-50+ (длина 25 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм) представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Времена удерживания монохлорацетатов полихлорфенолов

Вещество	Время удерживания, мин		
	$t_R$	$\Delta t$	$t_{омн}$
3,5-дихлорфенилхлорацетат	4.240	-4.229	0.501
2,5-дихлорфенилхлорацетат	4.332	-4.137	0.512
2,4-дихлорфенилхлорацетат	4.335	-4.134	0.512
2,6-дихлорфенилхлорацетат	4.335	-4.134	0.512
2,3-дихлорфенилхлорацетат	4.719	-3.750	0.557
3,4-дихлорфенилхлорацетат	4.803	-3.666	0.567
2,4,6-трихлорфенилхлорацетат	4.973	-3.496	0.587
2,3,5-трихлорфенилхлорацетат	5.318	-3.151	0.628
2,4,5-трихлорфенилхлорацетат	5.418	-3.051	0.640
2,3,6-трихлорфенилхлорацетат	5.472	-2.997	0.646
3,4,5-трихлорфенилхлорацетат	5.840	-2.626	0.690
2,3,4-трихлорфенилхлорацетат	5.927	-2.542	0.700
2,3,5,6-тетрахлорфенилхлорацетат	6.271	-2.198	0.740
2,3,4,6-тетрахлорфенилхлорацетат	6.351	-2.118	0.750
2,3,4,5-тетрахлорфенилхлорацетат	6.767	-1.702	0.799
пентахлорфенилхлорацетат	7.554	-0.915	0.892
4,4'-ДДЭ	8.469	0	1

Как видно из таблицы 30 некоторые вещества имеют близкие (или равные) времена удерживания, поэтому соответствующие им пики на хроматограммах

будут перекрываться. В первую очередь, это вещества с близкими молекулярными массами и некоторые изомеры хлорфенолов. Для изучения поведения всех хлорфенолов были составлены 2 смеси, содержащие вещества, разделение которых было бы оптимально при выбранных условиях.

В связи с тем, что площадь пиков соответствующих монохлорацетатов увеличивалась непропорционально для разных полихлорфенолов, концентрации аналитов и внутреннего стандарта подбирались таким образом, чтобы площади пиков дериватов полихлорфенолов были соизмеримы после реакции этерификации с площадью пика внутреннего стандарта.

Для установления градуировочных коэффициентов готовились образцы аналитов в виде экстрактов хлорацетатов полихлорфенолов без экстракции из пробы воды. Для этого в делительную воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 15 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора (*pH* 10.7), добавляют соответствующий рабочий раствор смеси 1 (или смеси 2), приливают 5 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают содержимое в течение 2 минут. После расслоения фаз проводят все операции, описанные выше, а именно: добавляют 0.5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4), экстрагируют 2 см<sup>3</sup> толуола, после чего следует дериватизация и получение самих хлорацетатов хлорфенолов. Типичные хроматограммы для смеси 1 и 2 представлены на рисунках 33 и 34, соответственно [116].

## 2.6 Выбор условий ацилирования

К числу основных факторов, определяющих количественные характеристики выхода образующихся производных при дериватизации, относятся: соотношение аналита и реагентов для ацилирования (хлоруксусного ангидрида и катализатора), *pH* при проведении самой реакции, время и температура.

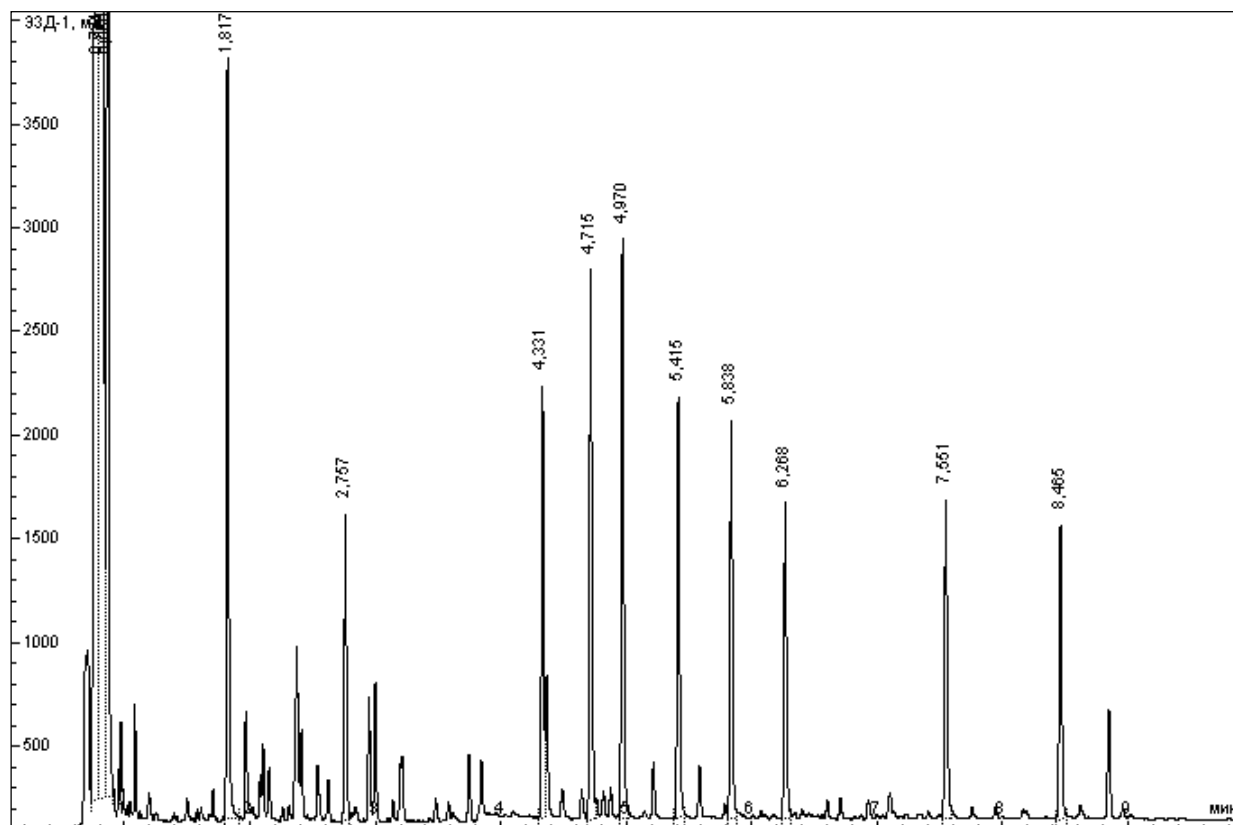


Рисунок 33 – Хроматограмма полихлорфенолов, смесь 1

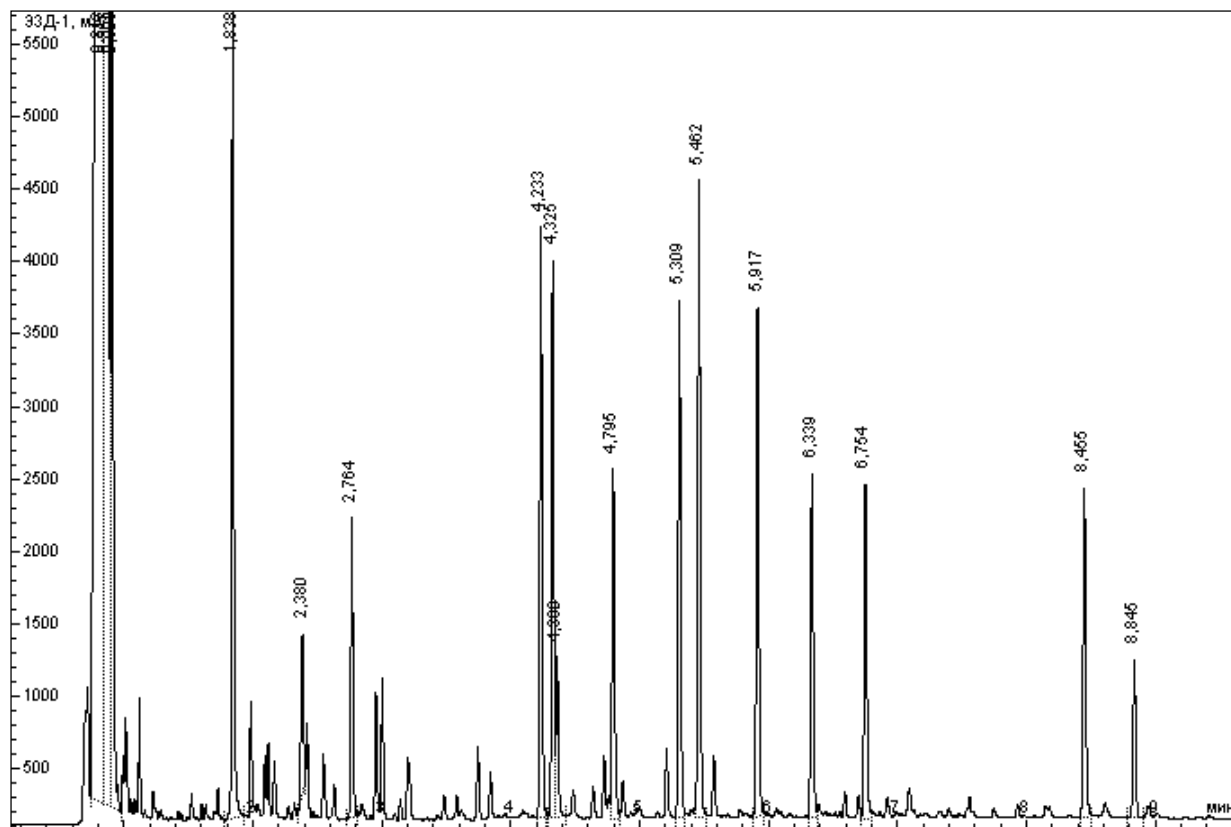


Рисунок 34 – Хроматограмма полихлорфенолов, смесь 2



На модельных смесях были изучены все выше упомянутые параметры. Исследование стадии дериватизации проводили с использованием растворов полихлорфенолов в толуоле, результаты анализа которых принимали за 100 %.

Процедура приготовления этих растворов аналогична описанной выше с заменой растворителя на толуол. Для получения максимально возможных концентраций полихлорфенолов (исходя из рабочего диапазона детектора) было рассчитано суммарное количество вещества фенолов и заведомо десятикратный молярный избыток катализатора с ангидридом. Выход хлорацетатов достигал лишь 50 %. Поэтому увеличивали массу добавляемых реагентов и оценивали по увеличению градуировочных коэффициентов степень ацилирования полихлорфенолов (таблица 31).

В оптимальных условиях по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа подтверждали отсутствие неацилированных (свободных) производных фенола.

Оптимальное соотношение добавляемых катализатора и хлоруксусного ангидрида составило 5 и 20 мг в содержащую полихлорфенолы пробу, соответственно.

Изучение зависимости выхода дериватов от температуры показало, что увеличения аналитического сигнала при нагревании реакционной смеси при дериватизации не происходит. К тому же хорошо известно [83], что образование эфиров при дериватизации увеличивает летучесть аналитов, что может приводить к их потерям при анализе.

Изучение зависимости процента образования эфиров показало, что для завершения реакции ацилирования достаточно 5 минут при комнатной температуре, так как при увеличении времени проведения дериватизации не наблюдалось увеличение градуировочных коэффициентов соответствующих веществ.

Таблица 31 – Степень ацилирования (%) полихлорфенолов при различных соотношениях катализатора и ацилирующего агента

триэтиламин (катализатор) ангидрид	10 мкг 171 мкг	200 мкг 6.88 мг	200 мкг 13.76 мг	10 мг 20 мг	5 мг 20 мг	5 мг 30 мг
3,5-дихлорфенилхлорацетат	70	66	90	91	91	94
2,5-дихлорфенилхлорацетат	0	66	90	91	91	94
2,4-дихлорфенилхлорацетат	0	0	71	97	93	91
2,6-дихлорфенилхлорацетат	0	0	71	97	93	91
2,3-дихлорфенилхлорацетат	50	58	73	91	105	98
3,4-дихлорфенилхлорацетат	70	66	90	91	91	98
2,4,6-трихлорфенилхлорацетат	37	42	83	95	98	104
2,3,5-трихлорфенилхлорацетат	41	54	75	96	96	97
2,4,5-трихлорфенилхлорацетат	37	66	83	99	103	98
2,3,6-трихлорфенилхлорацетат	0	54	75	96	96	102
3,4,5-трихлорфенилхлорацетат	80	84	83	92	99	98
2,3,4-трихлорфенилхлорацетат	41	54	75	96	96	98
2,3,5,6-тетрахлорфенилхлорацетат	25	37	80	97	96	98
2,3,4,6-тетрахлорфенилхлорацетат	35	60	79	98	98	96
2,3,4,5-тетрахлорфенилхлорацетат	35	60	79	98	98	96
пентахлорфенилхлорацетат	33	55	95	98	101	102

Для апробации разработанной методики была проведена серия определений в условиях повторяемости по пять измерений для каждой смеси в рабочем диапазоне концентраций. По полученным данным были рассчитаны некоторые метрологические характеристики для данной методики (таблицы 32 и 33).

Разработанная методика определения полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией монохлоруксусным ангидридом имеет вполне удовлетворительную точность. Относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации) не превышает 6-7 % для диапазона концентраций 0.005-0.010 мкг/дм<sup>3</sup>, лишь для пентахлорфенола повышается до 10 %. Для случая более высоких концентраций 0.050-0.100 мкг/дм<sup>3</sup> относительное стандартное отклонение имеет величину около 3-4 %.

Таблица 32 – Результаты определения полихлорфенолов с дериватизацией, высокие концентрации ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{p,f} = 2.78$ )

Полихлорфенол	Введено $C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено $\bar{X}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$V$ , %	$\Theta = \bar{X} - C$	$\frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$
3,5-дихлорфенол	0.135	0.148	1.4	0.013	0.003
2,5-дихлорфенол	0.135	0.151	1.2	0.016	0.002
2,4-дихлорфенол	0.160	0.169	7.2	-0.009	0.015
2,6-дихлорфенол	0.160	0.169	7.2	-0.009	0.015
2,3-дихлорфенол	0.160	0.156	5.6	-0.004	0.011
3,4-дихлорфенол	0.100	0.107	1.4	0.007	0.002
2,4,6-трихлорфенол	0.100	0.099	2.8	0.001	0.004
2,3,5-трихлорфенол	0.100	0.107	1.4	0.007	0.002
2,4,5-трихлорфенол	0.100	0.099	3.4	0.001	0.004
2,3,6-трихлорфенол	0.100	0.109	2.1	0.009	0.003
3,4,5-трихлорфенол	0.100	0.096	4.1	0.004	0.005
2,3,4-трихлорфенол	0.100	0.106	1.8	0.006	0.002
2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.050	0.050	2.6	0	0.002
2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.050	0.054	1.4	0.004	0.001
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0.050	0.053	1.5	0.003	0.001
пентахлорфенол	0.050	0.050	2.7	0	0.002

## 2.7 Оценка увеличения чувствительности определения

Согласно упомянутым выше закономерностям по увеличению отклика ЭЗД при введении дополнительных электроноакцепторных атомов или группировок [83], была проведена работа по изучению изменения аналитического сигнала при переходе от ацетатов полихлорфенолов к хлорацетатам. Для этого были сопоставлены результаты определения полихлорфенолов с двумя ангидридами. Результаты расчётов приведены в таблице 34.

Таблица 33 – Результаты определения полихлорфенолов с дериватизацией, низкие концентрации ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{p,f} = 2.78$ )

Полихлорфенол	Введено $C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено $X$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$V$ , %	$\Theta = \bar{X} - C$	$\frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$
3,5-дихлорфенол	0.0135	0.0146	4.8	0.0011	0.0009
2,5-дихлорфенол	0.0135	0.0149	4.7	0.0014	0.0009
2,4-дихлорфенол	0.0160	0.0168	8.0	0.0008	0.0017
2,6-дихлорфенол	0.0160	0.0168	8.0	0,0008	0.0017
2,3-дихлорфенол	0.0160	0.0158	6.3	-0,0002	0.0012
3,4-дихлорфенол	0.0100	0.0150	7.6	0,0050	0.0014
2,4,6-трихлорфенол	0.0100	0.0093	3.4	-0,0007	0.0004
2,3,5-трихлорфенол	0.0100	0.0109	5.2	0,0009	0.0007
2,4,5-трихлорфенол	0.0100	0.0091	4.7	-0,0009	0.0005
2,3,6-трихлорфенол	0.0100	0.0116	6.0	0,0016	0.0009
3,4,5-трихлорфенол	0.0100	0.0095	4.8	-0,0005	0.0006
2,3,4-трихлорфенол	0.0100	0.0106	5.0	0,0006	0.0006
2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.0050	0.0051	5.2	0,0001	0.0003
2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.0050	0.0056	4.3	0,0006	0.0003
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0.0050	0.0055	5.6	0,0005	0.0004
пентахлорфенол	0.0050	0.0058	10	0,0008	0.0007

В качестве сравнения использовали значения градуировочных коэффициентов для образцов полихлорфенолов в виде ацетатных эфиров после соответствующей дериватизации.

Ввиду того, что эти результаты были получены с другими внутренними стандартами и отличными концентрациями аналитов, в таблице 34 представлены пересчитанные результаты с учётом концентрации аналитов и внутренних стандартов. Коэффициент 1,61 учитывает соотношение относительной величины

отклика детектора на различные внутренние стандарты, в качестве которых использовались: для смеси 1 – раствор гексахлорбензола (40 нг в пробе), для смеси 2 – раствор линдана (50 нг в пробе).

Таблица 34 – Оценка увеличения чувствительности определения

Смесь ПХФ	Градуировочный коэффициент для ацетатов, $k$	$\frac{k}{1.61}$	$\frac{k}{1.61} : C$	Градуировочный коэффициент для монохлорацетатов $k_I$	Увеличение чувствительности
Смесь 1					
2,6-дихлорфенол	0.8471	0.526	1.052	9.16	8.71
2,3-дихлорфенол	0.9869	0.613	1.226	11.54	9.41
2,4,6-трихлорфенол	0.8017	0.498	4.979	18.86	3.79
2,4,5-трихлорфенол	0.6052	0,376	3.759	13.82	3.68
3,4,5-трихлорфенол	0.7631	0.474	4.739	13.38	2.82
2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.6060	0.376	7.528	21.58	2.87
пентахлорфенол	1.2975	0.806	16.118	23.28	1.44
Смесь 2					
3,5-дихлорфенол	1.0112		1.685	12.40	7.40
2,5-дихлорфенол	0.6344		1.268	11.50	9.10
3,4-дихлорфенол	1.4759		2.459	11.010	4.50
2,3,5-трихлорфенол	0.6430		6.430	15.29	2.40
2,3,6-трихлорфенол	0.5727		5.727	18.94	3.30
2,3,4-трихлорфенол	0.7682		7.682	15.49	2.00
2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.7199		14.398	21.38	1.50
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0.8031		16.062	20.58	1.30

На рисунке 35 представлена оценка увеличения относительной чувствительности определения в зависимости от количества атомов хлора в молекуле полихлорфенола.

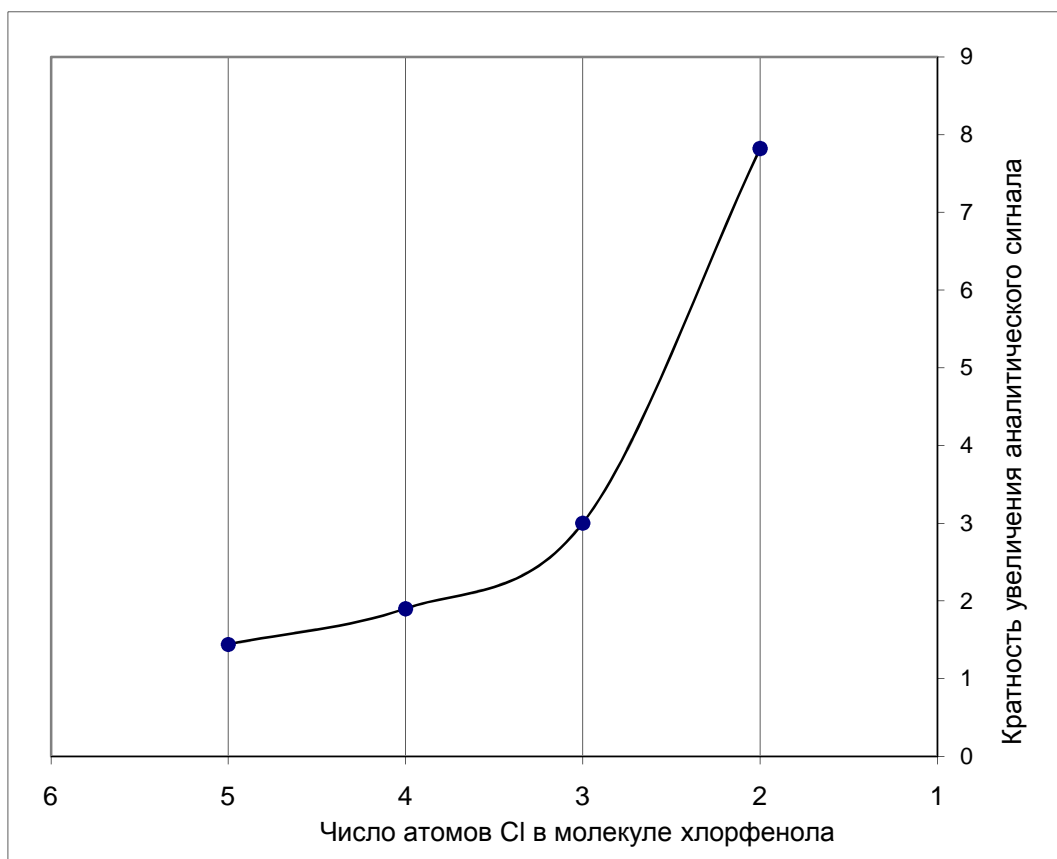


Рисунок 35 – Изменение относительной чувствительности определения

Аналитические сигналы (площади пиков) для монохлорацетатов дихлорфенолов, по сравнению с их ацетатами, увеличились в среднем в 8 раз, для трихлорфенолов в 2.5-4 раза, для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – почти в 2 раза. Такое увеличение аналитического сигнала за счёт дополнительного введения атома Cl в составе ацильного остатка кислоты приводит к увеличению чувствительности определения полихлорфенолов.

Таким образом, показано уменьшение минимальной концентрации при газохроматографическом определении полихлорфенолов с ДЭЗ после дериватизации хлоруксусным ангидридом [117].

## 2.7 Хромато-масс-спектрометрический анализ

Для подтверждения образования монохлорацетатов полихлорфенолов при выбранных условиях проводился хромато-масс-спектрометрический анализ образцов на Agilent Technologies 6850/5975C согласно выше изложенной процедуре.

Режим хроматографа для анализа полихлорфенолов в виде монохлорацетатов был следующий: температура переходной в детектор зоны 280 °С; температура испарителя (инжектора) 250 °С; в качестве газа-носителя (через капиллярную колонку) использовался гелий со скоростью 1 см<sup>3</sup>/мин при делении потока 1:10.

Наилучшее разделение монохлорацетатов хлорфенолов было достигнуто на капиллярной колонке HP-5MS (длина 30 метров, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм) при следующем программировании термостата колонки: начиная со 100 °С температуру увеличивали до 250 °С со скоростью 10 °С/мин.

Общее время анализа составило 15 минут.

Масс-спектрометрическое детектирование выполняли в режиме сканирования (SCAN) в диапазоне масс 40-350 а.е.м. и регистрировали хроматограммы по полному ионному току (TIC).

На рисунке 36 приведена хроматограмма смеси всех полихлорфенолов.

В таблице 35 приведены абсолютные времена удерживания соответствующих аналитов, полученных в виде дериватов по предлагаемой процедуре анализа.

Масс-спектры соответствующих пиков сравнивали с библиотечными для всех изучаемых соединений. Примеры масс-спектрометрической идентификации приведены на рисунках 37 и 38 для дериватов дихлорфенола и пентахлорфенола, соответственно.

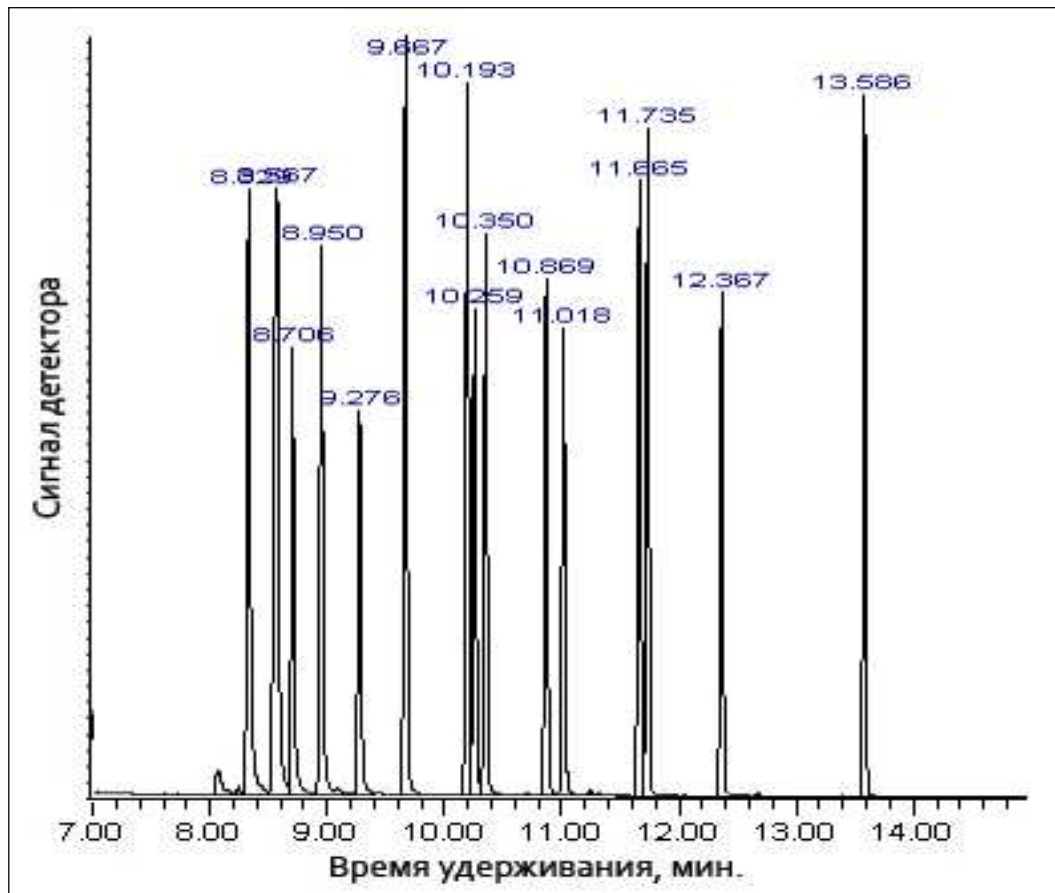
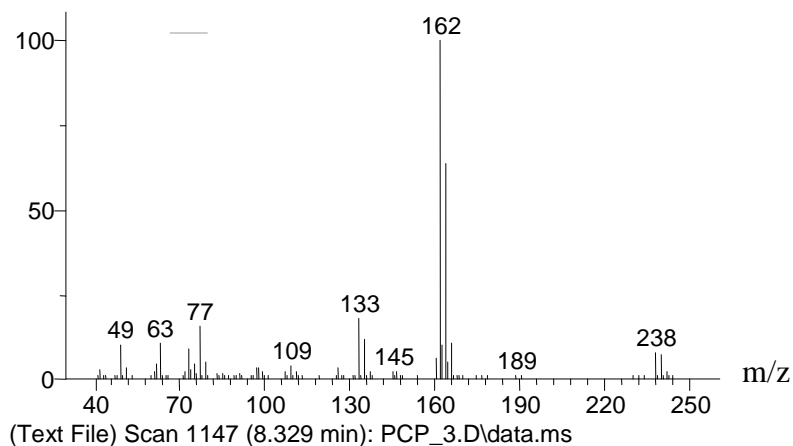


Рисунок 36 – Хроматограмма смеси полихлорфенолов (ТГС)

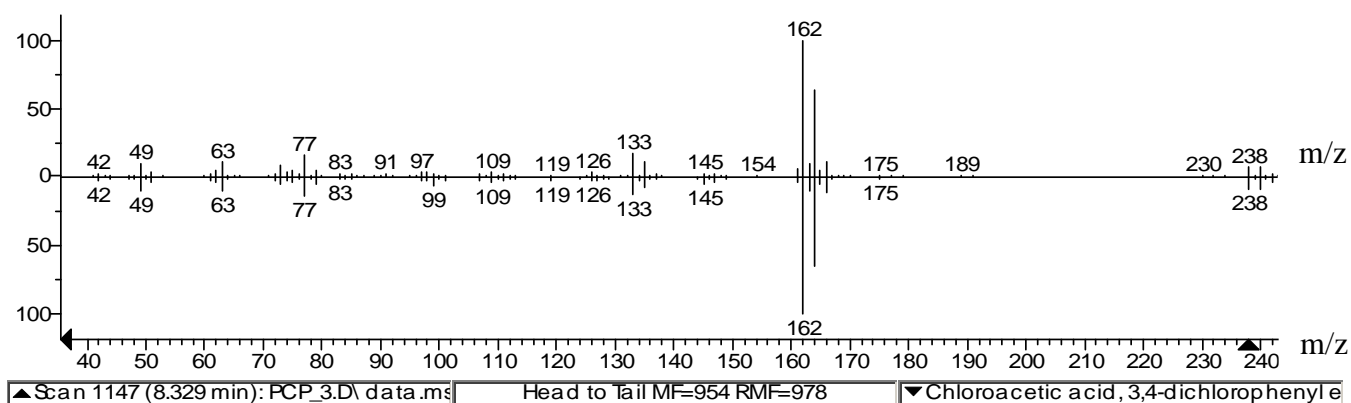
Таблица 35 – Времена удерживания монохлорацетатов полихлорфенолов

Время, мин	Вещество	Время, мин	Вещество
8.329	2,6-дихлорфенол	10.259	2,3,5-трихлорфенол
8.548	2,4-дихлорфенол	10.350	2,4,5-трихлорфенол
8.573	2,5-дихлорфенол	10.869	2,3,4-трихлорфенол
8.706	3,5-дихлорфенол	11.018	3,4,5-трихлорфенол
8.950	2,3-дихлорфенол	11.665	2,3,5,6-тетрахлорфенол
9.276	3,4-дихлорфенол	11.735	2,3,4,6-тетрахлорфенол
9.667	2,4,6-трихлорфенол	12.367	2,3,4,5-тетрахлорфенол
10.193	2,3,6-трихлорфенол	13.586	пентахлорфенол

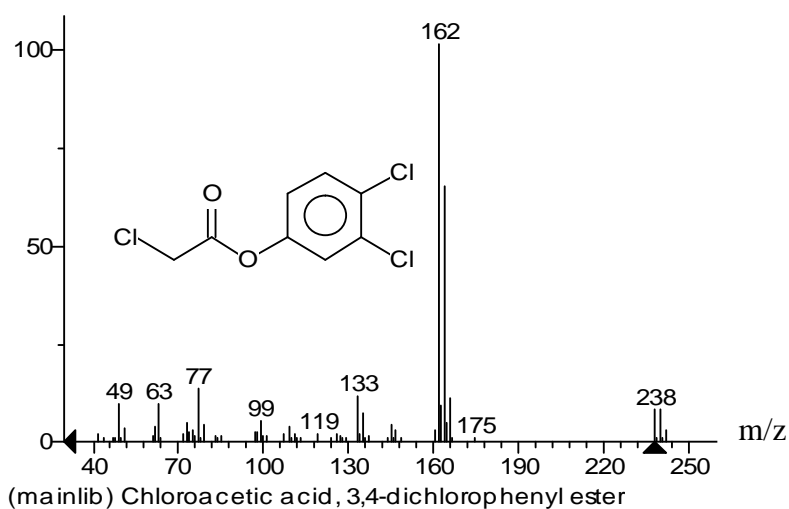




а) полученный масс-спектр деривата дихлорфенола

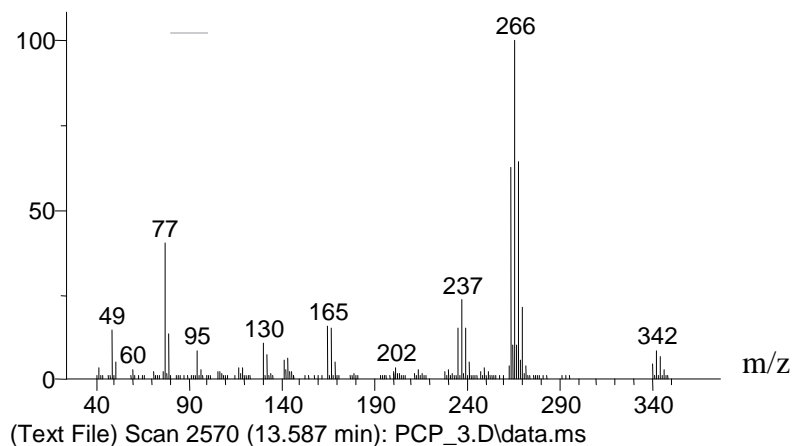


б) сравнение полученного масс-спектра с библиотечным

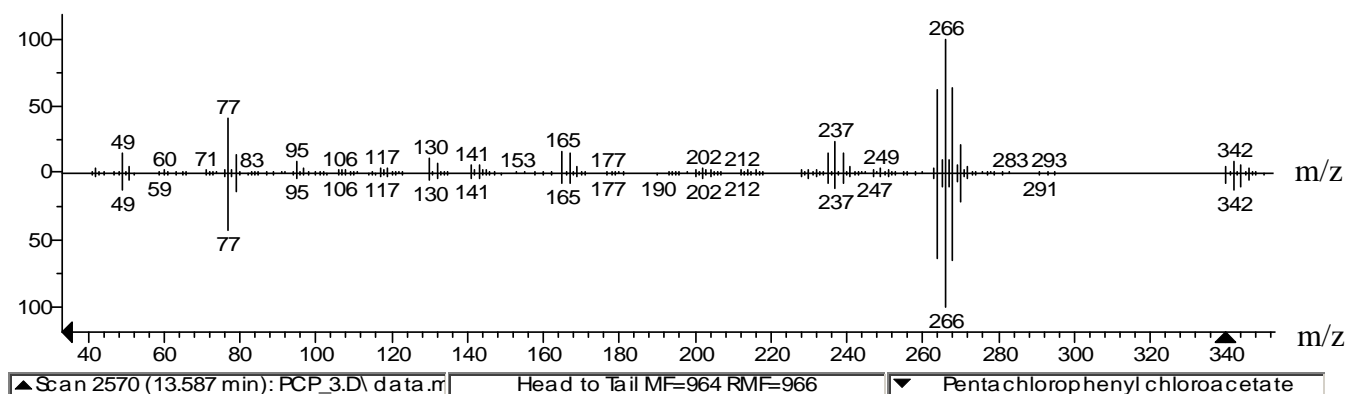


в) результат библиотечного поиска и структура идентифицированного соединения

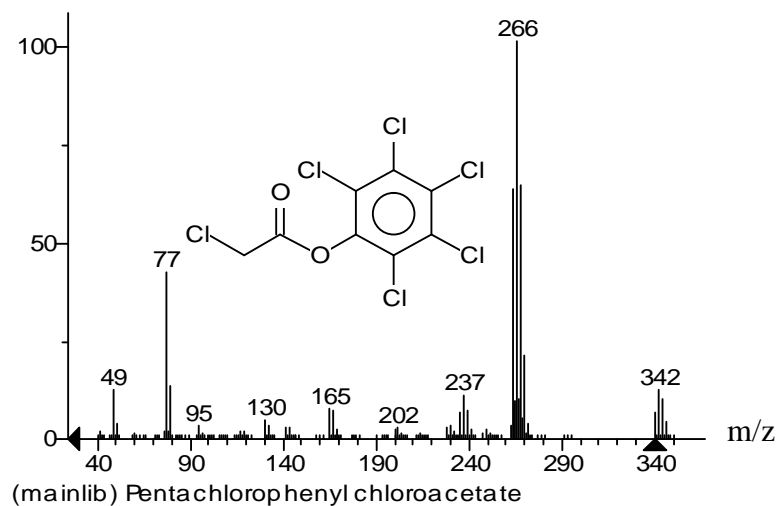
Рисунок 37 – Масс-спектрометрический анализ деривата 3,4-дихлорфенола



а) полученный масс-спектр деривата пентахлорфенола



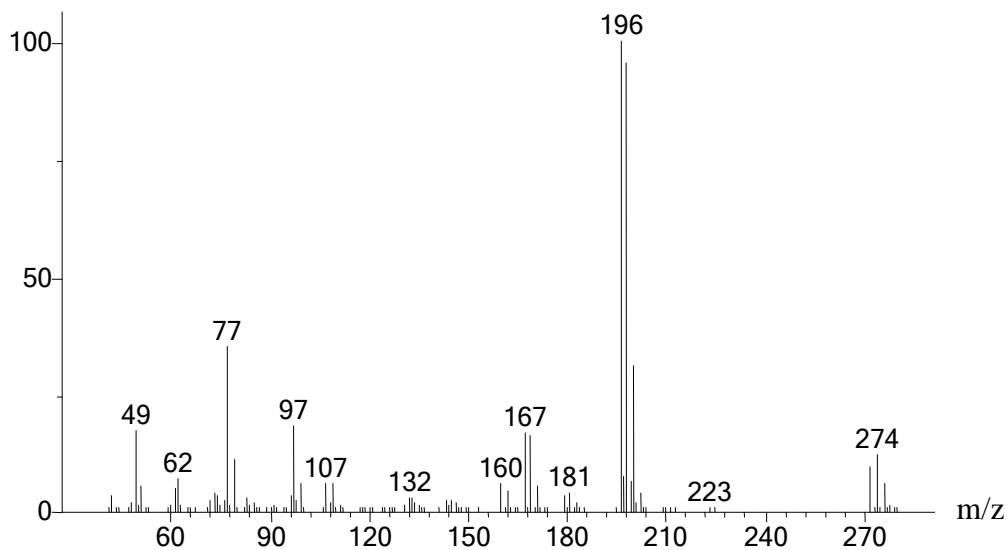
б) сравнение полученного масс-спектра с библиотечным



в) результат библиотечного поиска и структура идентифицированного соединения

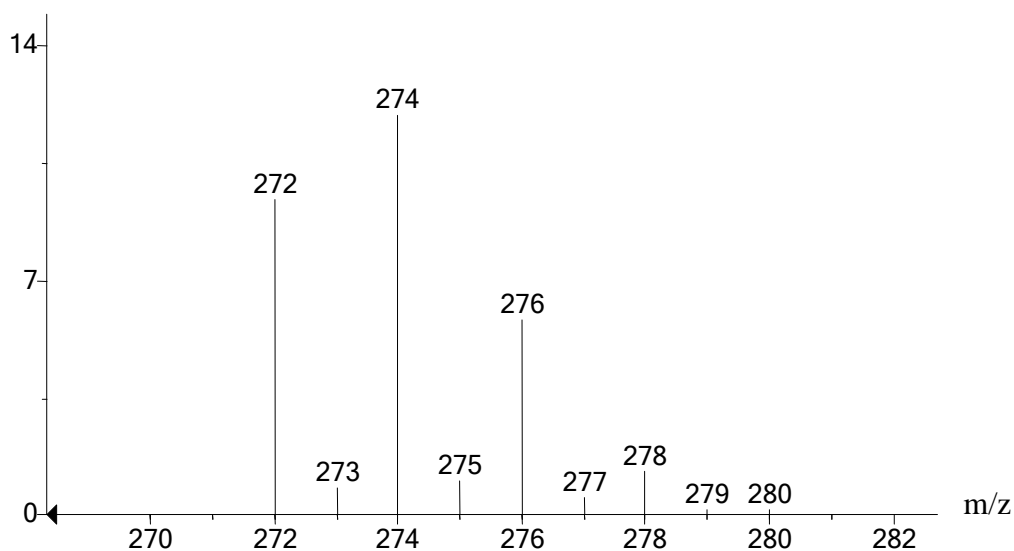
Рисунок 38 – Масс-спектрометрический анализ деривата пентахлорфенола

Масс-спектры монохлорацетатов остальных полихлорфенолов в имеющейся библиотеке NIST 2008 года выпуска отсутствовали и были получены впервые. На рисунке 39 (а) представлен полученный масс-спектр деривата трихлорфенола, а на рисунке 39 (б) – увеличенный фрагмент масс-спектра с области оси масс молекулярного иона.



(Text File) Scan 1669 (10.258 min): PCP\_3.D\data.ms

а) полученный масс-спектр деривата трихлорфенола



(Text File) Scan 1669 (10.258 min): PCP\_3.D\data.ms

б) кластер молекулярного иона деривата трихлорфенола

Рисунок 39 – Масс-спектр, полученный для деривата трихлорфенола

При интерпретации масс-спектров и рассмотрении кластера молекулярного иона согласно [118-120] возможно определение элементного состава предполагаемого органического соединения на основании изучения изотопных пиков элементов.

Изотопный кластер, в рассматриваемом случае молекулярный ион, содержащий  $n$  атомов хлора, который относится к (A+2)-элементам из-за наличия лишь двух изотопов с разницей в массовых числах 2 единицы  $^{37}\text{Cl}$  и  $^{35}\text{Cl}$ , будет состоять из  $(n + 1)$  пиков, отличающихся друг от друга на 2 а.е.м. Распределение интенсивностей пиков в ионе можно рассчитать по формуле биномиального закона, зная природное соотношение изотопов элемента ( $a$  и  $b$  – природное содержание изотопов) и число атомов этого элемента в молекуле:

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^k b^{n-k} = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \dots \quad (7)$$

или по упрощённой формуле разложения суммы

$$\left(1 + \frac{b}{a}\right)^n = 1 + n\left(\frac{b}{a}\right) + \frac{n(n-1)\left(\frac{b}{a}\right)^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)\left(\frac{b}{a}\right)^3}{3!} + \dots + \left(\frac{b}{a}\right)^n \quad (8)$$

Второй член данного ряда соответствует максимальному по интенсивности изотопному пику, причём его интенсивность прямо пропорциональна числу атомов хлора в молекуле вещества [118].

Для атома хлора в литературе приводятся немного различающиеся данные по изотопному составу. Согласно [119] распространённость изотопов хлора составляет 75.40 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.60 %  $^{37}\text{Cl}$  (относительная распространённость 32.626 %); авторы [118] приводят 75.53 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.47 %  $^{37}\text{Cl}$  (относительная распространённость 32.398 %); в [120] приведены данные 75.77 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.23 %  $^{37}\text{Cl}$  (относительная распространённость 31.978 %). В [121, 122] приведены другие относительные распространённости  $^{37}\text{Cl}$  к  $^{35}\text{Cl}$  32.5 и 32.399 % соответственно.

В техническом отчёте ИЮПАК об изотопном составе элементов 1997 года, определённом масс-спектрометрически, для хлора приведены измеренные значения: 75.771 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.229 %  $^{37}\text{Cl}$  (относительная распространённость 32.977 %) [123]. В обзоре 2000 года имеются данные, принятые с 1999 года, для хлора 75.76 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.24 %  $^{37}\text{Cl}$  (относительная распространённость 31.996 %) [124]. В 2002 году уточняющий отчёт содержит очень близкие значения мольной доли изотопов: 75.779 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.221 %  $^{37}\text{Cl}$  [125] (относительная распространённость 31.963 %).

Учитывая, что программное обеспечение масс-спектрометрической библиотеки NIST 2008 года и официальные сведения по атому хлора в Основной базе данных по атомной спектроскопии NIST [126], а также автор учебника [127] приводят данные, которые практически равны между собой и содержат очень близкие значения к результатам измерений ИЮПАК 1997 года, а все последующие уточнения носят не столь значимые отклонения, примем для расчётов распространённость изотопов хлора, равную 75.77 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24.23 %  $^{37}\text{Cl}$ .

В случае образования трихлорфенилхлорацетата соединение должно иметь брутто-формулу  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$  и относительную молекулярную массу  $M_r = 274$  а.е.м. Таким образом, наиболее интенсивная детектируемая масса кластера иона в масс-спектре  $m/z$  274 соответствует молекулярному иону предполагаемого соединения. При расчёте соотношения интенсивностей пиков в изотопном кластере с 4 атомами хлора и соотношением изотопов  $a = 0.7577$  и  $b = 0.2423$  получаем

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{0.2423}{0.7577}\right)^4 &= 1 + 4\left(\frac{0.2423}{0.7577}\right) + 2 \cdot 3\left(\frac{0.2423}{0.7577}\right)^2 + 4\left(\frac{0.2423}{0.7577}\right)^3 + \left(\frac{0.2423}{0.7577}\right)^4 = \\ &= 1 + 1.279 + 0.6136 + 0.1308 + 0.0105 = \\ &= 0.7819 + 1 + 0.4797 + 0.1023 + 0.0082. \end{aligned}$$

После преобразований получаем квинтет с соотношением интенсивностей изотопных пиков в кластере (в %) 78 : 100 : 48 : 10 : 0.8. Такое же распределение интенсивностей приведено и на рисунке 39 (б), полученное при масс-спектрометрическом анализе. Полученные результаты анализа согласуются и с

данными [118] относительных интенсивностей сигналов в молекуле, содержащей 4 атома хлора 77 : 100 : 49 : 11 : 1 (разница обусловлена устаревшими данными по распространённости изотопов хлора).

При расчёте с учётом инкрементов других элементов с помощью изотопного калькулятора (имеющегося в программном обеспечении масс-спектральной базы NIST) по брутто-формуле предполагаемого соединения получены практически совпадающие результаты, приведённые на рисунке 40. Из представленного сопоставления пиков в кластере видно абсолютное соответствие предполагаемого состава молекулы измеренному масс-спектру.

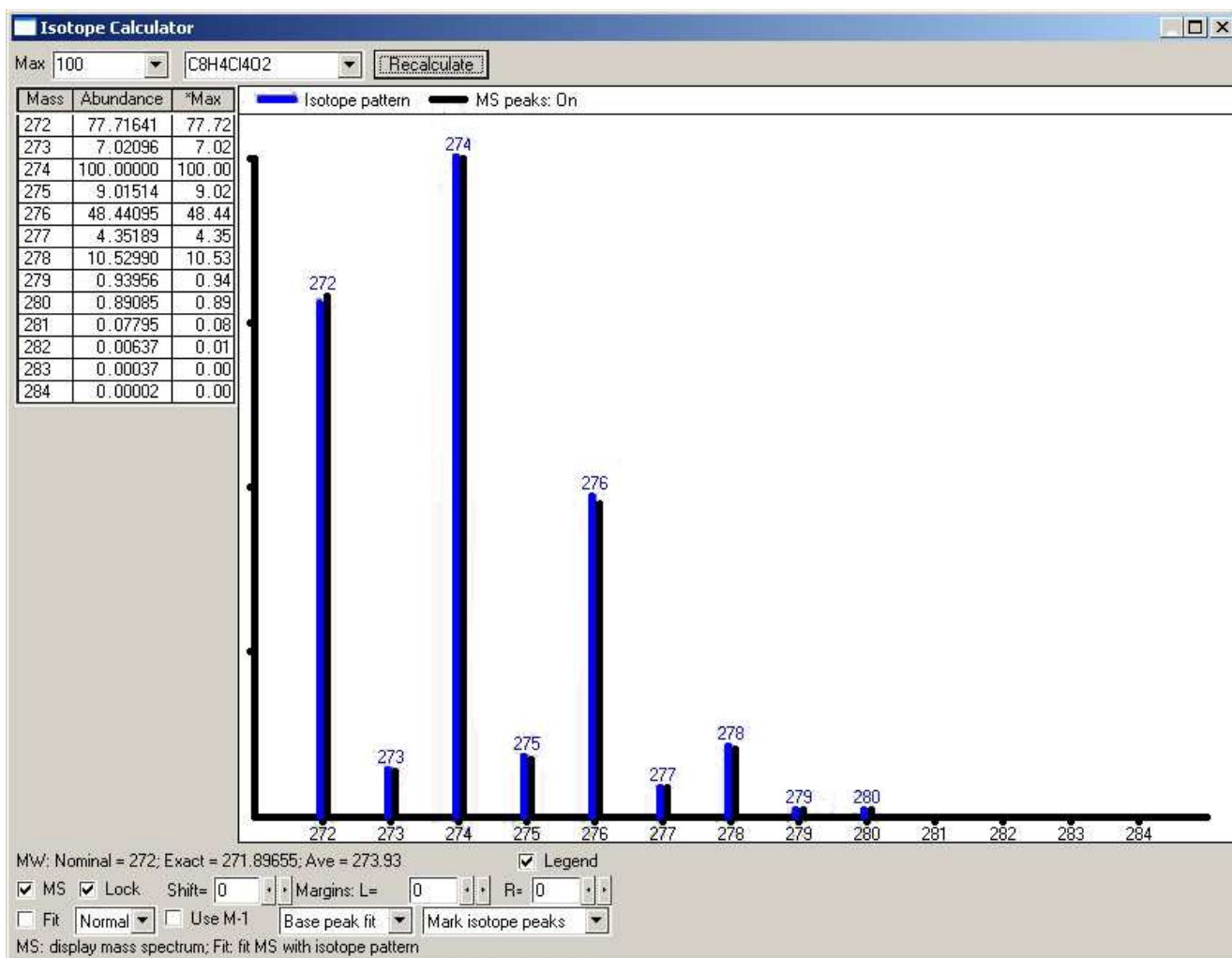


Рисунок 40 – Сравнение масс-спектров соединения с брутто-формулой  $C_8H_4Cl_4O_2$  (линии слева – рассчитанная теоретически интенсивность, линии справа – измеренная практически)

При дальнейшем рассмотрении масс-спектра полученного соединения (рисунок 41) следует выделить кластеры наиболее интенсивных сигналов линий катионов трихлорфенольного остатка с  $m/z$  196 и элиминируемого молекулой эфира ацильного остатка с  $m/z$  77, образовавшихся за счёт разрыва сложноэфирной связи деривата. В случае группировки с одним атомом хлора в составе частицы имеется соотношение интенсивностей почти 100 : 30 между пиками в кластере с изотопами хлора  $^{37}\text{Cl}$  и  $^{35}\text{Cl}$ . При наличии трёх атомов хлора имеется следующее распределение интенсивностей 100 : 96 : 31 : 3, что хорошо согласуется с кластером остатка трихлорфенола в рассматриваемом масс-спектре.

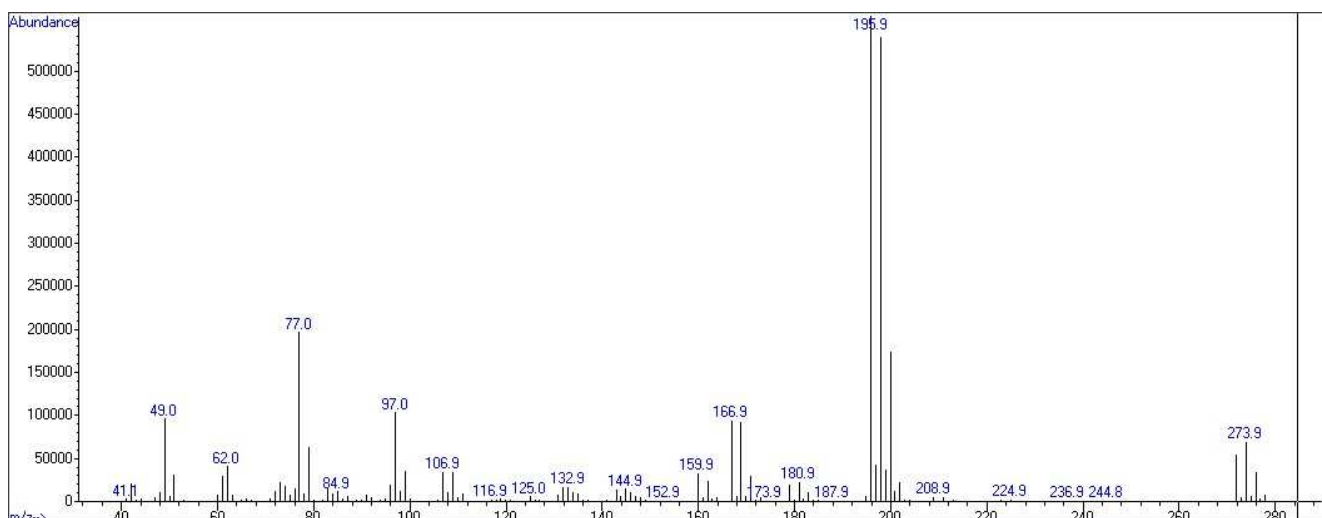


Рисунок 41 – Масс-спектр хлорацетатного эфира трихлорфенола

Схема наиболее вероятного распада молекулярного иона трихлорфенилхлорацетата с разрывом эфирной связи представлена на рисунке 42.

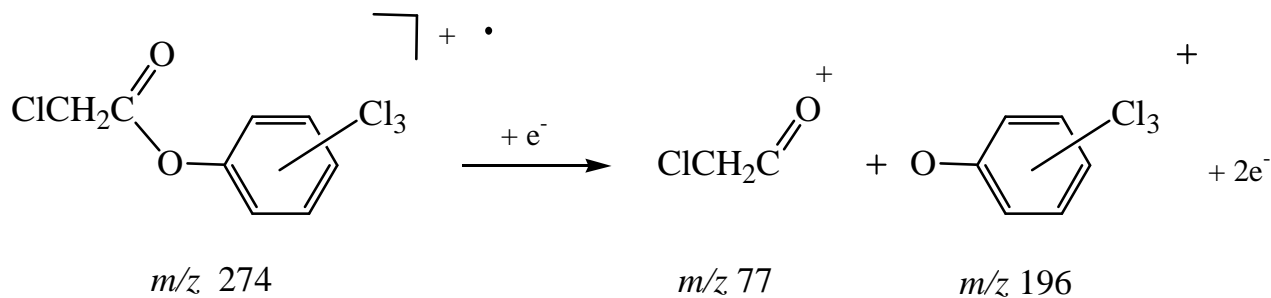


Рисунок 42 – Схема распада молекулярного иона трихлорфенилхлорацетата при ионизации электронным ударом

В результате данного этапа исследования хромато-масс-спектрометрическим методом подтверждено образование монохлорацетатов полихлорфенолов при дериватизации аналитов в предлагаемых условиях анализа газохроматографическим методом.

## 2.8 Методика определения полихлорфенолов в воде

В делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещали 250 см<sup>3</sup> пробы воды, прибавляли 2 см<sup>3</sup> раствора 2 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты, добавляли 15 см<sup>3</sup> толуола и экстрагировали в течение 2 минут. После расслоения фаз органический слой переносили в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, водный слой переносили в другую воронку той же вместимости. Стенки воронки тщательно ополаскивали 5 см<sup>3</sup> толуола, который потом переносили в воронку с водной фазой. Повторяли экстракцию. После расслаивания водную фазу отбрасывали, а органическую объединяли с первой. К объединенным экстрактам в делительной воронке вместимостью 100 см<sup>3</sup> добавляли 15 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора (*pH* 10.7) и реэкстрагировали хлорфенолы в течение 2 минут. После расслаивания, водную фазу переносили в другую делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, толуол отбрасывали.

К реэкстракту приливали 5 см<sup>3</sup> гексана, закрывали воронку пробкой и экстрагировали в течение 1.5 минут. После полного расслаивания водную фазу переносили в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляли 0.5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4), 2 см<sup>3</sup> толуола и экстрагировали в течение 2 минут, добавляли 1 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта.

После отстаивания водную фазу отбрасывали, а органический слой сушили сульфатом натрия, добавляли 0.5 см<sup>3</sup> раствора ТЭА с концентрацией 10 мг/см<sup>3</sup>, далее 1 см<sup>3</sup> раствора хлоруксусного ангидрида с концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup>, перемешивали и давали постоять 5 минут, затем приливали 15 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора и встряхивали 2 минуты для удаления избытка ангидрида.



После расслаивания в течение 10-15 минут сливали прозрачную водную фазу, приливали 15 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 0.01 моль/дм<sup>3</sup> и промывали встряхиванием в течение 1 минуты.

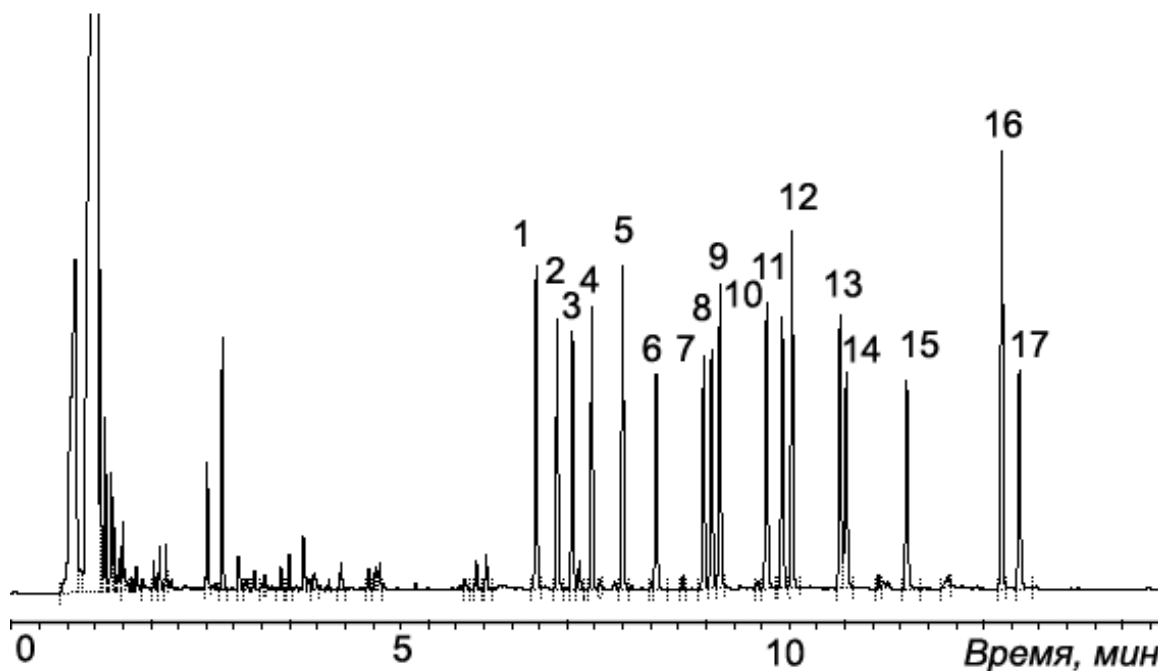
После расслаивания в течение 10-15 минут сливали прозрачную водную фазу, экстракт переносили в сухой стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Стенки делительной воронки ополаскивали 5 см<sup>3</sup> гексана, объединяя с полученным экстрактом. Экстракт сушили сульфатом натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного удаления влаги. Осушенный экстракт переносили порциями в коническую градуированную микропробирку и упаривали его при 40-50 °С струёй очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через склянки с поглотителями, до объёма 0.5-2.0 см<sup>3</sup> и анализировали на газовом хроматографе с капиллярной колонкой НР-5 и ЭЗД.

## 2.9 Выбор внутреннего стандарта

В качестве внутреннего стандарта в газовой хроматографии использовали вещества, инертные по отношению к пробе, а также имеющие времена удерживания, близкие к определяемым веществам, но хорошо разделяемые с ними. Количество (концентрацию) подбирали таким образом, чтобы площадь пика (или высота) внутреннего стандарта была соизмерима с пиками аналитов.

Были апробированы 3,4-дифторфенол, *n*-дибромбензол, тетрахлорбензол, пентахлорнитробензол, гексахлор-*n*-ксилол и *n*-йодбифенил. 3,4-Дифторфенол имел время выхода (10.828 мин), схожее с 2,3,4,6-тетрахлорфенолом; пик гексахлорпараксилола (8.460 мин) совпадал с пиком постороннего вещества, мешающего определению полихлорфенолов; тетрахлорбензол (3.740 мин) выходил очень рано по сравнению с определяемыми веществами; *n*-дибромбензол имел пик несимметричной формы; пентахлорнитробензол (8.315 мин) выходил в то же время, что и 2,4,6-трихлорфенол; *n*-йодбифенил имел время выхода 8.686 мин, а после изменения программы хроматографирования 10.080 мин.

Наиболее подходящим для нашего исследования оказался раствор *n*-йодбифенила с содержанием 0.2 мкг в пробе. Типичная хроматограмма смеси полихлорфенолов с добавкой внутреннего стандарта приведена на рисунке 43.



**1** – 2,6-дихлорфенол; **2** – 2,5-дихлорфенол; **3** – 3,5-дихлорфенол;  
**4** – 2,3-дихлорфенол; **5** – 3,4-дихлорфенол; **6** – 2,4,6-трихлорфенол;  
**7** – 2,3,6-трихлорфенол; **8** – 2,3,5-трихлорфенол; **9** – 2,4,5-трихлорфенол;  
**10** – 2,3,4-трихлорфенол; **11** – 3,4,5-трихлорфенол; **12** – *n*-йодбифенил  
(внутренний стандарт); **13** – 2,3,5,6-тетрахлорфенол; **14** – 2,3,4,6-тетрахлорфенол;  
**15** – 2,3,4,5-тетрахлорфенол; **16** – дибутилфталат; **17** – пентахлорфенол

Рисунок 43 – Хроматограмма градуировочного образца смеси полихлорфенолов с внутренним стандартом на капиллярной колонке НР-5

Идентификацию на хроматограммах проводили по относительным временам удерживания. Для каждого индивидуального вещества после дериватизации хлоруксусным ангидридом была получена хроматограмма, содержащая пик аналита и внутреннего стандарта, по которой определено время удерживания ( $t_x$ ) и рассчитаны относительное ( $t_{отн}$ ) и абсолютное ( $\Delta_t$ ) время удерживания по формулам [128, 129]:

$$\Delta_t = t_x - t_{вн ст}, \quad (9)$$

$$t_{отн} = \frac{t_x}{t_{вн ст}}, \quad (10)$$

где  $t_{\text{вн.ст.}}$  – время удерживания внутреннего стандарта, мин.

Расчёт абсолютного и относительного времён удерживания приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$\Delta_t = 6.769 - 10.069 = -3.300 \text{ мин};$$

$$t_{\text{отн}} = \frac{6.769}{10.069} = 0.672.$$

Для остальных веществ расчёты аналогичны. Времена удерживания полихлорфенолов приведены в таблице А.1 (приложение А).

Для установления градуировочных коэффициентов готовили образцы аналитов в виде экстрактов хлорацетатов полихлорфенолов без экстракции из пробы воды. Для этого в делительную воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещали 15 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора ( $pH$  10.7), добавляли 1 см<sup>3</sup> раствора соответствующей аттестованной смеси полихлорфенолов, приливали 5 см<sup>3</sup> гексана и встряхивали содержимое в течение 1 минуты. После расслоения фаз проводили все операции, описанные выше, а именно: добавляли 0.5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4), экстрагировали 2 см<sup>3</sup> толуола, после чего следовала дериватизация и получение хлорацетатов полихлорфенолов.

Степень извлечения ( $R_x$ ) для каждого индивидуального полихлорфенола рассчитывалась как отношение градуировочных коэффициентов в пробе ( $k_x$ ) и в толуольном растворе смеси стандарта без стадии экстракции ( $K_{st}$ ) по формуле:

$$R_x = \frac{k_x}{K_{st}} \cdot 100\%. \quad (11)$$

Расчёт степени извлечения приведён на примере 3,4-ДХФ:

$$R_x = \frac{0.71}{1.10} \cdot 100\% = 55\%.$$

Аналогично рассчитывали степени извлечения для остальных веществ. Степени извлечения полихлорфенолов представлены в таблице Б.1 (приложение Б).

Для расчёта концентраций находили отношения площадей пиков полихлорфенолов на хроматограмме к площади пика внутреннего стандарта. Расчёт концентраций определяемых веществ выполняли по формуле [128, 129]:

$$C_x = \frac{k_x \cdot q_{st}}{R_x \cdot V_{пр} \cdot K_{st}}, \quad (12)$$

где  $k_x$  – отношение площади пика определяемого соединения к площади пика внутреннего стандарта;

$q_{st}$  – содержание определяемого соединения в градуировочном образце, мкг;

$R_x$  – степень извлечения полихлорфенола;

$V_{пр}$  – объём пробы воды, взятый для анализа, дм<sup>3</sup>;

$K_{st}$  – отношение площади пика определяемого полихлорфенола к площади пика внутреннего стандарта в градуировочном образце.

## 2.10 Изучение диапазона линейности ЭЗД

Проверка линейности зависимости отношения площадей пиков полихлорфенолов к площади пика внутреннего стандарта необходима для возможности использования одного градуировочного образца. Для этого провели серию измерений с различной концентрацией полихлорфенолов и одной и той же добавкой внутреннего стандарта (0.2 мкг *n*-йодбифенила).

Хроматограммы полученных образцов приведены на рисунках 44-47.



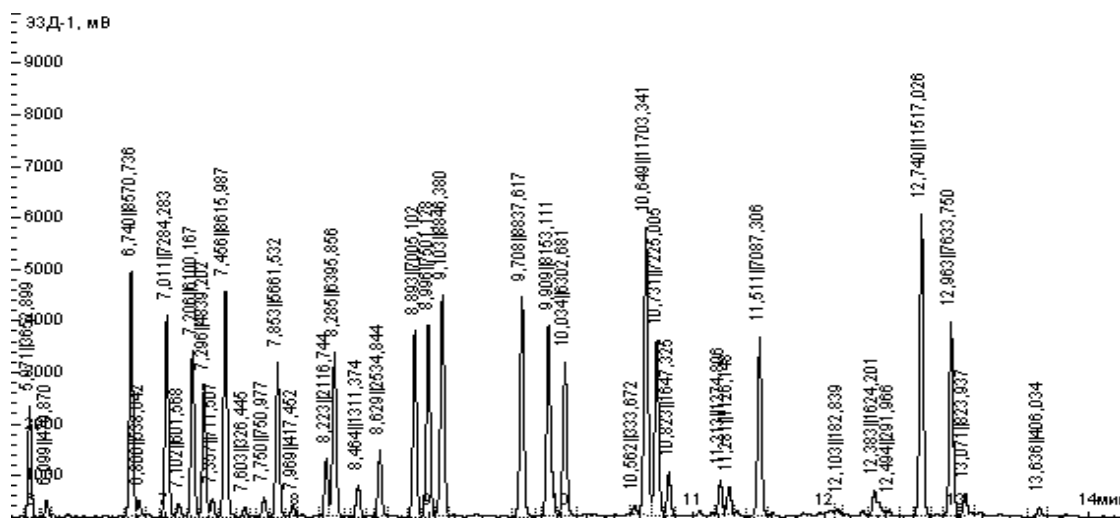


Рисунок 47 – Хроматограмма градуировочного образца № 4

Зависимость отношения площадей пиков полихлорфенолов к площади пика внутреннего стандарта оказалась линейной для всех образцов.

## 2.11 Холостое измерение

Холостое измерение проводили перед анализом с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого измерения отбирали мерным цилиндром 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, очищенной н-гексаном, и проводили последовательно все операции анализа. Так как на хроматограмме (рисунок 48), некоторые пики совпадали по временам удерживания с пиками определяемых веществ, были проведены холостые измерения с использованием бидистиллированной воды (рисунок 49), воды «Горная вершина» (рисунок 50) и дистиллированной воды, перегнанной с KMnO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рисунок 51).



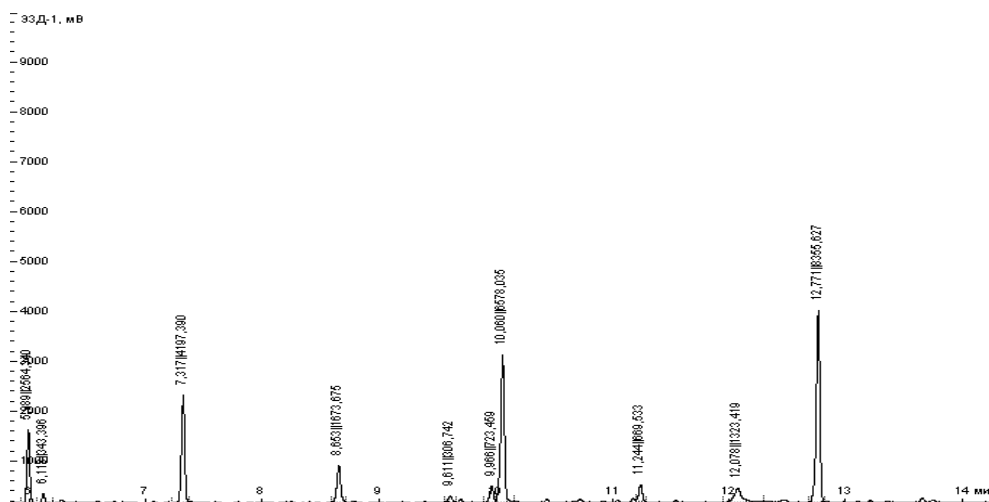


Рисунок 51 – Хроматограмма холостого определения на дистиллированной воде, перегнанной с  $H_2SO_4$  и  $KMnO_4$

Наиболее подходящей для определения оказалась дистиллированная вода, перегнанная с  $KMnO_4$  и  $H_2SO_4$  (рисунок 51).

Поскольку результаты экстракции смеси полихлорфенолов в изопропиловом спирте были неудовлетворительны, были далее проведены холостые опыты, с добавлением по  $1\text{ см}^3$  других спиртов (этилового и метилового) и анализом по выше изложенной методике (рисунки 51 и 52).

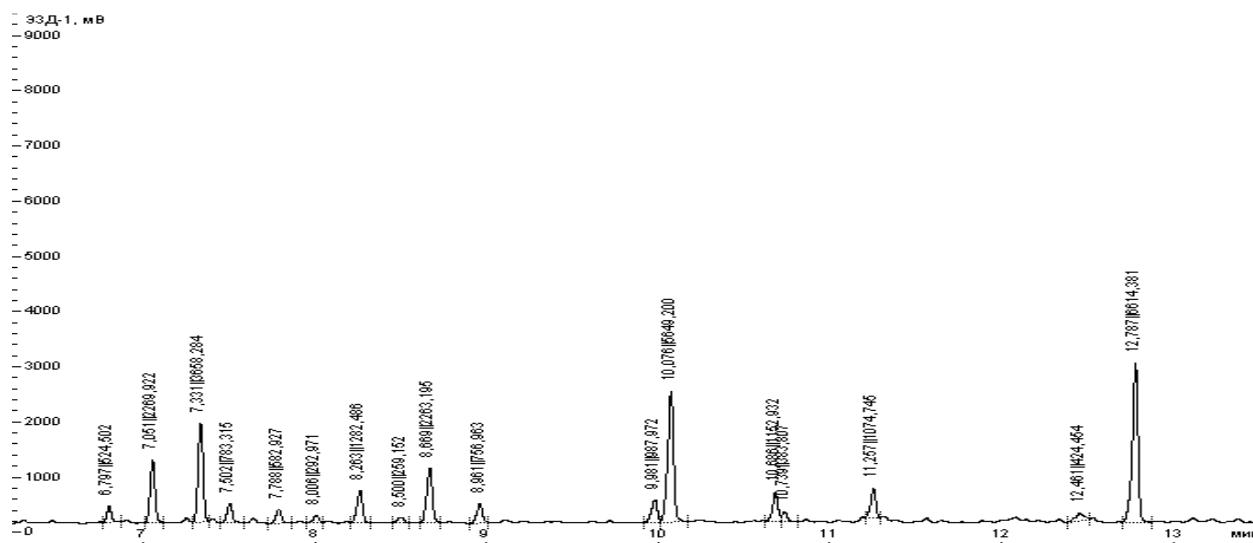


Рисунок 52 – Хроматограмма холостого определения с добавкой метанола



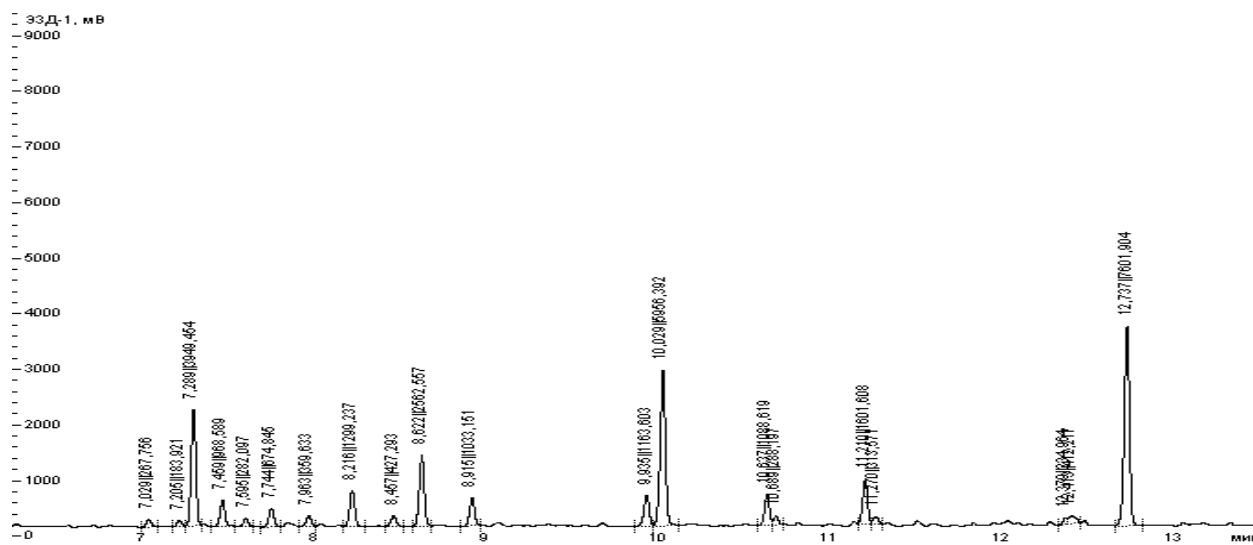


Рисунок 53 – Хроматограмма холостого определения с добавкой этанола

Наиболее подходящим по минимальному наличию мешающих определению примесей оказался этиловый спирт.

Для приготовления растворов индивидуальных полихлорфенолов, их смесей, а также градуировочных и аттестованных растворов для метрологической аттестации далее применялся именно этиловый спирт, очищенный двукратной перегонкой, как имеющий наименьшее количество мешающих определению веществ.

### Глава 3 Метрологическая аттестация методики определения

Разработку методики проводили согласно ГОСТ Р 8.563-2009.

Для разработанной методики устанавливали метрологические характеристики согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа». Все работы по метрологической аттестации проводили в Центре научно-методического обеспечения Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды на поверяемом в установленном порядке оборудовании.

### 3.1 Приготовление аттестованных смесей и образцов для аттестации

Смеси полихлорфенолов готовили объёмно-весовым методом из веществ гарантированной степени чистоты и аттестовывали концентрацию по процедуре приготовления.

Исходные растворы готовили из веществ гарантированной степени чистоты с известным содержанием основного вещества. В качестве растворителей для приготовления растворов применяли этиловый спирт.

#### 3.1.1 Исходные растворы полихлорфенолов

Взвешивали точную навеску 12-25 мг каждого образца полихлорфенола, количественно переносили её в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, растворяли и доводили этиловым спиртом до метки. Тщательно перемешивали и переносили раствор во флакон из тёмного стекла с завинчивающейся пробкой с тефлоновым вкладышем.

Массовую концентрацию вещества в исходном растворе рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 10^6}{V}, \quad (13)$$

где  $C$  – массовая концентрация полихлорфенола в исходном растворе, мкг/см<sup>3</sup>;

$m$  – масса вещества, г;

$10^6$  – количество микрограммов в одном грамме;

$V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Расчёт массовой концентрации приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$C = \frac{0.0249 \cdot 10^6}{25.0} = 996 \text{ мкг/см}^3.$$

Расчёт погрешности приготовления исходных растворов полихлорфенолов  $\Delta_1$  выполняли по формуле [130]:

$$\Delta_1 = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (14)$$

где  $\Delta_{\mu}$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения  $\mu$ , %;

$\mu$  – массовая доля основного вещества полихлорфенола, приписанная реактиву, %;

$\Delta_m$  – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_v$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>.

Расчёт погрешности приготовления исходных растворов полихлорфенолов  $\Delta_1$  приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$\Delta_1 = 996 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0.0002}{0.0249}\right)^2 + \left(\frac{0,025}{25.0}\right)^2} = 12.89 \text{ мкг/см}^3.$$

Расчёт относительной погрешности приготовления исходных растворов полихлорфенолов  $\Delta_{\%}$  выполняли по формуле:

$$\Delta_{\%} = \frac{\Delta_1}{C} \cdot 100\%. \quad (15)$$

Расчёт относительной погрешности приготовления исходных растворов полихлорфенолов  $\Delta_{\%}$  приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$\Delta_{\%} = \frac{12.89}{996} \cdot 100\% = 1.3\%.$$

Погрешности приготовления исходных растворов полихлорфенолов приведены в таблице В.1 (приложение В).

### 3.1.2 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 1

Объём исходного раствора каждого полихлорфенола, необходимый для приготовления 25.0 см<sup>3</sup> аттестованной смеси № 1 (АС-1), рассчитывали по формуле (16), исходя из того, что концентрации веществ в смеси должны иметь пики равной величины (с учетом чувствительности детектора к монохлорацетату каждого полихлорфенола):

$$V_{\text{п}} = \frac{C_1 \cdot 25.0}{C}, \quad (16)$$

где  $V_{\text{п}}$  – объём исходного раствора, отбираемый пипеткой  $\text{см}^3$ ;

$C$  – концентрация данного вещества в исходном растворе,  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ;

$C_1$  – концентрация полихлорфенола в аттестованной смеси, которую необходимо приготовить,  $\text{мкг}/\text{см}^3$ .

Расчёт объёма исходного раствора для приготовления АС-1 приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$V_{\text{п}} = \frac{63.7 \cdot 25.0}{996} = 1.60 \text{ см}^3.$$

Рассчитанный объём раствора каждого вещества отбирали градуированной пипеткой и помещали в одну и ту же мерную колбу вместимостью  $25.0 \text{ см}^3$ , затем доводили до метки спиртом и перемешивали. Переносили раствор во флакон из тёмного стекла с завинчивающейся пробкой и тефлоновым вкладышем.

Расчет погрешности приготовления АС-1  $\Delta_2$  выполняли по формуле:

$$\Delta_2 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (17)$$

где  $\Delta_2$  – предел возможных значений погрешности приготовления АС-1,  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ;

$\Delta_{V_1}$  – предельное значение возможного отклонения объёма пипетки от номинального значения,  $\text{см}^3$ ;

$\Delta_V$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  – объём пипетки,  $\text{см}^3$ ;

$V$  – объём мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

Расчёт погрешности приготовления концентрации 2,6-ДХФ в АС-1:

$$\Delta_2 = 996 \cdot \sqrt{\left(\frac{12.89}{996}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{1.60}\right)^2 + \left(\frac{0.025}{25.0}\right)^2} = 1.1 \text{ мкг}/\text{см}^3.$$

Расчёт относительной погрешности приготовления концентрации полихлорфенолов в АС-1  $\Delta_{\%}$  выполняли по формуле (15).

Расчёт относительной погрешности приготовления концентрации полихлорфенолов в АС-1  $\Delta\%$  приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$\Delta\% = \frac{1.1}{63.7} \cdot 100\% = 1.8 \%$$

### 3.1.3 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 2

Градуированной пипеткой вместимостью 2 см<sup>3</sup> отбирали 1.24 см<sup>3</sup> раствора АС-1 и переносили его в мерную колбу вместимостью 25.0 см<sup>3</sup>, доводили до метки спиртом и перемешивали. Переносили раствор во флакон из тёмного стекла с завинчивающейся пробкой с тефлоновым вкладышем.

Массовую концентрацию каждого вещества в АС-2 рассчитывали по формуле:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{25.0} \quad (18)$$

Расчёт массовой концентрации в АС-2 приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$C_2 = \frac{63.7 \cdot 1.24}{25.0} = 3.19 \text{ мкг/см}^3.$$

### 3.1.4 Приготовление аттестованной смеси полихлорфенолов № 3

Градуированной пипеткой вместимостью 2 см<sup>3</sup> отбирали 1.24 см<sup>3</sup> раствора АС-2, переносили в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводили до метки спиртом и перемешивали. Переносили раствор во флакон из тёмного стекла с завинчивающейся пробкой с тефлоновым вкладышем.

Массовую концентрацию каждого вещества в АС-3 рассчитывали по формуле (18).

Расчёт массовой концентрации в АС-3 приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$C_3 = \frac{3.19 \cdot 1.24}{25} = 0.159 \text{ мкг/см}^3.$$

Концентрации приготовленных растворов приведены в таблице Г.1 (приложение Г). Погрешности приготовления в АС-2 и АС-3 рассчитывали так же, как и для АС-1. Погрешности приготовления в АС-1, АС-2 и АС-3 приведены в таблице Г.2 (приложение Г).

### 3.1.5 Приготовление раствора смеси полихлорфенолов для определения предела обнаружения

Для определения предела обнаружения готовился раствор, концентрация которого рассчитывалась так, чтобы величина пиков исследуемых веществ была соизмерима с величинами мешающих пиков (рисунок 54). В нашем случае такой величины пиков аналитов удалось достичь десятикратным разбавлением АС-3.

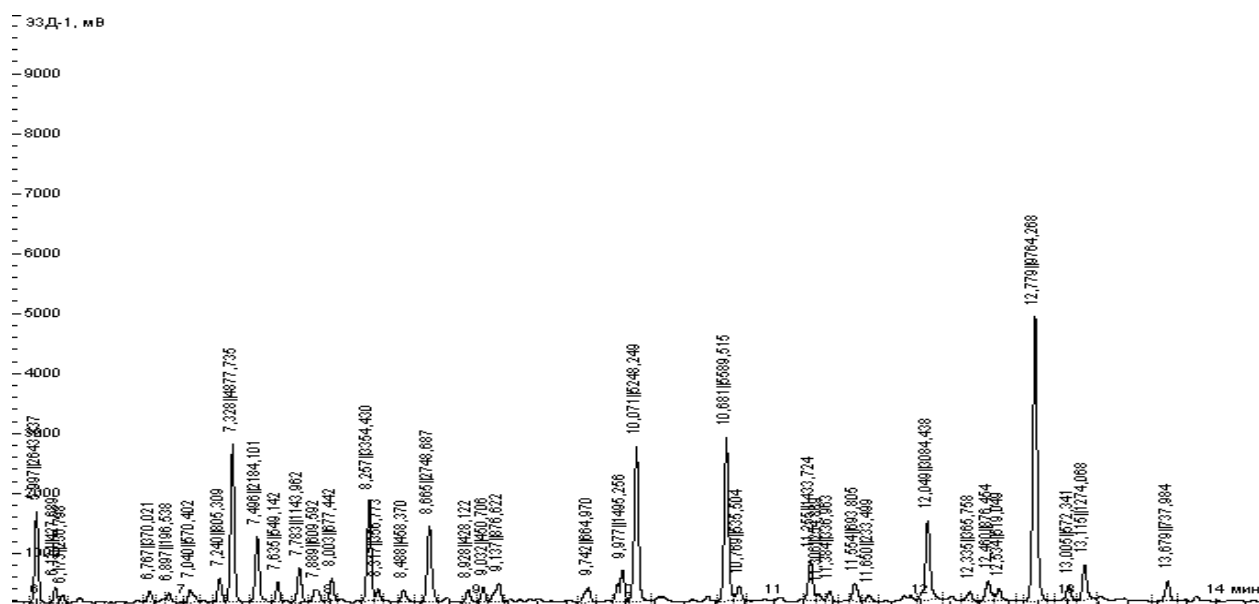


Рисунок 54 – Хроматограмма образца для расчёта предела обнаружения

Для приготовления рабочего раствора смеси для определения предела обнаружения отбирали  $2.5 \text{ см}^3$  раствора АС-3 градуированной пипеткой вместимостью  $5.0 \text{ см}^3$ , помещали в мерную колбу вместимостью  $25.0 \text{ см}^3$  и доводили до метки этиловым спиртом. Определение предела обнаружения (далее – ПО) проводили по той же методике, что и определение полихлорфенолов, приготовив образцы с добавкой раствор смеси для определения предела обнаружения. Выполняли 11 параллельных измерений.

Предел обнаружения рассчитывали как утроенное произведение стандартного отклонения ( $f = 10$ ;  $P = 0.99$ ;  $t_{f,P} = 3.17$ ) [130-132]:

$$PO = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{cp} - x_i)^2}{N - 1}} \quad (19)$$

Результаты расчёта пределов обнаружения представлены в таблице Д.1 (приложение Д). Исходя из полученных данных, значения ПО распределились следующим образом: для ПХФ; 2,3,4,5-ТехФ; 2,3,4,6-ТехФ; 2,3,5,6-ТехФ величина ПО составила 0.020 мкг/дм<sup>3</sup>; для 2,4,6-ТХФ; 2,3,6-ТХФ; 2,3,5-ТХФ; 2,4,5-ТХФ; 2,3,4-ТХФ; 3,4,5-ТХФ – 0.040 мкг/дм<sup>3</sup> и для 2,6-ДХФ; 2,5-ДХФ; 3,5-ДХФ; 2,3-ДХФ; 3,4-ДХФ – 0.060 мкг/дм<sup>3</sup>.

### 3.1.6 Приготовление образцов для аттестации

#### 3.1.6.1 Образец для аттестации № 1

Отбирали 0.80 см<sup>3</sup> раствора АС-3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup>, помещали в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой.

#### 3.1.6.2 Образец для аттестации № 2

Отбирали 2.00 см<sup>3</sup> раствора АС-3 градуированной пипеткой вместимостью 2 см<sup>3</sup>, помещали в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой.

#### 3.1.6.3 Образец для аттестации № 3

Отбирали 5.00 см<sup>3</sup> раствора АС-3 пипеткой Мора вместимостью 5 см<sup>3</sup>, помещали в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой.

#### 3.1.6.4 Образец для аттестации № 4

Отбирали 1.00 см<sup>3</sup> раствора АС-2 градуированной пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup>, помещали в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводили до метки дистиллированной водой.

Концентрация каждого полихлорфенола в образце № 1 рассчитывали по формуле:

$$C_5 = \frac{C_4 \cdot V_2}{V_3}, \quad (20)$$

где  $C_5$  – концентрация полихлорфенола в образце № 1, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_4$  – концентрация полихлорфенола в смеси АС-3, мкг/см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объём раствора АС-3, отбираемый пипеткой, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объём мерной колбы, дм<sup>3</sup>.

Расчёт концентрации в образце № 1 приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$C_5 = \frac{0.80 \cdot 0.159}{1.000} = 0.127 \text{ мкг/дм}^3.$$

Из каждого образца отбирали две параллельные пробы объёмом 250 см<sup>3</sup> мерным цилиндром в делительную воронку.

Расчёт погрешности приготовления образца № 1  $\Delta_5$  выполняют по формуле:

$$\Delta_5 = C_5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_4}{C_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \quad (21)$$

где  $\Delta_5$  – предел возможных значений погрешности образца № 1, мкг/см<sup>3</sup>;

$\Delta_{V_2}$  – предельное значение возможного отклонения объёма пипетки от номинального значения, см<sup>3</sup>;

$\Delta_{V_3}$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>;

$\Delta_{V_4}$  – предельное значение возможного отклонения вместимости цилиндра от номинального значения, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объём пипетки, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объём мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$V_4$  – объём цилиндра, см<sup>3</sup>.

Расчёт погрешности приготовления образца № 1 приведён на примере 2,6-ДХФ:

$$\begin{aligned} \Delta_5 &= 0.127 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.004}{0.159}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{0.80}\right)^2 + \left(\frac{0.8}{1000}\right)^2 + \left(\frac{2}{250}\right)^2} = \\ &= 0.004 \text{ мкг/дм}^3. \end{aligned}$$







На основе рассчитанных концентраций полихлорфенолов проводили дальнейшую оценку составляющих погрешности определения полихлорфенолов согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного анализа. Методы оценки» и [133].

### 3.2 Оценка внутрилабораторных метрологических характеристик методики анализа

3.2.1 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики анализа

3.2.1.1 Оценка показателя повторяемости методики анализа

Рассчитывали среднее арифметическое  $X_{\text{ср}}$  и выборочную дисперсию  $S^2$  результатов двух параллельных определений концентрации каждого компонента в каждом образце для аттестации по формулам:

$$X_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}, \quad (22)$$

где  $X_i$  – результат единичного анализа, мкг/дм<sup>3</sup>;

$N$  – число параллельных определений;

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{ср}} - X_i)^2}{N - 1}. \quad (23)$$

Расчёт среднего арифметического и выборочной дисперсии приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$X_{\text{ср}} = \frac{0.1355 + 0.1340}{2} = 0.1348 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$S^2 = \frac{(0.1348 - 0.1355)^2 + (0.1348 - 0.1340)^2}{2 - 1} = 1.11 \cdot 10^{-6} (\text{мкг/дм}^3)^2.$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий в каждом образце проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Значение критерия Кохрена  $G_{\max}$  рассчитывали по формуле:

$$G_{i(max)} = \frac{(S_i^2)_{max}}{\sum_{i=1}^L S_i^2} \quad (24)$$

и сравнивали его с табличным значением этого критерия  $G_{\text{табл}}$  для числа степеней свободы  $\nu = N - 1$ , соответствующего максимальной дисперсии, и  $f = L$  ( $L$  – число суммируемых дисперсий) и принятой доверительной вероятности  $P = 0.95$  (значение  $G_{\text{табл}} = 0.68$ ).

Расчёт критерия Кохрена приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^L S_i^2 &= 1.11 \cdot 10^{-6} + 1.36 \cdot 10^{-5} + 5.14 \cdot 10^{-4} + 7.09 \cdot 10^{-5} + \\ &+ 5.36 \cdot 10^{-4} + 2.89 \cdot 10^{-4} + 4.44 \cdot 10^{-6} + 3.87 \cdot 10^{-9} = \\ &= 1.43 \cdot 10^{-3} (\text{мкг/дм}^3)^2; \\ G_{max} &= \frac{5.36 \cdot 10^{-4}}{1.43 \cdot 10^{-3}} = 0.37; \end{aligned}$$

$$0.37 < 0.68.$$

Значения критерия Кохрена и рассчитываемые далее величины для всех полихлорфенолов приведены в таблице Ж.1 (приложение Ж).

Так как  $G_{\max} < G_{\text{табл}}$ , то все значения  $S^2$  считали однородными и по ним оценивали средние квадратические отклонения (далее – СКО), характеризующие повторяемость результатов параллельных определений, полученных для соответствующих концентраций компонента в каждом образце. Значение СКО –  $S_r$  рассчитывали по формуле:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_i^2}{L}}. \quad (25)$$

Расчёт СКО приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$S_r = \sqrt{\frac{1.43 \cdot 10^{-3}}{8}} = 0.0134 \text{ мкг/дм}^3.$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде СКО –  $\sigma_r$  для концентрации, соответствующего концентрации компонента в каждом образце, устанавливали, принимая равным  $S_r$ :

$$\sigma_r \approx S_r. \quad (26)$$

### 3.2.1.2 Оценка показателя воспроизводимости методики анализа

Рассчитывали выборочное СКО результатов анализа каждого образца, полученных в условиях воспроизводимости, –  $S_R$  по формуле:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X} - X_{cpi})^2}{L - 1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) \cdot S_r^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X} - X_{cpi})^2}{L - 1}}, \quad (27)$$

где  $n$  – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа ( $n = 2$ );

$\bar{X}$  – общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, мкг/дм<sup>3</sup>.

Величину  $\bar{X}$  рассчитывали по формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L X_{cpi}}{L}. \quad (28)$$

Расчёт выборочного СКО и общего среднего приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\sum_{i=1}^L X_{cpi} = 0.1378 + 0.1317 + 0.1250 + 0.1235 + 0.1343 + 0.1338 +$$

$$+ 0.1252 + 0.1278 = 1.0361 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$\bar{X} = \frac{1.0361}{8} = 0.1295 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^L (\bar{X} - X_{cpi})^2 &= (0.1295 - 0.1378)^2 + (0.1295 - 0.1317)^2 + \\ &+ (0.1295 - 0.1250)^2 + (0.1295 - 0.1235)^2 + (0.1295 - 0.1343)^2 + \\ &+ (0.1295 - 0.1338)^2 + (0.1295 - 0.1252)^2 + (0.1295 - 0.1278)^2 = \\ &= 1.51 \cdot 10^{-4} (\text{мкг/дм}^3)^2; \end{aligned}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{1.51 \cdot 10^{-4}}{7}} = 4.64 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/дм}^3.$$

Все полученные значения  $X_{\text{cp}}$  попадали в диапазон  $\bar{X} \pm 3 \cdot S_R$ .

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО –  $\sigma_R$  для соответствующих концентраций компонента в каждом образце, устанавливали, принимая равным  $S_R$ :

$$\sigma_R \approx S_R. \quad (29)$$

### 3.2.2 Оценка показателя правильности методики анализа

Рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа –  $\Theta$  как разность между средним значением результатов анализа  $\bar{X}$  и аттестованным значением каждого образца –  $C$ :

$$\Theta = \bar{X} - C. \quad (30)$$

Расчёт оценки математического ожидания систематической погрешности приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\Theta = 0.1295 - 0.1275 = 0.002 \text{ мкг/дм}^3.$$

Проверяли значимость вычисленных значений  $\Theta$  по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывали значение  $t$ -критерия для каждого образца по формуле:

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S^2}{L} + \frac{(\pm\Delta)^2}{3}}}, \quad (31)$$

где  $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (\bar{X} - X_{\text{ср}i})^2}{L-1} = S_R^2$  – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических значений результатов единичного анализа  $X_{\text{ср}}$  относительно среднего значения результатов анализа  $\bar{X}$ ,  $(\text{мкг/дм}^3)^2$ ;

$\pm\Delta$  – погрешность приготовления аттестованного образца,  $\text{мкг/дм}^3$ .

Расчёт коэффициента Стьюдента приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$t = \frac{|0,002|}{\sqrt{\frac{(4.64 \cdot 10^{-3})^2}{8} + \frac{(0.0042)^2}{3}}} = 0.683;$$

$$0.683 < 2.37.$$

Полученное значение  $t$  сравнивали с  $t_{\text{табл}}$  при числе степеней свободы  $f = L - 1$  и доверительной вероятности  $P = 0.95$  значение  $t_{\text{табл}} = 2.37$  (при  $f = 7$ ).

Так как  $t \leq t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимали равной нулю ( $\Theta = 0$ ).

Если  $t > t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного, вводили поправки на значение  $\Theta$ .

При незначимости  $\Theta$  или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа [верхнюю ( $\Delta_{\text{с.в}}$ ) и нижнюю ( $\Delta_{\text{с.н}}$ ) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа (для содержания, соответствующего концентрации определяемого компонента в образце) находится с принятой вероятностью  $P = 0.95$ ] рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\text{с.в}} = |\Delta_{\text{с.н}}| = \Delta_{\text{с}} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{S^2}{L} + \frac{(\pm\Delta)^2}{3}} = 1.96\sigma_{\text{с}}, \quad (32)$$

где  $\sigma_{\text{с}}$  – среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа – точечная оценка, мкг/дм<sup>3</sup>.

Расчёт показателя правильности приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\Delta_{\text{с}} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{(4.64 \cdot 10^{-3})^2}{8} + \frac{(0.0042)^2}{3}} = 0.00574 \text{ мкг/дм}^3.$$

### 3.1.3 Оценка показателя точности методики анализа

Верхнюю ( $\Delta_{\text{в } m}$ ) и нижнюю ( $\Delta_{\text{н } m}$ ) границы, в которых погрешность результата анализа (для концентрации, соответствующей концентрации определяемого компонента в образце) находили с принятой вероятностью  $P = 0.95$ , рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\text{в}} = |\Delta_{\text{н}}| = \Delta = 1.96 \cdot \sqrt{\sigma_{\text{R}}^2 + \sigma_{\text{с}}^2} = 1.96\sigma. \quad (33)$$

Расчёт показателя точности приведён на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\Delta = 1.96 \cdot \sqrt{(4.64 \cdot 10^{-3})^2 + (2.93 \cdot 10^{-3})^2} = 0.0108 \text{ мкг/дм}^3.$$

Учёт поправки на значение  $\Theta$  показателей правильности и точности для случая, когда  $t > t_{\text{табл}}$  выполняется по формулам:

$$\Delta_c = |\Theta| + 1.96\sigma_c; \quad (34)$$

$$\Delta = |\Theta| + 1.96\sigma. \quad (35)$$

Расчёт показателя правильности и показателя точности с учётом поправки на значение  $\Theta$  приведён на примере 2,6-дихлорфенола в образце № 3:

$$t = 2.38;$$

$$2.38 > 2.37;$$

$$\Delta_c = 1.96 \cdot 0.0118 + |-0.044| = 0.0802 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$\Delta = 1.96 \cdot \sqrt{1.19 \cdot 10^{-3} + 3.41 \cdot 10^{-4}} + |-0.044| = 0.121 \text{ мкг/дм}^3.$$

По полученным данным строили графики зависимостей для каждого вещества:  $S_R = f(C)$  для повторяемости;  $S_r = f(C)$  для воспроизводимости;  $\Delta_c = f(C)$  для правильности и  $\Delta = f(C)$  для точности.

Полученные зависимости аппроксимировали, сравнивали найденные коэффициенты корреляции с табличными при числе степеней свободы  $f = M - 2$ , где  $M$  – число образцов для аттестации с разными концентрациями для доверительной вероятности  $P = 0.95$ , значение  $r_{\text{табл}} = 0.950$  (при  $f = 2$ ) и  $r_{\text{табл}} = 0.997$  (при  $f = 1$ ).

Если  $r > r_{\text{табл}}$ , рассчитанные зависимости считали адекватными экспериментальным данным, поэтому для всего диапазона рассчитывали линейные зависимости от концентрации.

Если  $r < r_{\text{табл}}$ , рассчитывали линейные зависимости для определенного поддиапазона, в поддиапазонах, где зависимость от концентрации не наблюдалось, принимали максимальное относительное значение в поддиапазоне.

Результаты расчётов внутрилабораторных показателей воспроизводимости, повторяемости, правильности и точности для всех полихлорфенолов приведены в таблице 36.



Таблица 36 – Диапазон измерений и метрологические характеристики (внутрилабораторные)

Вещество	Диапазон измерений массовых концентраций $x$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
2,6-дихлорфенол	От 0.10 до 3.20 включ.	$0.044x + 0.025$ $r = 0.973$	$0.072x - 0.005$ $r = 0.991$	$0.056x + 0.012$ $r = 0.980$	$0.15x + 0.004$ $r = 0.998$
2,4-дихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.039x$ $r = 0.998$	$0.049x - 0.002$ $r = 0.990$	$0.049x$ $r = 0.999$	$0.11x - 0.004$ $r = 0.993$
2,5-дихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.039x$ $r = 0.998$	$0.049x - 0.002$ $r = 0.990$	$0.049x$ $r = 0.999$	$0.11x - 0.004$ $r = 0.993$
3,5-дихлорфенол	От 0.07 до 2.00 включ.	$0.043x - 0.003$ $r = 0.986$	$0.040x$ $r = 0.987$	От 0.07 до 0.2: 0.011 свыше 0.2: 0.16x	$0.082x + 0.019$ $r = 0.965$
2,3-дихлорфенол	От 0.09 до 2.50 включ.	$0.042x + 0.002$ $r = 0.983$	$0.035x + 0.012$ $r = 0.991$	От 0.09 до 0.25: 0.040 свыше 0.25: 0.25x	От 0.09 до 0.25: 0.07 свыше 0.25: 0.31x
3,4-дихлорфенол	От 0.09 до 2.50 включ.	$0.028x$ $r = 0.984$	$0.042x + 0.022$ $r = 0.969$	$0.11x + 0.017$ $r = 0.969$	$0.16x + 0.049$ $r = 0.969$
2,4,6-трихлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.029x$ $r = 0.990$	$0.029x$ $r = 0.982$	$0.046x + 0.001$ $r = 0.999$	$0.075x + 0.001$ $r = 0.992$
2,3,6-трихлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.034x - 0.001$ $r = 0.996$	$0.033x$ $r = 0.989$	$0.037x + 0.002$ $r = 0.997$	$0.073x + 0.002$ $r = 0.993$
2,3,5-трихлорфенол	От 0.050 до 1.50 включ.	$0.044x - 0.002$ $r = 0.992$	$0.038x - 0.001$ $r = 0.988$	$0.046x + 0.001$ $r = 0.999$	$0.088x - 0.001$ $r = 0.993$
2,4,5-трихлорфенол	От 0.080 до 2.20 включ.	$0.033x - 0.001$ $r = 0.992$	$0.033x$ $r = 0.991$	$0.11x$	$0.071x + 0.014$ $r = 0.986$
2,3,4-трихлорфенол	От 0.060 до 1.80 включ.	$0.045x - 0.002$ $r = 0.984$	$0.039x + 0.001$ $r = 0.998$	$0.040x + 0.006$ $r = 0.987$	$0.084x + 0.007$ $r = 0.995$
3,4,5-трихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.025x + 0.005$ $r = 0.960$	$0.060x + 0.001$ $r = 0.999$	$0.16x + 0.005$ $r = 0.975$	$0.23x + 0.005$ $r = 0.988$
2,3,5,6-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.035x + 0.004$ $r = 0.998$	$0.030x + 0.004$ $r = 0.999$	$0.027x + 0.012$ $r = 0.953$	$0.060x + 0.019$ $r = 0.987$
2,3,4,6-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.028x$ $r = 0.994$	$0.019x + 0.002$ $r = 0.999$	$0.032x + 0.003$ $r = 0.995$	$0.048x + 0.006$ $r = 0.999$
2,3,4,5-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.029x$ $r = 0.990$	$0.025x + 0.001$ $r = 0.985$	$0.096x$ $r = 0.976$	$0.12x + 0.001$ $r = 0.976$
пентахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.031x + 0.003$ $r = 0.996$	$0.026x + 0.001$ $r = 0.998$	$0.11x - 0.002$ $r = 0.981$	$0.13x$ $r = 0.985$

### 3.3 Оценка межлабораторных показателей повторяемости, воспроизводимости, точности и правильности

Для расчёта межлабораторных показателей воспроизводимости, правильности и точности умножали полученные значения  $\sigma_R$ , на коэффициент 1.2, поскольку при выполнении измерений варьировались все возможные для одной лаборатории условия выполнения измерений, и пересчитывали все результаты по формулам [133]:

$$\sigma_{R,м/л} \approx k \cdot S_R, \quad (36)$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий условия проведения эксперимента, равный 1.2;

$$\Delta_{с,м/л} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{(k \cdot S)^2}{L} + \frac{(\pm\Delta)^2}{3}} = 1.96\sigma_c, \quad (37)$$

$$\Delta_{м/л} = 1.96 \cdot \sqrt{(k \cdot \sigma_R)^2 + \frac{(k \cdot S)^2}{L} + \frac{(\pm\Delta)^2}{3}} = 1.96\sigma. \quad (38)$$

Расчёты межлабораторных показателей воспроизводимости, правильности и точности приведены на примере 2,6-дихлорфенола:

$$\sigma_{R,м/л} = 1.2 \cdot 0.00464 = 0.00557 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$\Delta_{с,м/л} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{(1.2 \cdot 0.00464)^2}{8} + \frac{(0.0042)^2}{3}} = 0.00612 \text{ мкг/дм}^3;$$

$$\begin{aligned} \Delta_{м/л} &= 1.96 \cdot \sqrt{(1.2 \cdot 0.00464)^2 + \frac{(1.2 \cdot 0.00464)^2}{8} + \frac{(0.0042)^2}{3}} = \\ &= 0.0125 \text{ мкг/дм}^3. \end{aligned}$$

Результаты вычислений для остальных веществ представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Диапазон измерений и метрологические характеристики

Вещество	Диапазон измерений массовых концентраций $x$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
2,6-дихлорфенол	От 0.10 до 3.20 включ.	$0.044x + 0.025$ $r = 0.973$	$0.087x - 0.006$ $r = 0.993$	$0.067x + 0.002$ $r = 0.995$	$0.18x + 0.011$ $r = 0.992$
2,4-дихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.039x$ $r = 0.998$	$0.059x - 0.030$ $r = 0.990$	$0.054x$ $r = 0.998$	$0.13x - 0.005$ $r = 0.992$
2,5-дихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.039x$ $r = 0.998$	$0.059x - 0.030$ $r = 0.990$	$0.054x$ $r = 0.998$	$0.13x - 0.005$ $r = 0.992$
3,5-дихлорфенол	От 0.07 до 2.00 включ.	$0.043x - 0.003$ $r = 0.986$	$0.049x - 0.002$ $r = 0.987$	От 0.07 до 0.2: 0.012 свыше 0.2: 0.16x	$0.098x + 0.018$ $r = 0.980$
2,3-дихлорфенол	От 0.09 до 2.50 включ.	$0.042x + 0.002$ $r = 0.983$	$0.042x + 0.014$ $r = 0.991$	От 0.09 до 0.25: 0.043 свыше 0.25: 0.25x	От 0.09 до 0.25: 0.078 свыше 0.25: 0.33x
3,4-дихлорфенол	От 0.09 до 2.50 включ.	$0.028x$ $r = 0.984$	$0.051x + 0.027$ $r = 0.969$	$0.11x + 0.021$ $r = 0.969$	$0.18x + 0.058$ $r = 0.969$
2,4,6-трихлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.029x$ $r = 0.990$	$0.035x$ $r = 0.982$	$0.048x + 0.001$ $r = 0.999$	$0.084x + 0.001$ $r = 0.990$
2,3,6-трихлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.034x - 0.001$ $r = 0.996$	$0.040x$ $r = 0.989$	$0.12x$	$0.083x + 0.009$ $r = 0.988$
2,3,5-трихлорфенол	От 0.050 до 1.50 включ.	$0.044x - 0.002$ $r = 0.992$	$0.046x - 0.001$ $r = 0.988$	$0.050x$ $r = 0.999$	$0.10x - 0.002$ $r = 0.992$
2,4,5-трихлорфенол	От 0.080 до 2.20 включ.	$0.033x - 0.001$ $r = 0.992$	$0.039x$ $r = 0.991$	От 0.08 до 0.25: 0.012, свыше 0.25: 0.11x	$0.084x + 0.014$ $r = 0.992$
2,3,4-трихлорфенол	От 0.060 до 1.80 включ.	$0.045x - 0.002$ $r = 0.984$	$0.039x + 0.001$ $r = 0.998$	$0.044x + 0.006$ $r = 0.989$	$0.010x + 0.007$ $r = 0.996$
3,4,5-трихлорфенол	От 0.070 до 2.00 включ.	$0.025x + 0.005$ $r = 0.960$	$0.067x + 0.001$ $r = 0.999$	$0.17x + 0.005$ $r = 0.977$	$0.26x + 0.006$ $r = 0.990$
2,3,5,6-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.035x + 0.004$ $r = 0.998$	$0.036x + 0.006$ $r = 0.999$	$0.033x + 0.009$ $r = 0.957$	$0.075x + 0.017$ $r = 0.992$
2,3,4,6-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.028x$ $r = 0.994$	$0.023x + 0.003$ $r = 0.999$	$0.033x + 0.004$ $r = 0.995$	$0.055x + 0.008$ $r = 0.999$
2,3,4,5-тетрахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.029x$ $r = 0.990$	$0.030x + 0.001$ $r = 0.985$	$0.098x$ $r = 0.976$	$0.13x + 0.001$ $r = 0.976$
пентахлорфенол	От 0.040 до 1.50 включ.	$0.031x + 0.003$ $r = 0.996$	$0.031x + 0.003$ $r = 0.998$	$0.11x - 0.002$ $r = 0.981$	$0.14x$ $r = 0.986$

Относительные погрешности определения полихлорфенолов в воде после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты составляют: для дихлорфенолов в диапазоне концентраций от 0.07 до 3.20 мкг/дм<sup>3</sup> не более 33 %, для трихлорфенолов в диапазоне концентраций 0.05 до 2.20 мкг/дм<sup>3</sup> не более 26 %, для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола в диапазоне концентраций от 0.04 до 1.50 мкг/дм<sup>3</sup> не более 14 % [134]. Пределы определения методики находятся ниже установленных нормативов ПДК.

Рассчитанные нормы погрешности при выполнении измерений массовой концентрации полихлорфенолов в питьевой воде и природных водах для объектов рыбохозяйственного значения и хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования согласно [135] представлены в таблице 38 (выбраны минимальные значения норм погрешности из существующих для водных объектов разного назначения и питьевой воды).

Таблица 38 – Рассчитанные нормы погрешности измерений

Вещество	Диапазон массовых концентраций, мкг/дм <sup>3</sup>	Норма погрешности ±δ, %
Дихлорфенолы	От 0,02 до 0,1 включ.	80
	Св. 0,1 до 0,2 включ.	60
	Св. 0,2 до 1 включ.	48
	Св. 1 до 10 включ.	40
	Св. 10	28
Трихлорфенолы	От 0,04 до 0,2 включ.	80
	Св. 0,2 до 0,4 включ.	60
	Св. 0,4 до 2 включ.	48
	Св. 2 до 20 включ.	40
	Св. 20	28
2,3,4,6-TeXФ	От 0,01 до 0,05 включ.	120
	Св. 0,05 до 0,1 включ.	90
	Св. 0,1 до 0,5 включ.	72
	Св. 0,5 до 5 включ.	60
	Св. 5	42
ПХФ	От 0,025 до 0,05 включ.	90
	Св. 0,05 до 0,25 включ.	72
	Св. 0,25 до 2,5 включ.	60
	Св. 2,5 до 4,5 включ.	42
	Св. 4,5	35

Установленные по результатам аттестации методики характеристики погрешности не превышают норм погрешности в диапазонах массовых концентраций полихлорфенолов, приведённых в таблице 37.

По результатам работы получено свидетельство об аттестации методики измерений № 529.01.00175-2012, выданное ФГБУ «Гидрохимический институт», имеющем Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений (регистрационный номер в Реестре 01.00175-2010 от 17.11.2010 г. действителен до 16 ноября 2015 г.), признающий компетентность выполнения работ по аттестации методик измерений (приложение И).

Разработанная и аттестованная методика оформлена и утверждена в виде руководящего документа Росгидромета РД 52.24.529-2013. Копия листа утверждения и приказа о внедрении приведены в приложениях К и Л.

Методика неоднократно апробирована на пробах природных вод (рек Дон, Темерник, Сочи, Туапсе, Мзымта и др.). На рисунке 59 приведена хроматограмма пробы воды с обнаруженными 3,5-, 2,3-дихлор- и 2,3,5,6-тетрахлорфенолами в концентрациях ниже предела определения.

Разработанные методики включены в Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды и Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (ФР.1.31.2013.14919 и ФР.1.31.2013.16687).

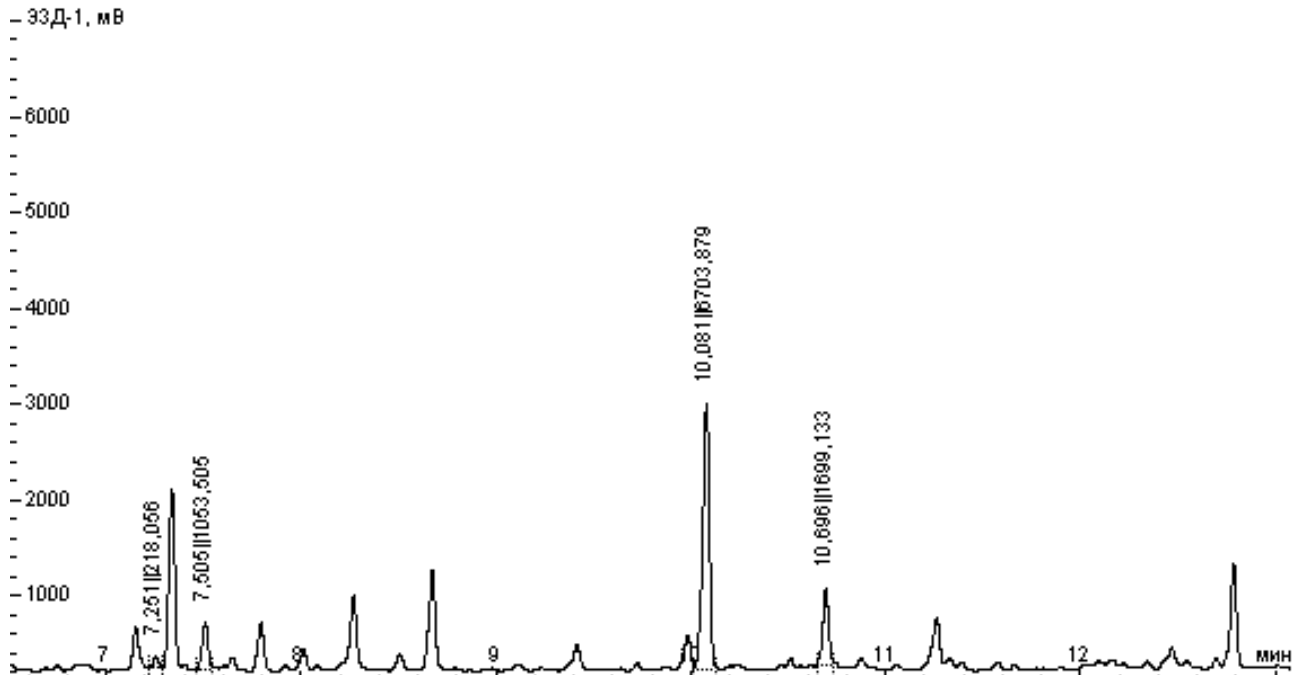


Рисунок 59 – Хроматограмма пробы придонной воды р. Северная Двина  
(обозначены пики только полихлорфенолов)

Методика определения полихлорфенолов по РД 52.24.529-2013 внедрена в практику в лаборатории методов и технических средств анализа вод ФГБУ «Гидрохимический институт» (г. Ростов-на-Дону) и в лаборатории мониторинга поверхностных вод и атмосферных осадков ЦМС ФГБУ «Северное УГМС» (г. Архангельск), что подтверждено актом внедрения (приложение М).

## ВЫВОДЫ

1. В результате исследования возможности определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом без ацетилирования установлено, что применение предложенного фосфатного буферного раствора с рН 10.7 увеличивает степень извлечения аналитов из реэкстракта на 4-5 %. Показана ограниченное хроматографическое разделение ди-, три- и тетрахлорфенолов вследствие совпадения времён удерживания некоторых свободных полихлорфенолов.

2. Исследована реакция дериватизации в безводной среде, изучены степени образования дериватов полихлорфенолов и подобраны оптимальные условия реакции ацилирования полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты при газохроматографическом анализе с электрозахватным детектором. В качестве среды для проведения дериватизации предложен толуол. Установлено соотношение реагентов при ацилировании полихлорфенолов в рабочем диапазоне концентраций методики, которое составило 5 и 20 мг триэтиламина и ангидрида, соответственно.

3. Экспериментально хромато-масс-спектрометрическим методом доказано образование монохлорацетатов полихлорфенолов. Впервые получены и зарегистрированы масс-спектры монохлорацетатов три- и тетрахлорфенолов.

4. Установлено, что при использовании предложенного дериватирующего агента увеличивается чувствительность определения полихлорфенолов. Пределы обнаружения полихлорфенолов в виде монохлорацетатов по сравнению с ацетатами уменьшаются на 30-60 % и составляют для дихлорфенолов – 0.06 мкг/дм<sup>3</sup>; для трихлорфенолов – 0.04 мкг/дм<sup>3</sup>; для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – 0.02 мкг/дм<sup>3</sup>.

5. Разработана методика определения полихлорфенолов в воде после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты и установлены её метрологические характеристики (показатели повторяемости, воспроизводимости правильности и точности). Методика позволяет определять массовые

концентрации всех 16 полихлорфенолов в воде в диапазонах: дихлорфенолов от 0.07 до 3.2 мкг/дм<sup>3</sup>; трихлорфенолов от 0.04 до 2.2 мкг/дм<sup>3</sup>; тетрахлорфенолов и пентахлорфенола от 0.04 до 1.5 мкг/дм<sup>3</sup> с относительной погрешностью не более 33 %, что не превышает установленные нормы погрешности по ГОСТ 27384-2002.



### Список цитируемой литературы

1. Прокопов В.А., Мактаз Э.Д., Толстопятова Г.В. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 9-10. С. 633-640.
2. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей М.: Бином. Лаборатория знаний. 2004. 323 с.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия. 1987. 712 с.
4. Environmental Handbook. Documentation on Monitoring and Evaluating Environmental Impacts. Volume III: Compendium of Environmental [Электронный ресурс] // German Federal Ministry for Economic Cooperation and Development (BMZ) [Официальный сайт] URL: <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/enven/vol326.htm> (дата обращения: 15.09.2013).
5. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия. 1974. 376 с.
6. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир. 1987. 556 с.
7. Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. Киев: Наук. думка. 1988. 256 с.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 447 с.
9. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л.: Химия. 1982. 216 с.
10. Руководство по контролю качества питьевой воды. Том 2. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. Пер. с англ. Под ред. К.Г. Королевой. М.: Медицина, по поручению ВОЗ. 1987. 325 с.
11. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Мир. 1997. 396 с.
12. Берим Н.Г. Химическая защита растений. Изд. 2-е, доп. и перераб. Л.: Колос. 1972. 328 с.

13. Разработка, усовершенствование, аттестация и внедрение методик анализа для оценки химического загрязнения поверхностных вод суши и донных отложений: отчёт о НИР (заключительный) / Гидрохимический институт; рук. Винников Ю.Я. Ростов-на-Дону. 1998. С. 88-92. Инв. № 02.9.90.001395. № ГР 01.9.70003689.
14. Терлецкая А.В., Воробьева Т.В., Куцевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370-391.
15. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Гиперхлорирование воды как источник образования полихлорированных дибензофуранов // Химия и технология воды. 2000. Т. 22. № 2. С. 198-206.
16. Фёдоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1818-1866.
17. Сафарова В.И., Фатьянова А.Д., Шайдулина Г.Ф., Теплова Г.И., Пиленкова И.И., Юркова Р.Г. Изучение загрязнения окружающей среды хлорорганическими соединениями выбросов промышленного предприятия // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 11. С. 1205-1209.
18. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введ. 2003-06-15; ГН 2.1.5.2280-07 Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03. Введ. 2007-12-15. [Электронный ресурс] // Справочная правовая система КонсультантПлюс [Офиц. сайт] URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=73861>(дата обращения: 16.09.2013).
19. СанПин 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 2002-01-01. [Электронный ресурс] // Справочная правовая система

- КонсультантПлюс [Офиц. сайт] URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=98841> (дата обращения: 16.09.2013).
20. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 N 16326). [Электронный ресурс] // Справочная правовая система КонсультантПлюс [Офиц. сайт] URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=98704> (дата обращения: 17.09.2013).
21. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Галогенорганические соединения в питьевой воде // Российский химический журнал (Журнал Российского общества имени Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18-27.
22. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. Пер. с англ. Под ред. С. Сиггя. М.: Мир. 1974. 464 с.
23. РД 52.24.480-2006. Руководящий документ. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки. Ростов-на-Дону. 2006. 34 с.
24. РД 52.24.488-2006. Руководящий документ. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром. Ростов-на-Дону. 2006. 31 с.
25. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. М.: Протектор. 2000. 848 с.
26. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Экстракционное концентрирование и раздельное определение хлорфенолов в водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 2. С. 1-4.

27. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. Пер. с англ. Спб.: ТЕЗА. 1995. 248 с.
28. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов М.: Медицина. 1990. 400 с.
29. Zigler M.G., Phillips W.F. Thin-layer chromatographic method for estimation of chlorophenols // *Envir. Sci. Technol.* 1967. Vol. 1. № 1. P. 657.
30. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия. 1975. 200 с.
31. Eberlin M.N., da Silva R.C., Eberlin M.N. Faster and simpler determination of chlorophenols in water by fiber introduction mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* 2008. № 620. № 1-2. P. 97-102.
32. Jin M., Yang Y. Simultaneous determination of nine trace mono- and dichlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* 2006. № 556. № 2. P. 193-199.
33. Realini R.A. Determination of priority pollutant phenols in water by HPLS // *Journal of chromatographic science.* 1981. Vol. 19. № 3. P. 124-129.
34. Филиппов О.А., Посох В.В., Тихомирова Т.И., Шаповалова Е.Н., Цизин Г.И., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-хроматографическое определение фенолов с амперометрическим детектированием // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 59. № 9. С. 933-939.
35. Jung M.-W., Lee D. W., Rhee J.-S., Paeng K.-J. On-Line preconcentration with solid-phase extraction for the determination of phenols and chlorophenols in aqueous samples by high-performance liquid chromatography // *Analytical sciences.* 1996. Vol. 12. P. 981-984.
36. Suliman F.E.O., Al-Kindi S.S., Al-Kindy S.M.Z., Al-Lawati H.A.J. Analysis of phenols in water by high-performance liquid chromatography using coumarin-6-sulfonyl chloride as a fluorogenic precolumn label // *Journal of Chromatography A.* 2006. Vol. 1101. № 1-2. P. 179-184.

37. Peng J.-F., Liu J.-F., Hu X.-L., Jiang G.-B. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1139. № 2. P. 165-170.
38. Fu S., Li F., Chu S.G., Xu X.B. Determination of chlorophenols in waste water by capillary zone electrophoresis with an organic modifier // *Chromatographia*. 2002. № 56. № 1/2. P. 69-72.
39. Almeda S., Nozal L., Arce L., Valcárcel M. Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment // *Analytica Chimica Acta*. 2007. № 587. № 1. P. 97-103.
40. Schellin M., Popp P. Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometric detection // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1072. № 1. P. 37-43.
41. Wei M.-C., Jen J.-F. Determination of aqueous chlorophenols by microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography // *Chromatographia*. 2002. Vol. 55. № 11/12. P. 701-706.
42. Crespín M.A., Ballesteros E., Gallego M., Valcárcel M. Automatic preconcentration of chlorophenols and gas chromatographic determination with electron capture detection // *Chromatographia*. 1996. Vol. 43. № 11/12, P. 633-639.
43. Gao J., Liu L., Liu X., Zhou H., Huang S., Wang Z. Levels and spatial distribution of chlorophenols – 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China // *Chemosphere*. 2008. Vol. 71. P. 1181-1187.
44. Вождаева М.Ю., Цыпышева Л.Г., Кантор Л.И., Кантор Е.А. Эффективность сочетания масс-селективного и атомно-эмиссионного детектирования при хроматографическом анализе качества воды // *Масс-спектрометрия*. 2005. № 2 (3). С. 229-236.

45. Кузякин С.В., Глазков И.Н., Ревельский И.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А. Сверхкритическая флюидная экстракция хлорфенолов из водных растворов и их газохроматографическое определение // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 5. С. 3-6.
46. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенок Б.М., Фокин В.Н. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54 № 12. С. 1280-1284.
47. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенок Б.М. Идентификация и определение хлорфенолов в питьевой воде кинетическим газохроматографическим методом // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 574-578.
48. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенок Б.М. Химическая модификация хлорфенолов при газохроматографическом определении их в воде // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 9. С. 1451-1455.
49. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенок Б.М. Газохроматографическое определение хлорфенолов в питьевой воде с предварительной двухстадийной химической модификацией // Химия и технология воды. 2000. Т. 22. № 3. С. 290-297.
50. РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод. Спб.: Гидрометеиздат. 1993. 246 с.
51. Xie T.-M., Abrahamsson K., Fogelqvist E., Josefsson B. Distribution of chlorophenolics in a marine environment // Environ. Sci. Technol. 1986. Vol. 20. P. 457-463.
52. Janda V., Van Langenhove H. Determination of chlorophenols in water by direct acetylation and solid-phase extraction // Journal of chromatography. 1989. Vol. 472. P. 327-330.
53. Gaspar I.F., Polese L., Minelli E.V., Ribero M.L., Jardim E.F.G. Determination of pentachlorophenol in drinking water // J. Braz. Chem. Soc. 1997. Vol. 8. № 5. P. 515-518.

54. Jahr D. Determination of alkyl, chloro and mononitrophenols in water by sample-acetylation and automatic on-line solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry // *Chromatographia*. 1998. Vol. 47. № 1/2. P. 49-56.
55. Kawaguchi M., Ishii Yu., Okanouchi N., Sakui N., Ito R., Inoue K., Saito K., Nakazawa H. Trace analysis of chlorophenols in river water samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry // *Organohalogen compounds*. 2004. Vol. 66. P. 181-185.
56. Bagheri H. Immersed solvent microextraction of phenols from water samples chlorophenols followed by gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol.1046. № 1-2. P. 27-33.
57. Campillo N., Aguinaga N., Vinas P., Lopez-Garcia I., Hernandez-Cordoba M. Capillary gas chromatography with atomic emission detection for determining chlorophenols in water and soil samples // *Analytica chimica acta*. 2005. № 552. P. 182-189.
58. Vermeulen A., Welvaert K., Vercammen J. Evaluation of a dedicated gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of phenols in water // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol.1071. № 1-2. P. 41-46.
59. Perez Pavon J.L., Casas Ferreira A.M., Fernandez Laespada M.E., Moreno Cordero B. Use of programmed temperature vaporizer and an in situ derivatization reaction to improve sensitivity in headspace-gas chromatography. Application to the analysis of chlorophenols in water // *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216. № 1-2. P. 1192-1199.
60. Olejniczak J., Staniewski J. Enrichment of phenols from water with in-situ derivatization by in-tube solid phase microextraction-solvent desorption prior to off-line gas chromatographic determination with large-volume injection // *Analitica Chimica Acta*. 2007. Vol. 588. P. 64-72.

61. Fattahi N., Samadi S., Assadi Y., Hosseini M.R.M. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction-ultra preconcentration of chlorophenols in aqueous samples // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1169. № 1-2. P. 63-69.
62. Montero L., Conradi S., Weiss H., Popp P. Determination of phenols in lake and ground water samples by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1071. № 1-2. P. 163-169.
63. Fattahi N., Assadi Y., Hosseini M.R.M., Jahromi E.Z. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection // *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1157. № 1-2. P. 23-29.
64. Kovács Á., Kende A., Mörtl M., Volk G., Rikker T., Torkos K. Determination of phenols and chlorophenols as trimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2008. Vol. 1194. № 1. P. 139-142.
65. Zuin V.G., da Silva Airoidi F.P., do Nascimento N.R., Landgraf M.D., de O. Rezende M.O. Determination of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in natural waters affected by industrial chemical residues // *J. Braz. Chem. Soc.* 1999. Vol. 10. № 1. P. 25-30.
66. Damianovic M.H.R.Z., Saia F.T., Moraes E.M., Landgraf D., Rezende M.O.O., Vazoller R.F., Foresti E. Gas chromatographic methods for monitoring of wastewater chlorophenol degradation in anaerobic reactors // *Journal of environmental science and health. Part B*. 2007. Vol. 42. P. 45-52.
67. Bianchi F., Careri M., Mucchino C., Musci M. Improved determination of chlorophenols in water by solid-phase microextraction followed by benzylation



- and gas chromatography with electron capture detector // *Chromatographia*. 2002. Vol. 55. № 9/10. P. 595-600.
68. Hanada Y., Imaizumi I., Kido K., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H., Soma M. Application of a pentafluorobenzyl bromide derivatization method in gas chromatography/mass spectrometry of trace levels of halogenated phenols in air, water and sediment samples // *Analytical sciences*. 2002. Vol. 18. P. 655-659.
69. Sithole B.B., Williams D.T., Lastoria C., Robertson J.L. Determination of halogenated phenols in raw and portable water by selected ion gas chromatography-mass spectrometry // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1986. Vol. 69. № 3. P. 466-473.
70. Albaiges J., Casado F., Ventura F. Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill // *Water resources*. 1986. Vol. 20. № 9. P. 1153-1159.
71. Kojima M., Tsunoi S., Tanaka M. High performance solid-phase analytical derivatization of phenols for gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of chromatography A*. 2004. Vol. 1042. № 1-2. P. 1-7.
72. Lamparski L.L., Nestrick T.J. Determination of trace phenols in water by gas chromatographic analysis of heptafluorobutyryl derivatives // *Journal of chromatography*. 1978. Vol. 156. P. 143-151.
73. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection // *Journal of chromatography A*. 2005. Vol. 1098. № 1-2. P. 30-36.
74. Chung L.-W., Lee M.-R. Evaluation of liquid-phase microextraction conditions for determination of chlorophenols in environmental samples using gas chromatography-mass spectrometry without derivatization // *Talanta*. 2008. Vol. 76. № 1. P. 154-160.
75. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практическое руководство. М.: Бинوم. Лаборатория знаний. 2005. 752 с.

76. EPA Method 604 – Phenols [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: [http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_organics\\_604.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_604.pdf) (дата обращения: 18.09.2013).
77. EPA Method 625 – Base/ neutrals and acids [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: [http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_organics\\_625.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_625.pdf) (дата обращения: 18.09.2013).
78. EPA Method 8040 – Phenols by gas chromatography [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: <http://www.epa.gov/region9/qa/pdfs/8040.pdf> (дата обращения: 18.09.2013).
79. EPA Method 8041A – Phenols by gas chromatography [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8041a.pdf> (дата обращения: 18.09.2013).
80. EPA Method 1653 – Chlorinated phenolics in wastewater by in situ acetylation and GCMS [Электронный ресурс] // US EPA [Официальный сайт] URL: <http://www.cornerstonelab.com/EPA-Methods/1600/1653.PDF> (дата обращения: 18.09.2013).
81. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22<sup>nd</sup> edition. Washington: APHA, AWWA, WEF. 2012. P. 6-87 – 6-93.
82. Ноллет Л.М.Л., Де Гелдер Л.С.П. Анализ воды. Справочник: пер. с англ. СПб.: ЦОП «Профессия». 2012. 920 с.
83. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. вып. 12. С. 1942-1966.
84. Abrahamsson K., Xie T.M. Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water // J. of Chromatography. 1989. № 279. P. 199-208.
85. Hajšlova' J., Kocourek V., Zemanova I., Pudil F., Daviden J. Determination of halogenated phenols and its derivatives by gas chromatography // Journal of chromatography. 1988. Vol. 439. P. 307-316.

86. РД 52.24.507-98. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону. 1998. 28 с.
87. Yoshifumi H., Imaizumi I., Kido K., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H., Soma M. Application of a pentafluorobenzyl bromid derivatization method in gas chromatography/mass spectrometry of trace levels of halogenated phenols in air, water, sediment samples // *Analytical Sciences*. 2002. Vol. 18. P. 655-659.
88. McIntyre A.E. Lester J.N. Determination of halogenated phenols with pentafluorobenzyl bromide by gas chromatography – mass spectrometry // *The Science of Total Environment*. 1983. № 27. P. 217-218.
89. Lamparski L.L., Nestruck I.J. Determination of phenols with pentafluorobenzyl imidazol by gas chromatography – mass // *Journal of chromatography*. 1978. № 156. P. 143-151.
90. Lee B., Hong-You R.L., Chau A.S.Y. Determination of halogenated phenols by derivatization with different reagents // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1985. № 68. P. 422-426.
91. Argauer R.J. Rapid procedure for the chloroacetylation of microgram quantities of phenols and detection by electron – capture gas chromatography // *Anal. Chem.* 1968. Vol. 40. № 1. P. 122-124.
92. Kawahara F.K. Determination of phenolic compounds in waters by gas chromatography // *Anal. Chem.* 1968. Vol. 40. № 6. P. 1009-1010.
93. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратёнок Б.М. Химическая модификация хлорфенолов при газохроматографическом определении их в воде // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73. № 9. С. 1451-1455.
94. Постановление Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. N 681 «Об утверждении перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации». [Электронный ресурс] // Федеральная служба Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков [Офиц. сайт] URL:

[http://fskn.gov.ru/pages/main/info/official\\_information/7947/index.shtml](http://fskn.gov.ru/pages/main/info/official_information/7947/index.shtml) (дата обращения: 15.09.2013).

95. Rompa M., Kremer E., Zygmunt B. Derivatisation in gas chromatographic determination of acidic herbicides in aqueous environmental samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. № 377. P. 590-599.
96. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. с англ. М.: Мир. 1976. 541 с.
97. Питерских И.А., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Разработка государственных стандартных образцов растворов тетрахлорметана, тетрахлорэтилена и хлорфенолов // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 3. С. 255-259.
98. ГОСТ 8.135-2004. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов 2-го и 3-го разрядов. М.: Стандартинформ. Введ. 2005-08-01. 8 с.
99. ГОСТ Р 53228-2008. Весы неавтоматического действия. М.: Стандартинформ. Введ. 2010-01-01. 272 с.
100. Shiu W.-Y., Ma K.-C., Varhanickova D., Mackay D. Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment // *Chemosphere.* 1994. Vol. 29. № 6. P. 1155-1224.
101. Kleibohmer W. Handbook of analytical separations. Vol. 3. Environmental analysis. Elsevier science. 2001. 342 p.
102. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. Том II. 2-е изд. доп. М.: Химия. 1970. 800 с.
103. Шабаров Ю.С. Органическая химия. 4-е изд. М.: Химия. 2002. 848 с.
104. Черновьянц М.С., Щербаков И.Н., Цыганков Е.М., Аскалепова О.И., Евлащенко И.В. Систематические и случайные погрешности химического анализа. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 157 с.

105. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1976. 376 с.
106. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия. 1968. 400 с.
107. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия. 1976. 360 с.
108. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд. испр. М.: Химия. 1976. 488 с.
109. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд. перераб. и доп. М.: Химия. 1989. 448 с.
110. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964. 179 с.
111. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. Environmental organic chemistry. Second edition. New Jersey: John and Wiley sons, Inc. 2003. 1313 p.
112. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия. 1977. 200 с.
113. Андреев Ю.А., Волненко В.А. «Газохроматографическое определение полихлорфенолов в воде без ацилирования» // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». г. Азов, 8-10 июня 2009 г. С. 46-48.
114. Андреев Ю.А. «Монохлоруксусный ангидрид как реагент для дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом анализе» // Тезисы докладов IX международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). г. Ростов-на-Дону, 15-20 сентября 2008 г. С. 97.
115. Андреев Ю.А. «Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией производными уксусного ангидрида» // Тезисы докладов V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье

спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды. г. Ростов-на-Дону, 1-5 июня 2009 г. С. 24-27.

116. Андреев Ю.А. «Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией монохлоруксусным ангидридом» // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». г. Азов, 8-10 июня 2009 г. С. 42-45.
117. Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 10. С. 1046-1052.
118. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия. 1986. 176 с.
119. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2003. 493 с
120. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия. 1986. 312 с.
121. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 2. М.: Мир. 2004. 728 с.
122. Отто М. Современные методы аналитической химии. 2-е изд. испр. М.: Техносфера. 2006. 416 с.
123. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical report) // Pure Appl. Chem. 1998. Vol. 70. № 1. P. 217-235.
124. Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC Technical report) // Pure Appl. Chem. 2003. Vol. 75. № 6. P. 683-800.
125. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical report) // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. № 10. P. 1987-2017.

126. Basic atomic spectroscopic data [Электронный ресурс] // National institute of standards and technology (NIST) [Официальный сайт] URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/chlorinetable1.htm> (дата обращения: 15.09.2013).
127. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах; пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2011. 623 с.
128. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. М.: Химия. 1993. 464 с.
129. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. В 2-х частях. М.: Мир. 1991. Ч. 2. 582 с.
130. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс. 2012. 346 с.
131. Шараф М.А., Иллман М.А., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Пер. с англ. Л.: Химия. 1989. 272 с.
132. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия. 1984. 168 с.
133. МИ 2336-2004. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа, методы оценки. Екатеринбург: Ормет, 2002. 48 с.
134. Андреев Ю.А., Морозова В.Е. Методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом с дериватизацией // Вода: химия и экология. № 6. 2013. С. 94-99.
135. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ. Введ. 2004-01-01. 8 с.

**Приложение А**  
**Времена удерживания полихлорфенолов**

Таблица А.1 – Времена удерживания полихлорфенолов (моноклорацетаты)

Вещество	Время удерживания, мин		
	$t_x$	$\Delta_t$	$t_{\text{отн}}$
2,6-ДХФ	6.769	-3.300	0.672
2,4-ДХФ	7.039	-3.030	0.699
2,5-ДХФ	7.039	-3.030	0.699
3,5-ДХФ	7.237	-2.832	0.719
2,3-ДХФ	7.489	-2.580	0.744
3,4-ДХФ	7.884	-2.185	0.783
2,4,6-ТХФ	8.317	-1.752	0.826
2,3,6-ТХФ	8.929	-1.140	0.887
2,3,5-ТХФ	9.031	-1.038	0.897
2,4,5-ТХФ	9.139	-0.930	0.908
2,3,4-ТХФ	9.741	-0.328	0.967
3,4,5-ТХФ	9.943	-0.126	0.987
2,3,5,6-ТеХФ	10.686	0.617	1.06
2,3,4,6-ТеХФ	10.769	0.700	1.07
2,3,4,5-ТеХФ	11.549	1.480	1.15
ПХФ	13.006	2.937	1.29
<i>n</i> -йодбифенил	10.069	0	1



**Приложение Б**  
**Степени извлечения полихлорфенолов**

Таблица Б.1 – Степени извлечения полихлорфенолов

Вещество	$k_x$	$K_{st}$	$R_x, \%$
2,6-ДХФ	0.77	1.20	90
2,4-ДХФ	0.93	0.97	84
2,5-ДХФ	0.93	0.97	84
3,5-ДХФ	0.89	1.00	74
2,3-ДХФ	0.98	1.07	84
3,4-ДХФ	0.71	1.10	55
2,4,6-ТХФ	1.05	1.10	89
2,3,6-ТХФ	0.87	0.99	98
2,3,5-ТХФ	0.92	0.96	89
2,4,5-ТХФ	1.10	1.18	90
2,3,4-ТХФ	1.03	1.14	84
3,4,5-ТХФ	1.19	1.26	87
2,3,5,6-ТеХФ	1.13	1.21	95
2,3,4,6-ТеХФ	0.87	0.91	95
2,3,4,5-ТеХФ	0.84	0.96	86
ПХФ	0.90	1.03	90

**Приложение В**  
**Погрешности приготовления исходных растворов**

Таблица В.1 – Погрешности приготовления растворов полихлорфенолов

Вещество	$\mu$ , %	$m$ , г	$C$ , мкг/см <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , мкг/см <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ %, %
2,6-ДХФ	99	0.0249	996	13	1.3
2,4-ДХФ	98	0.0233	932	21	2.2
2,5-ДХФ	98	0.0233	932	21	2.2
3,5-ДХФ	99.8	0.0134	536.0	8.1	1.5
2,3-ДХФ	98	0.0246	984	22	2.2
3,4-ДХФ	99	0.0256	1024	13	1.3
2,4,6-ТХФ	98	0.0126	504	13	2.6
2,3,6-ТХФ	99.6	0.0239	956.0	8.9	0.9
2,3,5-ТХФ	97.9	0.0216	864	20	2.3
2,4,5-ТХФ	99	0.0217	868	12	1.4
2,3,4-ТХФ	99	0.0154	616	10	1.6
3,4,5-ТХФ	99.4	0.0112	448.0	8.5	1.9
2,3,5,6-ТеХФ	99.9	0.0168	672.0	8.1	1.2
2,3,4,6-ТеХФ	99.3	0.0156	624.0	9.2	1.5
2,3,4,5-ТеХФ	99.9	0.0129	516.0	8.0	1.6
ПХФ	98	0.0126	504	13	2.6

## Приложение Г

### Погрешности приготовления аттестованных смесей

Таблица Г.1 – Состав и концентрация полихлорфенолов в аттестованных смесях

Вещество	АС-1		АС-2		АС-3	
	$V_{п}, \text{см}^3$	$C, \text{мкг/см}^3$	$V_1, \text{см}^3$	$C, \text{мкг/см}^3$	$V_2, \text{см}^3$	$C, \text{мкг/см}^3$
2,6-ДХФ	1.60	63.7	1.26	3.21	1.26	0.162
2,4-ДХФ	1.00	37.3		1.88		0.095
2,5-ДХФ	1.00	37.3		1.88		0.095
3,5-ДХФ	1.68	36.0		1.81		0.091
2,3-ДХФ	1.22	48.0		2.42		0.122
3,4-ДХФ	1.20	49.2		2.47		0.124
2,4,6-ТХФ	1.20	24.2		1.22		0.061
2,3,6-ТХФ	0.64	24.5		1.23		0.062
2,3,5-ТХФ	0.80	27.6		1.39		0.070
2,4,5-ТХФ	1.20	41.7		2.10		0.106
2,3,4-ТХФ	1.30	32.0		1.61		0.081
3,4,5-ТХФ	2.00	35.8		1.80		0.091
2,3,5,6-ТеХФ	0.90	24.2		1.22		0.061
2,3,4,6-ТеХФ	0.80	20.0		1.01		0.051
2,3,4,5-ТеХФ	0.96	20.0		1.01		0.051
ПХФ	1.00	20.0		1.01		0.051

Таблица Г.2 – Погрешности приготовления аттестованных смесей

Вещество	АС-1		АС-2		АС-3	
	$\pm\Delta$ , мкг/см <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , %	$\pm\Delta$ , мкг/см <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , %	$\pm\Delta$ , мкг/см <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , %
2,6-ДХФ	1.2	1.9	0.08	2.5	0.005	3.1
2,4-ДХФ	0.9	2.4	0.05	2.7	0.003	3.2
2,5-ДХФ	0.9	2.4	0.05	2.7	0.003	3.2
3,5-ДХФ	0.7	1.9	0.05	2.8	0.003	3.3
2,3-ДХФ	1.3	2.7	0.08	3.3	0.004	3.3
3,4-ДХФ	1.0	2.0	0.06	2.4	0.004	3.2
2,4,6-ТХФ	0.7	2.9	0.04	3.3	0.002	3.3
2,3,6-ТХФ	0.4	1.6	0.03	2.4	0.002	3.2
2,3,5-ТХФ	0.7	2.5	0.04	2.9	0.002	2.9
2,4,5-ТХФ	0.9	2.2	0.06	2.9	0.003	2.8
2,3,4-ТХФ	0.7	2.2	0.04	2.5	0.002	2.5
3,4,5-ТХФ	0.8	2.2	0.05	2.8	0.003	3.3
2,3,5,6-ТеХФ	0.4	1.7	0.03	2.5	0.002	3.3
2,3,4,6-ТеХФ	0.4	2.0	0.03	3.0	0.002	3.9
2,3,4,5-ТеХФ	0.4	2.0	0.03	3.0	0.002	3.9
ПХФ	0.6	3.0	0.03	3.0	0.002	3.9

**Приложение Д**  
**Пределы обнаружения полихлорфенолов**

Таблица Д.1 – Исходные данные для расчета предела обнаружения (ПО)

( $f = 10; P = 0.99; t_{f;P} = 3.17$ )

Вещество	C, мкг/см <sup>3</sup>	СКО, мкг/дм <sup>3</sup>	ПО, мкг/дм <sup>3</sup>	Принятый ПО, мкг/дм <sup>3</sup>
2,6-ДХФ	0.016	0.021	0.063	0.06
2,4-ДХФ	0.009	0.013	0.040	
2,5-ДХФ	0.009	0.013	0.040	
3,5-ДХФ	0.009	0.020	0.060	
2,3-ДХФ	0.012	0.017	0.051	
3,4-ДХФ	0.012	0.019	0.056	
2,4,6-ТХФ	0.006	0.004	0.013	0.04
2,3,6-ТХФ	0.006	0.012	0.036	
2,3,5-ТХФ	0.007	0.006	0.017	
2,4,5-ТХФ	0.010	0.013	0.039	
2,3,4-ТХФ	0.008	0.012	0.037	
3,4,5-ТХФ	0.009	0.005	0.015	
2,3,5,6-ТеХФ	0.006	0.007	0.021	0.02
2,3,4,6-ТеХФ	0.005	0.005	0.015	
2,3,4,5-ТеХФ	0.005	0.006	0.018	
ПХФ	0.005	0.005	0.016	

## Приложение Е

### Погрешности приготовления образцов для аттестации

Таблица Е.1 – Погрешности приготовления образцов № 1 и № 2

Вещество	Образец № 1			Образец № 2		
	С, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, %	С, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, %
2,6-ДХФ	0.1275	0.0042	3.3	0.319	0.010	3.2
2,4-ДХФ	0.0746	0.0027	3.6	0.1864	0.0066	3.6
2,5-ДХФ	0.0746	0.0027	3.6	0.1864	0.0066	3.6
3,5-ДХФ	0.0720	0.0024	3.3	0.1801	0.0058	3.2
2,3-ДХФ	0.0960	0.0037	3.9	0.2401	0.0091	3.8
3,4-ДХФ	0.0983	0.0034	3.4	0.2458	0.0082	3.3
2,4,6-ТХФ	0.0484	0.0020	4.1	0.1210	0.0049	4.0
2,3,6-ТХФ	0.0489	0.0016	3.3	0.1224	0.0039	3.2
2,3,5-ТХФ	0.0553	0.0021	3.8	0.1382	0.0051	3.7
2,4,5-ТХФ	0.0833	0.0029	3.5	0.2083	0.0071	3.4
2,3,4-ТХФ	0.0641	0.0023	3.5	0.1602	0.0055	3.4
3,4,5-ТХФ	0.0717	0.0025	3.5	0.1792	0.0060	3.4
2,3,5,6-ТеХФ	0.0484	0.0015	3.2	0.1210	0.0037	3.1
2,3,4,6-ТеХФ	0.0399	0.0013	3.3	0.0998	0.0032	3.2
2,3,4,5-ТеХФ	0.0396	0.0013	3.3	0.0991	0.0032	3.2
ПХФ	0.0403	0.0016	3.9	0.1008	0.0038	3.8

Таблица Е.2 – Погрешности приготовления образцов № 3 и № 4

Вещество	Образец № 3			Образец № 4		
	С, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, %	С, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, мкг/дм <sup>3</sup>	±Δ, %
2,6-ДХФ	0.797	0.024	3.1	3.187	0.087	2.7
2,4-ДХФ	0.466	0.016	3.5	1.864	0.059	3.2
2,5-ДХФ	0.466	0.016	3.5	1.864	0.059	3.2
3,5-ДХФ	0.450	0.014	3.1	1.801	0.051	2.8
2,3-ДХФ	0.600	0.022	3.7	2.401	0.082	3.4
3,4-ДХФ	0.614	0.020	3.3	2.458	0.072	2.9
2,4,6-ТХФ	0.302	0.012	4.0	1.210	0.045	3.7
2,3,6-ТХФ	0.3059	0.0094	3.1	1.224	0.034	2.7
2,3,5-ТХФ	0.346	0.013	3.6	1.382	0.046	3.4
2,4,5-ТХФ	0.521	0.017	3.3	2.083	0.062	3.0
2,3,4-ТХФ	0.400	0.013	3.4	1.602	0.049	3.1
3,4,5-ТХФ	0.448	0.015	3.3	1.792	0.053	3.0
2,3,5,6-ТеХФ	0.3024	0.0090	3.0	1.210	0.032	2.6
2,3,4,6-ТеХФ	0.2496	0.0078	3.1	0.998	0.028	2.8
2,3,4,5-ТеХФ	0.2477	0.0077	3.1	0.991	0.028	2.8
ПХФ	0.2520	0.0094	3.7	1.008	0.035	3.5

## Приложение Ж

### Метрологические характеристики, использованные для расчёта составляющих погрешности

Таблица Ж.1 – Метрологические характеристики, использованные для расчёта

Вещество	Образец	$\bar{X}$	$G_{\max}$	$\Theta$	$S_r$	$S_R$	t	$\Delta_c$	$\Delta$	$S_{RM/л}$	$t_{M/л}$	$\Delta_{CM/л}$	$\Delta_{M/л}$
2,6-ДХФ	1	0.1295	0.38	0.002	0.013	0.005	0.68	0.006	0.011	0.006	0.64	0.006	0.013
	2	0.3214	0.42	0.002	0.042	0.033	0.15	0.026	0.070	0.040	0.13	0.030	0.083
	3	0.7531	0.59	-0.044	0.079	0.035	2.38	0.080	0.121	0.041	2.18	0.040	0.090
	4	3.0710	0.43	-0.116	0.162	0.229	1.22	0.186	0.485	0.274	1.06	0.214	0.579
2,4-ДХФ	1	0.0762	0.46	0.0016	0.002	0.002	0.95	0.003	0.005	0.002	0.92	0.003	0.005
	2	0.1920	0.38	0.0056	0.010	0.012	0.96	0.011	0.027	0.015	0.86	0.013	0.032
	3	0.4604	0.51	-0.006	0.015	0.013	0.59	0.020	0.032	0.015	0.56	0.021	0.036
	4	1.9644	0.59	0.1	0.073	0.090	2.14	0.091	0.199	0.108	1.95	0.100	0.234
2,5-ДХФ	1	0.0762	0.46	0.0016	0.002	0.002	0.95	0.003	0.005	0.002	0.92	0.003	0.005
	2	0.1920	0.38	0.0056	0.010	0.012	0.96	0.011	0.027	0.015	0.86	0.013	0.032
	3	0.4604	0.51	-0.006	0.015	0.013	0.59	0.020	0.032	0.015	0.56	0.021	0.036
	4	1.9644	0.59	0.1	0.073	0.090	2.14	0.091	0.199	0.108	1.95	0.100	0.234
3,5-ДХФ	1	0.0799	0.38	0.0079	0.002	0.001	5.41	0.011	0.012	0.002	5.30	0.011	0.012
	2	0.1754	0.32	-0.0047	0.009	0.012	0.87	0.011	0.026	0.014	0.77	0.012	0.030
	3	0.3941	0.40	-0.056	0.008	0.010	6.35	0.073	0.082	0.012	6.14	0.074	0.086
	4	1.7367	0.64	-0.064	0.075	0.073	1.64	0.077	0.162	0.087	1.50	0.084	0.190
2,3-ДХФ	1	0.1207	0.51	0.0247	0.014	0.021	3.14	0.040	0.069	0.026	2.65	0.043	0.078
	2	0.2439	0.28	0.0038	0.013	0.015	0.51	0.014	0.032	0.018	0.47	0.016	0.038
	3	0.4841	0.34	-0.116	0.015	0.031	6.91	0.149	0.185	0.037	6.34	0.152	0.197
	4	2.3123	0.60	-0.089	0.104	0.096	1.53	0.114	0.221	0.116	1.42	0.123	0.258



Продолжение таблицы Ж.1

Вещество	Образец	$\bar{X}$	$G_{\max}$	$\Theta$	$S_r$	$S_R$	t	$\Delta_c$	$\Delta$	$S_{RM/л}$	$t_{M/л}$	$\Delta_{CM/л}$	$\Delta_{M/л}$
3,4-ДХФ	1	0.0960	0.67	-0.0023	0.004	0.050	0.49	0.009	0.025	0.014	0.42	0.011	0.030
	2	0.2334	0.58	-0.0124	0.013	0.037	0.90	0.027	0.077	0.044	0.76	0.032	0.092
	3	0.5330	0.47	-0.081	0.010	0.061	3.30	0.129	0.210	0.074	2.84	0.137	0.236
	4	2.6170	0.47	0.159	0.071	0.123	2.64	0.277	0.427	0.117	2.38	0.290	0.476
2,4,6-ТХФ	1	0.0489	0.68	0.0005	0.001	0.002	0.39	0.003	0.004	0.002	0.37	0.003	0.005
	2	0.1252	0.45	0.0042	0.006	0.007	1.09	0.008	0.016	0.009	1.00	0.008	0.019
	3	0.3048	0.31	0.003	0.006	0.005	0.42	0.014	0.017	0.006	0.41	0.014	0.019
	4	1.2737	0.56	0.064	0.036	0.037	2.21	0.057	0.092	0.044	2.11	0.059	0.104
2,3,6-ТХФ	1	0.0450	0.45	-0.004	0.001	0.001	4.17	0.006	0.006	0.001	4.11	0.006	0.007
	2	0.1157	0.38	-0.0067	0.006	0.007	1.97	0.007	0.016	0.009	1.76	0.007	0.019
	3	0.2819	0.44	-0.024	0.008	0.007	4.03	0.012	0.018	0.008	3.89	0.036	0.044
	4	1.1720	0.53	-0.052	0.042	0.041	2.14	0.048	0.093	0.049	1.99	0.051	0.108
2,3,5-ТХФ	1	0.0560	0.36	0.0007	0.001	0.001	0.54	0.003	0.004	0.002	0.52	0.003	0.004
	2	0.1440	0.37	0.0058	0.007	0.008	1.40	0.008	0.018	0.010	1.26	0.009	0.021
	3	0.3498	0.37	0.004	0.008	0.007	0.50	0.016	0.021	0.009	0.49	0.016	0.023
	4	1.4458	0.54	0.064	0.059	0.053	1.97	0.064	0.122	0.064	1.84	0.068	0.142
2,4,5-ТХФ	1	0.0882	0.58	0.0049	0.003	0.003	2.55	0.009	0.011	0.003	2.42	0.009	0.012
	2	0.2088	0.30	0.0005	0.009	0.011	0.09	0.011	0.024	0.013	0.08	0.012	0.028
	3	0.4842	0.43	-0.037	0.009	0.011	3.49	0.058	0.067	0.014	3.38	0.058	0.071
	4	2.0588	0.41	-0.024	0.068	0.069	0.56	0.085	0.159	0.082	0.52	0.090	0.185
2,3,4-ТХФ	1	0.0751	0.38	0.0109	0.004	0.003	6.17	0.014	0.018	0.004	5.65	0.015	0.020
	2	0.1692	0.45	0.009	0.009	0.010	1.95	0.009	0.021	0.011	1.75	0.010	0.025
	3	0.3933	0.43	-0.007	0.007	0.014	0.78	0.018	0.033	0.017	0.73	0.019	0.038
	4	1.6502	0.48	0.048	0.072	0.064	1.33	0.071	0.144	0.077	1.22	0.077	0.169

Продолжение таблицы Ж.1

Вещество	Образец	$\bar{X}$	$G_{\max}$	$\Theta$	$S_r$	$S_R$	t	$\Delta_c$	$\Delta$	$S_{RM/Л}$	$t_{M/Л}$	$\Delta_{CM/Л}$	$\Delta_{M/Л}$
3,4,5-ТХФ	1	0.0679	0.49	-0.0038	0.013	0.008	1.21	0.006	0.017	0.009	1.04	0.007	0.020
	2	0.1690	0.30	-0.0102	0.008	0.009	2.18	0.009	0.020	0.011	1.99	0.010	0.023
	3	0.3508	0.25	-0.097	0.008	0.024	8.00	0.121	0.150	0.029	7.26	0.123	0.159
	4	1.5949	0.66	-0.197	0.050	0.101	4.18	0.289	0.416	0.122	3.73	0.300	0.457
2,3,5,6-ТеХФ	1	0.0355	0.48	-0.0129	0.005	0.005	6.09	0.017	0.024	0.007	5.21	0.018	0.027
	2	0.1306	0.65	0.0096	0.006	0.009	2.44	0.017	0.029	0.011	2.13	0.009	0.024
	3	0.2964	0.33	-0.006	0.016	0.013	0.86	0.014	0.029	0.016	0.79	0.015	0.034
	4	1.2284	0.44	0.018	0.045	0.041	0.76	0.046	0.093	0.050	0.71	0.050	0.109
2,3,4,6-ТеХФ	1	0.0439	0.50	0.004	0.002	0.003	3.32	0.006	0.010	0.003	2.94	0.007	0.011
	2	0.1027	0.34	0.0029	0.004	0.005	1.14	0.005	0.011	0.006	1.04	0.005	0.013
	3	0.2407	0.29	-0.0089	0.005	0.007	1.72	0.010	0.018	0.009	1.63	0.011	0.020
	4	1.0176	0.42	0.02	0.029	0.022	1.12	0.035	0.055	0.026	1.08	0.036	0.062
2,3,4,5-ТеХФ	1	0.0468	0.40	0.0072	0.002	0.002	7.40	0.009	0.011	0.002	6.82	0.009	0.012
	2	0.1083	0.30	0.0092	0.005	0.006	3.40	0.015	0.021	0.007	3.06	0.015	0.024
	3	0.2445	0.56	-0.0032	0.005	0.005	0.68	0.009	0.013	0.006	0.66	0.010	0.015
	4	1.0518	0.49	0.061	0.030	0.026	3.28	0.097	0.123	0.031	3.12	0.099	0.133
ПХФ	1	0.0457	0.60	0.0054	0.003	0.002	4.96	0.008	0.009	0.002	4.68	0.008	0.010
	2	0.1117	0.28	0.011	0.005	0.005	3.94	0.016	0.022	0.006	3.64	0.017	0.024
	3	0.2623	0.48	0.0103	0.012	0.007	1.72	0.012	0.018	0.009	1.66	0.012	0.021
	4	1.0766	0.46	0.069	0.033	0.027	3.09	0.113	0.138	0.032	2.97	0.115	0.147

## Приложение 3

## Аттестат аккредитации центра

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

**РСТ**

**АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ (ЦЕНТРА)  
В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ЦЕНТРОВ)**

№ 005916

НАСТОЯЩИЙ АТТЕСТАТ ВЫДАН \_\_\_\_\_ Государственному учреждению \_\_\_\_\_  
наименование юридического лица с указанием организационно-правовой формы

"Гидрохимический институт"

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 198  
адрес юридического лица

И удостоверяет, что \_\_\_\_\_  
наименование ИЛ (ИПД)  
Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (Центр)  
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 198  
адрес ИЛ (ИПД)


СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 - \_\_\_\_\_ 2006 (МЕЖДУНАРОДНОГО СТАНДАРТА ИСО/МЭК 17025: \_\_\_\_\_ 2005 \_\_\_\_\_),  
АККРЕДИТОВАН(А) В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ЦЕНТРОВ)

НА \_\_\_\_\_ **Техническую компетентность и независимость**  
(техническую компетентность или техническую компетентность и независимость)

ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО ИСПЫТАНИЯМ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЛАСТЬЮ АККРЕДИТАЦИИ  
ОБЛАСТЬ АККРЕДИТАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНА ПРИЛОЖЕНИЕМ К НАСТОЯЩЕМУ АТТЕСТАТУ И ЯВЛЯЕТСЯ НЕОТЪЕМЛЕМОЙ ЧАСТЬЮ.

Руководитель (заместитель Руководителя) \_\_\_\_\_  
подпись **В.Н. Крутиков**  
инициалы, фамилия

Зарегистрирован в Едином реестре  
« 25 » января 2011 г.



## Приложение И

### Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

**АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ**  
**В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА**  
**ИЗМЕРЕНИЙ**

Действителен до  
" 16 " ноября 2015 г.

Настоящий аттестат удостоверяет, что

**Государственное учреждение**  
наименование юридического лица (индивидуального предпринимателя), адрес  
**«Гидрохимический институт»**  
**(ГУ «ГХИ»)**  
**344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 198**

аккредитовано в области обеспечения единства измерений и официально признана его компетентность выполнения работ по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе документов, перечисленных в прилагаемой Области аккредитации, являющейся неотъемлемой частью настоящего аттестата.

Регистрационный номер в Реестре аккредитованных юридических лиц и индивидуальных предпринимателей 01.00175-2010 от 17.11.2010г.

Заместитель Руководителя  
Федерального агентства

  
М.П.

**В. Н. Крутиков**  
" 17 " ноября 2010 г.

Серия АК

№ 000094

## Приложение К

### Лист утверждения методики измерений РД 52.24.529-2013

СОГЛАСОВАНО

Начальник УМЗА  
Росгидромета

 Ю.В. Пешков

« 12 » июля 2013

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Руководителя  
Росгидромета

 И.А. Шумаков

« 15 » июля 2013

Дата введения – 2013-07-01

### ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

Руководящий документ

**Массовая концентрация полихлорфенолов в водах.  
Методика измерений газохроматографическим методом после  
derivatизации ангидридом монохлоруксусной кислоты**

РД 52.24.529- 2013

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор  
ФГБУ «НПО «Тайфун»

 В.М. Шершаков

« 19 » июля 2013

Заместитель директора ФГБУ «ГХИ»  
по научной работе

 Л.И. Минина

« 19 » июля 2013

Зав. лабораторией стандартизации  
и метрологии

 А.А. Назарова

« 19 » июля 2013

Ответственный исполнитель:

Науч. сотр. лаборатории методов и  
технических средств анализа вод

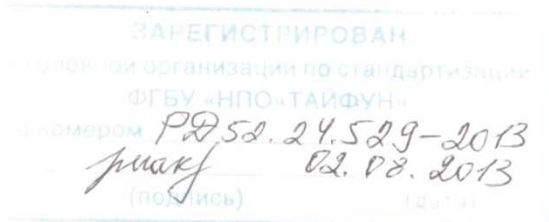
 Ю.А. Андреев

« 19 » июля 2013

Нормоконтролер


 Е.Л. Селютина

« 19 » июля 2013



**Приложение Л****Приказ о внедрении методики измерений РД 52.24.529-2013**

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
(РОСГИДРОМЕТ)

ПРИКАЗ

13.08.2013

Москва

№ 415

**О введении в действие руководящих документов по организации и проведению режимных наблюдений за состоянием поверхностных вод суши**

В целях совершенствования организации и проведения режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши, осуществляемых наблюдательной сетью Росгидромета,

приказываю:

1. Руководителям учреждений Росгидромета принять к руководству и исполнению руководящие документы РД 52.24.529-2013 «Массовая концентрация полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты» и РД 52.24.784-2013 «Массовая концентрация хлорофилла а. Методика измерений спектрофотометрическим методом с экстракцией этанолом».

2. ФГБУ «ГХИ» (Никаноров А.М.) осуществлять методическую помощь учреждениям Росгидромета в применении вышеуказанных руководящих документов.

3. Контроль за исполнением настоящего приказа возложить на начальника УМЗА Росгидромета Ю.В. Пешкова.

Руководитель Росгидромета

А.В. Фролов

## Приложение М

### Акт о внедрении методики измерений РД 52.24.529-2013

Утверждаю

Начальник ЦМС

ФГБУ «Северное УГМС»

  
А.П.Соболевская

« 13 » 01 2014г.

#### АКТ

О внедрении в ЦМС РД 52.24. 529 –2013 «Методика измерений массовой концентрации полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты».

Подготовлен комиссией:

Председатель	- начальник ЛМПВ и АО	Р.П.Власова
Члены комиссии	- ведущий гидрохимик ЛМПВ	Л.А.Смирнова
	- гидрохимик 1 категории	Г.А.Котлова

Комиссией установлено:

1. РД 52.24. 529-2013 «Методика измерений массовой концентрации полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты» в ЦМС имеется;


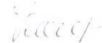
2. РД 52.24.529-2013 специалистами лаборатории центра изучена и внедрена в практику лабораторного анализа.

Председатель комиссии:



Р.П.Власова

Члены комиссии:

Л.А.Смирнова

Г.А.Котлова