

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ

Разработана методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты. Методика позволяет определять дихлорфенолы в диапазоне концентраций от 0,07 до 3,20 мкг/дм³, трихлорфенолы в диапазоне концентраций 0,040 от до 2,20 мкг/дм³, тетрахлорфенолы и пентахлорфенол в диапазоне концентраций 0,040 от до 1,50 мкг/дм³ с погрешностью не более 33%.



Введение

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 загрязнителей.

Ю.А. Андреев*,

научный сотрудник, ФГБУ
Гидрохимический институт

В.Е. Морозова,

магистрантка, ФГАОУ
ВПО Южный федеральный университет,
лаборант-исследователь, ФГБУ
Гидрохимический институт

Многие фенолы являются сырьём для получения физиологически активных веществ — бактерицидов и фунгицидов. Так, 2,4-дихлорфенол — промежуточный продукт при промышленном производстве гербицида 2,4-Д и родственных ему пестицидов. 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].

Большинство экономически важных полихлорфенолов получают в производственных масштабах путём прямого хлорирования фенолов газообразным хлором. Главным же источником фенола и его производных, в том числе хлорфенолов, являются сточные воды различных видов промышленности [4].

Появление соединений фенола в воздухе связано, в первую очередь, с топливно-энергетической промышленностью — неполное сгорание топлива и угля, получение синтетического кокса [5]. Поступление хлорированных производных фенола в почву возможно

Адрес для корреспонденции: y.a.andreev@gmail.com

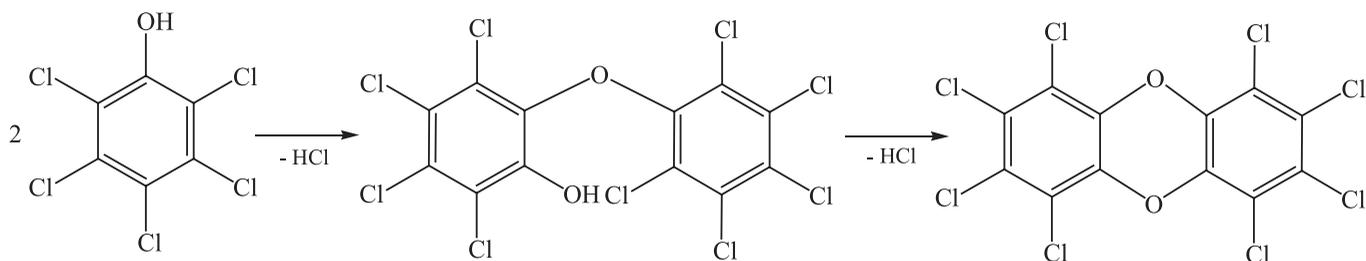


Рис. 1. Схема образования диоксинов.

двумя путями — с атмосферными осадками или при обработке сельскохозяйственных угодий пестицидами.

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-*p*-диоксинов и дибензофуранов, предельно-допустимые концентрации (ПДК) которых в 10^5 - 10^6 раз меньше, чем исходных веществ [6].

Общая схема образования диоксинов приведена на рис. 1 [2].

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.

Содержание производных фенола, особенно полихлорфенолов, в водах различного типа нормируется. ПДК, лимитирующие показатели вредности (ЛПВ) и классы опасности полихлорфенолов в водах различного типа приведены в табл. 1.

В связи с актуальностью проблемы целью данной работы являлась разработка методики определения полихлорфенолов в воде.

В практике большинства лабораторий обычно применяют экстракционные или после отгонки фотометрические методики с 4-аминоантипирином, позволяющие определять «фенольный индекс» — суммарную массовую концентрацию летучих фенолов. Однако указанные варианты анализа не позволяют количественно определять индивидуальные фенолы, обладают невысокой чувствительностью и селективностью. Наиболее информативны в таких случаях хроматогра-

Таблица 1

Значения ПДК, ЛПВ и классы опасности полихлорфенолов

Наименование полихлорфенола	Питьевая вода		Вода водных объектов			
			хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования		рыбохозяйственного значения	
	ПДК, мг/дм ³	ЛПВ, класс опасности	ПДК, мг/дм ³	ЛПВ, класс опасности	ПДК, мг/дм ³	ЛПВ, класс опасности
2,4-Дихлорфенол	-	-	-	-	0,0001	токс.*, 1
Дихлорфенолы	0,002	орг. привк.*, 4	-	-	-	-
Трихлорфенолы	0,004		-	-	-	-
2,4,6-Трихлорфенол	-	-	-	-	0,0001	токс.*, 1
2,3,4,6-Тетрахлорфенол	-	-	0,001	орг. зап., 4	-	-
Пентахлорфенол	-	-	0,009*	с.-т.*, 1	-	-
Пентахлорфенолят натрия	-	-	0,009		0,0005	токс.*, 2

* Примечание: «-» означает отсутствие данных, к- канцероген, с.-т. — санитарно-токсикологический; орг. — органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. — изменяет запах воды, привк. — придает воде привкус), токс.- токсикологический.

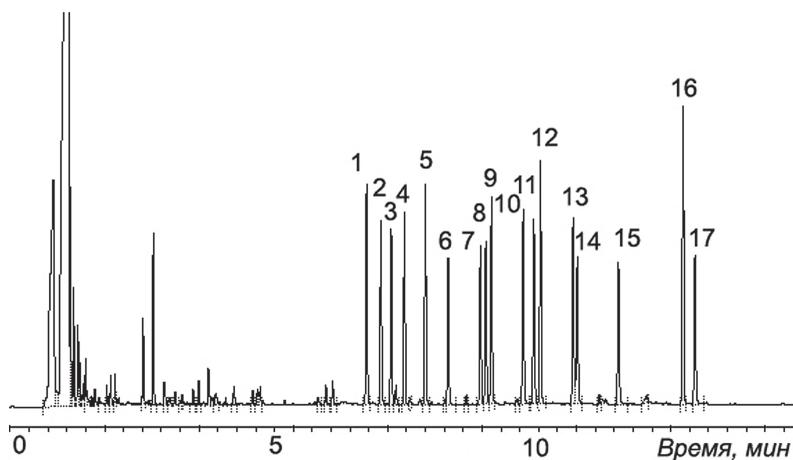


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного образца смеси полихлорфенолов.

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 — *p*-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

фические методы анализа, позволяющие разделять и определять индивидуальные фенолы. Такая необходимость существует также из-за различных значений ПДК для разных фенолов, ввиду их разных органолептических свойств и токсичности индивидуальных фенолов. Так, для детектирования фенола и его производных используют различные физико-химические методы анализа, среди которых хроматографические, флуориметрические и др. [6].

Существует большое количество методов хроматографического определения фенола и его производных: тонкослойная хроматография [7], ВЭЖХ [8, 9], капиллярный электрофорез [10, 11], газовая хроматография [12-14] с различными типами детектирования, в том числе и хромато-масс-спектрометрия [15].

Для достижения низких пределов определения хлорированных фенолов в воде используется химическая модификация — дериватизация [16-19].

Современные методы выделения и анализа фенола и его производных 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.

Наиболее распространённым методом химической модификации является ацетилирование ангидридом уксусной кислоты. Такой тип дериватизации использовался в методике определения ди- и полихлорфенолов [18]. Однако, согласно списку прекурсоров [19], использование ангидрида уксусной кислоты сильно ограничено и подлежит строгому контролю, что накладывает препятствия на его применение в практике анализа. Согласно [20], взаимодействие полихлорфенолов с ангидридом монохлоруксусной кислоты даёт самые устойчивые сложные эфиры.

Учитывая всё выше сказанное, именно этот дериватирующий агент и был выбран для дальнейшей работы как наиболее схожий с ангидридом уксусной кислоты.

Данные применения именно ангидрида монохлоруксусной кислоты показали приемлемые результаты определения полихлорфенолов в воде на необходимом низком уровне газохроматографическим методом с электронозахватным детектором [21, 22].

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы веществ полихлорфенолов (или ГСО) и ангидрид монохлоруксусной кислоты производства фирм Supelco, Aldrich, Sigma и Riedel de Haen с содержанием основного вещества не менее 97%.

Хроматографическое определение проводили на хроматографе газовом «Кристалл-2000М» с электронозахватным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (Agilent Technologies) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки фазы 0,25 мкм. Все средства измерений проходят ежегодную поверку.

Режим хроматографа для анализа полихлорфенолов в виде монохлорацетатов был следующий: температура детектора 280 °С; температура испарителя (инжектора) 260 °С; газ-носитель — водород со скоростью потока через колонку 2 см³/мин при делении потока 1:5. Для анализируемых монохлорацетатов полихлорфенолов наилучшее разделение было достигнуто при следующем программировании термостата колонки: начиная со 100 °С температуру увеличивали до 220 °С со скоростью 8 °С/мин. Общее время анализа составило 15 мин.

Ранее был предложен вариант определения полихлорфенолов, схема которого со-

стоит в следующем: экстракция из подкисленной пробы воды толуолом, реэкстракция их в щелочной буферный раствор, очистка реэкстракта неполярным растворителем (н-гексаном), подкисление и повторная экстракция толуолом, ацилирование ангидридом монохлоруксусной кислоты с добавлением раствора триэтиламина в качестве катализатора и с последующим концентрированием и газохроматографическим анализом экстракта [23, 24].

Результаты и их обсуждение

Выбор внутреннего стандарта

В качестве внутреннего стандарта в газовой хроматографии используются 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. Наиболее подходящим для монохлорацетатов полихлорфенолов оказался *n*-йодбифенил, который при оптимальных условиях разделения при хроматографировании имел время удерживания, равное 10,080 мин. Типичная хроматограмма приведена на рис. 2.

Холостое измерение

Холостое измерение проводили перед анализом с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого измерения брали 250 см³ дистиллированной воды, очищенной н-гексаном, и проводили последовательно все операции анализа. Так как на хроматограмме имелись пики, совпадающие по временам удерживания с пиками определяемых веществ, были проведены холостые измерения с использованием бидистиллированной воды (полученной на бидистилляторе стеклянном БС), воды марки «Горная вершина» и дистиллированной воды, перегнанной с перманганатом калия и серной кислотой. Наиболее подходящей для проведения холостого определения оказалась дистиллированная вода, перегнанная с перманганатом калия и серной кислотой.

Выбор оптимального растворителя для приготовления градуировочных растворов смеси полихлорфенолов проводили методом добавок соответствующих спиртов при холостых определениях. В результате оказалось, что возможно использование как изопропанола, так и этанола.

Предел обнаружения

Для определения предела обнаружения готовили раствор, концентрация которого подбиралась так, чтобы величина пиков исследуемых веществ была соизмерима с величинами мешающих определению пиков после дериватизации.

Определение предела обнаружения проводили по той же методике, что и определение полихлорфенолов, приготовив образцы с добавкой раствора смеси для определения предела обнаружения. Предел обнаружения рассчитывали как утроенное произведение стандартного отклонения серии определений ($f = 10$; $P = 0,95$; $tf; P = 2,23$).

Данные расчёта значений предела обнаружения приведены в табл. 2, которые свидетельствуют о высокой чувствительности определения полихлорфенолов в виде монохлорацетатов, что согласуется с данными работы [20] и обеспечивают возможность анализа реальных объектов на уровне концентраций, ниже установленных нормативов ПДК.

Метрологическая аттестация

Согласно [25] была проведена оценка метрологических характеристик, составляющих погрешности измерений.

Оценивали показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики анализа. Для этого рассчитывали среднее арифметическое и выборочную дисперсию двух параллельных определений концентрации каждого компонента в каждом образце. Далее проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Затем оценивали показатель повторяемости методики анализа. Для определения показателя воспроизводимости методики анализа рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности как разность между средним значением результатов анализа и аттестованным значением каждого образца и проверяли значимость вычисленных значений по критерию Стьюдента. Далее проводили оценку показателей точности и правильности. Если рассчитанное значение коэффици-

Таблица 2.

Метрологические характеристики методики определения полихлорфенолов в воде

Наименование полихлорфенола	Предел обнаружения, мкг/дм ³	Диапазон измерений массовых концентраций, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности), %
Дихлорфенолы	0,06	0,07-3,20	33
Трихлорфенолы	0,04	0,05-2,20	26
Тетрахлорфенолы и пентахлорфенол	0,02	0,04-1,50	14

ента Стьюдента не превышало табличное, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае её принимали равной нулю. Если же рассчитанное значение коэффициента Стьюдента превышало табличное, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса, вводили поправку на её значение при расчёте показателей точности и правильности.

Для расчёта межлабораторных показателей воспроизводимости, правильности и точности вводили коэффициент, учитывающий условия проведения эксперимента.

По полученным данным устанавливали зависимости характеристик погрешности от концентрации для каждого вещества. Полученные зависимости аппроксимировали, сравнивали найденные коэффициенты корреляции с табличными. Если найденные коэффициенты превосходили табличные значения, рассчитанные зависимости считали адекватными экспериментальным данным. Если рассчитанные коэффициенты были меньше табличных, находили линейные зависимости для определённого поддиапазона. В поддиапазонах, где зависимость от концентрации не наблюдалась, принимали максимальное относительное значение.

Некоторые усреднённые метрологические характеристики разработанной методики анализа приведены в *табл. 2*.

Разработанная методика будет оформлена в виде РД 52.24.529.

Заключение

Подобраны оптимальные условия проведения измерений. Выбран вариант проведения холостого измерения с целью получения минимального мешающего влияния на определяемые соединения. Установлены значения пределов

обнаружения: для пентахлорфенола и тетрахлорфенолов — 0,02 мкг/дм³; для трихлорфенолов — 0,04 мкг/дм³ и для дихлорфенолов — 0,06 мкг/дм³. Предлагаемая методика определения полихлорфенолов в воде не требует применения ангидрида уксусной кислоты, имеет более низкие пределы определения и погрешность не более 33%.

Литература

1. Прокопов В.А. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде / В.А. Прокопов, Э.Д. Мактаз, Г.В. Толстопятова // Химия и технология воды. 1993. Т. 15, № 9–10. С. 633–640.
2. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстренко, Н.А. Клюев. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 447 с.
5. Корте Ф. Экологическая химия. Основы и концепции / Ф. Корте, М. Бахадир, В. Клайн, Я.П. Лай. М.: Мир, 1997. 396 с.
6. Терлецкая А.В. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / А.В. Терлецкая, Т.В. Воробьева, Н.Ф. Кущевская // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370–391.
7. Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1990. 400 с.
8. Realini R.A. Determination of priority pollutant phenols in water by HPLC // J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19 № 3 P. 124–129.
9. Suliman F.E.O. Analysis of phenols in water by high-performance liquid chromatography using coumarin-6-sulfonyl chloride as a fluorogenic precolumn label / F.E.O. Suliman, S.S. Al-Kindi, S.M.Z. Al-Kindy, H.A.J.

Al-Lawati // J. Chromatogr. A. 2006. № 1101 (No. 1–2). P. 179–184.

10. Fu S. Determination of chlorophenols on waste water by capillary zone electrophoresis with an organic modifier / S. Fu, F. Li, S. G. Chu, X. B. Xu // Chromatographia. 2002. № 56, P. 69–72

11. Almeda S. Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment / S. Almeda, L. Nozal, L. Arce, M. Valcárcel // Anal. Chim. Acta. 2007. № 587. P. 97–103.

12. Schellin M. Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection / M. Schellin, P. Popp // J. Chromatogr. A. 2005. № 1072. P. 37–43.

13. Коренман Я.И. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко, В.Н. Фокин // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1280–1284.

14. Vermeulen A. Evaluation of a dedicated gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of phenols in water / A. Vermeulen, K. Welvaert, J. Vercammen // J. Chromatogr. A. 2005. № 1071. P. 41–46.

15. Jin M. Simultaneous determination of nine trace mono- and dichlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry / M. Jin, Y. Yang // Anal. Chim. Acta. 2006. № 556. P. 193–199.

16. Кириченко В. Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, К.И. Пашкевич // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18–27.

17. Сониясси Р. Фенолы. Анализ воды: органические микропримеси: Пер. с англ. / Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. СПб: ТЕЗА. 1995. 248 с.

18. РД 52.24.507–98 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохро-

матографическим методом. Ростов-на-Дону. 1998. 28 с.

19. Список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации / Электронный ресурс http://www.fskn.gov.ru/pages/main/info/official_information/7947/index.shtml

20. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. Вып.12. С. 1942–1966.

21. Андреев Ю.А. Монохлоруксусный ангидрид как реагент для дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом анализе // Мат. IX международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону: «Синтез технологий», 2008. С. 97.

22. Андреев Ю.А. Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией монохлоруксусным ангидридом // Мат. науч. — практич. конф. «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Азов: «Вираз», 2009. Часть 2. С. 42–45.

23. Андреев Ю.А. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты / Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Журн. аналит. химии. 2010. № 65. С. 1046–1052.

24. Андреев Ю.А., Морозова В.Е. «Определение хлорпроизводных фенола в воде хроматографическим методом» // Тез. докл. Междунар. науч. конф. по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Казань: Росгидромет, 2012. С. 240.

25. МИ 2336–2004. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа, методы оценки. Екатеринбург: «Ормет», 2002. 48 с.

Yu.A. Andreev, V.E. Morozova

METHOD OF DETERMINATION OF POLYCHLOROPHENOLS IN WATER USING GAS CHROMATOGRAPHY WITH DERIVATIZATION

Gas chromatography method for determination of polychlorophenols in water after derivatization with monochloroacetic acid anhydride has been developed. The range concentration ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) of: dichlorophenols – 0.07-3.20, trichlorophenols – 0.040-2.20, tetrachlorophenols and pentachlorophenols – 0.040-1.50. Error of the determination is less than 33%.

Key words: water, gas chromatography, polychlorophenols, derivatization.