Alet

Андреев Юрий Александрович

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории методов и технических средств анализа вод федерального государственного бюджетного учреждения «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Черновьянц Маргарита Сергеевна

Официальные оппоненты: Рудакова Людмила Васильевна

доктор химических наук, доцент,

ГБОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия имени Н.Н. Бурденко», заведующая кафедрой фармацевтической химии

и фармацевтической технологии

Русанова Татьяна Юрьевна

доктор химических наук, доцент,

ФГБОУ ВПО «Национальный Исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», заведующая кафедрой аналитической химии и химической экологии

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный

университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «12» ноября 2014 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте http://www.science.vsu.ru/.

Автореферат разослан «17» сентября 2014 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

Столповская Надежда Владимировна

Dung

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Вода – одна из наиболее важных составляющих окружающей природной среды. В связи с продолжающимся промышленности, усилением антропогенного воздействия 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/дм³ 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, водоподготовка. Обеззараживание водопроводной 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/дм³. 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 10^5 - 10^6 раз меньше, чем исходных веществ.

его производных Анализ фенола и 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, a также высокой гидрофильностью и связанными с этим трудностями при концентрировании. многокомпонентных Наиболее информативны при анализе хроматографические методы. Для достижения низких пределов определения хлорированных фенолов в воде требуется их предварительное концентрирование и химическая модификация – дериватизация. Наиболее распространённый вариант ацетилирования 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 ацетилирования 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 ± 5 °C.

Показано, что предложенные условия пробоподготовки позволяют осуществлять идентификацию и определение полихлорфенолов из их смеси газохроматографическим методом с электронозахватным 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 электронозахватного детектора за счёт дополнительного атома хлора в составе ацильного остатка.

Разработаны и аттестованы 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 электронозахватным 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 электронозахватным 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 электронозахватным 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. 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 г.

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.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 14 научных работ, включая 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, материалов докладов и конференций.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Работа выполнена на 176 страницах машинописного текста, включает 59 рисунков, 38 таблиц и библиографию из 135 наименований.

Основное содержание работы

В <u>главе 1</u> представлен обзор литературы, который состоит из разделов, посвященных областям применения производных фенола и источникам поступления их в водные объекты, токсичности хлорфенолов.

В разделе, посвящённом методам определения полихлорфенолов, приведены данные литературы о различных способах их определения, дано описание хроматографических методов анализа. Показаны проблемы при анализе полихлорфенолов, такие как необходимость концентрирования, применение дериватизации и подробно рассмотрены способы получения производных при газохроматографическом анализе. Приведена информация об официально существующих методиках определения полихлорфенолов в воде и имеющихся ограничениях. Уделено особое внимание стадиям подготовки проб воды.

В <u>главе 2</u> «Экспериментальная часть» представлены использованные в работе реактивы, материалы и оборудование. Использовались образцы исследуемых веществ производств Supelco, Aldrich, Sigma и Riedel-de Haen (с массовой долей не менее 98 %).

Первая часть работы «Исследование протолитических равновесий полихлорфенолов» посвящена изучению протолитических свойств, знание которых необходимо для аналитического изучения сложных равновесных систем (экстракции/реэкстракции и др.). Кроме того, для подбора оптимальных условий извлечения при концентрировании и количественного определения требуется знание констант протолитических равновесий.

По причине значительного разброса данных литературы по pK_a , были определены константы протолитического равновесия 2,5-дихлор-, 2,6-дихлор- и

2,4,5-трихлорфенолов методом потенциометрического титрования со стеклянным индикаторным электродом.

Расчёт констант протолитического равновесия исследуемых соединений проводили методом наименьших квадратов (МНК) (таблица 1) по ниже

концентрация титруемого вещества с учётом разбавления в процессе титрования (моль/л); a — степень оттитрованности, рассчитывающаяся по формуле $a = C_{NaOH} \, V_{NaOH} \, / \, \upsilon$, где $C_{NaOH} \, u \, V_{NaOH}$ — концентрация и объём раствора титранта NaOH, v — количество вещества полихлорфенола.

Для определения pK_a исследуемых полихлорфенолов использовался также более чувствительный спектрофотометрический метод. Спектрофотометрические измерения серий изомолярных растворов полихлорфенолов проводили на двух приборах: СФ-46 и Cary 100 (Varian). Типичный электронный спектр поглощения 2,4,6-трихлорфенола приведён на рисунке 1.

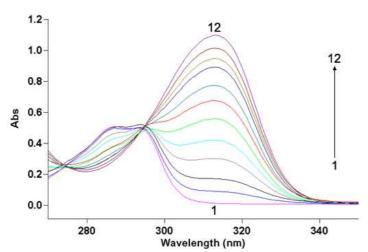


Рисунок 1 — Электронные спектры поглощения изомолярной серии растворов 2,4,6-трихлорфенола при различных значениях pH: pH 1.10 (1); pH 5.12 (2); pH 5.44 (3); pH 5.78 (4); pH 6.00 (5); pH 6.23 (6); pH 6.39 (7); pH 6.61 (8); pH 6.84 (9); pH 7.23 (10); pH 7.36 (11); pH 12.90 (12)

При спектрофотометрическом определении величину pK_a рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению $\underbrace{lg\frac{A_{max}-A_{_{i}}}{A_{_{i}}-A_{_{min}}}}_{x} = pK_{_{a}} - \underbrace{pH_{_{i}}}_{x}$, где A_{max} ,

 A_{min} , A_{i} — оптические плотности растворов, содержащих депротонированную, протонированную формы протолита и их смесь при соответствующих значениях pH. Измерения проводили в максимуме светопоглощения анионной формы протолита, используя серии буферных растворов в диапазоне $pK_{a}-1 < pH < pK_{a}+1$.

Обобщённые результаты определения pK_a изученных полихлорфенолов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения констант протолитического равновесия исследуемых полихлорфенолов

Потенциометрическое	(
определение	$C_{\rm M}$, моль/дм 3	λ _{мах} , ΗΜ	Уравнение зависимости
не прородили	7 5·10 ⁻⁵	322	y = -1.02x + 4.75 (p = 0.9988)
не проводили	7.5 10	322	y = -1.03x + 4.83 (p = 0.9983)
не проволили	4 3·10 ⁻⁵	318	y = -1.00x + 5.33 (p = 0.9998)
не проводили	4.5 10	318	y = -1.02x + 5.47 (p = 0.9997)
на проволили	1 0.10 ⁻⁴	313	y = -1.01x + 6.26 (p = 0.9990)
,4,6-ТХФ не проводили	1.0.10	313	y = -0.99x + 6.14 $(p = 0.9993)$
y = -1.02x + 6.96	1.0.10-4	312	y = -1.00x + 6.99 (p = 0.9996)
(p = 0.9999) 1.0.10		313	y = -0.99x + 6.93 (p = 0.9996)
y = -1.01x + 6.82	1 2 10-4	301	y = -0.98x + 6.80 (p = 0.9994)
(p = 0.9989)	1.2·10	300	y = -0.99x + 6.85 (p = 0.9998)
y = -1.01x + 7.45	1	301	y = -1.00x + 7.51 (p = 0.9995)
(p = 0.9999)	1.2·10 ⁻⁴	300	y = -1.00x + 7.50 $(p = 0.9994)$
	определение не проводили не проводили $y = -1.02x + 6.96$ $(p = 0.9999)$ $y = -1.01x + 6.82$ $(p = 0.9989)$ $y = -1.01x + 7.45$	потенциометрическое определение $($ числитель – C C_M , моль/дм 3 не проводили $7.5 \cdot 10^{-5}$ не проводили $1.0 \cdot 10^{-4}$ $y = -1.02x + $ 6.96 $($ р = 0.9999 $)$ $1.0 \cdot 10^{-4}$ $y = -1.01x + $ 6.82 $($ р = 0.9989 $)$ $1.2 \cdot 10^{-4}$	определение $\frac{\text{(числитель} - \text{СФ-467 3H}}{\text{С}_{\text{M}}, \text{ моль/дм}^3} \frac{\lambda_{\text{мах}}, \text{ нм}}{\lambda_{\text{нм}}}$ не проводили $7.5 \cdot 10^{-5} = \frac{322}{322}$ не проводили $4.3 \cdot 10^{-5} = \frac{318}{318}$ не проводили $1.0 \cdot 10^{-4} = \frac{313}{313}$ $y = -1.02x + \textbf{6.96}$ $(p = 0.9999)$ $1.0 \cdot 10^{-4} = \frac{312}{313}$ $y = -1.01x + \textbf{6.82}$ $(p = 0.9989)$ $1.2 \cdot 10^{-4} = \frac{301}{300}$ $y = -1.01x + \textbf{7.45} = \frac{301}{300}$

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 обакцепторов, как в молекуле 2,6-дихлорфенола, кислотность даже выше, чем в случае 2,4,5-трихлорфенола.

Найденные величины pK_a хорошо согласуются с результатами, рассчитанными с помощью уравнения Гаммета: $pK_a = pK_{aH} - \rho \Sigma \sigma_i$, где $pK_{aH} = 9.90$ (для фенола), $\rho = 2.25$ (для полихлорфенолов) и $\sigma_i = 0.68$; 0.37; 0.22 для o-, M- и nсоответственно. Таким для изученных положений, образом, соединений рассчитанные величины pK_a составят: $\Pi X \Phi$ 4.68; 2,3,4,6-TeX Φ 5.51; 2,4,6-TX Φ 6.34; 2,4,5-ТХФ 7.04; 2,6-ДХФ 6.84; 2,5-ДХФ 7.54. Полученные экспериментальным путём величины рКа изученных полихлорфенолов хорошо согласуются с данными литературы. Для других полихлорфенолов приведены в литературе следующие диапазоны величин pK_a: 2,3-ДХФ (6.44-7.78); 2,4-ДХФ (7.85-8.09); 3,4-ДХФ (7.398.68); 3,5-ДХФ (6.92-8.27); 2,3,4-ТХФ (6.50-7.66); 2,3,5-ТХФ (6.43-7.37); 2,3,6-ТХФ (5.80-7.13); 3,4,5-ТХФ (6.50-7.84); 2,3,4,5-ТеХФ (5.30-6.96); 2,3,5,6-ТеХФ (5.02-5.48).

Значения констант протолитического равновесия всего систематического ряда полихлорфенолов охватывают диапазон pK_a от 4.60 до 8.68. Зона максимальной экстракции слабой кислоты находится при $pH \leq pK_a - 2$, когда фенолы находятся полностью в молекулярной форме и способны к переходу в органическую фазу, что для всего ряда полихлорфенолов будет при pH < 2.6, и полностью депротонированы при $pH \geq pK_a + 2$ и выше (для реэкстракции в водную фазу) – при pH > 10.7.

В разделе «Оценка возможности определения полихлорфенолов без дериватизации» проводили изучение аналитических аспектов определения полихлорфенолов газохроматографическим методом свободных хлорпроизводных фенола. За основу взята процедура из наиболее простого варианта определения полихлорфенолов, но без стадии дериватизации ангидридом уксусной кислоты.

Основная проблема при экстракционном извлечении полихлорфенолов связана с выделением углекислого газа за счёт взаимодействия кислоты с карбонатом натрия 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 натрия растворами солей фосфорной кислоты. Результаты определения степени реэкстракции полихлорфенолов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Степени	реэкстракции полихлорфенолов в щелочные растворь	J

	Степень реэкстракции, %				
Полихлорфенол	0.15 моль/дм^3	0.15 моль/дм^3	фосфатный		
Полихлорфенол	карбонат	гидрофосфат	буферный		
	натрия	натрия	раствор, рН 10.7		
2,6-ДХФ	98	56	97		
2,3-ДХФ	89	20	95		
2,4,6-ТХФ	97	52	97		
2,4,5-ТХФ	92	23	95		
3,4,5-ТХФ	86	10	87		
2,3,5,6-ТеХФ	97	69	106		
ПХФ	99	53	101		

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

Дальнейшую экстракцию гексаном проводили после подкисления пробы раствором серной кислоты до pH < 2. Однократная экстракция не привела к количественному извлечению полихлорфенолов, поэтому применяли экстракцию гексаном дважды (таблица 3).

Использование фосфатного буферного раствора и двойная экстракция гексаном привели практически к количественному извлечению полихлорфенолов, увеличив степени извлечения по сравнению с раствором карбоната натрия в среднем на 4-5 %.

Таблица 3 – Степени извлечения полихлорфенолов в гексан

	Степень извлечения, %				
Полихлорфенол	0.15 моль/дм ³ карбонат натрия		фосфатный буферный раствор, pH 10.7		
	10 см ³	$(10+5) \text{ cm}^3$	10 см ³	$(10+5) \text{ cm}^3$	
2,4-ДХФ	88	100	-	98	
2,3-ДХФ	87	92	-	93	
2,6-ДХФ	86	94	-	96	
2,5-ДХФ	89	92	91	96	
3,5-ДХФ	83	88	70	92	
3,4-ДХФ	67	67	40	74	
2,4,6-ТХФ	80	96	-	97	
2,3,4-ТХФ	91	99	-	100	
3,4,5-ТХФ	76	90	-	93	
2,3,5-ТХФ	82	94	93	93	
2,4,5-ТХФ	85	93	90	94	
2,3,6-ТХФ	89	96	98	103	
2,3,5,6-ТеХФ	87	96	-	94	
2,3,4,5-ТеХФ	101	101	92	100	
2,3,4,6-ТеХФ	95	79	82	89	
ПХФ	84	100	-	97	

Далее были оценены степени извлечения при выполнении всей процедуры определения полихлорфенолов без дериватизации, которые составили:

- 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 величина $R_x = 0.50.$

Разделение свободных полихлорфенолов проводили на рекомендуемой для этой цели фирмой Agilent Technologies капиллярной колонке HP-50+. Режим хроматографа был следующий: температура электронозахватного детектора (ЭЗД) 280 °С; температура испарителя 250°С; температура термостата колонки – 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. Газ-носитель – водород (2 см³/мин при делении потока 1:10). Общее время анализа 15 минут. Расчёты результатов анализа проводили методом внутреннего стандарта.

Для определения полихлорфенолов без ацилирования пробу воды подкисляли серной кислотой (до pH=2) и экстрагировали аналиты толуолом. Далее аналиты реэкстрагировали в фосфатный буферный раствор (pH=10.7) и очищали водную фазу гексаном. Затем в реэкстракт добавляли раствор серной кислоты до pH=2 и экстрагировали полихлорфенолы в гексан дважды. Органическую фазу отделяли, осущали, концентрировали и анализировали.

Для апробации методики определения без ацилирования были приготовлены пробы природной воды с добавкой смеси полихлорфенолов и проанализированы в условиях повторяемости методом «введено-найдено» (таблица 4).

Таблица 4 — Результаты определения полихлорфенолов в воде без ацилирования $(n = 4, P = 0.95, t_{nf} = 3.18)$

$0.75, \iota_{p,f} = 3.10)$	1		1
Полихлорфенол	Введено С, мкг/дм ³	Найдено \overline{X} , мкг/дм 3	V, %
2,4-ДХФ	0.64	0.70 ± 0.08	7.7
2,3-ДХФ	0.64	0.81 ± 0.04	3.0
2,6-ДХФ	0.64	0.73 ± 0.04	3.2
2,5-ДХФ	0.64	0.64 ± 0.05	5.2
3,5-ДХФ	0.64	0.79 ± 0.08	6.1
3,4-ДХФ	0.64	0.79 ± 0.06	5.0
2,4,6-ТХФ	0.080	0.085 ± 0.010	7.4
2,3,4-ТХФ	0.080	0.081 ± 0.006	4.3
3,4,5-ТХФ	0.40	0.36 ± 0.08	14
2,3,5-ТХФ	0.080	0.085 ± 0.006	4.2
2,4,5-ТХФ	0.080	0.087 ± 0.005	3.5
2,3,6-ТХФ	0.080	0.095 ± 0.040	2.8
2,3,5,6-ТеХФ	0.040	0.038 ± 0.003	4.2
2,3,4,5-ТеХФ	0.040	0.043 ± 0.003	4.0
2,3,4,6-ТеХФ	0.040	0.046 ± 0.006	8.6
ПХФ	0.064	0.068 ± 0.012	11

Точность определения полихлорфенолов без дериватизации вполне удовлетворительна. Для большей части веществ относительное стандартное отклонение не превышает 9 %, лишь для пентахлорфенола и 3,4,5-трихлорфенола повышается до 11 и 14 % соответственно.

Сравнение минимально определяемых концентраций полихлорфенолов с ПДК приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение минимально определяемых концентраций с ПДК

	Минимально	Π ДК, мкг/дм 3			
Полихлорфенол	0e3 IIII	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 3,4,5-трихлорфенола

^{****)} для пентахлорфенолята натрия

Для определения полихлорфенолов без дериватизации на уровне наиболее низких значений ПДК методика не применима, но может использоваться для контроля содержания полихлорфенолов в питьевой воде.

В разделе «Ацилирование полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты» описаны исследования по подбору процедуры стадии дериватизации. В качестве реакционной среды и одновременно растворителя для дериватизирующего агента и катализатора выбран толуол. Схема реакции ацилирования приведена на рисунке 3.

$$\begin{array}{c|c} OH & O^- & OCOCH_2Cl \\ \hline \\ Cl_n & Cl_n & Cl_n \\ \end{array}$$

Рисунок 3 – Схема реакции дериватизации

Исследование стадии дериватизации проводили с использованием растворов полихлорфенолов в толуоле. Для получения максимально возможных концентраций полихлорфенолов (исходя из рабочего диапазона детектора) было рассчитано суммарное количество вещества фенолов и десятикратный молярный избыток катализатора с ангидридом. Выход хлорацетатов в этих условиях достигал лишь 50%. Далее увеличивали массу добавляемых реагентов и оценивали степень ацилирования полихлорфенолов по увеличению градуировочных коэффициентов. Оптимальное количество добавляемых катализатора и ангидрида в содержащую полихлорфенолы пробу составило 5 и 20 мг, соответственно (таблица 6).

Таблица 6 – Степень ацилирования (%) полихлорфенолов при различных соотношениях катализатора и ацилирующего агента

триэтиламин (катализатор)	10 мкг	200 мкг	200 мкг	10 мг	5 мг	5 мг
ангидрид	171 мкг	6.88 мг	13.76 мг	20 мг	20 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

Изучение зависимости выхода дериватов от температуры показало, что увеличения аналитического сигнала при нагревании реакционной смеси при дериватизации не происходит. Для завершения реакции ацилирования достаточно 5 минут при комнатной температуре.

Площади пиков для монохлорацетатов дихлорфенолов, по сравнению с их ацетатами при тех же концентрациях, увеличиваются в 8 раз, для трихлорфенолов – в 2.5-4 раза, для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – почти в 2 раза. Такое увеличение аналитического сигнала, связанное с введением атома СІ в составе ацильного остатка кислоты, приводит к увеличению чувствительности определения.

Для апробации методики определения с ацилированием были приготовлены пробы природной воды с добавкой смеси полихлорфенолов и проанализированы в условиях повторяемости методом «введено-найдено» (таблица 7).

Таблица 7 — Результаты определения полихлорфенолов в воде с ацилированием $(n = 5, P = 0.95, t_{nf} = 2.78)$

Введено	_Найдено	V, %
C, мкг/дм ³	Х , мкг/дм ³	v , /U
0.135	0.138 ± 0.003	1.4
0.135	0.131 ± 0.002	1.2
0.160	0.169 ± 0.015	7.2
0.160	0.169 ± 0.015	7.2
0.160	0.156 ± 0.011	5.6
0.100	0.107 ± 0.002	1.4
0.100	0.099 ± 0.004	2.8
0.100	0.107 ± 0.002	1.4
0.100	0.099 ± 0.004	3.5
0.100	0.109 ± 0.003	2.1
0.100	0.096 ± 0.005	4.1
0.100	0.106 ± 0.002	1.8
0.050	0.050 ± 0.002	2.6
0.050	0.054 ± 0.001	1.4
0.050	0.053 ± 0.001	1.5
0.050	0.050 ± 0.002	2.7
	С, мкг/дм ³ 0.135 0.135 0.160 0.160 0.160 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100 0.100	C , MKT/ДM3 \overline{X} , MKT/ДM3 0.135 0.138 ± 0.003 0.135 0.131 ± 0.002 0.160 0.169 ± 0.015 0.160 0.169 ± 0.015 0.160 0.156 ± 0.011 0.100 0.107 ± 0.002 0.100 0.099 ± 0.004 0.100 0.099 ± 0.004 0.100 0.099 ± 0.004 0.100 0.099 ± 0.003 0.100 0.096 ± 0.003 0.100 0.096 ± 0.005 0.100 0.050 ± 0.002 0.050 0.054 ± 0.001 0.050 0.053 ± 0.001

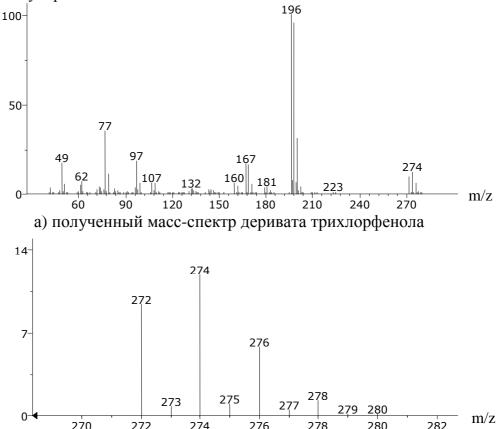
Точность определения полихлорфенолов с дериватизацией значительно выше, чем без дериватизации (таблица 4), и относительное стандартное отклонение не превышает единиц процентов.

В разделе «**Хромато-масс-спектрометрический анализ после стадии** дериватизации» приведена часть исследования, посвящённая доказательству образования эфиров в предлагаемых условиях анализа. Проводили хромато-масс-спектрометрический анализ на Agilent Technologies 6850/5975C. Режим хроматографа: температура испарителя 250°C; температура переходной в детектор зоны 280°C; газ-носитель – гелий (1 см³/мин при делении потока 1:10). Разделение монохлорацетатов хлорфенолов проводили на капиллярной колонке HP-5MS при следующем программировании: со 100°C температуру увеличивали до 250°C со скоростью 10°C/мин. Общее время анализа 15 минут.

Масс-спектрометрическое детектирование выполняли в режиме сканирования в диапазоне масс 40-350 а.е.м. и регистрировали хроматограммы.

Полученные масс-спектры соответствующих пиков сравнивали с библиотечными: идентифицированы монохлорацетаты дихлорфенолов и пентахлорфенола. Масс-спектры монохлорацетатов остальных полихлорфенолов в библиотеке NIST 2008 отсутствовали и были зарегистрированы впервые.

На рисунке 4a представлен полученный масс-спектр деривата трихлорфенола, а на рисунке 4б — увеличенный фрагмент масс-спектра с области оси масс молекулярного иона.



б) кластер молекулярного иона деривата трихлорфенола Рисунок 4 – Масс-спектр, полученный для деривата трихлорфенола

В случае образования трихлорфенилхлорацетата соединение должно иметь брутто-формулу $C_8H_4Cl_4O_2$ 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 по формуле биномиального закона соотношения интенсивностей пиков в изотопном кластере с 4 атомами хлора и соотношением изотопов a=0.7577 и b=0.2423 получаем квинтет с соотношением интенсивностей изотопных пиков в кластере (в %) 78: 100: 48: 10: 0.8.

При дальнейшем рассмотрении масс-спектра полученного соединения (рисунок 4a) 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

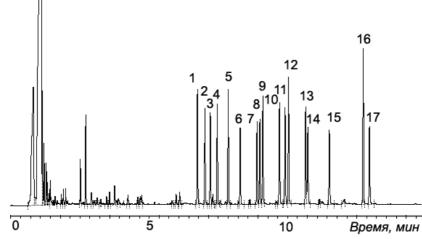
деривата. В случае группировки с одним атомом хлора в составе частицы имеется соотношение интенсивностей почти 100:30 между пиками в кластере с изотопами хлора ^{37}Cl и ^{35}Cl . При наличии трёх атомов хлора имеется следующее распределение интенсивностей 100:96:31:3, что хорошо согласуется с кластером остатка трихлорфенола в рассматриваемом масс-спектре.

Схема наиболее вероятного распада молекулярного иона трихлорфенилхлорацетата с разрывом эфирной связи представлена на рисунке 5.

Рисунок 5 — Схема распада молекулярного иона трихлорфенилхлорацетата при ионизации электронным ударом

Полученные нами масс-спектры позволяют проводить однозначную идентификацию полихлорфенолов в пробах сложного состава (загрязненных водах, экстрактах из донных отложений).

Глава 3 «Метрологическая аттестация методики определения полихлорфенолов после дериватизации» описывает процедуру установления метрологических характеристик. Были изучены оптимальные условия проведения холостого измерения, подобран внутренний стандарт и растворитель для приготовления градуировочных растворов. Типичная хроматограмма градуировочного образца полихлорфенолов в оптимальных условиях разделения на колонке HP-5 приведена на рисунке 6.



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 6 – Хроматограмма пробы воды с добавкой смеси полихлорфенолов

Разработку методики определения полихлорфенолов в воде выполняли в соответствии с 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».

На первом этапе аттестации были оценены пределы обнаружения полихлорфенолов, которые рассчитывали как утроенное стандартное отклонение при n=10; P=0.99; $t_{f;P}=3.17$. Значения пределов обнаружения составили: для ПХФ; 2,3,4,5-ТеХФ; 2,3,4,6-ТеХФ; 2,3,5,6-ТеХФ 0.02 мкг/дм³; 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 =0.04 мкг/дм³ и для 2,6-ДХФ; 2,5-ДХФ; 3,5-ДХФ; 3,5-ДХФ; 3,4-ДХФ =0.06 мкг/дм³.

Далее готовили 4 серии концентраций по 8 образцов в каждой для аттестации с добавками растворов смеси полихлорфенолов в 2 параллельные пробы природной воды, не содержащей полихлорфенолов (что было установлено предварительным исследованием) в рабочем диапазоне методики определения и проводили анализ, варьируя условия измерений (время, исполнители, наборы посуды, приборы).

По рассчитанным величинам погрешности методики измерений и её составляющих для каждого образца устанавливали зависимости характеристик от концентрации для каждого вещества: $S_r = f(C)$ для повторяемости; $S_R = f(C)$ для воспроизводимости; $\Delta_{\rm c} = f(C)$ для правильности и $\Delta = f(C)$ для точности. Полученные зависимости аппроксимировали для всего диапазона измеряемых концентраций.

Рассчитанные характеристики погрешности (численно соответствующие расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 по ГОСТ Р ИСО 5725), приведённые в относительном выражении составляют: для дихлорфенолов в диапазоне концентраций от 0.07 до 3.2 мкг/дм³ не более 33 %, для трихлорфенолов в диапазоне концентраций 0.05 до 2.2 мкг/дм³ не более 26 %, для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола в диапазоне концентраций от 0.04 до 1.5 мкг/дм³ не более 14 %. Установленные по результатам аттестации методики характеристики погрешности не превышают норм погрешности по ГОСТ 27384-2002. Пределы определения методики находятся ниже нормативов ПДК, установленных для водных объектов различного назначения.

Разработанная методика применена для анализа природных вод из рек Дон, Темерник, Сочи, Мзымта, Туапсе, Северная Двина. В придонном горизонте последней обнаружены 2,3-, 3,5-дихлор-, 2,3,5,6-тетрахлорфенолы и пентахлорфенол в концентрациях ниже предела определения.

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 электронозахватным 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 дериватизирующего 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 3 ; для трихлорфенолов 0.04 мкг/дм 3 ; для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола 0.02 мкг/дм 3 .
- 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/дм³; трихлорфенолов от 0.04 до 2.2 мкг/дм³; тетрахлорфенолов и пентахлорфенола от 0.04 до 1.5 мкг/дм³ с относительной погрешностью не более 33 %, что не превышает установленные нормы погрешности по ГОСТ 27384-2002.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

- 1. **Андреев Ю.А.**, Черновьянц М.С. «Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты» // Журнал аналитической химии. -2010.-T.65, № 10.-C.1046-1052.
- 2. **Андреев Ю.А.**, Морозова В.Е. «Методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом с дериватизацией» // Вода: химия и экология. -2013. N_2 6. C. 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.-T. 14, № 3. -C. 449-457.
- 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 научнопрактической 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.

Работы №№ 1-3 опубликованы в журналах, соответствующих списку $BAK P\Phi$.