

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ

Галогенуксусные кислоты входят в число основных побочных продуктов дезинфекции воды хлором. Проблема контроля их содержания в питьевой воде особенно актуальна для регионов, поверхностные источники которых содержат значительные количества природных гумусовых веществ – предшественников галогенуксусных кислот. Приведены газохроматографические методы определения данных кислот в питьевой воде, в том числе методы, разработанные и аттестованные в России.



Введение

Воды, используемые при подготовке питьевой воды, содержат органические соединения естественного происхождения – гумусовые вещества (ГВ). Это природные макромолекулярные вещества, состоящие из гуминовых и фульвокислот, представляющих собой группу близких по строению высокомолекулярных соединений. Элементный состав фульвокислот (ФК) отличается от элементного состава гуминовых кислот (ГК) меньшим содержанием углерода и азота и большим содержанием кислорода и водорода [1]. Отмечено, что по относительному содержанию карбоксильных и других кислородсодержащих групп ФК превосходят ГК, имея при этом меньшую молекулярную массу [1, 2]. В зависимости от качественного и количественного соотношения ФК и ГК водный гумус различен в природных водах России. ГВ присутствуют в окружающей среде повсеместно и играют значительную роль в процессах, протекающих в природных водных средах. В частности, они обуславливают цветность воды, вступают в реакции как с ионами металлов, так и с органическими соединениями, являются источниками вторичных загрязнений и прекурсорами побочных продуктов обеззараживания воды [3].

В процессе дезинфекции (хлорирования) воды водоисточника ГВ вступают в реакции

Е.В. Труханова*,
аспирант
Горного факультета,
Уфимский
государственный
нефтяной технический
университет,
инженер-химик
центральной химико-
бактериологической
лаборатории, МУП
«Уфаводоканал»

М.Ю. Вожаева,
кандидат химических
наук, начальник
отдела мониторинга
органических загряз-
нителей воды цент-
ральной химико-бак-
териологической
лаборатории, МУП
«Уфаводоканал»

Л.И. Кантор,
кандидат технических
наук, технический
директор,
МУП «Уфаводоканал»

с хлором. Следствием реакций является образование хлорсодержащих токсичных, мутагенных и канцерогенных веществ. Основными продуктами этих процессов являются тригалометаны и галогенуксусные кислоты (ГУК) [4]. Достаточно типично при обеззараживании хлором различных вод образование 9 кислот: монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК), трихлоруксусной (ТХУК), монобромуксусной (МБУК), дибромуксусной (ДБУК), трибромуксусной (ТБУК), бромхлоруксусной (БХУК), дихлорбромуксусной (ДХБУК) и дибромхлоруксусной (ДБХУК) кислоты. Все кислоты относятся к категории ограниченно-летучих побочных продуктов хлорирования и являются признанными канцерогенами. В частности, ДХУК считается более сильным канцерогеном, чем любое соединение класса тригалометанов [5].

Несмотря на то, что содержание указанных кислот в питьевой воде сопоставимо с содержанием тригалометанов, ГУК не включены в перечень приоритетных контролируемых показателей в России. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГН 2.1.5.1315-03 нормативы установлены лишь для МХУК и ТХУК (табл. 1) [6, 7].

Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) нормирует суммарное содержание

* Адрес для корреспонденции: e.truhanova@mail.ru

шести ГУК в воде [8]. ВОЗ нормирует ДХУК в питьевой воде на уровне 0,05 мг/дм³, ТХУК и МХУК в пределах 0,2 мг/дм³ и 0,02 мг/дм³, соответственно [9]. Контроль присутствия ГУК в питьевой воде является особенно актуальным для регионов с большим содержанием ГВ в воде. Для его реализации необходимым является не только наличие методов анализа, но и допуска (официального признания) применяемых методов для целей экологического контроля в аналитических аккредитованных лабораториях.

В литературе описано несколько методов определения ГУК в воде. Общим для них является предварительное концентрирование кислот из пробы воды. Отметим, что существует возможность определения этого класса соединений и прямым вводом в прибор (хроматограф) без пробоподготовки. К таким методам относятся высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-спектрофотометрическим или масс-спектрометрическим детекторами, ионная хроматография, метод капиллярного электрофореза. Но более чувствительным и распространенным является метод газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (ГХ-ЭЗД), позволяющий одновременное определение микроконцентраций в воде большого числа хлор- и бромпроизводных ГУК. Использование ЭЗД, селективного к соединениям с высоким сродством к электрону, уменьшает влияние на результаты определения ГУК примесей другой химической природы, которые могут экстрагироваться из воды вместе с анализируемыми компонентами и иметь близкие характеристики хроматографического удерживания [10]. Следует отметить, что газохроматографическое определение ГУК в воде очень трудоемкое и длительное. Извлечение кислот из водных сред проводят преимущественно методами жидкостной и твердофазной экстракции. Жидкофазная экс-

И.А. Мельницкий,
доктор
химических наук,
главный специалист
по контролю
качества воды, МУП
«Уфаводоканал»

Е.А. Кантор,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой физики,
Уфимский
государственный
нефтяной технический
университет

тракция метил-трет-бутиловым эфиром – традиционный способ извлечения и концентрирования рассматриваемых кислот в газохроматографическом анализе. Наиболее полное извлечение их из воды требует проведения двух-трехкратной экстракции или высаливания при определении моно- и дихлоруксусных кислот. Кроме того, при использовании газохроматографического метода возникает необходимость в переводе (дериватизации) определяемых ГУК в более летучие и надежно детектируемые производные (например, эфиры) с использованием диазометана, диметилсульфата, метанола. Реакции проводятся в присутствии катализаторов (трифторида бора, концентрированной соляной или серной кислоты). В последнее время от диазометана, являющегося селективным метилирующим агентом, отказываются из-за его токсичности, взрывоопасности и нестойкости [10]. К тому же процесс этерификации диазометаном способствует увеличению фонового сигнала и образованию значительно большего числа мешающих примесей по сравнению с этерификацией метанолом. Вследствие этого чаще применяют процесс этерификации проб спиртами в присутствии кислот.

Наиболее известными методами определения ГУК в воде являются методы EPA 552, 552,2 и 552,3, разработанные Агентством по охране окружающей среды США (USEPA), с предварительным выделением ГУК из воды, концентрированием, переводом кислот в метиловые эфиры и хроматографическим анализом полученных эфиров. Все три метода основаны на жидкость-жидкостной экстракции и дериватизации ГУК в метиловые эфиры [11] (рис. 1).

Метод EPA 552 применим для определения 6 ГУК: МХУК, ДХУК, ТХУК, МБУК, БХУК и ДБУК в питьевой, грунтовой, сырой (необработанной) воде и в воде на любой стадии

Таблица 1

Нормативы содержания галогенуксусных кислот в питьевой воде

п/п	Показатель	Предельно допустимая концентрация, мг/дм ³			
		СанПиН 2.1.4.1074-01	ГН 2.1.5.1315-03	ВОЗ	USEPA
1.	МХУК	0,05	0,06	0,02	–
2.	МБУК	–	–	–	–
3.	ДХУК	–	–	0,05	–
4.	ТХУК	5.0	–	0,2	–
5.	БХУК	–	–	–	–
6.	ДБУК	–	–	–	–
Сумма 6 ГУК		–	–	–	0,06



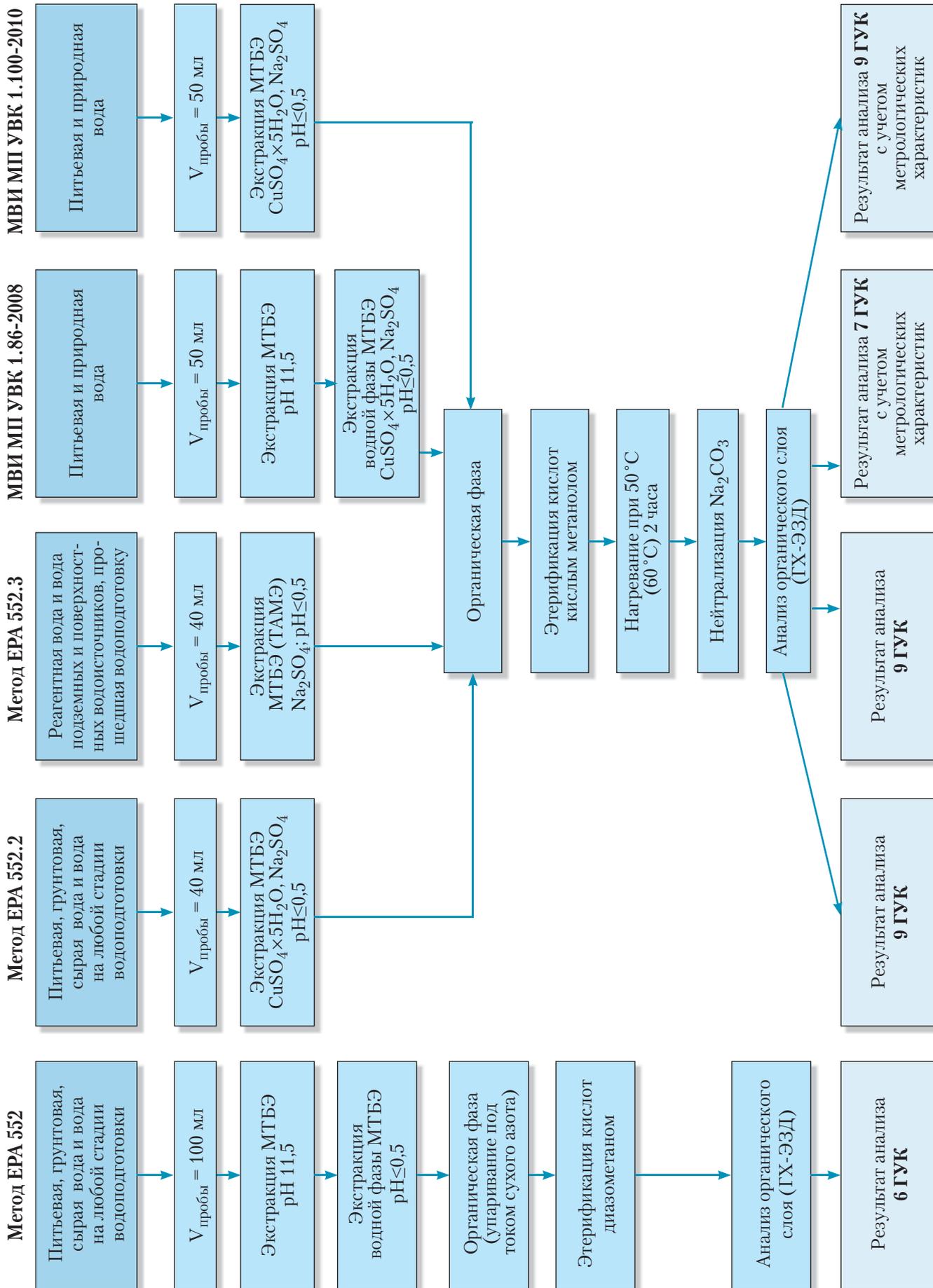


Рис. 1. Основные этапы газохроматографических методов определения ГУК в воде.

водоподготовки. Основными недостатками этого метода являются трудоемкость, продолжительность во времени и использование диазометана – взрывоопасного и токсичного соединения.

Методами ЕРА 552.2 и ЕРА 552.3 можно определять 9 ГУК в питьевой, грунтовой, сырой (необработанной) воде и в воде на любой стадии водоподготовки. В отличие от метода ЕРА 552 в указанных методах используется однократная экстракция ГУК из пробы воды, что облегчает пробоподготовку и сокращает продолжительность анализа во времени. Не менее важным является значительно меньший объем пробы воды (40 мл в отличие от 100 мл), в связи с чем требуются меньшие объемы используемых реактивов. Замена взрывоопасного диазометана кислым метанолом также является существенным положительным моментом в части проведения анализа. К тому же метод ЕРА 552.3 предлагает в качестве альтернативного экстрагента использовать трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ), у которого эффективность метилирования по тригалогенуксусным кислотам выше, чем у метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Согласно методу ЕРА 552.2 перед этапом экстракции добавляют пентагидрат сульфата меди (II), позволяющий легко визуально установить границу раздела органической и водной фазы в процессе пробоподготовки. Далее ГУК, переведенные в органическую фазу, путем добавления кислого метанола после небольшого нагревания превращаются в их метиловые эфиры. Кислотный экстракт нейтрализуется насыщенным раствором бикарбоната натрия, определяемые аналиты идентифицируются и измеряются ГХ-ЭЗД. В

Ключевые слова:

галогенуксусные кислоты, питьевая вода, газовая хроматография, побочные продукты хлорирования воды, методы исследований

качестве недостатка метода ЕРА 552.3 необходимо отметить отсутствие на стадии экстракции пентагидрата сульфата меди (II), что значительно затрудняет процесс установления границы раздела органической и водной фаз (рис. 1).

С целью унифицирования и адаптации условий пробоподготовки, оценки метрологических характеристик и дальнейшей разработки и аттестации методов определения ГУК в воде нами были изучены и апробированы вышеуказанные методы. Отметим, что в России до настоящего времени не было официальных методик по определению 9 ГУК в воде. Поэтому возникла необходимость в их разработке в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 [12]. В Центре аналитического контроля качества воды МУП «Уфаводоканал» в 2008-2010 гг. внедрены два метода по исследованию ГУК в воде. Методы зарегистрированы в Федеральном реестре методик выполнения измерений за номером ФР.1.31.2008.04839 (МП УВК 1.86-2008) и ФР.1.31.2011.09374 (МП УВК 1.100-2010).

Результаты и их обсуждение

В основу экспериментов были положены условия исследований по ЕРА 552 и ЕРА 552.2. На первом этапе нами определялись 7 ГУК (в перечень кислот не входили ДБУК и ТБУК) в пробах питьевых и природных вод (подземных и поверхностных источников водоснабжения). Диапазоны измерений определяемых кислот и значения норм погрешности результатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы обнаружения ГУК в воде согласно аттестованным МВИ

п/п	Показатель	Методика выполнения измерений			
		МП УВК 1.86-2008		МП УВК 1.100-2010	
		Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности *, ±Δ, мг/дм ³	Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности *, ±Δ, мг/дм ³
1.	МХУК	0,005-0,04	0,61X	0,001-0,02	от 0,34X до 0,56X
2.	МБУК	0,001-0,04	0,56X	0,001-0,02	от 0,31X до 0,54X
3.	ДХУК	0,001-0,04	0,49X	0,001-0,02	от 0,35X до 0,56X
4.	ТХУК	0,001-0,04	0,52X	0,001-0,01	от 0,35X до 0,57X
5.	БХУК	0,001-0,04	0,37X	0,001-0,01	от 0,34X до 0,59X
6.	БДХУК	0,001-0,02	0,55X	0,001-0,01	от 0,34X до 0,57X
7.	ДБХУК	0,001-0,04	0,66X	0,001-0,01	от 0,35X до 0,57X
8.	ТБУК	-	-	0,001-0,02	от 0,35X до 0,56X
9.	ДБУК	-	-	0,001-0,01	от 0,35X до 0,58X

* Характеристики погрешности приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации (X) соединения в пробе, мг/дм³

В таблице указаны границы интервала (нижняя и верхняя), в которых погрешность измерений по методике находится с вероятностью $P=0,95$ (показатель точности). Метод позволяет определять и более высокие концентрации ГУК после разбавления органического экстракта, но не более чем в 10 раз. Исследования основаны на извлечении ГУК из пробы воды двухкратной жидкость-жидкостной экстракцией МТБЭ, переводе их в метиловые эфиры подкисленным метанолом и выполнении количественного определения метиловых эфиров ГУК методом ГХ-ЭЗД. Как и в методе ЕРА 552, здесь применяют двухкратную жидкость-жидкостную экстракцию, которая увеличивает не только продолжительность анализа, но и количество необходимых реактивов. Кроме того, с помощью этой методики можно определять только 7 кислот. На *рис. 1* представлена краткая схема основных этапов анализа ГУК в воде по разработанному методу. Набранный статистический (метрологические исследования) и методический материал был обработан с учетом всех требований, предъявляемых к аттестованным МВИ [12].

На основе известных методов ЕРА 552.2 и 552.3 нами был разработан метод МП УВК 1.100-2010 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 9 галогенуксусных кислот в питьевой воде, воде источников водоснабжения методом реакционной газовой хроматографии с электрозахватным детектированием», с помощью которого можно определять массовую концентрацию всех 9 кислот. Диапазоны измерений показателей данной методики приводятся в *табл. 2*.

Поясним, что каждый из диапазонов по указанным кислотам в методе МП УВК 1.100-2010 состоит из поддиапазонов, которым установлена своя характеристика погрешности измерений, в связи с чем в таблице и указан интервал значений по показателю точности. По сравнению с методом МП УВК 1.86-2008 здесь предложена однократная экстракция метил-трет-бутиловым эфиром, что значительно сокращает время пробоподготовки. При разработке методики был учтен недостаток метода ЕРА 552.3, заключающийся в трудности определения границы раздела органической и водной фаз. Поэтому исследования по МП УВК 1.100-2010 (как и МП УВК 1.86-2008) предусматривают добавление в процессе экстракции пентагидрата сульфата меди (II). Заметим, что нижний предел определения для МХУК был снижен и соответствует $0,001 \text{ мг/дм}^3$ в отличие от прежнего $0,005 \text{ мг/дм}^3$. Метод разработан и аттестован согласно требованиям ГОСТ Р 8.563-2009.

Заключение

Таким образом, представленные в статье газохроматографические методы определения ГУК в воде позволяют оценивать содержание основных побочных продуктов хлорирования, а также применять их в качестве официальных методов, что немаловажно при аналитическом контроле в лабораториях, осуществляющих экологический контроль. С помощью разработанных методик на МУП «Уфаводоканал» ведется лабо-



раторно-производственный контроль и мониторинг содержания 9 ГУК в питьевой воде и воде водоисточника.

Литература

1. Аюкаев Р.И. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России / Р.И. Аюкаев, Е.Г. Петров, Р.Р. Аюкаев // Вода и экология. 2000. № 1. С. 2-8.
2. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, № 11. С. 1013-1022.
3. Linnik P.N. Влияние гуминовых субстанций на загрязнение водных сред / P.N. Linnik, T.O. Vasylchuk, V.P. Osypenko, A.V. Zubko // Pol. J. Chem. 2008. 82, № 1-2. С. 411-418.
4. Chen Chao. Побочные продукты обеззараживания и их прекурсоры при подготовке питьевой воды / Chen Chao, Zhang Xiao-jian, Zhu Ling-xia, Liu Jing, He Wen-jie, Han Hong-da. // Sci. Total Environ. 2008. 397, № 1-3. С. 140-147.
5. Miller J.W. Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances / Miller J.W., Uden P.C. // Environ. Sci. Technol. 1983. 17(3). С. 150.
6. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 103 с.
7. ГН 2.1.5.1315-03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы». М.: СТК «Аякс», 2004. 154 с.
8. Richardson Susan D. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues // Anal. Chem. 2003. № 75. С. 2831-2857.
9. Руководство по контролю качества питьевой воды. Рекомендации ВОЗ. Женева. 2004. Редакция 3. Т. 1. 460 с.
10. Кириченко В.Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В.Е. Кириченко, М.Г. Перлова, К.И. Пашкевич // Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI, №4. С. 18-27.
11. Метод EPA 552, 552.2, 552.3 Определение галоидзамещенных уксусных кислот в питьевой воде путем жидкость-жидкостной экстракции, дериватизацией и газовой хроматографии с электрон-захватным детектором. U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.
12. ГОСТ Р 8.563-2009. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ. 2010. 15 с.



E.V. Trukhanova, M.Yu. Vozhdaeva, L.I. Kantor, I.A. Melnitsky, E.A. Kantor

HALOACETIC ACID DETECTION BY GAS CHROMATOGRAPHY IN DRINKING WATER

Haloacetic acids are the main water chlorination by-products. The process of their detection in drinking water is relevant in regions where surface waters are very rich in natural humic substances - haloacetic

acid precursors. Methods of gas chromatographic detection of such acids in drinking water including ones developed and certified in Russia have been discussed.

Key words: haloacetic acids, drinking water, gas chromatography, water chlorination by-products, investigation methods