

УДК 543.544

ББК 24.4

Д 91

Другов Ю. С., Родин А.А.
Д91 Пробоподготовка в экологическом анализе. — Санкт-Петербург, «Анатолия», 2002. — 755 с., ил.

ISBN 5-859663-008-5

В монографии подробно обсуждаются все способы пробоподготовки, используемые в практической экоаналитике при определении загрязняющих веществ в воздухе, воде, почве, биосредах и продуктах питания. Особое внимание уделено новейшим методам извлечения вредных химических соединений из матрицы — твердофазной микроэкстракции, сверхкритической флюидной экстракции, экстракции в микроволновом поле и экстракции водой в сверхкритическом состоянии, а также комбинации этих приемов с дериватизацией целевых компонентов.

Критически рассматриваются многочисленные экологические методики, предназначенные для рутинного контроля и мониторинга загрязнений атмосферного воздуха и промышленных выбросов, природных, питьевых и сточных вод, почвы, донных осадков, отходов на промышленных и бытовых свалках, а также методики определения токсичных химических веществ в биологических средах (в том числе и лекарств) и в пищевых продуктах.

Монография содержит подробное описание многих стандартных (официальных) методик России, США и стран Европы, предназначенных для определения сотен приоритетных загрязнителей в объектах окружающей среды и биологических пробах.

Книга предназначена как для профессионалов, работающих в области экологической аналитической химии, так и для многочисленных аналитиков, санитарных врачей, токсикологов, экологов и других специалистов, соприкасающихся с вопросами охраны окружающей среды. Она может быть использована и в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов химических, экологических и медицинских вузов.

ББК 24.4

Другов Ю.С.

Родин А.А.

ПРОБОПОДГОТОВКА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АНА- ЛИЗЕ

Практическое руководство

Санкт-Петербург
«АНАТОЛИЯ», 2002



Оглавление

Введение	3
Глава I. Воздух	5
1. Отбор проб воздуха в контейнеры	9
1.1. Типы контейнеров	10
1.2. Возможные артефакты	13
1.3. Практическое использование контейнеров	15
1.4. Технология пробоотбора с использованием канистр	22
2. Абсорбционное улавливание загрязнений воздуха	27
2.1. Типы абсорберов	28
2.2. Использование абсорберов в практике анализа загрязненного воздуха	29
2.3. Возможные артефакты	35
2.4. Повторное концентрирование	38
2.5. Дериватизация	41
2.5.1. Фотометрические методы	42
2.5.2. Тонкослойная хроматография	43
2.5.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография	47
2.5.4. Газовая хроматография	52
2.5.4.1. Карбонильные соединения	53
2.5.4.2. Амины и гидразины	60
2.5.4.3. Фенолы и хлорфенолы	64
2.5.4.4. Циановодородная кислота и ее производные	65
2.5.4.5. Карбоновые кислоты	67

2.5.4.6. Соединения серы и фосфора	68
2.5.4.7. Фтор и его соединения	70
2.5.4.8. Определение хлора и его соединений	72
2.5.4.9. Определение озона	74
2.5.4.10. Определение оксидов азота	75
3. Криогенное концентрирование	79
3.1. Криогенные ловушки	81
3.2. Возможные артефакты. Осушка пробы	84
3.3. Криофокусирование	89
3.4. Практика криогенного пробоотбора в определении загрязнений воздуха	94
3.4.1. Монооксид углерода	94
3.4.2. Гидриды	95
3.4.3. Азотсодержащие неорганические газы	96
3.4.4. Соединения серы	96
3.4.5. Углеводороды	98
3.4.6. Галоидсодержащие углеводороды	99
3.4.7. Альдегиды и кетоны	101
3.5. Микроловушки	102
4. Сорбция (адсорбция)	107
4.1. Активный уголь	113
4.2. Углеродсодержащие сорбенты	118
4.3. Пористые полимерные сорбенты	123
4.3.1. Тенаксы	125
4.3.2. Порапаки	130
4.3.3. Полисорбы	133
4.3.4. Новые отечественные полимерные сорбенты	137
4.3.5. Полидифенилфталиды	140
4.3.6. Хромосорбы	147

4.3.7. Полимерные смолы ХАД	148
4.3.8. Пенополиуретан	150
4.4. Колоночные сорбенты	151
4.5. Силикагель	153
4.6. Молекулярные сита	159
4.7. Оксид алюминия	160
4.8. Многослойные ловушки	161
4.9. Пассивный пробоотбор	162
4.10. Хемосорбенты. Дериватизация	168
4.11. Улавливание аэрозолей	176
4.11.1. Фильтры	178
4.11.2. Комбинированные ловушки	187
5. Приготовление концентрационных трубок с сорбентом	191
6. Выбор оптимальных условий сорбции примесей	196
6.1. Селективность сорбентов	197
6.2. Возможные артефакты. Реакционно-сорбционное концентрирование	200
6.3. Влияние условий пробоотбора на эффективность сорбции примесей	205
6.3.1. Свойства соединения	207
6.3.2. Природа сорбента	209
6.3.3. Скорость потока воздуха	213
6.3.4. Объем отобранного воздуха	214
6.3.5. Температура концентрирования	215
6.3.5а. Влажность воздуха	215
6.3.6. Соадсорбция	216
6.3.7. Концентрация	217
6.4. Десорбция примесей из сорбента	219
6.4.1. Экстракция растворителем	219
6.4.2. Экстракция в аппарате Сокслета	221

6.4.3. Термодесорбция	222
6.5. Влияние условий экстракции на полноту извлечения примесей ...	227
6.6. Повышение эффективности десорбции	234
6.7. Выбор способа пробоотбора	236
6.8. Метрологическая оценка результатов измерений в анализе загрязненного воздуха	241
Литература	249
Глава II. Вода	258
1. Проблемы аналитического контроля загрязнений воды	258
2. Методы извлечения загрязняющих веществ из воды	267
2.1. Прямая инъекция	268
2.1.1. Хроматографические методы	268
2.1.2. Спектральные методы	277
2.1.3. Электрохимические методы	281
2.2. Жидкостно-жидкостная экстракция	283
2.2.1. Стандартные зарубежные методики	292
2.2.1.1. Среднелетучие органические соединения	293
2.2.1.2. Полициклические ароматические углеводороды	298
2.2.1.3. Фенолы	316
2.2.2. Стандартные российские методики	323
2.2.2.1. Хлорированные углеводороды	323
2.2.2.2. Нефтепродукты	332
2.2.2.3. Симм-триазиновые гербициды в морской воде	341
2.2.2.4. Фенолы в морской воде	348
2.2.2.5. Тяжелые металлы в морской воде	360
2.2.3. Картриджи для жидкостной экстракции	364
2.2.4. Дериватизация	367
2.2.4.1. Дериватизация в рутинном анализе	369
2.2.4.1. Анилины и нитроароматические соединения	375

2.2.4.2. Бензидины	378
2.2.4.3. Оловоорганические соединения	382
2.2.4.4. Гербициды на основе феноксиуксусных кислот и бентазон	396
2.2.5. Очистка образца перед анализом	401
2.3. Твердофазная экстракция	402
2.3.1. Теория и практика твердофазной экстракции	404
2.3.2. Рутинные анализы	412
2.3.3. Стандартные методики	427
2.3.3.1. Органические соединения средней летучести	428
2.3.3.2. Хлор-, азот- и фосфоорганические пестициды, полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полибромированные бифенилы (ПББ)	435
2.3.3.3. Фенолы	446
2.3.3.4. Гербициды на основе феноксиуксусных кислот и бентазон	451
2.3.3.5. Гербициды на основе фенилмочевины и пиразон	457
2.3.3.6. Триазиновые гербициды	462
2.3.4. Мембранные методы	470
2.3.5. Извлечение аналита из сорбционных ловушек	478
2.4. Твердофазная микроэкстракция	480
2.5. Газовая экстракция	490
2.5.1. Рутинные анализы	496
2.5.2. Стандартные методики	498
2.5.2.1. Летучие органические соединения	498
2.5.2.2. Хлоральгидрат	514
2.5.3. Спрэй — экстракция	516
2.6. Статический и динамический парофазный анализ	517
2.6.1. Ароматические и галогенуглеводороды	519
2.6.2. Летучие органические соединения	522
2.7. Микроволновая пробоподготовка	526

2.8. Системы ввода пробы	534
Литература	537
Глава III. Почва	543
1. Эколого-химическая характеристика почвы	543
2. Артефакты в анализе загрязнений почвы	547
3. Отбор проб	549
4. Извлечение загрязняющих веществ из почвы	551
4.1. Термодесорбция	552
4.1.1. Летучие органические соединения	553
4.1.2. Малолетучие органические соединения	559
4.1.3. Металлорганические соединения	561
4.2. Жидкостная экстракция	562
4.2.1. Полициклические ароматические углеводороды	565
4.2.2. Взрывчатые и отравляющие вещества	569
4.2.3. Гептил	570
4.2.4. Фенолы	571
4.2.5. Пестициды и полихлорбифенилы	574
4.2.6. Сложные смеси загрязнений	580
4.2.7. Диоксины	583
4.2.8. Металлорганические соединения	587
4.3. Экстракция субкритической водой	592
4.3.1. Полициклические ароматические углеводороды	592
4.3.2. Пестициды	593
4.4. Сверхкритическая флюидная экстракция	596
4.4.1. Пестициды, ПАУ, ПХБ и диоксины	601
4.4.2. Металлорганические соединения	605
4.5. Экстракция в микроволновом поле	608
4.5.1. Фенолы, ПАУ и пестициды	608
4.5.2. Металлорганические соединения	611

Введение

Неблагополучная экологическая ситуация, которая сложилась во многих странах (в том числе и в России), требует серьезных усилий ученых и общественности хотя бы для стабилизации существующего уровня загрязненности воздуха, воды, почвы и растительности.

В сотнях городов России загрязнение воздуха достигло опасного для здоровья человека уровня. Более 30% населения страны не менее одного раза в год подвергается воздействию тех или иных вредных веществ, более чем в 20 раз превышающих ПДК, а около 20% проживает в условиях постоянно высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха несколькими вредными веществами. Только в Москве через легкие каждого жителя за год проходит 140 кг вредных химических веществ, которых в городской атмосфере насчитывается не менее 1500. Каждое пятое посаженное в Москве дерево не доживает до одного года.

Серьезный урон экологии больших городов наносит автотранспорт, количество которого растет в геометрической прогрессии. В Москве 92% всех загрязнений воздуха составляют химические соединения, попадающие в городской воздух с выхлопными газами автомобилей, число которых удваивается каждые 4 года. Аналогичная ситуация и в других крупных российских городах и промышленных регионах.

Около 50% населения России вынуждено пить воду, не соответствующую гигиеническим требованиям по различным показателям. Низкое качество питьевой (водопроводной) воды, загрязненность воздуха, почвы, подземных вод и растительности во многих регионах страны серьезно влияют на состояние здоровья населения и рост заболеваемости, особенно детской. В этой ситуации важное значение приобретает экологическая аналитическая химия и возможность глобального мониторинга загрязнений на территории России.

В последнее десятилетие создан ряд новых аналитических приборов, способных надежно обнаруживать ультрамалые содержания опасных химических соединений (в том числе и супертоксикантов) в различных объектах окружающей среды. В России и за рубежом разработано множество совершенных экоаналитических методик, утвержденных на федеральном уровне и обязательных для применения в экологических анализах.

При этом особое значение приобретает пробоподготовка — необходимый этап, предшествующий аналитическому определению загрязняющих веществ.

Ошибки и неточности на этой стадии аналитической процедуры (пробоотбор, десорбция примесей из ловушки, дериватизация и др.) могут существенно ухудшить качество анализа, а в ряде случаев — сделать его результаты бессмысленными. В то же время в опубликованной литературе фактически отсутствуют руководства по практике пробоподготовки в экоаналитической химии, что отрицательно влияет как на качество экоаналитических методик, так и на надежность результатов рутинных анализов.

Мы решили восполнить этот пробел и написать руководство по методологии и практическому использованию различных приемов и способов подготовки пробы к аналитическому определению (с помощью хроматографических, спектральных или электрохимических методов) при анализе сложных смесей загрязнений воздуха, воды, почвы, растительности, биологических сред и пищевых продуктов.

В монографии обсуждаются последние достижения экологической аналитической химии в области пробоподготовки, которые способствуют повышению качества анализа: увеличению селективности определения, снижению предела обнаружения, повышению надежности идентификации целевых компонентов в присутствии сопутствующих примесей и улучшению других метрологических характеристик методик.

Помимо новейших достижений в области пробоподготовки при выполнении экоаналитических определений в монографии приводится множество конкретных методик, иллюстрирующих все стадии рассматриваемой пробоподготовки и последующего аналитического определения загрязнителей в любых матрицах.

Книга, в первую очередь, предназначена для аналитиков, работающих в области экологического анализа. Она может оказаться полезной и другим специалистам, связанным с охраной природной среды обитания, а также студентам химических, медицинских и экологических вузов.

Авторы

Глава 1. Воздух

Пробоподготовка в анализе загрязненного воздуха включает все операции, которым подвергается проба, начиная с момента улавливания загрязняющих веществ из воздуха (собственно пробоотбор) и кончая вводом пробы в аналитическую систему (хроматограф, спектрометр, полярограф и др.). Подготовка пробы к анализу состоит из следующих операций:

- отбор пробы загрязненного воздуха (включающий, как правило, одновременное концентрирование микропримесей);
- транспортировка пробы в лабораторию (если анализ не проводят непосредственно на месте отбора);
- хранение пробы;
- подготовка пробы к анализу (извлечение примесей из ловушки, повторное концентрирование, дериватизация и др.);

Пробоподготовка является наиболее важной стадией определения загрязнений воздуха. Допущенные на этом этапе ошибки могут исказить результаты анализа, и последующее определение целевых компонентов окажется бессмысленным.

Проблемы пробоотбора (пробоподготовки) обсуждаются в ряде отечественных [1—6] и зарубежных [7—18] монографий и обзоров [19—24]

В атмосферном воздухе населенных мест, городском воздухе, воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, жилых и административных зданий может содержаться до нескольких сот токсичных химических соединений различных классов — от органических и неорганических газов и летучих органических соединений (ЛОС) до высокомолекулярных органических веществ, твердых частиц и аэрозолей [1]. Поэтому нет универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из загрязненного воздуха все вредные вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях (или сильно отличающиеся по молекулярной массе, температуре кипения, сорбционным характеристикам и т. п.).

В анализе загрязненного воздуха применяют несколько способов улавливания (извлечения) токсичных химических соединений из матрицы, которые приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Характеристика методов пробоотбора

Метод отбора	Достоинства	Недостатки	Применение
Контейнеры	Простота	Сорбция микропримесей на стенках, химическое взаимодействие с материалом контейнера	Анализ газов и легколетучих веществ
Абсорбция	Широкий спектр анализируемых соединений	Разбавление пробы, увеличение погрешности определения в результате испарения растворителя	Анализ широкого спектра загрязнений (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Криогенное улавливание	Высокая эффективность извлечения газов и легких примесей	Конденсация влаги Образование аэрозоля	Анализ газов и ЛОС
Адсорбция	Очень высокая степень извлечения примесей, получение представительной пробы	Трудность десорбции. Возможность артефактов (в случае термодесорбции)	Определение любых соединений (кроме твердых частиц и аэрозолей)
Хемосорбция	Селективное улавливание примесей, повышение надежности идентификации целевых компонентов	Возможность побочных реакций, трудности извлечения аналита из ловушки	Надежная идентификация приоритетных загрязнений
Пассивные дозиметры	Не требуют аспирационных устройств, миниатюрны, просты и удобны в работе	Ограниченный круг анализируемых соединений	Мониторинг загрязнений воздуха рабочей зоны
Фильтрация	Улавливание твердых частиц и аэрозолей	Не задерживаются газы и пары	Анализ аэрозолей и ЛОС, адсорбированных на твердых частицах
Комбинация фильтра и адсорбента	Представительная проба. Хорошее извлечение	Трудности десорбции	Анализ сложных проб, содержащих ЛОС и твердые частицы

Правильный выбор метода пробоотбора зависит от объекта анализа (атмосфера, воздух рабочей зоны, промвыбросы и т. п.) и его характеристики, главным образом, сложности состава смесей загрязняющих веществ и их концентраций (табл. 1.2).

Атмосферный воздух. Задачи и особенности пробоотбора тесно связаны с источниками загрязнения (эмиссии) и распределением загрязнителей в атмосфере. Попадая в атмосферный воздух, например, из дымовой трубы, загрязнители тотчас разбавляются воздухом. При этом газы растворяются, жидкости конденсируются, а твердые частицы суспендируются в воздухе. Кроме того, с попавшими в воздух химическими соединениями происходят различные превращения (например, фотохимические реакции), которые могут привести к возникновению новых, часто еще более токсичных веществ — пероксиацетилнитратов, бис-хлорметиловых эфиров и др. Это явление называют трансмиссией.

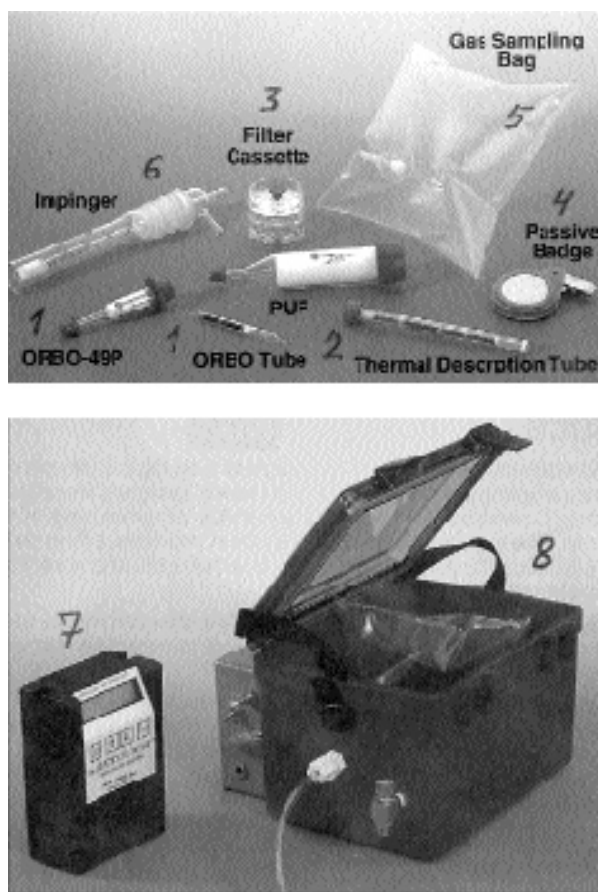
Таблица 1.2. Концентрация загрязнителей атмосферы [1]

Токсичные примеси	Источники эмиссии	Концентрация в городах, мг/м ³	Концентрация в сельских районах, мг/м ³
Монооксид углерода	Автомобильные выхлопы	5,0	0,1
Диоксид серы	Сжигание нефти	0,2	0,002
Оксид азота	Горение (окисление)	0,2	0,002
Диоксид азота	То же	0,1	0,001
Озон	Атмосферные фотохимические реакции	0,3	0,1
Метан	Природный газ. Процессы гниения	3,0	1,4
Этилен	Автомобильные выхлопы	0,05	0,001
Ацетилен	То же	0,07	0,001
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	Атмосферное фотоокисление олефинов	0,03	0,001
Олефины C ₃ –C ₈	Автомобильные выхлопы	0,02	0,001
Сумма углеводородов (кроме метана)	То же	2,0	0,005
Аммиак	Гниение	0,01	0,01
Сероводород	То же	0,004	0,002
Формальдегид	Неполное сгорание	0,05	0,001

На определенном расстоянии от источника эмиссии загрязнители попадают в атмосферные потоки и движутся в атмосфере. При этом они переносятся к почве или воде и оседают на них (седиментация, диффузия, действие дождевых капель и т. п.). Степень такой эмиссии сильно сильно зависит от расстояния до источника загрязнения, его интенсивности, топографии местности и метеорологических условий. Некоторые загрязнители переносятся ветром на дальние расстояния, что может приводить к региональным и даже глобальным загрязнениям воздуха.

Задачи мониторинга атмосферных загрязнителей в значительной мере зависят от наличия всех вышеперечисленных процессов. Необходимо контролировать эмиссионные источники, из которых загрязнители попадают в воздух, имиссию и фон. Загрязненный воздух представляет собой нестационарную, негомогенную, многофазную и мультикомпонентную систему. Все эти факторы следует учитывать при выборе конкретного способа пробоотбора.

Воздух рабочей зоны. Степень загрязнения воздуха производственных помещений зависит от типа производства и отрасли промышленности (цех, завод, шахта, рудник и др.), особенностей технологического процесса, оборудования и планировки помещения, системы вентиляции и свойств используемого сырья. Качественный состав воздуха рабочей зоны, особенно при высокотемпературных процессах переработки полимеров и при использовании большинства технологий нефтехимического синтеза, не менее сложен, чем композиции загрязненной атмосферы, а количества токсичных химических соединений, попадающих в зону дыхания работающих на производстве, примерно на порядок превосходят



1.1. Набор оборудования (приспособления и устройства) для мониторинга загрязнений воздуха [29]: 1 — ORBO — трубки для десорбции растворителем (активный уголь; 2,4-ДНФГ, Карботрап, Карбоксен и Карбосив; силикагель; флорисил; пористые полимерные сорбенты — Супелпак; пенополиуретан — поролон); 2 — Трубки для термодесорбции (углеродные молекулярные сита — Карбоксен и Карбосив; графитированные сажи — Карбопак и Карботрап); 3 — Фильтры для улавливания твердых частиц и аэрозолей; 4 — Устройство для пассивного мониторинга; 5 — Мешки из полимерной пленки для отбора газов и ЛОС; 6 — Импинжеры (абсорберы, жидкостные поглотители) для пробоотбора в жидкие среды; 7 — Автономный пробоотборник (аспиратор); 8 — Контейнер с оборудованием для пробоотбора.

концентрации загрязнителей атмосферы (см. табл. 1.2). Это означает, что аналитик имеет дело с пробами загрязненного воздуха, в которых содержания токсичных химических примесей лежат в интервале от мг/м^3 до нг/м^3 и ниже. Все это должно учитываться при выборе способа пробоотбора и его организации. Существует множество способов пробоотбора (см. табл. 1.1) и их комбинаций.

Газы и ЛОС можно отбирать в различного рода контейнеры, поглощать сорбентами с хорошо развитой поверхностью или улавливать в криогенных ловушках с сорбентами или инертным материалом [2, 9–14]. Пары ЛОС чаще всего собирают (концентрируют) в ловушках с сорбентами или хемосорбентами [1, 2, 11, 13, 14, 24], а аэрозоли и твердые частицы улавливают полимерными или стекловолоконными фильтрами, пропуская через них большие объемы воздуха [1, 10, 13, 14, 17].

Воздух пропускают (протягивают, просасывают) через ловушки с помощью различного рода аспираторов — побудителей расхода воздуха, (подробно об этом см. раздел 4), выпускаемых отечественными [25–28] и зарубежными фирмами [29–33]*.

На рис. 1.1 изображены устройства (аксессуары) для осуществления мониторинга загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и жилых помещений, а также для обнаружения источников эмиссии вредных веществ, которые выпускаются многими иностранными фирмами [29–33], в частности — фирмой Супелко [29] для основных экологических организаций США, использующих стандартные методики, утвержденные на федеральном уровне. Все выпускаемые материалы предварительно тестируются.

Оптимальное пробоотборное устройство (как правило, это набор нескольких сорбентов или фильтров) должно улавливать загрязнения воздуха, присутствующие в нескольких агрегатных состояниях — пары, аэрозоли и твердые частицы. Оно не должно само давать фона и иметь достаточно большую сорбционную емкость, чтобы не было «проскока». Трубки для десорбции (см. рис. 1.1) растворителем (1) используют обычно в промышленной гигиене (содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны примерно на порядок выше, чем в атмосферном воздухе). Трубки для термодесорбции (2) применяют как в промышленной гигиене, так и в коммунальной гигиене — при определении атмосферных загрязнений. Такие трубки могут содержать несколько слоев различных адсорбентов для извлечения широкого спектра загрязняющих веществ. Из термодесорбционных трубок аналит поступает (быстрый нагрев) непосредственно в газохроматографическую колонку: при этом C_H значительно ниже, чем в случае экстракции растворителем.

1. Отбор проб воздуха в контейнеры

Отбор загрязненного воздуха в контейнеры используют лишь для анализа газов и летучих при обычной температуре веществ. Такой отбор не связан с обогащением пробы, и поэтому чаще всего для определения применяют метод газовой хроматографии, который чувствительнее спектральных методов анализа.

Контейнеры представляют собой различной формы сосуды из стекла, нержавеющей стали или полимерной пленки. Анализируемый воздух пропускают через контейнер с небольшой скоростью (0,1–0,4 л/мин), впускают воздух в предварительно вакуумированный сосуд или заполняют контейнер с помощью ниппельного устройства [1, 2]. При этом кратность обмена воздуха должна быть не ниже 6–10. Последняя процедура нужна для «промывания» контейнера — удаления следов предыдущей пробы при неоднократном использовании сосуда, а также для пассивирования (кондиционирования) его стенок анализируемыми газами или ЛОС.

Этот простейший способ пробоотбора позволяет реализовать прямое газохроматографическое определение загрязняющих веществ с небольшой погрешностью (8–12%), так как он не связан с потерями вещества в процессе концентрирования, десорбции и другими операциями, характерными для пробоподготовки. Определение газов и ЛОС, собранных в кон-

* В России, за исключением аспираторов и абсорберов [25], другого пробоотборного оборудования для воздуха не производится.

тейнере, можно осуществить и спектральными методами*, но при низких (на уровне ppb) содержаниях загрязнений такой анализ часто проблематичен.

К ограничениям контейнерного способа пробоотбора следует отнести следующие:

- относительно узок круг определяемых соединений (лишь газы и низкокипящие ЛОС);
- C_H контролируемых компонентов ограничен чувствительностью применяемого детектора;
- Невозможно получить представительную пробу при наличии в воздухе труднолетучих соединений;
- Возможно возникновение артефактов (см. раздел 1.2).

1.1. Типы контейнеров

В России (ранее в СССР) многие методы спектрофотометрического (видимая и УФ–области спектра) определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны [26, 27] и атмосферном воздухе населенных мест [28] предполагали отбор проб в «сосуды ограниченной вместимости», к которым относили стеклянные газовые пипетки, стеклянные шприцы, стеклянные бутылки и резиновые камеры.

Пробоотбор в контейнеры рекомендуется для анализа воздуха с высокими содержаниями газов и летучих веществ, а также в тех случаях когда применяется метод, обладающий высокой чувствительностью, например ГХ/ЭЗД для галогенсодержащих ЛОС.

В России подобные контейнеры серийно не производятся. Ряд зарубежных фирм (Хьюлетт–Паккард, Вариан, Супелко и др.) выпускают коммерческие пробоотборные устройства различных типов [29–33]. В основном это сосуды (пипетки) из стекла или нержавеющей стали и мешки из полимерных пленок.

Стеклянные пипетки (рис. 1.2) используют для улавливания и транспортировки газообразных проб с последующим извлечением аликвотной части пробы газовым шприцем для анализа (как правило, методом газовой хроматографии) [29, 31]. Для заполнения их вакуумируют или продувают анализируемым воздухом. Стекло подвергается специальной обработке, чтобы избежать механических повреждений при перевозке контейнера. Пипетки оснащены двумя высоковакуумными стеклянными кранами с тефлоновыми пробками и клапаном (муфтой) с тефлоновой (чаще из ФЭП–тефлона) прокладкой для отбора пробы в лаборатории шприцем.

Емкость стеклянных пипеток — от 50 мл до 2 л [31] или от 125 мл до 1 л [29]. Выпускаются также пипетки из нержавеющей стали марки 304, США [31] вместимостью от 75 мл до 500 мл. Они могут выдержать давление до 13000 кПа (130 бар).

Другими распространенными контейнерами для пробоотбора загрязненного

* Разновидностью контейнеров можно считать зеркальные (многоходовые) кюветы ИК-спектрометров, при использовании которых для анализа газов C_H можно снизить за счет многократного прохождения луча через исследуемую среду.

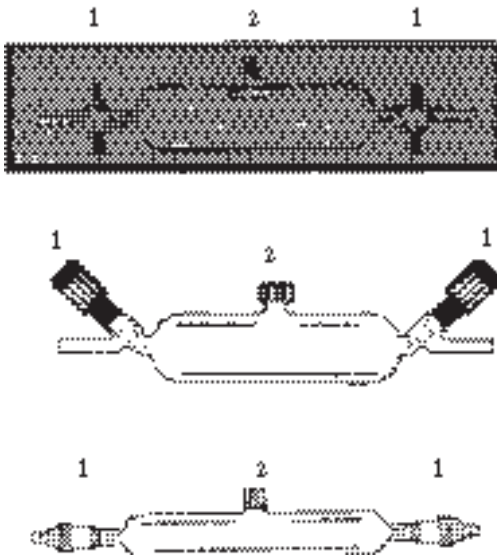


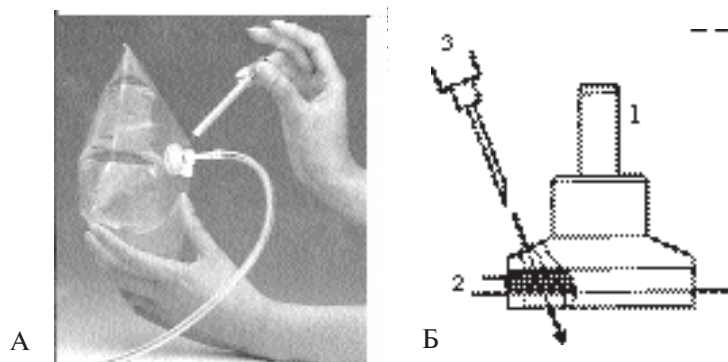
Рис. 1.2. Стеклоотборные сосуды (пипетки), выпускаемые различными фирмами [29–33]: 1 — вакуумные краны; 2 — клапан с тефлоновой прокладкой для отбора пробы воздуха шприцем.

воздуха являются мешки из полимерных пленок. Они непроницаемы для большинства газов, могут использоваться повторно, а при хранении газообразной пробы в этих мешках потери контролируемых компонентов минимальны. После использования и продувки таких мешков чистым инертным газом их «память» минимальна (практически не остается следов предыдущей пробы). Эти мешки прочны, эластичны и быстро восстанавливают первоначальную форму. Кроме воздуха, их можно использовать и для отбора водных проб.

Наиболее популярными контейнерами этого типа являются мешки из пленки Тедлар [29, 31] — высококачественной поливинилфторидной пленки толщиной 2 мм, которые изготавливаются без применения пластификаторов. Пленка из ПВФ менее проницаема для газов, чем тефлон, и стойка к действию различных химических веществ. Такие мешки вместимостью от 1 до 100 л имеют размеры от (17,5 Ч 17,5) см до (75 Ч 90) см. Их используют в различных методиках ЕРА, США [29] для отбора проб воздуха, содержащего некоррозионные газы и ЛОС, пары растворителей, углеводороды, хлорсодержащие соединения, CO, SO₂, H₂S, меркаптаны и другие химические загрязнители воздуха [29–33].

Каждый такой мешок имеет клапан (вентиль) из полипропилена, через который его заполняют воздухом с помощью гибкого шланга из полимерного материала (рис. 1.3–А). Отбор анализируемой пробы производится шприцем, которым прокалывают полимерную прокладку (мембрану из тефлона или силикона) вентиля (рис. 1.3–Б).

Недавно появились мешки из полимерной пленки Саран (поливинилхлорид — разновидность ПВХ—пленки), которые по инертности к газам и ЛОС приближаются к тефлону, но менее проницаемы (рис. 1.4). Все швы по периметру мешка надежно герметизированы, а впускные (выпускные) клапаны расположены сбо-



ку мешка. Все мешки индивидуально проверены на герметичность, а впускная муфта снабжена резиновой прокладкой. Вместимость мешков из пленки Саран от 0,5 до 96 л, а размеры определяются интервалом (15 Ч 15) см — (60 Ч 120) см. Мешки этого типа недорогие, и их можно использовать, не заботясь о цене.

Очень хорошо зарекомендовали себя мешки из 5-слойной полимерной пленки, которые совершенно непроницаемы для газов и ЛОС, светонепроницаемы (УФ и видимый свет), инертны к большинству химических соединений, прочны, упруги, гибки и могут быть использованы повторно [30]. Эти мешки изготавливаются из инертного материала, состоящего из пяти слоев: полиэтилен, полиамид, алюминиевая фольга, поливинилиденхлорид и полиэфир. Пробы отбирают через клапан с прокладкой из силикона. Такие многослойные мешки предназначены для уменьшения потерь пробы при хранении и транспортировке. Вместимость мешков от 2 до 170 л.

Все мешки из полимерной пленки заполняют анализируемым воздухом через специальное устройство (клапан, муфта) ниппельного типа (см. рис. 1.3), а отбор аликвотной части пробы на анализ производится шприцем путем прокалывания полимерной прокладки из тефлона, силикона или ФЭП-тефлона (сополимер

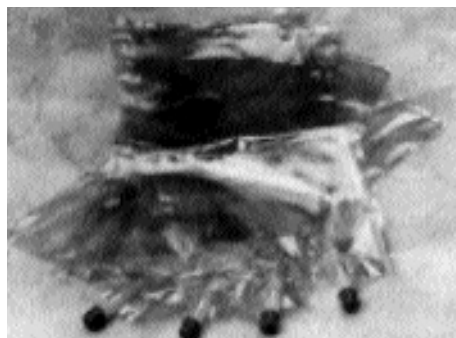


Рис. 1.4. Мешки из пленки Саран (поливинилхлорид) [31].

тетрафторэтилена с гексафторпропиленом). После отбора пробы из контейнера возможно последующее концентрирование содержащихся там загрязняющих веществ. В качестве пробоотборного мешка можно использовать обычный мешок из полиэтилена вместимостью 20–40 л (подробнее см. раздел 1.3).

1.2. Возможные артефакты

При отборе загрязненного воздуха в контейнеры могут происходить процессы, приводящие к изменению качественного и количественного состава пробы:

- сорбция (хемосорбция) целевых компонентов на стенках контейнера;
- химические реакции компонентов пробы между собой и с материалом контейнера в присутствии влаги, света и кислорода воздуха (особенно в случае реакционноспособных веществ);
- потери части вещества из–за негерметичности контейнера и проницаемости полимерной пленки.

Протекание перечисленных выше процессов зависит от состава и химических свойств анализируемых загрязнений, материала контейнера, условий пробоотбора и условий хранения пробы (температура, влажность, действие видимого и УФ–света и др.). Сорбция на стенках контейнера может достигать 40–70% в зависимости от материала контейнера и химической активности исследуемых газов и ЛОС [19]. Сорбцию можно существенно уменьшить предварительной обработкой (кондиционированием) внутренней поверхности контейнера подходящими химическими реагентами [1], а также многократным «промыванием» ее анализируемым воздухом [1, 28]. Тем не менее, полностью избежать сорбции и различного рода химических взаимодействий не удастся, и этот факт следует учитывать при интерпретации результатов анализа.

Стекло является не лучшим материалом для контейнера, особенно при анализе реакционноспособных соединений. Поэтому перед отбором пробы стеклянные сосуды деактивируют (пассивируют) анализируемым воздухом или разбавленной газовой смесью, содержащей контролируемые компоненты. Для уменьшения сорбции стенками ампул (пипеток, сосудов) из стекла пирекс их промывают дистиллированной водой, выдерживают 1 ч при температуре 500°C, промывают 0,3 М раствором КОН, кипятят в воде и сушат 8 ч при 120°C [1]. Для снижения потерь вещества пробы за счет адсорбции на стенках стальных и стеклянных сосудов их можно обработать парами анализируемых соединений. В случае бензола эти потери можно сократить на 50%.

При содержании в 100 мл воздуха от 20 до 100 мкг бензина (углеводороды C₅–C₉) 1 см² поверхности стекла сорбирует при комнатной температуре от 8,3 до 17,9 мкг бензина [28]. Микроконцентрации толуола после 30–дневного хранения в стеклянной бутылки уменьшались всего лишь на 3–4%, но для смеси паров растворителей (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, хлоруглеводороды) это уменьшение уже через неделю достигало 15% [1]. Даже при непродолжительном хранении возможны химические реакции с участием водяного пара и кислорода воздуха. В результате из оксидов азота образуется азотная кислота, а из диоксида серы

— серная. Потери SO_2 в пробоотборниках из стекла и стали для влажной пробы достигают нескольких процентов, а для более реакционноспособных газов они значительно возрастают.

В последнем случае наличие влаги имеет очень существенное значение. Так, при отборе проб воздуха, содержащего сернистые газы и ЛОС (H_2S , COS , CH_3SH , CS_2 и диметилсульфид), в стеклянную пепетку сухие воздушные пробы сохраняются неизменными в течение 3 ч, тогда как в присутствии влаги за короткий период времени существенно изменяются концентрации сероводорода и метилмеркаптана [34]. При определении в атмосфере очень низких содержаний фреонов рекомендуется использовать в качестве пробоотборников цилиндры из нержавеющей стали (см. также раздел 1.4) массой 1–2 кг. Такие сосуды рассчитаны на длительное хранение пробы при концентрации фторхлоруглеводородов на уровне 0,1–1,0 ppb [1].

Поскольку потерь при хранении проб воздуха в контейнерах избежать не удается, в экологических аналитических методиках в России, США и Европе указываются сроки, в течение которых проба не изменяется настолько, чтобы эти потери существенно отразились на точности определения. Кроме того, на наш взгляд, полезным может оказаться такой практический прием: при отборе проб воздуха в контейнер для последующего анализа (хроматографические, спектральные или электрохимические методы) следует для калибровки детектора готовить эталонные смеси газов и ЛОС точно в таких же контейнерах.

Значительно более инертными, чем стекло, к химическим соединениям различных классов оказались мешки из полимерных пленок — тефлона, ФЭП—тефлона, поливинилхлорида, полиэтилена, поливинилфторида и других полимеров, а также мешки из многослойных пластиков (см. также раздел 1.3 и табл. 1.6) [29–33]. Одними из наиболее надежных считаются мешки из тефлона и сополимеров на его основе. В тефлоновых мешках пробы воздуха, содержащие микропримеси легких углеводородов, винилхлорида, винилацетата и аммиака, сохраняются неизменными в течение суток: степень разложения пробы не более 1% (анализ методом газовой хроматографии и ИК—спектроскопии). В тефлоновых пакетах можно достаточно долго сохранять пробы, содержащие ароматические углеводороды, однако при комнатной температуре тефлон адсорбирует до 40% бензола, а метан и ацетилен легко диффундируют через тефлоновую пленку [1].

Очень надежным считаются мешки из полиэфирной пленки Милар, в которых хорошо сохраняются газообразные углеводороды, оксиды серы и азота, а также чрезвычайно реакционноспособный озон. Эти неорганические газы сохраняются без изменения в темноте всего лишь несколько часов (важно успеть доставить пробы в лабораторию), а вот микропримеси фосфина остаются без изменения в мешке из полиэфирной пленки вместимостью 5 л в течение 1 месяца.

Пробы воздуха с CO и углеводородами C_1 – C_4 при хранении остаются неизменными 100 ч в мешках из пленки Тедлар, полиамидной или алюминированной полиэфирной пленки. В лавсановом мешке можно хранить микроконцентрации хлора и винилхлорида, несколько суток, а гексафторид серы в мешке из многослойного пластика без потерь можно сохранять более недели. Полиэтиленовая и полипропиленовая пленки недостаточно устойчивы к действию оксидов серы и

азота, которые следует хранить лишь в мешках из пленки Милар (см. выше). Тем не менее, в полиэтиленовых мешках хорошо сохраняются низкие содержания винилхлорида.

Температура хранения пробы и содержания в ней паров H_2O должны как можно дальше отстоять от точки росы, чтобы избежать конденсации влаги на стенках мешка и обусловленной этим потери химически активных веществ. Перед заполнением полимерных мешков их (как и стеклянные контейнеры) полагается выдержать в атмосфере, содержащей анализируемые соединения, например, оксиды серы и азота, концентрация которых должна быть на порядок выше ожидаемой концентрации этих газов в пробе воздуха [1].

Пробоотборные мешки нового поколения, выпускаемые несколькими иностранными фирмами [29–33], изготавливаются из практически инертных к действию химических веществ и непроницаемых для света и газов полимерных пленок (см. табл. 1.6) на основе тефлона, поливинилфторида (Тедлар) или поливинилхлорида (Саран). В таких емкостях практически отсутствует адсорбция газов и ЛОС на стенках, а степень разложения сохраняющихся в мешках проб в среднем за сутки не превышает 1%. Мешки из полимерных пленок (Тедлар, Саран и др.) используют (см. раздел 1.3) для хранения проб воздуха, содержащих постоянные газы, углеводороды C_1-C_5 , пары растворителей [30], некоррозионные газы, диоксид серы, сероводород, меркаптаны и другие газообразные и легколетучие химические соединения [29].

Еще более удобны и надежны для хранения различных газов и ЛОС мешки из многослойных пластиков (см. табл. 1.6), инертные к большинству химических соединений и абсолютно светонепроницаемые, в которых разложение хранящихся проб минимально.

1.3. Практическое использование контейнеров

Отбор проб воздуха в контейнеры* чаще всего применяют при определении органических и неорганических газов и ЛОС [1], хотя возможно использование такого пробоотбора и для определения среднелетучих органических соединений, особенно при высоких содержаниях (ppb), например, в промвыбросах. В контейнерах (полимерных мешках) можно достаточно длительное время (см. раздел 1.2) сохранять низкие концентрации загрязняющих веществ (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Отбор проб воздуха в контейнеры [19]

Тип контейнера	Анализируемые группы соединений	Концентрация, мг/м ³	Литература
Стеклянные и стальные цилиндры	Фреоны	0,002–0,2	35
Мешок и поливинилфторида	Хлоруглеводороды, бензол	0,001–1,0	36
Контейнеры из	Углеводороды C_2-C_6	0,03–10,0	37

* Такой пробоотбор можно использовать и при определении почвенных газов, газовой выделений из полимеров, продуктов горения, промышленных выбросов, поисков источников эмиссии токсичных веществ и др.

нержавеющей стали
с металлическими сильфонами

То же	Углеводороды C ₂ –C ₃ , галогенуглеводороды, бензол, толуол	0,02–3,0	38
Стекланный контейнер с тефлоновым краном	Изопрен, углеводороды C ₂	0,05–3,0	39
Тефлоновый мешок	Углеводороды C ₂ –C ₆	0,5–50	40
То же	Изопрен	0,1–15	41

После отбора проб воздуха в контейнеры аликвотную часть пробы анализируют прямым методом или после концентрирования целевых компонентов на сорбентах или путем вымораживания. В первом случае количественное определение возможно лишь при использовании высокочувствительных детекторов (например, газороматографических), особенно при содержаниях анализируемых примесей на уровне ppb–ppb. Так, фреоны можно определять в атмосферном воздухе прямым методом в интервале содержаний 0,0002–0,2 мг/м³ при S_r 0,014–0,262 с электронозахватным детектором [35]. Этот же детектор обладает феноменальной чувствительностью (фемтограммы) по отношению к гексафториду серы (элегазу), который определяли в трансформаторных газах [42]. Воздух отбирали в стеклянные газовые пипетки объемом 200 мл, и аликвотную часть пробы (2 мл) анализировали на колонке из нержавеющей стали (1,5 м Ч 2,5 мм) с цеолитом 5A (60/80 меш) при быстром (24 с) повышении температуры колонки от 70° до 150°C со скоростью 30°C/мин.

ЭЗД (газ–носитель аргон, очищенный от примесей воды и кислорода) фиксирует в трансформаторных газах SF₆ в концентрациях 10⁻¹⁰% (около 0,001 ppb). С еще большей чувствительностью можно определять SF₆ в атмосфере и тропосфере (он используется в качестве метеорологического индикатора) после отбора пробы в стальные цилиндры [4, 5].

Для определения газообразных углеводородов C₁–C₄ и постоянных газов в газовой выделении из трансформаторного масла [32] пробы отбирали в стеклянную пипетку и 5 мкл анализировали на хроматографе с ПИД (хроматограмма на рис. 1.5). Аналогичным образом (пробы отбирали в стеклянную пипетку) определяли постоянные газы и метан в природном газе. Разделяли газы на капиллярной колонке PLOT (30 м Ч 0,53 мм) с катарометром при программировании температуры (60–240°C) и объеме пробы 0,25 мл. Хроматограмма представлена на рис. 1.6.

Стеклянные пробоотборники использовали и при определении в атмосфере низких содержаний сернистых одорантов (H₂S, COS, CH₃SH, CS₂ и диметилсульфид) с ПФД [34]. Целевые компоненты определяли прямым методом на насадочной колонке с Карбопаком ВНТ 100. При использовании в качестве газа–носителя азота изменение концентрации серосодержащих газов составило менее 5% для каждого компонента в течение суток. На рис. 1.7 представлена хроматограмма аналогичных газов (сероводород, карбонилсульфид и меркаптаны C₂–C₄), которые отбирали в стеклянную пипетку на 0,5 л. Для определения низких содержаний СО и СО₂ в газах крови и пищевых продуктах [46] в качестве детектора при-

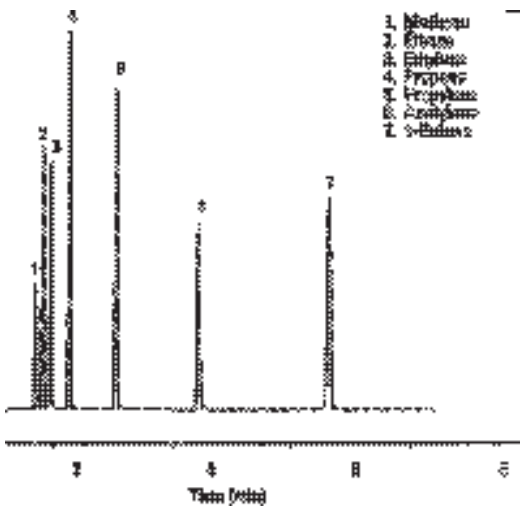


Рис. 1.5. Хроматограмма тестовой смеси газов, выделяющихся из трансформаторного масла [32], полученная на капиллярной колонке (50 м Ч 0,53 мм) PLOT с оксидом алюминия (пленка 15 мкм) при температуре 100°C с ПИД (250°C), газ-носитель He (50 см/с).

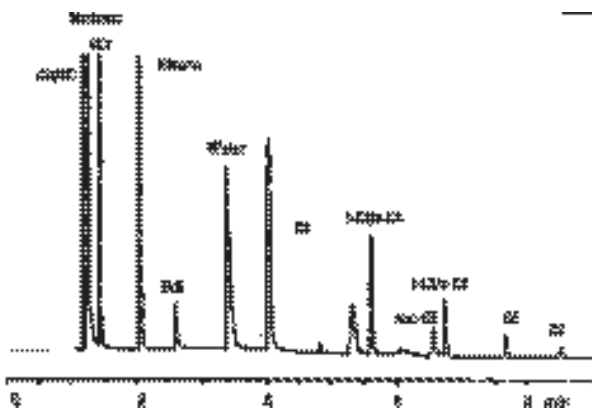


Рис. 1.6. Определение оксидов углерода и метана в природном газе [32]. Пояснения в тексте.

меняли ИК–Фурье спектрометр и хроматографическую колонку с Порапаком Q при 50°C. Пробу отбирали в стеклянную пипетку.

Стеклянные сосуды различных типов (пипетки, шприцы, бутылки) применяли для пробообора в стандартных российских методах [26–28] определения вредных веществ в атмосфере и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий: постоянные газы, углеводороды C_1 – C_4 , более высококипящие парафины, олефины, диены и ароматические углеводороды, а также фтор- и хлоруглеводороды и пары растворителей — спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, нитрилы и силаны. Эти определения выполняются методом газовой хроматографии и гораздо реже — с помощью других методов (фотометрия, титриметрия и нефелометрия) [26]. Это иллюстрируют данные таблиц 1.4 и 1.5, в которых приводятся официальные методы, утвержденные Минздравом СССР в 1975–1987 гг.

В этих таблицах перечислены лишь некоторые из 50-и методик для атмосферного воздуха населенных мест и 70-и методик для воздуха рабочей зоны. Как

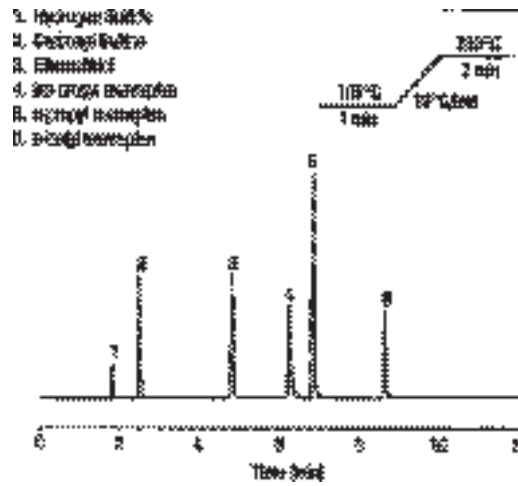


Рис. 1.7. Хроматограмма разделения сернистых одорантов (меркаптаны и другие газы) [45], полученная на кварцевой капиллярной колонке (30 м x 0,53 мм, пленка 40 мкм) HP-PLOT Q с ПИД при программировании температуры. Газ-носитель H_2 , испаритель 250°C , концентрация сероводорода и карбонилсульфида менее 1%, меркаптанов — менее 10%. Проба 0,25 мл.

видно из табл. 1.4 и 1.5, прямым методом можно анализировать низкие содержания загрязнителей не только с помощью газовой хроматографии (ГХ) — обычно с ПИД (а для галогенсодержащих газов и ЛОС — с помощью ЭЗД), но и другими методами, на уровне ПДК и ниже, даже без концентрирования.

Гораздо чаще в практике экологического анализа используют (особенно за рубежом) для отбора проб воздуха мешки из полимерной пленки [29–33]. В таблице 1.6 приводятся подробные характеристики пробоотборников этого типа. Из таблицы видно, что полимерные мешки обладают очень низкой проницаемостью даже для постоянных газов (в частности, для водорода), за исключением мешков из тефлона. А 5-слойные мешки (полиэтилен, полиамид, алюминиевая фольга, поливинилхлорид и полиэфир) толщиной 5,5 мм непроницаемы не только для любых газов, но и для УФ-излучения, способного разрушать вещества пробы. Таблица 1.4. Определение загрязнений атмосферы (стандартные методики) при отборе проб воздуха в контейнеры [26, 28]

Газы и ЛОС	ПДК, мг/м ³	Метод	Контейнер	Интервал определяемых содержаний, мг/м ³ и относит. погрешность
Монооксид углерода	5	ГХ, титриметрия	Пипетка, 500 мл	0,2–30(±5) 2,8–30
Диэтиловый эфир	1	ГХ	Пипетка, 500 мл	0,1–5 (25)
Бензол	1,5	ГХ	То же	0,5–30 (10)
Бензин	—	Титрим.	То же	0,12–1,5 (25)
Этилбензол	0,02	ГХ	То же	0,02–30 (10)
о-Бромфенол	0,13	ГХ	То же	То же
Гексафторбензол	0,8	ГХ	Шприц, 200 мл	0,03–2 (25)
п-Дибромбензол	0,2	ГХ	Пипетка, 500 мл	0,01–0,16 (25)

м-Нитробромбензол	0,12	ГХ	То же	То же
Тетрафторэтилен	6	ГХ	Шприц, 200 мл	0,16–4,2 (25)
Тетрахлорэтилен	0,5	ГХ	То же	0,01–25 (15)
Хлоруглеводороды	—	Нефелометрия	Пипетка, 0,5–1,0 л	1,0
Хлороформ	0,03*	ГХ	Шприц, 200 мл	0,03–5 (16)
Акрилонитрил	0,03*	ГХ	Шприц, 500 мл	0,025..1,5 (15)
Парафиновые углеводороды C ₁ –C ₄	200	ГХ	Пипетка, 500 мл; Шприц, 200 мл	0,5–200 (10)

* Среднесменная ПДК.

Таблица 1.5. Определение вредных веществ в воздухе рабочей зоны (стандартные методики) при отборе проб воздуха в контейнеры [26]

Газы и ЛОС	ПДК, мг/м ³	Метод	Контейнер	Концентрации, мг/м ³ и относ. погрешность
Моноксид углерода	20	ГХ	Резиновые камеры, полиэтиленовые мешки, шприцы 150–200 мл	5–100 (±25)
Силаны	—	ГХ	Шприц, 200 мл	0,1–3 (3)
Диэтиловый эфир	300	ГХ	Шприц, 150–200 мл	20–160 (15)
Изобутанол	10	ГХ	То же	3–36 (16)
Ацетон	200	ГХ	Пипетки, 500 мл	10–400
Формальдегид	0,5	ГХ	То же	0,5–10 (10)
Бензол	15	ГХ	Пипетки, 300 мл	0,3–5 (25)
Этилбензол	50	ГХ	Пипетки, 500 мл	10–100
Дихлорэтилен	1	ГХ	Шприц, 150–200 мл	0,1–2
Тетрахлорид углерода	20	ГХ	Пипетки или шприцы	10–100 (6)
Фторотан	20	ГХ	Шприц, 500 мл	10–250 (15)
Хлорбензол	50	ГХ	Пипетки, 500 мл	25–100 (20)
Хлоропрен	0,05	ГХ	Пипетки	0,05–10 (10)
Бутадиен–1,3	100	Фотометрия	Пипетки, 500 мл	1–100
Изопрен	40	Фотометрия	То же	15–300 (25)
Углеводороды C ₁ –C ₅	300	ГХ	То же	27–300 (5)
Углеводороды парафиновые C ₁ –C ₁₀	300	ГХ	То же	0,5–300 (10)
Ацетальдегид	5	ГХ	Шприцы, пипетки	3–30 (25)

Таблица 1.6. Пробоотборные мешки из полимерной пленки [30]

Газы и ЛОС	ФЭП–тефлон		Тедлар (ПВФ–пленка)		Саран (ПВХ–пленка)		5–слойная пленка	
	Проницаемость	T, °C	Проницаемость	T, °C	Проницаемость	T, °C	Проницаемость	T, °C

CO ₂	1670*	11,1*	3,8–6,0**	Непроница-				
H ₂	2200	150	0,12–0,16	сман				
Азот	320	0,25	0,8–1,1					
O ₂	750	3,2	Воздух					
Уксусная к-та	0,41**	240	—	234	0,21–0,44	макс.	макс.	
Ацетон	0,95	260	10**	300	—	121	54	
Бензол	0,64	—	90	—	—	—	—	
CCl ₄	0,31	—	50	—	—	—	—	
Этанол	0,69	—	35	—	—	—	—	
n-Гексан	0,56	—	55	—	—	—	—	
Вода	0,45	—	180	—	0,02*	—	—	
Этилацетат	—	—	1	—	—	—	—	
Варианты использования полимерных мешков.	Анализ инертных газов, растворителей, фторидов, галогенсодержащих соединений при повышенных давлениях и температуре. Низкая проницаемость для жидкостей, газов, влаги и паров ЛОС. Удобно для использования и применения в космосе.		Анализ некоррозионных газов, CO, H ₂ S, меркаптанов. Приготовление калибровочных смесей. Смесью компонентов дымовых газов. Поиск источников эмиссии газов. Очень низкая проницаемость. Легко очищаются и могут повторно использоваться. Экономичнее мешков из тефлона.		Пробоотбор хаотического воздуха. Перевод газов из контейнера под давлением, использовать в анализе при атмосферном давлении. Недорогой и удобный для приготовления газовых смесей.		выды- Специально для отбора проб воздуха. Удобен для хранения и транспортировки газовых проб.. Светонепроницаем, защищает от разложения под действием УФ-излучения. Может быть очищен продувкой азотом или чистым воздухом и использован повторно.	
* см ³ / (100 дюймов ²) (24 ч) (атм/мм); ** г/с (100 дюймов ²) (24 ч/мм).								

Все мешки можно использовать для отбора газов и ЛОС в широком температурном интервале, они легко очищаются (продувка азотом или чистым воздухом) от следовых количеств газов предыдущей пробы и могут быть использованы повторно. В качестве примера можно привести определение углеводородов C₁–C₁₀ в промышленных выбросах нефтеперегонного завода [32]. После отбора пробы воздуха в мешки из пленки Тедлар 5 мкл исследуемого воздуха анализировали на хроматографе с ПИД (250°C) и кварцевой капиллярной колонкой (50 м x 0,53 мм, пленка 15 мкм) HP–PLOT/Al₂O₃ при программировании температуры. Газ–носитель гелий (7 мл/мин, 50 см/с), температура испарителя 250°C. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. 1.8.

Аналогичный метод пробоотбора был использован для газохроматографического определения в воздухе сернистых газов (H₂S, SO₂, COS и CH₃SH) после их разделения на капиллярной колонке с применением чрезвычайно селективного к сере хемиллюминесцентного детектора (ХЛД) серы [47]. Газообразные пробы вводили под высоким давлением для сжатия хроматографической зоны. Это позволило вводить в капиллярную колонку относительно большие объемы газо-

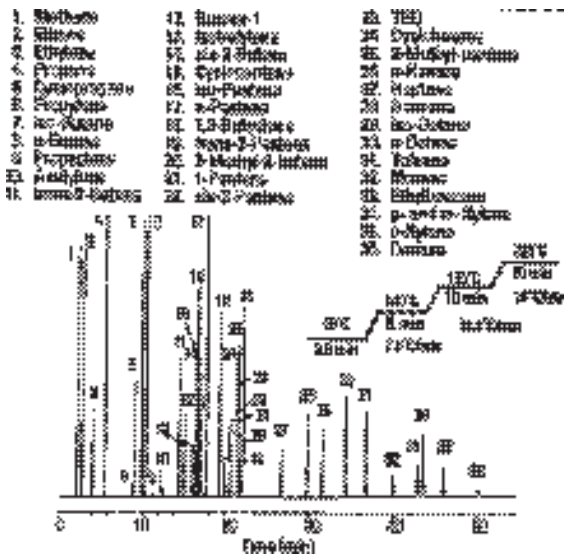


Рис. 1.8. Хроматограмма летучих и газообразных углеводородов [32], полученная после отбора пробы воздуха в мешок из полимерной пленки. Условия в тексте.

образной пробы (1–2 мл) и детектировать соединения серы на уровне ррб. Для определения PH_3 в газообразных пробах из отбирали в полимерные мешки и анализировали аликвотную часть на стеклянной колонке (2 м Ч 4 мм) с Порапаком Q [48], на которой фосфин отделяли от сопутствующих ему примесей H_2S , NH_3 , CH_4 и паров воды. Для PH_3 предел обнаружения составил 0,01 ppm при S_r 0,12.

В России подобные мешки из полимерной пленки для пробоотбора не производятся, однако для аналогичных целей можно использовать уже упоминавшиеся ранее (см. раздел 1.1) достаточно большие (20–40 л) мешки из полиэтилена. Простота, дешевизна и удобный вариант такого способа пробоотбора заключается в использовании полиэтиленового мешка емкостью около 20 л. На месте взятия пробы этот мешок сначала несколько (5–6) раз «промывают» анализируемым воздухом. Для этого мешок берут за края обеими руками и несколько раз подряд быстрыми движениями сверху вниз заполняют его воздухом и тут же выпускают воздух, сжимая мешок. Процедуру повторяют несколько раз (для насыщения его внутренней поверхности анализируемыми газами), а затем заполняют мешок воздухом и завязывают горловину мешка бечевкой [5].

После транспортировки в лабораторию в горловину мешка плотно вставляют стеклянную сорбционную трубку (25 см Ч 6 мм) с Тенаксом CG и с помощью водоструйного насоса в течение 20–30 мин прокачивают воздух из мешка через ловушку с сорбентом. После этого трубку устанавливают в термодесорбционное устройство хромато–масс–спектрометра и анализируют по известной методике [49].

Этот метод был, в частности, применен для определения загрязняющих веществ на месте бывшей свалки отходов (поселок Щербинка, ближнее Подмоскovie). Методом ГХ/МС на LKB–2091 (Швеция) с капиллярной колонкой (метилсиликон) и с использованием криофокусирования в исследованном воздухе было идентифицировано более 120 ЛОС различных классов (углеводороды

C₁–C₁₀, хлоруглеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, эфиры, амины, соединения серы и др.).

При анаэробном разложении вредных веществ под воздействием бактерий и температуры на установках по обработке сточных вод в воздух выделяются — сероводород, аммиак и органические одоранты (меркаптаны, амины, индол, скатол и др.). Для их определения пробы отбирали в вакуумированные сосуды или под давлением в мешки из пластика, после чего проводили анализ методом газовой хроматографии (ПВД, ПФД) и ГХ/МС [211].

Для ГХ/МС-определения бензола у лиц, соприкасающихся с ним на производстве, пробы воздуха отбирали в мешки из пленки Тедлар [370], после чего концентрировали бензол в криогенной ловушке и вводили его в систему напуска хромато-масс-спектрометра. C_H составил 1,5 нг/л, что в 200 раз меньше «профессионального индекса облучения».

Следует заметить, что способ отбора в контейнеры (стекло, сталь или полимеры) «общих» загрязнителей, состоящих из газов и ЛОС различной молекулярной массы, годится лишь при исследовании качественного состава сложных смесей, но непригоден для количественной оценки содержаний химических соединений, кипящих выше ~100°C, так как их практически нельзя полностью извлечь из контейнера из-за сорбции (конденсации) на стенках.

1.4. Технология пробоотбора с использованием канистр

С середины 80-х годов в США для определения ЛОС в городском воздухе и воздухе жилых помещений начали применять новую технологию газохроматографического анализа, основанную на отборе проб воздуха в канистры (контейнеры) [50]. В настоящее время эта методология положена в основу серии стандартных методик EPA (США), предназначенных для количественного определения 41 из 187 загрязнителей городского воздуха [51, 52], перечисленных в списке СААА, США [53]. АСТМ опубликовало свои собственные аналогичные методики, предназначенные для определения ЛОС в атмосфере, воздухе жилых домов и рабочей зоны промышленных предприятий [54].

Недавно в Италии министерство окружающей среды декретировало методику (основанную на использовании канистр) для мониторинга содержаний бензола в городском воздухе [55]. Новый метод, известный как ТО–15 [56], был реализован для гораздо большего числа ЛОС, включая полярные органические соединения, тем самым охватив группу из 97 ЛОС, включенных в список СААА [53, 56]. Список ЛОС в методе ТО–14 содержит неполярные или слабополярные ЛОС, такие, как хлорэтаны, хлорэтилены, хлорбензолы и различные фреоны (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Измерение содержаний ЛОС в воздухе г. Падуи (Италия) во время часа пик. Две независимые пробы городского воздуха отбирались параллельно [50].

№ п/п	Анализируемые ЛОС	Коэффициент вариации, %	Средняя концентрация, мкг/м ³	Проба 1, мкг/м ³	Проба 2, мкг/м ³
1.	Фреон 12(дихлордифторметан)	7,4	2,7	2,6	2,8
2.	Метилхлорид	0,0	1,4	1,4	1,4
3.	Фреон 114 (1,2-дихлортетрафторметан)			н.д.*	нд

4.	Винилхлорид			нд	нд
5.	Метилбромид			нд	нд
6.	Этилхлорид			нд	нд
7.	Фреон 11 (трихлорметан)	3,6	2,8	2,8	2,7
8.	1,1-Дихлорэтилен			нд	нд
9.	Метиленхлорид	4,7	4,3	4,4	4,2
10.	Фреон 113 (1,1,2-трихлор-трифторэтан)	11,8	0,9	0,8	0,9
11.	1,1-Дихлорэтан			нд	нд
12.	цис-1,2-Дихлорэтан			нд	нд
13.	Хлороформ	0,0	0,2	0,2	0,2
14.	1,2-Дихлорэтан			нд	нд
15.	1,1,1-Трихлорэтан	0,0	1,0	1,0	1,0
16.	Бензол	1,9	15,7	15,5	15,8
17.	Тетрахлорид углерода	0,0	0,9	0,9	0,9
18.	1,2-Дихлорпропан	0,0	0,6	0,6	0,6
19.	Трихлорэтилен	0,0	0,9	0,9	0,9
20.	цис-1,3-Дихлорпропен			нд	нд
21.	транс-1,3-Дихлорпропен			нд	нд
22.	1,1,2-Трихлорэтан			нд	нд
23.	Толуол	3,4	47,0	46,2	47,8
24.	1,2-Дибромметан			нд	нд
25.	Тетрахлорэтилен	0,0	1,5	1,5	1,5
26.	Хлорбензол			нд	нд
27.	Этилбензол	0,0	10,1	10,1	10,1
28.	м,п-Ксилолы	0,9	35,0	35,1	34,8
29.	Стирол	0,0	2,4	2,4	2,4
30.	1,1,2,2-Тетрахлорэтан			нд	нд
31.	о-Ксилол	0,0	13,0	13,0	13,0
32.	1,3,5-Триметилбензол	0,0	4,8	4,8	4,8
33.	1,2,4-Триметилбензол	0,6	16,1	16,0	16,1
34.	м-Дихлорбензол	0,0	0,1	0,1	0,1
35.	п-Дихлорбензол	0,0	0,5	0,5	0,5
36.	о-Дихлорбензол			нд	нд
37.	1,2,4-Трихлорбензол	0,0	0,1	0,1	0,1
38.	Гексахлор-1,3-бутадиен	0,0	0,1	0,1	0,1
	Сумма ЛОС	1,1	161,9	161,0	162,7

* нд — не детектировались (не определялись).

Отбор и анализ проб воздуха из канистр имеет следующие преимущества перед традиционными способами извлечения примесей загрязняющих веществ из воздуха:

- возможность получения представительной пробы;
- интегрирование ЛОС за определенный промежуток времени;
- облегчает хранение и транспортировку пробы, так как идентичность состава не нарушается в течение недели;
- хорошие метрологические характеристики (точность и воспроизводимость).

Метод ЕРА ТО–14 состоит из двух главных частей — пробоотбора и лабораторного анализа.

Отбор проб с использованием канистр. Использование канистр исключает

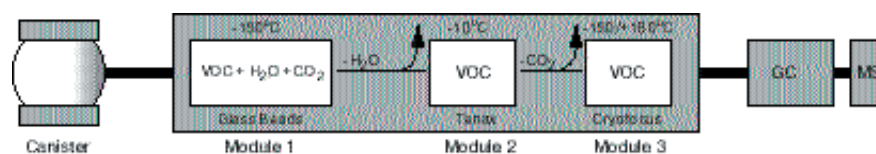


Рис. 1.9. Схема процедуры определения загрязнений городского воздуха методом ГХ/МС с отбором проб воздуха в канистры [50].

типичные проблемы (проскок, эффективность извлечения пробы), с которыми следует считаться при применении твердых сорбентов, что заметно сокращает время анализа.

Воздух собирают в канистры из нержавеющей стали, подвергнутой процессу электропассивации, чтобы снизить количество активных полярных мест на внутренней поверхности канистры. Еще более инертны канистры с тонким слоем химически связанного плавленого кварца на внутренней поверхности, что значительно снижает ее активность.

Присутствие активных мест неизбежно приводит к нежелательному эффекту необратимой адсорбции большинства интересующих аналитика загрязнителей. Поэтому перед отбором пробы канистры очищают, используя последовательно серию процессов вакуумирования — заполнения с помощью мембраны и турбомолекулярного насоса. Благодаря использованию «немаляного» насоса и влажного ультрачистого азота происходит насыщение остаточных активных мест, все еще присутствующими на поверхности молекулами воды. Такая пассивация (очистка) позволяет достичь очень низких содержаний (суб-ppb) остаточных количеств ЛОС в конце цикла очистки.

Остаточное количество ЛОС периодически проверяется в процессе холостого опыта после процесса очистки. Если канистра правильно подготовлена, остаточное количество ЛОС не должно превышать 0,01–0,1 ppb каждого компонента. Для контрольного пробоотбора канистру вакуумируют до остаточного давления 50 мм рт.ст., а затем заполняют ее воздухом через вентиль тонкой регулировки. Скорость потока зависит от требуемого времени пробоотбора и объема канистры. Для 6-литровой канистры пробоотбор может продолжаться от 5 мин до 25 ч. Если пробоотбор требует гораздо большего времени, можно использовать большую канистру (до 30 л).

Аналитический процесс. Система предназначена для количественного переноса пробы от канистры к газохроматографической колонке, точно и воспроизводимо. Из больших объемов воздуха следует предварительно удалить влагу и CO_2 .

Диаграмма (рис. 1.9) изображает 3 модуля системы удаления влаги и CO_2 . В модуле (1) от 20 до 1000 мл пробы выдувается из канистры и улавливается в ловушке со стеклянными шариками, температура которой поддерживается на уровне -150°C (жидкий азот). Здесь ЛОС количественно поглощаются вместе с основным количеством CO_2 и H_2O .

Затем модуль (1) нагревают при комнатной температуре, и ЛОС потоком гелия транспортируют в ловушку с танаксом (-10°C). При этой температуре боль-

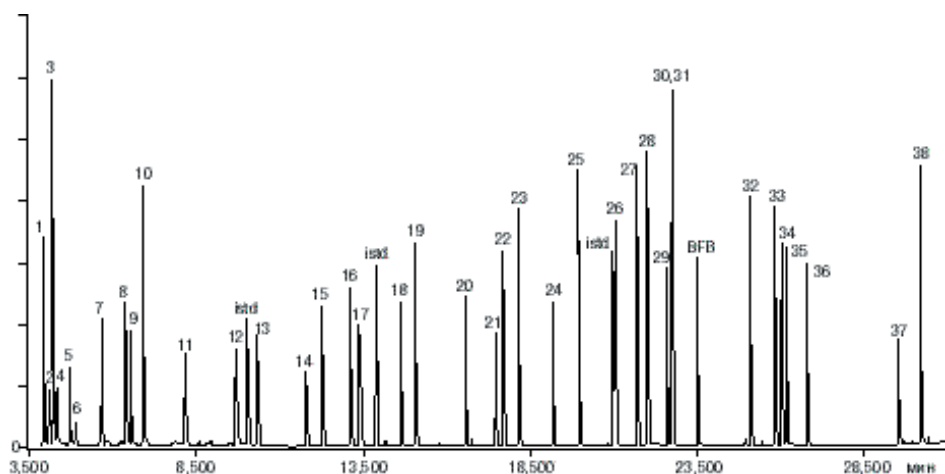


Рис. 1.10. Хроматограмма стандартной смеси загрязнений городского воздуха (метод ТО-14). Обозначения пиков в табл. 1.7 [50].

шая часть CO_2 не удерживается, в то время как ЛОС сорбируются на тенаксе, заполняющем модуль (2). Десорбция ЛОС происходит при нагревании модуля (2) до 180°C , после чего проба вымораживается (криофокусируется) в модуле 3 (жидкий азот).

Сконденсированная в модуле (3) проба (2 мкл) быстро вводится в испаритель хроматографа, нагретый до 250°C (переходные линии нагреваются до температуры 280°C для предотвращения конденсации ЛОС). Компоненты конденсата разделяют на высокоэффективной кварцевой капиллярной колонке (60 м Ч 0,32 мм) с НР-1 (метилсиликон) при программировании температуры в диапазоне $35\text{--}220^\circ\text{C}$ при скорости гелия 1,5 мл/мин и применении масс-селективного детектора. Полученная в этих условиях хроматограмма изображена на рис. 1.10.

В табл. 1.7 и на рис. 1.10 показаны результаты измерения содержаний загрязняющих веществ в пробе городского воздуха, собранного в дневное время, близкое к часу пик. Как и ожидалось, проба содержит различные углеводороды, источником которых являются выхлопные газы автомобилей. Следы других загрязнений (фреоны и галогенсодержащие растворители) были детектированы на уровне ррб (количественный анализ с помощью внешнего или внутреннего стандарта).

Полученные результаты (табл. 1.7) являются частью 12-дневного мониторинга, выполненного в г. Падуе (Италия), причем точки пробоотбора находились по всему городу — в районе главных дорог и перекрестков. Отбирали две пробы в день: первую — в утренние часы пик (8–9 ч), а вторую — после 24 ч (время отбора — около 1 ч). Описанная система отличается хорошей воспроизводимостью, достаточно высокой надежностью идентификации ЛОС и может оказаться полезной для систематического контроля загрязнений с целью улучшения качества воздуха в любом городе мира [50].

Используя комбинацию из нескольких детекторов, можно анализировать

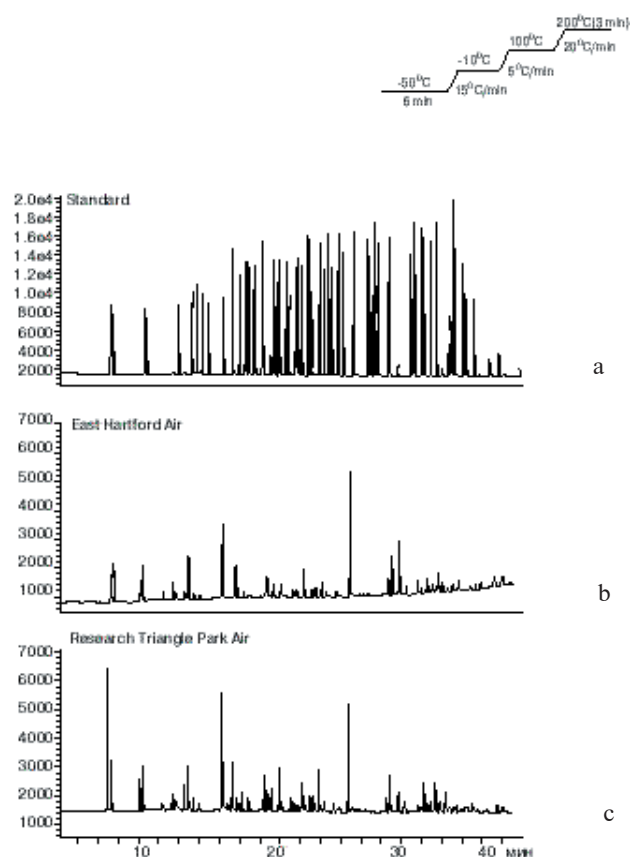


Рис. 1.11. Идентификация углеводородов в городском воздухе [58]:

1—Этилен; 2—ацетилен; 3—Этан; 4—Пропилен; 5—Пропан; 6—Изобутан; 7—1-Бутен; 8—н-Бутан; 9—транс-2-Бутен; 10—цис-2-Бутен; 11—3-Метил-1-бутен; 12—Изопентан; 13—1-Пентен; 14—н-Пентан; 15—Изопентан; 16—транс-2-Пентен; 17—цис-2-Пентен; 18—2-Метил-2-бутен; 19—2,2-Диметилбутан; 20—Циклопентан; 21—4-Метил-1-пентен; 22—Циклопентан; 23—2,3-Диметилбутан; 24—2-Метилпентан; 25—3-Метилпентан; 26—2-Метил-1-пентен; 27—н-Гексан; 28—транс-2-Гексан; 29—цис-2-Гексан; 30—Метилциклопентан; 31—2,4-Диметилпентан; 32—Бензол; 33—Циклогексан; 34—2-Метилгексан; 35—2,3-Диметилпентан; 36—3-Метилгексан; 37—2,2,4-Триметилпентан; 38—н-Гептан; 39—Метилциклогексан; 40—2,3,4-Триметилпентан; 41—Толуол; 42—2-Метилпентан; 43—3-Метилпентан; 44—н-Октан; 45—Этилбензол; 46—п-Ксилол; 47—Стирол; 48—о-Ксилол; 49—н-Нонан; 50—Изопропиленбензол; 51—н-Пропилбензол; 52—□-Пинен; 53—1,3,5-Триметилбензол; 54—1,2,4-Триметилбензол; 55—□-Пинен.

сложные смеси загрязнений воздуха, состоящие из ЛОС и неорганических газов. Собранные в канистре 40 ЛОС и 6 постоянных газов (CO , CO_2 , CH_4 , N_2O , CD_4 и Ar) после криогенного концентрирования и термодесорбции хроматографировались и системе, состоящей из трех колонок и трех детекторов (масс-спектрометр, ПИД и катарометр).

Для ЛОС C_H составляет 1 ppb, а для постоянных газов — 0,5 ppm [57]. Аналогичная схема (см. рис. 1.9) была использована и для определения в городском воздухе летучих углеводородов (метод TO-14, EPA) [58]. Проба воздуха (400 мл) пропускалась через охлаждаемую (-160°C) ловушку со стеклянными бусами, а затем концентрат переводили в другую ловушку для удаления паров воды и далее в капиллярную колонку. Детектор МСД. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. 1.11. C_H составляет 40–250 пг при $S_r = 0,005$.

Как в канистровой технологии, так и при использовании для пробоотбора других контейнеров, для достижения необходимого C_H чаще всего (особенно при определении загрязнений на уровне ppb) необходимо последующее концентрирование целевых компонентов, которое можно осуществить различными методами (см. разделы 3–5).

2. Абсорбционное улавливание загрязнений воздуха

Поглощение примесей вредных веществ растворами (барботеры, абсорберы, жидкостные поглотители) относят к одному из наиболее часто применяемых способов пробоотбора при определении загрязнений воздуха [1, 2]. Достоинства метода заключаются в возможности одновременного концентрирования примесей в широком диапазоне анализируемых веществ (кроме аэрозолей и твердых частиц) и высокой селективности определения, которая определяется выбором соответствующего растворителя*. Кроме того, при абсорбции упрощается предварительная обработка пробы, которую обычно анализируют в виде жидкости независимо от выбранного метода анализа (колориметрия, ИК– или УФ–спектрофотометрия, электрохимические или хроматографические методы).

К недостаткам абсорбции следует отнести невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц, а также невысокую степень обогащения пробы при анализе микропримесей. Последнее обстоятельство связано с достаточно высоким разбавлением пробы, поскольку при отборе применяют не менее 5–10 мл поглотительного раствора, а анализируют лишь несколько микролитров. Эти трудности можно отчасти преодолеть, используя повторное концентрирование примесей — испарение растворителя в вакууме или в специальных микроконцентраторах (см. раздел 2.4), селективную экстракцию примесей из раствора или получение соответствующих производных целевых компонентов с подходящим реагентом. Правда, при этом следует считаться с возможностью потери части вещества пробы или изменения ее состава за счет побочных реакций [1].

2.1. Типы абсорберов

Отбор проб в растворы осуществляют пропусканием загрязненного воздуха через поглотительную склянку (абсорбер), содержащую несколько миллилитров растворителя, природа которого определяется составом пробы. Скорость аспирирования может меняться в широких пределах — от 0,1 до 100 л/мин [26, 27]. Полнота погло-

* Твердые частицы и аэрозоли не успевают раствориться в жидкости и «проскакивают» через абсорбер.

щения зависит от многих факторов, в том числе и от конструкции поглотительных сосудов. На рис. 1.12 изображены абсорберы, широко используемые в практике санитарно–химического анализа [25].

Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рыхтера и Зайцева [26]. Для физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. В поглотителях с пористой пластинкой (рис. 1.12–А) этот эффект достигается за счет уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, вследствие чего увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость аспирации воздуха может быть повышена до 3 л/мин [26]. В пористом стеклянном фильтре не должно быть пор чрезмерно большого диаметра. Абсорберы с пористой пластинкой наиболее экономичны с точки зрения объема используемой жидкости (чем меньше жидкости, тем выше степень обогащения пробы при прочих равных условиях) [1].

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто также в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. Так, в поглотительных сосудах Зайцева (рис. 1.12–Б) высота столба растворителя составляет около 10 см. Однако предельная скорость просасывания воздуха через такой поглотитель не превышает 0,5–0,6 л/мин.

При отборе проб в поглотительные сосуды Рыхтера, в которых используют эффект эжекции (распыления), скорость аспирации воздуха может достигать 100 л/мин. Поглотительный прибор Рыхтера представляет собой цилиндр (рис. 1.12–В) с шарообразным расширением в верхней части. Внутри цилиндра помещена трубка, а поглотительный раствор наливают в наружный цилиндр. Воздух, проходя через внутреннюю трубку со скоростью 2–3 л/мин, изменяет линейную скорость, распыляет поглотительную жидкость, вследствие чего происходит увеличение контакта жидкости с поглощаемым веществом.

Для проверки эффективности работы абсорбера к нему присоединяют последовательно несколько аналогичных приборов. Пробу воздуха с известным содержанием токсичного вещества пропускают через все абсорберы, а затем поглотительный раствор из каждой склянки подвергают отдельному анализу (например, колориметрическим методом). Если в первой склянке абсорбировалось (поглотилось) свыше 90% исследуемых примесей, эффективность поглощения можно считать достаточной, а полученные результаты можно откорректировать с учетом полноты поглощения вещества.

Полнота поглощения зависит от природы анализируемых примесей и абсорбента, их концентрации, скорости потока воздуха, температуры абсорбера и некоторых других факторов [1]. Выбирая поглотительную жидкость и скорость аспирирования воздуха, следует иметь в виду, что при использовании летучих органических растворителей или при аспирировании воздуха со скоростью более 1 л/мин происходят значительные (до 40–50%) потери поглотительной жидкости за счет испарения. В результате эффективность абсорбции примесей изменяется уже в процессе отбора пробы, и погрешность количественного определения загрязняющих веществ, связанная с неучтенной степенью изменения объема раствора, может достигать 50–70% [1].

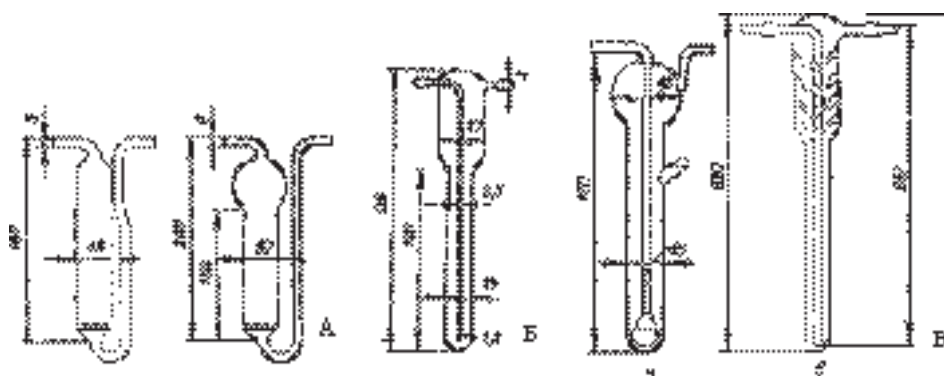


Рис. 1.12. Поглощительные приборы (абсорберы) из стекла для пробоотбора загрязнений воздуха, выпускаемые в России [25]: А — поглотитель с пористой пластинкой; Б — поглотитель с пористой пластинкой; Б — поглотительный сосуд Зайцева; В — поглотительные сосуды Рыхтера.

Этот эффект можно несколько снизить, охлаждая абсорбер. Охлаждение абсорбера применяют, как правило, при улавливании загрязнителей в летучие органические растворители. Так, при определении в атмосфере 1-бромнафталина по стандартной методике [69] воздух в течение 30 мин аспирировали со скоростью 1 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных прибора Полежаева, содержащих по 5 мл н-гексана и охлаждаемых смесью льда и соли. Срок хранения отобранных проб 7 дней. Методом ГХ/ЭЗД определяли в воздухе $0,004 \text{ мг/м}^3$ 1-бромнафталина с погрешностью $\pm 20\%$. Однако в общем случае применять легколетучие растворители (этанол, ацетон, хлороформ, метилхлорид и др.) не рекомендуется.

2.2. Использование абсорберов в практике анализа загрязненного воздуха

Применение абсорберов для пробоотбора насчитывает не одно десятилетие, поскольку еще в СССР в 30–40 годы основными методиками определения вредных веществ в промышленной гигиене были колориметрические, а анализу подвергался раствор исследуемых загрязнителей, полученный после пропускания воздуха рабочей зоны через жидкостные поглотители.

Сейчас эта практика отчасти сохранилась - как при отборе проб в санитарно-химическом анализе [26, 27], так и при определении вредных веществ в воздухе производственных помещений [26]. В табл. 1.8 и 1.9 представлены метрологические характеристики некоторых стандартных (официальных) методик, применяемых для этой цели в промышленной и коммунальной гигиене [26–28] и утвержденных Минздравом СССР в 70–80-е годы. Как следует из этих таблиц, основными методами, применяемыми для определения загрязнителей (после их абсорбции в раствор), является фотометрия (спектрофотометрия). Однако применяются и другие методы, например, газовая хроматография, которая постепенно вытесняет спектральные

методы, гораздо менее чувствительные.

Таблица 1.8. Абсорбционные методы улавливания загрязнений воздуха рабочей зоны (стандартные методики) [26, 27]

Соединение	ПДК, мг/м ³	Метод	Абсорбер (Реакция)	Интервал определяемых содержаний, мг/м ³ и погрешность, %
Фтороводород	0,05	Фотометрия	Ализаринкомплексонат лантана	0,003–1,6 (±10)
Хлороводород	5,0	То же	Роданид ртути, железо(3+)	3,0–30,0
Диоксид азота	2	То же	Реактив Грисса	3,0–5,0
Гидразин	0,1	То же	Диметиламинобензальдегид	0,04–5,0
Тринитротолуол	1	То же	Реактив Грисса	0,07–1,0
Диоксид серы	10	Нефелометрия	Хлорат калия	3–30
Сероводород	10	Фотометрия	Арсенит натрия и нитрат серебра	5–40
Этилмеркаптан	1	То же	Ацетат ртути	0,2–3,5 (25)
Арсин	0,1	То же	Гипобромит натрия	0,06–5,0
Фосфин	0,1	То же	Молибдат аммония и перманганат калия	0,05–1,0
Циановодород	0,3	То же	Бром, пиридин, анилин	0,15–1,5 (25)
Уксусная кислота	5	ГХ	Абсорбер с водой	0,4–4,0 (25)
Трихлоруксусная кислота	5	Фотометрия	Пиридин, анилин	0,5–15 (10)
Диметилфталат	0,3	ГХ	Абсорбер с этанолом	0,1–15 (9)
Бензиловый спирт	5	ГХ	То же	3–50 (10)
Метанол	5	Фотометрия	Хромотроповая кислота	1–200
Фенол	0,3	ГХ	Абсорбер с этанолом	0,3–10
Формальдегид	0,5	Фотометрия	Фенилгидразинхлорид	0,16–1,5
1,3,5-Триметилбензол	10	Спектрофотометрия	Абсорбер с этанолом	5–100 (25)
Бромбензол	3	Фотометрия	Пиридин, анилин	0,5–20 (25)
1,2-Дихлорэтан	10	То же, ГХ	Абсорбер с этанолом	5–50 (25)

В качестве примера рассмотрим две методики подобного рода, предназначенные для определения в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий таких приоритетных загрязнителей, как пентакарбонил железа и циановодород, и газохроматографическую методику определения карбоновых кислот в атмосферном воздухе.

Таблица 1.9. Абсорбционные методы улавливания загрязнений атмосферного воздуха (стандартные методики) [26]

Соединение	ПДК, мг/м ³	Метод	Реагент	Интервал определяемых содержаний и
------------	------------------------	-------	---------	------------------------------------

				погрешность, %
Бром	—	Вольтамперометрия	Раствор КОН	0,01–0,46
Хлороводород	0,2	Нефелометрия	Нитрат серебра	0,13–1,3
Диоксид азота	0,085	Фотометрия	Сульфаниловая к-та и □-нафтиламин	0,03–0,64 (±25)
Аммиак	0,2	То же	Реактив Несслера	0,066–0,7 (25)
Метилмеркаптан	$9 \cdot 10^{-6}$	То же	Диметилпара- фенилендиамин и перхлорат железа	$3 \cdot 10^{-5}$ –0,0014
Сероуглерод	0,03	То же	Диэтиламин и ацетат меди	0,03–0,08
Фосфин	0,002*	То же	Молибдат аммония	0,01–0,1
Этилацетат	0,1	Фотометрия	Хлорид гидро- ксиламина	0,01–0,5 (25)
Фенол	0,01	То же	п-Нитроанилин	0,004–2
Акролеин	0,03	То же	Триптофан	0,26–2,6
Анилин	0,05	То же	0,005 М р-р серной кислоты	0,03–0,6
Диэтиламин	0,05	То же	Сероуглерод и соли меди	0,03–0,45
Стирол	0,04	Бум.хр.	Ацетат ртути в этаноле	0,04–0,1 (25)
Тетрахлорид углерода	4	Фотометрия	Пиридин, анилин, ацетон	0,3–6,0
Толуиленидиизо- цианат	0,05	То же	Нитрит натрия, хлороводородная к-та, □-нафтол	0,03–6,0
Гесаметиленидиамин	0,001	То же	2,4-Динитрохлор- бензол	0,005–0,06
Диметилсульфид	0,08	Нефелометрия	Хлорид бария	0,05–1,0
Формальдегид	0,035	Фотометрия	Фенилгидразина гидрохлорид	0,012–0,6 (25)

* Среднесуточная ПДК.

Определение пентакарбонила железа основано на его разложении в концентрированной серной кислоте до железа (II) с последующим фотометрическим определением железа (II) в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой [60]. Воздух с объемным расходом 4 л/мин аспирируют через 3 последовательно соединенных поглотительных прибора Рыхтера, охлаждаемых смесью воды со льдом. В каждый прибор наливают по 3 мл 96%-ной серной кислоты. Перед поглотительными приборами помещают фильтр АФА-ВП в фильтродержателе. Для определения 1/2 ПДК следует отобрать 105 л воздуха.

Из каждого поглотительного прибора 2 мл раствора вносят в стаканы на 50 мл, добавляют по 3 мл дистиллированной воды, ставят их на лед и добавляют по 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и по 9 мл 25%-ного раствора

аммиака. Полученные растворы желтого цвета по прошествии 5 мин фотометрируют при длине волны 430 нм. Содержание $\text{Fe}(\text{CO})_5$ определяют по заранее построенному градуировочному графику. Диапазон измеряемых концентраций 0,014–0,14 $\text{мг}/\text{м}^3$ при суммарной погрешности измерения $\pm 10\%$.

Для определения в воздухе рабочей зоны чрезвычайно токсичного хлорида ртути (сулемы) воздух с объемным расходом 1 л/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных абсорбера с пористой пластинкой, заполненных 10 мл поглотительного раствора (смесь 50 мл перманганата калия и 50 мл серной кислоты). Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 3 л воздуха в течение 3 мин [60].

Переносят по 5 мл пробы из каждого поглотителя в атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра и туда же приливают 1 мл 10%-ного раствора дихлорида олова (для восстановления ртути). Через атомизатор прокачивается воздух со скоростью 1 л/мин, который захватывает пары ртути. При попадании паров ртути в кварцевую кювету спектрометра происходит поглощение монохроматического излучения при длине волны 254,2 нм. Содержание ртути определяют по градуировочному графику. C_H для сулемы составляет 0,003 $\text{мг}/\text{м}^3$ при отборе 3 л воздуха, погрешность определения $\pm 25\%$.

Карбоновые кислоты C_2 – C_5 определяли в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии [28] после аспирирования воздуха со скоростью 2 л/мин через 2 последовательно соединенных поглотителя с пористой пластинкой, содержащих по 3 мл воды. Карбоновые кислоты анализировали прямым методом, вводя в испаритель хроматографа с ПИД 3–10 мкл раствора из каждого абсорбера. C_H составляет 0,0075 $\text{мг}/\text{м}^3$ при относительной погрешности определения $\pm 25\%$.

Как видно из табл. 1.8 и 1.9, стандартные методики, в которых для пробоотбора используют абсорбцию, а для определения целевых компонентов – спектральные, электрохимические и хроматографические методы, позволяют определять загрязнители на уровне ПДК не только в воздухе рабочей зоны, но и в атмосфере. Однако в настоящее время большинство официальных методик определения загрязняющих веществ в воздухе, принятых в России и за рубежом, основаны на сорбционном улавливании токсичных примесей из воздуха (см. раздел 4).

Тем не менее, абсорбционный способ пробоотбора остается в арсенале экоаналитики хотя бы по той причине, что поглощение целевых компонентов в раствор может обеспечить высокую селективность улавливания примесей, а, следовательно, и высокую селективность определения (идентификации) целевых компонентов. Так, поглощая загрязнители в дистиллированную воду, можно уже в процессе пробоотбора отделить неорганические вещества от органических, спирты C_1 – C_4 от углеводов, альдегиды от органических соединений серы, растворимые в воде амины от фенолов и т. д. Аналогичного эффекта можно добиться с другими полярными растворителями, например с диметилформамидом, н-бутилацетатом, полиэтиленгликолями и др.

Особенно удобен абсорбционный способ пробоотбора при определении загрязнений воздуха фотометрическим (спектрофотометрическим) методом. В этом случае прямо (или после концентрирования) можно определять целевые компоненты непосредственно в поглотительном растворе. На этом принципе основаны

стандартные методики определения загрязнителей в атмосфере и в воздухе рабочей зоны [26–28]: определение фенолов (поглощение в раствор Na_2CO_3), спиртов (абсорбер с дистиллированной водой), альдегидов (раствор гидроксиламина), кетонов (раствор 4-гексилрезорцина), формальдегида (абсорбер с изопропанолом), анилинов (разбавленная серная кислота), толуиленидиизоцианата (раствор HCl), а также ароматических углеводородов, хлоруглеводородов, хлоранилинов, хлорнитробензолов, пестицидов и др.

После поглощения контролируемых примесей в раствор можно использовать флуориметрическое окончание определения — например, для определения дикетена (поглощение в разбавленную серную кислоту) или бензилового спирта (абсорбер с дистиллированной водой). В других стандартных методиках для атмосферного воздуха применяют нефелометрию — определение дихлорэтана (поглощение в этанол), хлороводородной кислоты (абсорбер с дистиллированной водой), диоксида серы (пероксид водорода или раствор хлората калия) и др.

Абсорбцию можно использовать и в сочетании с тонкослойной хроматографией (ТСХ), например, в стандартной методике определения трикрезилфосфатов в атмосфере [26], но гораздо удобнее определять контролируемые компоненты в поглотительной жидкости методом ВЭЖХ [74–76]. Такие методики можно реализовать в система «on-line» (подробнее см. раздел 2.5), используя для повышения селективности определения и снижения величины C_H дериватизацию (получение производных целевых компонентов).

При определении методом ВЭЖХ нитробензола атмосферный воздух аспирируют со скоростью 1 л/мин в течение 20 мин через два соединенных последовательно поглотителя Рыхтера, содержащих по 5 мл поглотительного раствора (смесь 100 мл гептана и 0,1 мл пропанола-2). Срок хранения отобранной пробы 7 дней [69]. Аликвотную часть полученного раствора (10 мкл) анализировали на жидкостном хроматографе с УФ-детектором. C_H составляет 0,0001 мкг при относительной погрешности $\pm 25\%$. Аналогичная стандартная методика ВЭЖХ/УФ [69] использовалась и для определения в атмосфере диэтилфталата (можно определять и другие фталаты и их смеси) в интервале содержаний 0,008–0,1 мг/м³. Воздух пропускали через два поглотителя Рыхтера, содержащих по 3 мл раствора пропиленкарбоната каждый, в течение 30 мин. Срок хранения пробы в закрытых сосудах в холодильнике — в течение суток. Пробы (10 мкл) анализировали на микроколонном жидкостном хроматографе с УФ-детектором. Методика позволяет определять диэтилфталат на уровне ОБУВ — 0,01 мг/м³.

Самым эффективным методом определения загрязняющих веществ после их улавливания из загрязненного воздуха в абсорбере является газовая хроматография. Применяя различные поглотительные жидкости, можно уже на стадии пробоотбора проводить групповое разделение контролируемых компонентов различных классов. Кроме того, высокочувствительные хроматографические детекторы дают возможность обнаруживать в воздухе рабочей зоны и в атмосфере приоритетные загрязнители на уровне ppb — ppt (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Абсорбционное извлечение приоритетных загрязнений из воздуха

Соединения	Абсорбер	Детектор*	Литература
------------	----------	-----------	------------

Амины	Разбавленная серная кислота	ПИД, ТИД	61
Ароматические амины	Разбавленная соляная кислота	МСД	62
2,4-Толуилендиизоцианат	Анизол (метилфениловый эфир)	ЭЗД	63
Альдегиды	20%-ный раствор ацетона в этаноле	ЭЗД	64
Формальдегид	1%-ный раствор карбоната натрия	ГИД**	65
Летучие органические соединения	Тетраглим (диметилловый эфир тетраэтиленгликоля)	ПИД	66
Метилбромид	Пропанол (охлаждаемая ловушка)	ЭЗД	67
Хлорталонил	Абсорбер с ацетоном и фильтр	ЭЗД	68
Ароматические углеводороды	Уксусная кислота	ПИД	69

* Интервал определяемых содержаний ррт — ррт.

** Гелиевый ионизационный детектор.

Для определения в атмосфере CH_3Br , являющегося основным источником брома в стратосфере, приводящего к разложению озона, его улавливали в охлаждаемом сухим льдом абсорбере с *n*-пропанолом [67]. ЭЗД позволяет фиксировать содержания CH_3Br в воздухе на уровне 0,23 пмоля, что дало возможность изучить динамику адсорбции метилбромида на поверхности почвы. Этот же детектор использовали и при определении токсичного хлорталонила в воздухе рабочей зоны с C_H 34 мг/м³ [68]. Пробу отбирали на фильтр и в абсорбер с ацетоном. Затем фильтр промывали ацетоном, объединенные экстракты упаривали до 0,5 мл и хроматографировали 2 мкл полученного раствора. Абсорбер с тетраглимом (см. табл. 1.10) дает возможность улавливать из загрязненного воздуха сразу 23 ЛОС, которые далее определяли методом ГХ/ПИД (методика ЕРА 8240) с C_H на уровне ррб [66].

Особенно эффективным является поглощение, основанное на химических реакциях абсорбируемых веществ с поглотителем. Быстро и легко растворяются в поглотительной жидкости загрязняющие воздух примеси неорганических соединений. Реакционноспособный триоксид серы поглощается раствором хлорида бария, а диоксид углерода — раствором гидроксида кальция [1]:



Для поглощения примесей хлороводорода и аммиака применяют соответственно разбавленные щелочи и кислоты, а для последующего анализа — титриметрические или электрохимические методы. Аналогичный способ улавливания применяют и для ЛОС, обладающих кислым или основным характером. Так, алифатические, ароматические и алициклические амины (см. табл. 1.10) можно полностью (97–99%) уловить в абсорберах, содержащих разбавленные HCl или H_2SO_4 . После такого улавливания целевые компоненты анализируются (часто после повторного концентрирования, см. раздел 2.4) либо прямым методом, либо после получения соответствующих производных (см. раздел 2.5). Последний прием (дериватизацию)

используют, как правило, в газохроматографическом анализе, особенно в тех случаях, когда необходима надежная идентификация целевых компонентов и их определение на уровне ppb — prt .

2.3. Возможные артефакты

При концентрировании микропримесей из воздуха насчитывается значительно больше факторов, способных стать причинами погрешностей, чем при концентрировании загрязнителей из других сред. При абсорбционном способе пробоотбора наиболее распространенные из этих факторов следующие [1–5, 28].

1. Неправильное измерение объема аспирируемого воздуха (это характерно и для всех остальных способов извлечения токсичных веществ из воздуха). При измерении расхода воздуха с помощью различных ротаметров (см. также разделы 1 и 4) погрешности измерения могут колебаться в значительных пределах (30–60%) [28].

2. Пренебрежение агрегатным состоянием анализируемых веществ. Для концентрирования загрязнителей воздуха, находящихся в паро- и газообразном состоянии, обычно используют поглотительные приборы, заполненные водой или органическими растворителями. Для концентрирования (улавливания) аэрозолей и твердых веществ (пыль, сажа и др.) практически непригодны жидкости (абсорбционный метод отбора проб), поскольку они не обеспечивают эффективного улавливания аэрозолей, которые не успевают растворяться или вступать в химическое взаимодействие с абсорбентом. Пренебрежение агрегатным состоянием токсичных веществ может повлечь за собой неправильный выбор пробоотборных средств (поглотительных устройств и сред, см. также раздел 2.1) и явиться причиной значительных (до 50–80%) потерь изучаемых веществ в процессе отбора проб.

3. Выбор поглотительных сред. Концентрирование с использованием жидких поглотительных средств основано на абсорбции (растворении) поглощаемых соединений или их химическом взаимодействии с поглощающей средой (хемосорбцией, точнее — хемоабсорбцией). Эффективность поглощения зависит от скорости и продолжительности аспирации исследуемого воздуха через поглотительную среду. Скорость аспирации воздуха можно считать оптимальной, если она согласуется со скоростью растворения или химического взаимодействия улавливаемых микропримесей, а также со скоростью растворения вновь образующихся веществ в поглотительной среде.

В качестве примера [28] приведем эффективность поглощения CS_2 , происходящее в результате взаимодействия с дихлорэтаном, растворенным в этаноле, а также эффективность поглощения ацетона, происходящего вследствие растворения его в дистиллированной воде. Исследования проводились с использованием поверочных газоздушных смесей для обоих веществ. Оказалось, что при рекомендованной скорости аспирации воздуха (0,5 л/мин) максимальное количество сероуглерода, улавливаемого из воздуха, составляет не более 80% от заданной величины. Выявлено также, что эффективность поглощения снижалась с увеличением продолжительности аспирации и при аспирации в течение 30 мин составляла около 70% от

заданной величины. Снижение скорости пробоотбора до 0,18 л/мин обеспечивало эффективное улавливание CS_2 (около 100%) при продолжительности аспирации 30 мин. Аналогичные явления наблюдались и при поглощении ацетона. Рекомендованные условия абсорбционного пробоотбора позволили в течение 30 мин уловить из воздуха не более 30% ацетона от заданной величины.

Неудовлетворительную эффективность поглощения, по-видимому, можно объяснить (наряду с другими причинами) несоответствием между скоростью аспирации исследуемого воздуха и скоростью хемосорбции CS_2 и ацетона, а также скоростью растворения образующегося из сероуглерода вещества в процессе концентрирования.

Слишком высокая скорость (расход) аспирируемого воздуха приводит к «проскоку» целевых компонентов, а летучие органические растворители (см. выше) в процессе пробоотбора теряют более 50% своей массы (объема). В последнем случае необходимо охлаждать абсорбер (лед, лед с солью, сухой лед и т. п.), однако это не всегда помогает избежать потерь легколетучего растворителя (этанол, метилхлорид, ацетон, хлороформ и др.) и связанных с этим изменений в динамике сорбции и поглощения примесей поглотительной средой, что в конечном итоге приводит к значительным погрешностям (артефактам) пробоотбора.

Испарение растворителей в процесс поглощения примесей вредных веществ из воздуха является одной из главных причин возникновения артефактов. Остающееся в абсорбере количество жидкости к концу пробоотбора «работает» уже не так эффективно, как первоначальный (полный) объем поглощающего раствора. Отсюда и погрешность в улавливании контролируемых компонентов и, следовательно, в их определении тем или иным методом.

Неправильный выбор абсорбционной системы (летучесть растворителя, т. кип., полярность поглощающей жидкости, реакционная способность целевых компонентов и т. п.) может привести к накоплению в абсорбере примесей, состав которых будет сильно отличаться от состава компонентов в исходной пробе, присутствующих в анализируемом воздухе.

4. Наличие микропримесей сопутствующих или посторонних веществ. Абсорбенты (вода, органические растворители) могут содержать нежелательные примеси (которые уже есть или которых не было ранее в исследуемой пробе). Примеси этих веществ могут появляться на хроматограммах, а также вступать в определенного рода химические взаимодействия с целевыми компонентами, изменяя состав пробы.

Нежелательные (посторонние) примеси могут попадать в поглотительный раствор и в процессе его выпаривания (концентрирования, см. раздел 2.4), особенно если пользоваться традиционной химической посудой (чашки, бюксы, пробирки и т. п.), а не специальными устройствами, предназначенными для подобных целей [29–33]. Непременно следует учитывать и возможность изменения состава поглотительной жидкости при хранении пробы в абсорберах после пробоотбора и до анализа (например, за счет химических реакций). Часто срок хранения (даже в холодильнике) может быть ограничен несколькими часами, и этот срок обязательно указывается в конкретных методиках [26–28, 69].

Следует учитывать и возможное влияние постоянно содержащихся в воздухе

окислителей и влаги. Так при поглощении сероводорода (путем аспирации воздуха через жидкую среду), основанном на абсорбции или хемосорбции, возможно окисление как самого H_2S , так и продукта реакции, образовавшегося в процессе поглощения. По этой причине нежелательно увеличение продолжительности аспирации, а также использование поглотительного прибора с пористой пластинкой (см. раздел 2.1), способствующего большому контакту воздуха с поглотительной средой, содержащей H_2S или его производные [28].

Отрицательное влияние такой примеси, как вода, может быть показано на примере определения ароматических углеводородов и, в частности, бензола, при поглощении алкилбензолов нитросмесью. В этом случае при нагревании отобранной пробы бензол реагирует в безводной среде с нитрующим агентом, образуя динитробензол, по количеству которого судят в дальнейшем о содержании бензола в пробе. Наличие в поглотительной жидкости даже незначительных количеств влаги (она может попасть в пробу из воздуха) способствует неполноте реакции нитрования. При определении стирола методом бумажной хроматографии, основанном на образовании ртутьорганического производного, при концентрировании стирола из воздуха в спиртовой раствор ацетата ртути, наличие следов влаги приводит к образованию двух ртутипроизводных (эфира и спирта), которые на хроматограмме разделяются с различными значениями R_f [28]. Образование двух производных вносит неточность в последующее количественное определение стирола.

Конденсация содержащихся в воздухе паров воды в пробоотборных устройствах, особенно при глубоком охлаждении последних (например, жидким азотом), может существенно затруднить отбор проб (см. также разделы 3.2 и 4). Поэтому перед пробоотборным устройством нередко помещают осушитель. Однако инертный к определенным веществам осушитель оказывается способным улавливать микроколичества этих же веществ. Например, ангидрон (перхлорат магния), «инертный» (по некоторым литературным данным) к нитрилу акриловой кислоты, способен все же поглощать из воздуха его микроколичества, значительно превышающие ПДК для атмосферного воздуха [28].

Следует также учитывать полноту (неполноту) сорбции (хемосорбции, хемоабсорбции и пр.) и десорбции или экстракционного извлечения сконцентрированных в абсорбере или ловушке с сорбентом целевых компонентов, что характерно для большинства методов пробоотбора (см. разделы 3–6).

К артефактам следует отнести и возможность химических и фотохимических реакций в атмосферном воздухе [1, 28, 146], что характерно практически для любого способа пробоотбора. Так, например, диоксид серы под воздействием окислителей и солнечной радиации может частично переходить в триоксид серы. Последний взаимодействует в воздухе с водяным паром, образуя аэрозоль серной кислоты. Поэтому при отборе проб для определения газообразного SO_2 следует учитывать и возможность содержания в воздухе аэрозоля H_2SO_4 [28].

Тем не менее, абсорбционный способ пробоотбора все еще достаточно популярен, так как он позволяет, во-первых, получить представительную пробу (кроме твердых частиц и аэрозолей); во-вторых, дает возможность непосредственного (прямого) анализа абсорбционного раствора (например, методом ВЭЖХ или

фотометрии), минуя стадию извлечения целевых компонентов из ловушки, как в методе пробоотбора загрязнителей на адсорбенты (см. раздел 4).

2.4. Повторное концентрирование

Аликвотную часть поглотительного раствора, полученного при абсорбционном извлечении загрязняющих веществ из воздуха, чаще всего не анализируют непосредственно, а лишь после повторного концентрирования контролируемых компонентов. Это связано с тем, что даже при использовании газовой хроматографии с высокочувствительными ионизационными детекторами (ПИД, ЭЗД, ПФД, ТИД, ХЛД и др.) далеко не всегда удается достичь необходимого предела обнаружения (C_H). Во всех подобных случаях прибегают к повторному концентрированию примесей, например, с помощью экстракции (извлечение, часто селективное, целевых компонентов из абсорбционного раствора) или выпаривания поглотительного раствора в «мягких» условиях.

Последний прием используют особенно часто. Однако при этом следует иметь в виду, что простое (при комнатной температуре или при температуре 70–85°C) выпаривание под тягой (в вытяжном шкафу) в открытой посуде (бюксы, чашки, пробирки и пр.) может привести к попаданию в абсорбционный раствор посторонних примесей из окружающего воздуха или с поверхности самой тяги, на которой адсорбированы, как правило, многочисленные химические соединения. В этом случае необходимо пользоваться вытяжными шкафами, внутренняя поверхность которых покрыта защитным полимерным материалом, что существенно снижает вероятность сорбции на их стенках.

Процедуру выпаривания можно осуществлять в роторных испарителях, в вакууме или с помощью специальных микроконцентраторов, выпускаемых рядом зарубежных фирм [30]. Некоторые из этих микроконцентраторов для выпаривания поглотительной жидкости, в которой растворены анализируемые загрязнители, представлены на рис. 1.13. Они представляют собой устройства, состоящие из приемника (1) — пробирки с поглотительной жидкостью из абсорбера, дефлегматора (2) и специальных зажимов (3) — пружин, струбцин или гаек с резьбой, которые прочно стягивают шлиф приемника и дефлегматора. Эти устройства предназначены для концентрирования небольших проб (емкость приемника 1–10 мл) в органических растворителях и являются стандартными для использования во многих методиках EPA (США) для определения загрязнений воздуха [30].

Обычно приемник заполняется поглотительной жидкостью в которой растворены анализируемые соединения, на 1/2, и в него добавляют «кипяtilьники» для более эффективного испарения при нагреве приемника, после чего нижняя часть устройства погружается в водяную баню. В этих условиях концентрирование происходит с минимальными потерями контролируемых компонентов.

Иногда применяют комбинацию методов концентрирования, например, экстракцию и упаривание. В качестве примера рассмотрим стандартную газохроматографическую методику определения фурфурола и метилфурфурола в атмосферном воздухе [69].

Воздух со скоростью 15 л/мин пропускают через два соединенных последова-

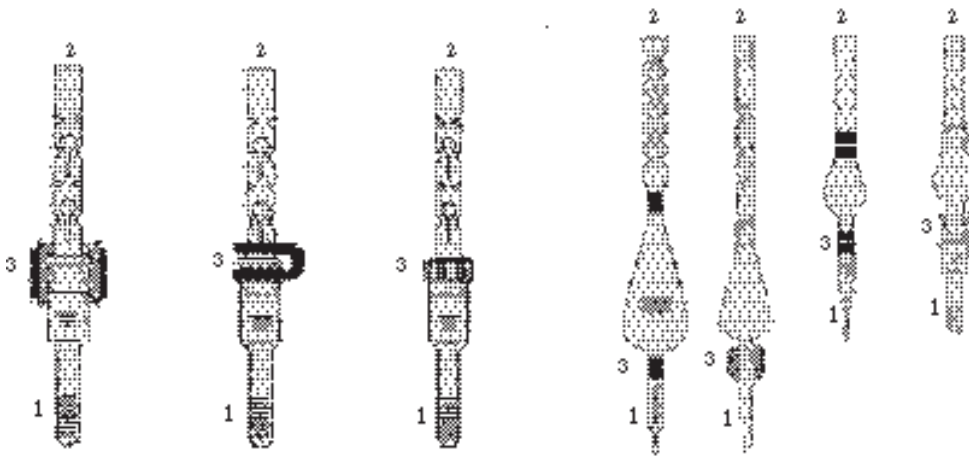


Рис. 1.13. Микроконцентраторы для выпаривания (концентрирования) абсорбционной жидкости [30]: 1 — приемник с поглотительным раствором; 2 — дефлегматор; 3 — зажимы (крепления) для плотного прилегания дефлегматора к приемнику.

тельно поглотительных сосуда, содержащих по 10 мл дистиллированной воды, в течение 20 мин. Срок хранения отобранной пробы в холодильнике и в герметично закрытых поглотителях около 3 суток. Затем поглотительные растворы объединяют, переносят в делительную воронку и три раза экстрагируют хлороформом (3 мл). Экстракты соединяют, добавляют 1 мл внутреннего стандарта (раствор дицилового спирта в ацетонитриле) и упаривают в ротационном испарителе при 40°C до объема 1 мл. Вводят микрошприцем 1 мкл полученного раствора в испаритель хроматографа с ПИД и анализируют пробу на колонке с ПЭГ и ПЭГА на полихроме-1 при 110°C. Методика позволяет определять фурфурол и метилфурфурол на уровне ПДК — 0,05 и 0,2 мг/м³ соответственно.

Абсорбция загрязнителей воздуха органическими растворителями дает возможность примерно в 10 раз увеличить концентрацию целевых компонентов в пробе. Степень обогащения пробы может быть еще большей, если анализировать не саму поглотительную жидкость, а равновесную с ней газовую фазу над раствором. Метод анализа равновесного пара (парофазный анализ, ПФА) обычно используют в анализе загрязненной воды (подробнее см. главу II), но его можно применить и для определения целевых компонентов в абсорбционном растворе. После абсорбции загрязняющих веществ из воздуха и анализа газообразной фазы над раствором можно определить в воздухе следовые концентрации множества ЛОС [1, 26–28, 69].

Для определения в атмосфере методом ГХ/ПИД метилформиата воздух со скоростью 10 л/мин аспирируют в течение 25 мин через два последовательно соединенных поглотителя Рыхтера, содержащих по 15 мл дистиллированной воды и охлаждаемых льдом. Пробу анализируют в день отбора. Жидкость из поглотителей переливают в стеклянный флакон для ПФА, добавляют в раствор 6 г NaCl, герметизируют флакон и помещают его в водяную баню (50±1°C), где выдерживают в течение 10 мин. Затем нагретым стеклянным медицинским шприцем отбирают 2

мл равновесной фазы над раствором и анализируют пробу при 70°C на стеклянной колонке (2 м Ч 3 мм) 10% ПЭГ 20М на хроматоне N. Методика позволяет обнаружить метилформиат при его содержаниях в атмосферном воздухе на уровне ОБУВ — 0,04 мг/м³ [69].

Мналогичным методом ПФА/ГХ/ПВД можно определить по стандартной методике ацетальдегид [69]. Атмосферный воздух в течение 25 мин со скоростью 10 л/мин пропускают через два соединенных последовательно поглотителя Рыхтера с 10 мл дистиллированной воды в каждом. При температуре окружающей воздуха выше +5°C поглотители охлаждают смесью льда с водой. Срок хранения отобранной пробы не боле суток. После отбора содержимое поглотителей сливают в стеклянный флакон для ПФА емкостью 30 мл и добавляют в раствор 5 г сульфата натрия. После герметизации флакона его термостатируют на водяной бане в течение 45 мин при температуре 55±1°C. Нагретым шприцем отбирают 5 мл равновесной паровой фазы, вводят пробу в испаритель хроматографа (130°C) с ПВД и анализируют ее на стеклянной колонке (3 м Ч 3 мм) с 1,2,3-трис (□-цианэтокси) пропаном на хромосорбе Р при 70°C. Определяемые содержания 0,008–0,1 мг/м³ при относительной погрешности определения ±24%.

Оригинальный способ хроматомембранного концентрирования в водную фазу использовался для определения в воздухе низших спиртов [70]. Массообменный слой (2 см Ч 4 мм Ч 4 мм) хроматомембранной ячейки получен из связанных между собой при термическом отжиге гранул политетрафторэтилена. Пространство между гранулами заполняется водой, а сами гранулы содержат открытые поры микронных и субмикронных размеров. По этим порам, которые недоступны для водной фазы в силу несмачиваемости ПТФЭ, свободно проходит анализируемый воздух, но не вода. После хроматомембранной ячейки располагается абсорбер с 1 мл дистиллированной воды, в котором поглощаются примеси спиртов. Воздух аспирирует через ячейку и абсорбер со скоростью 1 л/мин в течение 30 мин. Проба поглотительной жидкости объемом 3 мкл анализируется на хроматографе с ПВД и колонкой, заполненной хромосорбом 101, при программировании температуры в интервале 100–200°C. По этом методике можно определять очень низкие содержания спиртов С₁–С₄ (0,0005–0,002 мг/м³).

Детектирование ЛОС в воздухе в режиме «on-line» на уровне ppt осуществлялось с помощью двухстадийного мембранного пробоотбора (силиконовая мембрана в тефлоновой трубке) и определения компонентов анализа на масс-спектрометре (ионная ловушка) [71]. Результаты измерения содержаний некоторых ЛОС в воздухе представлены в табл. 1.11. Градуировочный график линейен в области 3–3000 ppt, причем результаты не зависят от скорости пропускания воздуха в интервале от 0,2 до 3 л/мин. Эту методику можно использовано и при определении загрязняющих веществ в воде и твердых образцах.

Таблица 1.11. Определение ЛОС в воздухе после мембранного пробоотбора [71]

Соединения	Концентрации, ppt	Средние значения концентраций, ppt	Относительное стандартное отклонение, %
Трихлорэтан	7	4	40
	12	8,4	30
	57	68	20

Бензол	22	15	32
	39	40	33
	187	240	28
Тетрахлорид углерода	14	11	27
	26	19	21
	122	136	12
Толуол	0,084	0,084	0
	0,236	0,024	5

2.5. Дериватизация

Дериватизация (получение производных целевых компонентов) относится к наиболее важным приемам пробоподготовки как в анализе загрязненного воздуха, так и при определении загрязняющих веществ в воде и почве (см. также главы II и III). Дериватизация особенно эффективна при использовании хроматографических методов (ГХ, ВЭЖХ, ТСХ и ИХ), так как применение специфических реагентов, вступающих в реакцию лишь с контролируруемыми компонентами, в комбинации с хроматографическим разделением анализируемых смесей загрязнителей существенно повышает надежность идентификации целевых компонентов.

Кроме того, применение высокочувствительных и селективных газохроматографических детекторов (ПИД, ЭЗД, ТИД, ПФД, ХЛД, детектор Холла и др.) и детекторов для ВЭЖХ (флуоресцентный и УФ-детекторы) позволяет определять целевые компоненты на уровне ppb — prt . Иногда бывает необходимо перевести целевые компоненты в удобную для хроматографирования форму, поскольку многие полярные (карбоновые кислоты, альдегиды, амины и др.) и реакционноспособные (галогены, галогенводороды, оксиды серы и азота и др.) соединения с трудом поддаются прямому хроматографическому анализу. В этом случае дериватизация не только облегчает анализ, но часто позволяет реализовать саму возможность аналитического определения [3].

Дериватизацию удобно проводить при отборе проб воздуха в жидкие поглотительные среды, так как соответствующие реагенты можно добавлять непосредственно в абсорбционный раствор (пред-дериватизация) или обрабатывать реагентами уже разделенные хроматографическими методами соединения (пост-дериватизация) перед их детектированием.

2.5.1. Фотометрические методы

Фотометрические (спектрофотометрические) методы очень хорошо сочетаются с абсорбционным пробоотбором, так как конечное определение (измерение оптической плотности растворов целевых компонентов) проводится непосредственно в поглотительном растворе (прямым методом или после предварительного концентрирования — см. раздел 2.4). Простота и дешевизна этих методов обусловили их широкое распространение в санитарно-химическом анализе в 40—70-е годы. На основе фотометрии был разработан целый ряд стандартных методик определения в воздухе рабочей зоны и атмосфере газов и летучих органических соединений, утвержденных Минздравом СССР для обязательного использования органами

санитарного надзора на территории СССР [26–28]*.

К достоинствам метода следует отнести «регулируемую» селективность, когда специфический по отношению к целевому компоненту реагент добавляют в абсорбционный раствор до или после аспирирования воздуха через поглотитель. Недостаток — невысокая чувствительность (по сравнению, например, с газовой хроматографией) и возможность аналогичных реакций с другими соединениями, сопутствующими целевым компонентам. Тем не менее, фотометрические методы с дериватизацией контролируемых компонентов (они гораздо селективнее аналогичных методик, когда анализируемый воздух аспирируют через абсорбер с обычными растворителями, не содержащими реагентов) находят практическое применение в экологическом анализе и в наши дни (см. также раздел 2.2 и табл. 1.8 и 1.9). В атмосферном воздухе населенных мест этим методом можно определять альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, амины, этаноламины и др. ЛОС [26, 28].

Для определения формальдегида (одного из важнейших загрязнителей воздуха) воздух в течение 30 мин аспирируют со скоростью 1,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотителя с пористой пластинкой, заполненных 5 мл водного раствора ацетилацетона (реагент), ацетата аммония и уксусной кислоты. В результате реакции образуется нелетучее производное формальдегида, окрашенное в желтый цвет. Поглотительный раствор нагревают на водяной бане (40°C) в течение 30 мин и после охлаждения измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоколориметре при 412 нм. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,003–0,1 мг/м³ (ПДК фенола в атмосферном воздухе 0,035 мг/м³) с погрешностью ±10% [28].

Аналогичная стандартная методика определения в атмосфере фурфурола [69] основана на поглощении его в абсорбере с дистиллированной водой в течение 20 мин со скоростью 15–20 л/мин и последующем взаимодействии с анилином в уксуснокислой среде (пост-дериватизация). Оптическую плотность раствора измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 с зеленым светофильтром (496–540 нм). С_н равен 0,001 мкг, что позволяет определять фурфурол на уровне ПДК (0,05 мг/м³) с погрешностью ± 17%. Отобранная проба сохраняется в холодильнике не более 3 суток.

Для окончания определения ЛОС после абсорбционного пробоотбора можно использовать и флуоресцентный метод [28]. При определении в атмосферном воздухе бензилового спирта воздух аспирируют 20 мин со скоростью 5 л/мин через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 6 мл дистиллированной воды. После отбора в поглотительном растворе проводят реакцию целевого компонента с серной кислотой в присутствии хлороформа и определяют интенсивность флуоресценции образующегося производного — полимерного соединения при облучении раствора УФ-светом. Измеряемые содержания 0,05–0,5 мг/м³ при относительной погрешности ± 20%.

* Сейчас фотометрические методики используют редко, а вместо них применяют методики на основе ГХ и ВЭЖХ.

2.5.2. Тонкослойная хроматография

Прием дериватизации очень часто используют и в ТСХ [72-77]. В этом случае химические реакции проводят (см. также главу II) непосредственно на пластинке для ТСХ, переводя целевые компоненты, нанесенные в растворе на пластинку, в соответствующие производные, которые можно легко обнаружить (проявить) и детектировать, например с помощью фотометра или денситометра, УФ-спектрофотометра или масс-спектрометра [1, 72, 76, 79].

Для подготовки пробы при проведении ТСХ-анализа, включающей извлечение анализируемых компонентов из исследуемого объекта, находят применение двухфазные слои, которые в виде готовых пластинок поставляются различными фирмами. Анализируемые растворы наносят на слой предварительного концентрирования, а сам хроматографический процесс проходит на основном слое. При этом необходимо обеспечить такие условия, чтобы мешающие компоненты не определялись наряду с анализируемыми веществами. Для этого проводят предварительную (первичную) очистку пробы (дистилляцию, экстракцию, сублимацию, осаждение), включающую различные приемы концентрирования. Следует отметить, что требования к очистке образца в тонкослойной хроматографии менее жесткие, чем в других хроматографических методах. Полученный образец содержит меньшее число компонентов, но в процессе концентрирования вследствие близких физико-химических характеристик вместе с интересующими исследователя соединениями могут содержаться и посторонние вещества [76].

Конечными процедурами очистки и подготовки пробы являются обычно электрофорез и (или) хроматографическое разделение. Если матрица липофильная, адсорбционная очистка может быть проведена на силикагеле, оксиде алюминия, флорисиле, полиамидном сорбенте. Липофильную матрицу элюируют неполярным растворителем, при этом анализируемое вещество удерживается в концентрированной форме на колонке и элюируется позднее. Если далее необходимо провести фракционирование, то элюенты используют в соответствии с элюотропными рядами, проводя таким образом групповое разделение. Если матрица гидрофильная, все липофильные компоненты, присутствующие в водной матрице, поглощаются липофильной фазой. Для селективной очистки разработаны фазы, обладающие наряду с липофильными и ионообменными свойствами. Такие сорбенты известны под названием polysphere RP-18CAT [77].

Широко используют в ТСХ пред- и пост-дериватизацию исследуемых соединений. Обычно целью дериватизации в ТСХ является повышение чувствительности анализа при введении хромофоров или флуорофоров в молекулы исследуемых соединений. Это может быть достигнуто как пост-, так и пред-хроматографическими методами. Пред-хроматографическая дериватизация может также повышать специфичность разделения компонентов смеси, например, за счет изменения хроматографического поведения близких по химической структуре или хроматографическим свойствам соединений. Дериватизация может также увеличить стабильность (например, к окислению или разложению), понизить адсорбционную активность, улучшить растворимость или другие свойства анализируемых веществ. Однако это дополнительная стадия в хроматографическом процессе, которая может быть достаточно трудоемкой и длительной [74].

Пост-хроматографическая дериватизация — это практически метод детектирования разделенных компонентов. Преимущество этого метода также в том, что дериватизация всех разделенных проб происходит одновременно, можно оптимально использовать кинетику реакций при различном уровне концентрации (скорость реакции мало зависит от концентрации вещества в растворе, так как дериватизация происходит на сухой пластине). Пост-хроматографическая дериватизация не влияет на хроматографическое разделение химически близких веществ. Оба метода имеют также и определенные ограничения.

Преимущество пост-хроматографической дериватизации в ТСХ по сравнению с ВЭЖХ — в значительно большей гибкости метода, позволяющего, например, за счет последующей пропитки пластин в специальных растворах значительно увеличить чувствительность флуоресценции.

Кроме специальных химических реагентов, образующих флуоресцентные производные с исследуемыми соединениями, в ТСХ используют пропитку пластин после ТСХ в различных растворах или выдерживание в парах каких-либо веществ для возбуждения или стабилизации флуоресценции, а также увеличения ее интенсивности.

По окончании хроматографического разделения возможны различные способы идентификации и определения концентрации компонентов анализируемой смеси: от непосредственного визуального их обнаружения (как с использованием процедуры предварительной обработки соответствующим химическим реагентом, так и без нее) до точных количественных измерений с помощью сканирующих денситометров [1, 73, 78].

Окрашенные вещества обнаруживаются визуально. При проведении полуколичественных измерений обученный аналитик может делать оценку с точностью до 10%. С появлением вариантов, гарантирующих достоверность результатов анализа, этот метод детектирования стал использоваться гораздо реже.

Весьма распространенным методом детектирования является опрыскивание пластин окрашивающим реагентом, т. е. использование химических реакций, которые, в принципе, могут проводиться как до, так и после хроматографирования. Некоторые из этих реакций идут на холоду, чаще — требуется нагревание. Обработка хроматограмм химическим реагентом приводит к образованию окрашенных или флуоресцирующих зон, позволяющих обнаружить разделенные компоненты и количественно их оценить. Основное условие при этом, чтобы интенсивность окраски или флуоресценции оставалась стабильной в течение ~30 мин. [76].

Имеются специальные средства, усиливающие флуоресценцию некоторых веществ. Многие вещества, не флуоресцирующие и не фосфоресцирующие в УФ-свете при комнатной температуре, становятся видимыми при температуре жидкого азота (на пластину наливают жидкий азот и освещают УФ-светом). Существует много химических реагентов, которые превращают нефлуоресцирующие вещества в флуоресцирующие при обработке до или после ТСХ.

В качестве универсальных реагентов используют концентрированные кислоты, в первую очередь — серную кислоту. После опрыскивания пластин некоторые соединения видны на холоду, многие проявляются после нагревания при разных

температурах. Для обнаружения химически инертных соединений к серной кислоте добавляют 5% азотной кислоты или окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). В качестве общих реагентов на органические соединения используют фосфорную, хлорную и другие кислоты. Широко применяют в ТСХ, как общий реагент, иод (пары, опрыскивание метанольным раствором иода). Описано много других общих реагентов, применяемых в ТСХ [1, 74].

Многочисленную группу составляют специфические реагенты на индивидуальные соединения и отдельные классы соединений. Визуализацию веществ на тонкослойных хроматограммах проводят, опрыскивая пластину соответствующими реагентами с дополнительной обработкой при необходимости (например, нагревание), выдерживая в парах реагентов, пропитывая пластину до или после ТСХ соответствующими реагентами. Особенностью ТСХ является возможность последовательного использования нескольких реагентов для детектирования разных классов соединений или соединений с разными функциональными группами.

Описано и практикуется также добавление реагентов в подвижную или неподвижную фазу (например, использование пластин на основе силикагеля, предварительно обработанного 4%-ным раствором серной кислоты в метаноле). Поскольку все реакции протекают при высокой температуре быстрее, чем при низкой, хроматограмму после обработки химическим реагентом обычно 5–10 мин выдерживают при температуре 100–120°C.

Детектирование может быть универсальным или селективным.

Для первой оценки достигнутого разделения смеси неизвестного состава обычно применяют универсальные реагенты. Наибольшее распространение среди них получили иод (пары иода растворяются в большинстве органических соединений), концентрированная серная кислота (при этом нельзя использовать в качестве неподвижной фазы оксид алюминия вследствие протекания химической реакции), бихромат натрия в серной кислоте (после опрыскивания свободной от растворителя пластины ее недолго нагревают). Далее возможно использование серии реагентов, специфических для определенных групп соединений. Информация об индивидуальном веществе складывается из совокупности результатов различных методов, подтверждающих присутствие данного вещества. В последнее время появилось немало публикаций об использовании ферментативных методов детектирования: для обнаружения биологически активных веществ используют чувствительные к этим веществам микроорганизмы (биоавтография) [76].

Приведем несколько примеров использования дериватизации в ТСХ при абсорбционном способе пробоотбора. В стандартной методике определения следовых количеств фенола и крезолов в воздухе рабочей зоны [1] пробу отбирали в поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащий 0,01 н раствор NaOH . Перед хроматографированием пластинку обрабатывали раствором п-нитрофенилдиазония и щелочи (пред-дериватизация), а затем разделяли хлороформные экстракты контролируемых компонентов в системе растворителей бензол-этанол-диэтиламин (10:1,5:1). Предел обнаружения составил 0,1–0,3 мкг. Аналогичные приемы предварительной дериватизации в ТСХ при анализе воздуха рабочей зоны иллюстрируют данные табл. 1.12.

Таблица 1.12. Дериватизация в ТСХ-определении вредных веществ в воздухе рабочей зоны при абсорбционном способе пробоотбора [1].

Соединения	Поглотитель с пористой пластинкой	Реагент	C _н , мкг
Моно-, ди- и триэтиленгликоли	Этанол	Раствор йода	2–7
Альдегиды	0,25% раствор гидроксилamina	м-Фенилендиамин	0,1
Фенол, о-, м- и п-крезолы	0,01 н раствор щелочи	н-Нитрофенилдиазоний в щелочной среде	0,1–0,3
Фталаты	Этанол	20%-ный раствор резорцина, 4 н раствор серной кислоты и 40% раствор щелочи	5–7
Триэтиламин	0,01% раствор хлороводородной кислоты	Пары йода	0,9

Не менее эффективны приемы дериватизации и при определении токсичных химических соединений методом ТСХ в атмосферном воздухе [26, 28]. При определении фталатов воздух аспирируют через охлаждаемый абсорбер с этанолом (расход 0,5 л/мин) и хроматографируют пробу на пластинке с силикагелем, используя метилхлорид в качестве подвижной фазы. Предварительная дериватизация позволяет значительно повысить надежность идентификации фталатов в смеси с другими ЛОС и определить эти токсичные соединения (применяемые в качестве пластификаторов в синтезе полимеров) на уровне ПДК и ниже [26, 27]. Аналогичные стандартные ТСХ-методики разработаны для фурфурола (поглощение в ацетон), тетрагидробензальдегида (поглощение в этанол) и других органических соединений [27].

2.5.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Наряду с газовой хроматографией ВЭЖХ является одним из наиболее эффективных методов определения загрязняющих воздух веществ, особенно после абсорбционного улавливания их из воздуха. Это обусловлено тем, что поглотительную жидкость из абсорбера можно растворять в подвижной фазе, используемой в жидкостном хроматографе, и проводить анализ в режиме «on-line», что особенно удобно для мониторинга. Однако в ВЭЖХ-методиках пробоподготовка существенно сложнее, чем в фотометрии или ТСХ (см. разделы 2.5.1 и 2.5.2).

Подготовка проб для анализа преследует цели: перевод образца в растворитель, совместимый с используемой хроматографической системой; удаление компонентов и механических примесей, отрицательно влияющих на работу хроматографа и колонки; предварительное отделение таких компонентов, которые не представляют интереса либо затрудняют анализ; обогащение пробы определяемыми компонентами; перевод компонентов пробы в форму, способствующую

селективному разделению, а также чувствительному и селективному детектированию [74].

Избираемый способ подготовки проб должен соответствовать характеру аналитической задачи. При исследовании компонентов абсорбционного раствора образец растворяют в определенном количестве растворителя и отфильтровывают от механических примесей. В качестве растворителя лучше всего использовать подвижную фазу. Это обеспечивает наилучшую воспроизводимость результатов и форму хроматографических пиков. Иногда возникает необходимость растворения образца в подвижной фазе меньшей элюирующей силы. Это, вообще говоря, допустимо, хотя воспроизводимость анализа может оказаться несколько ухудшенной. Очень рискованно использовать для растворения проб смеси, обладающие большей элюирующей силой, чем подвижная фаза. В результате смешения такого растворителя с элюентом в колонке форма хроматографического пика окажется искаженной, возможно также выпадение компонентов пробы в осадок и засорение фильтра на входе в колонку. Силикагель и химически модифицированные силикагели неустойчивы при pH 8, поэтому растворы, имеющие хотя бы слабощелочную реакцию, необходимо подкислить перед разделением.

При работе с образцами особо сложного состава, например с экологическими пробами и биологическими жидкостями, подготовка к анализу, как правило, более трудная. Она может включать операции по осаждению, центрифугированию, фильтрованию, экстракции. При этом успех анализа в большей степени зависит от качества подготовки проб, чем от выбора условий хроматографирования. В последние годы ряд фирм [29–33] освоили выпуск пластмассовых хроматографических патронов для очистки и концентрирования образцов. Эти патроны (объем 1–20 мл) заполняют крупнозернистыми сорбентами, по химии поверхности совершенно аналогичными тем сорбентам, которые используют в ВЭЖХ (см. также гл. II). Принцип их использования следующий. Изучаемый объект растворяют в таком растворителе, который обладает незначительной элюирующей силой по отношению к анализируемым веществам. Полученный раствор пропускают через патрон, при этом более подвижные компоненты пробы в нем не задерживаются, в то время как интересующие нас соединения накапливаются в верхней части слоя сорбента. Таким образом через патрон можно пропустить довольно большой объем образца, превышающий во много раз объем сорбента в нем. По окончании этой операции колонку промывают небольшим объемом растворителя, обладающего значительной элюирующей силой по отношению к определяемым соединениям ($k' \sim 10^{-1}$). В результате такой процедуры из образца удаляются механические примеси, слабосорбирующиеся и необратимо сорбирующиеся вещества. Получают фракцию небольшого объема, содержащую помимо определяемых соединений лишь фоновые компоненты, имеющие близкую хроматографическую подвижность [74, 77].

В некоторых случаях при подготовке проб прибегают к получению производных, обладающих улучшенными по сравнению с исходными веществами хроматографическими характеристиками. Так, для разделения оптических изомеров их переводят в диастереомерные производные с подходящими хиральными

реагентами. С этой целью используют такие реагенты, как N-трифторацетил-L-пролилхлорид для получения производных аминов и (–)-ментилхлорформиат для оптически активных спиртов. Значительно чаще производные используют для повышения чувствительности и селективности детектирования. В табл. 1.13 приведены функциональные группы органических соединений и соответствующие производные, содержащие хромофорные или флуорофорные группы. Некоторые методики получения производных приведены ниже [74].

УФ-поглощающие эфиры карбоновых кислот. Растворяют 10 мкмоль карбоновой кислоты, 20 мкмоль реагента (фенацил- или бензоилбромид) и 40 мкмоль N,N-диизопропилэтиламина в 1 мл диметилформамида. Нагревают раствор 1 ч при 60°C. Образец непосредственно можно вводить в хроматографическую колонку с обращенно-фазовым сорбентом.

Таблица 1.13. Реагенты для получения производных [31, 74].

Типы анализируемых соединений	Реагент	Детектор*
Карбоновые кислоты	n-Бромфенацилбромид	УФ (260 нм)
	4-Бромметил-7-метоксикумарин	Ф (360/420 нм)
	N'-Сукцинимидил-n-нитрофенилацетат	УФ (265 нм)
Спирты, фенолы	3,5-Динитробензоилхлорид	УФ (254 нм)
	То же	То же
Амины	n-Метоксибензоилхлорид	То же
	2,4-Динитро-1-фторбензол	УФ (360 нм)
Меркаптаны	7-Хлор-4-нитробензил-2-оксо-1,3-диазол	Ф (475/545 нм)
	То же	Ф (420/525 нм)
Аминокислоты	Пиридоксаль	Ф (330/400 нм)
Амины, имидазолы	4-Диметиламиноазобензол-4'-сульфохлорид (дабсилхлорид)	УФ (425 нм)
Меркаптаны	То же	То же
Спирты, фенолы	То же	То же
Фенолы	5-N,N-диметиламинонафталин-1-сульфохлорид (дансилхлорид)	Ф (365/520 нм)
Амины, аминокислоты, пептиды	То же	Ф (340/520 нм)
Альдегиды, кетоны	n-Нитробензилоксиамин гидрохлорид	УФ (265 нм)
	2,4-Динитрофенилгидразин	УФ (254 нм)

* УФ — спектрофотометр, Ф — флуориметр.

n-Нитробензиловые эфиры карбоновых кислот. Растворяют 3 мкмоль карбоновой кислоты и 9 мкмоль o-(n-нитробензил)-N, N-диизопропилмочевины в 250 мкл метилхлорида в реакционном сосуде. Нагревают до 80°C и выдерживают 2 ч. Реакционную смесь можно непосредственно анализировать в режиме нормально-фазовой хроматографии или после продувки в токе азота, образец можно анализировать в обращенно-фазовом режиме.

2,4-Динитрофенилгидразоны карбонильных соединений. Растворяют 10 мкмоль образца в 0,5 мл метанола, подкисляют одной каплей концентрированной хлороводородной кислоты. Растворяют 15 мкмоль 2,4-динитрофенилгидразина в 0,5 мл метанола. Смешивают два раствора и нагревают несколько минут при

50°C до завершения реакции.

n-Нитробензилоксиды карбонильных соединений. Растворяют 1 мкмоль образца, 5 мкмоль *n*-нитробензилоксидина и 50 мкл пиридина. Нагревают реакционную смесь 30 мин при 60°C. Упаривают пиридин в токе азота и растворяют осадок в метиленхлориде, промывают разбавленным раствором хлороводородной кислоты перед введением образца в хроматографическую колонку.

УФ-поглощающие эфиры спиртов. Растворяют 10 мкмоль спирта, 50 мкмоль подходящего феноцил- или бензоилбромида и 10 мкмоль пиридина в метиленхлориде. Реакционную смесь выдерживают 1 ч при 55°C. Упаривают пиридин и метиленхлорид в токе азота и гидролизуют избыток реагента одной или двумя каплями 2 М хлороводородной кислоты. Удаляют избыток кислоты промыванием 1%-м раствором карбоната натрия. Осадок растворяют в подходящем растворителе и хроматографируют.

2,4-Динитрофенильные производные аминов. К 0,2 мл 3%-го раствора 1-фтор-2,4-динитробензола в диоксане добавляют раствор образца в 1,5 мл 1%-го водного раствора тетрабората натрия. Нагревают раствор 25 мин при 60°C, добавляют 0,2 мл 2 М раствора гидроксида натрия и выдерживают 15 мин. Охлаждают раствор и встряхивают с 1 мл циклогексана. Экстрагируют слой циклогексана 0,1 М раствором карбоната натрия порциями по 2–3 мл. Органическая фаза может быть непосредственно хроматографирована в нормально-фазовом режиме.

Для увеличения чувствительности и селективности анализа в ВЭЖХ используют постколоночную дериватизацию, которая сродни реакционной газовой хроматографии. Этот аналитический прием осуществляется в режиме on-line и заключается во введении электрофорных или хромофорных групп в молекулы разделенных исследуемых соединений, выходящих в потоке элюента из хроматографической колонки, перед их поступлением в ячейку детектора; соответствующая схема прибора представлена на рис. 1.14. Для образования поглощающих УФ-свет или флуоресцирующих производных используют реакторы трех типов: полые стальные капилляры (0,3–0,5 мм Ч 10–30 м), заполненные насадкой трубки (с внутренним диаметром, сопоставимым с диаметром колонки, и длиной 10–15 см) и реакторы с делителем потока.

При разработке постколоночных реакторов приходилось учитывать время пребывания веществ в реакторе, которое должно соответствовать времени, необходимому для проведения реакции. Это время можно менять, варьируя длину реактора. Реакторы с насадкой выбирают в том случае, когда требования к размыванию хроматографических полос достаточно жесткие, а реакторы с делением потока предпочтительны, если процесс получения производных сравнительно медленный [76].

Альтернативным вариантом является постколоночная дериватизация с последующей экстракцией. Так же, как и в реакционной газовой хроматографии, получение производных после выхода компонентов анализируемой смеси из колонки не приводит к изменению их хроматографических характеристик.

Особенности постколоночной дериватизации заключаются в том, что хроматографическому разделению подвергаются компоненты исходной смеси, а не образующиеся производные, как в предколоночном варианте. Продолжи-

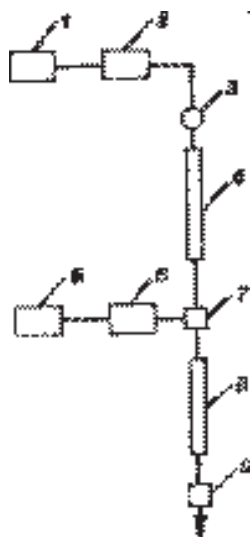


Рис. I. 14. Стандартное аппаратное оформление постколоночной дериватизации в ВЭЖХ [76]. 1 — сосуд с элюентом; 2, 6 — насосы; 3 — узел ввода пробы; 4 — колонка; 5 — сосуд с реагентом; 7 — камера смешения; 8 — реактор; 9 — детектор.

тельность реакции ограничивается достигнутым разделением анализируемых веществ (реакция должна быть достаточно быстрой — от 30 с до нескольких мин — во избежание заметного внеколоночного размывания хроматографической полосы). Артефакты при таком способе получения производных сведены к минимуму [76, 77].

Несомненным достоинством on-line постколоночной дериватизации являются невысокие требования к стабильности получающихся продуктов, что в случае предколоночного превращения, наоборот, лимитирует процесс.

Недостатки и ограничения постколоночной дериватизации следующие:

- для подачи реагента в поток элюента требуется дополнительный насос;
- реагенты и продукты реакции должны быть совместимы с используемой подвижной фазой, поскольку она выступает и как растворитель реакционной системы; в свою очередь, подвижная фаза не должна мешать детектированию и вступать во взаимодействие с реагентом дериватизации и компонентами анализируемой смеси;
- степень конверсии должна быть воспроизводимой (чему способствует сохранение отношения реагент/вещество), при этом сама реакция может и не доходить до конца; в идеальном случае результаты конверсии должны быть близки к количественным;
- избыток реагента не должен мешать детектированию.

Большинство используемых реакций хорошо известны в функциональном органическом анализе, некоторые — специально разработаны для хроматографии. Чаще всего постколоночной дериватизации подвергаются соединения с amino- и гидроксифункциональными группами, а также содержащие карбонильную, карбоксильную и тиольную группировки [76].

В качестве объектов исследования выступают плазма, ткани мозга, моча, сыво-

ротка, в которых определяют аминокислоты, стероиды, катехоламины (см. гл. IV). Многие из описанных в литературе реакций могут быть использованы как в пред-, так и в постколоночном режиме; в ряде случаев последний вариант предпочтителен. Так, например, дериватизация аминогруппы с применением орто-фталевого альдегида в присутствии восстанавливающих агентов этантиола или 2-меркаптоэтанола при $\text{pH} > 7$ приводит с высоким выходом в течение нескольких минут к флуоресцирующему нестабильному производному. Для постколоночного перевода аминокислот в производные распространено использование нингидрина. Реакция заканчивается за 1 мин.

В качестве примера дериватизации целевых компонентов в методиках с применением ВЭЖХ после абсорбционного улавливания вредных веществ из загрязненного воздуха можно привести классическую методику определения альдегидов (получение производных с 2,4-динитрофенилгидразином), которую применяют не реже, чем аналогичную методику с газохроматографическим окончанием [3].

Поглотительный раствор из абсорбера, содержащий гидразоны — производные альдегидов, полученные по реакции с 2,4-ДНФГ, анализировали на жидкостном хроматографе с УФ-детектором (230 нм) после разделения гидразонов альдегидов на колонке (4,6 Ч 250 мм, 5 мкм) с Зорбаксом DDS при 35°C. Подвижная фаза (А — 100% воды, В — 100% акрилонитрила), расход 1 мл/мин. Полученная в этих условиях хроматограмма разделения производных альдегидов представлена на рис. 1.15.

Аналогичный способ (улавливание в абсорбере и дериватизация) применяют в стандартной методике для определения в воздухе неорганических соединений методом ионной хроматографии [69]. Воздух, содержащий Cl_2 , Br_2 , HCl и HBr , со скоростью 0,2 л/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных сосуда с пористой стеклянной пластинкой, охлаждаемых смесью льда и соли. В первом поглотителе находится 5 мл тетрахлорида углерода (поглощение хлора и брома), во втором — 10 мл щелочного раствора пероксида водорода (улавливание HCl и HBr). Отобранная проба хранится 6 ч. Полученный раствор анализируют на ионном хроматографе с кондуктометрическим детектором. C_H составляет 0,048 мкг, что позволяет определять в атмосферном воздухе галогены и галогенводороды на уровне ПДК после хроматографического разделения анионов Cl^- и Br^- , образующихся в поглотительном растворе в результате реакции восстановления.

2.5.4. Газовая хроматография

Комбинация газовой хроматографии с абсорбционным улавливанием загрязнений воздуха и их дериватизацией непосредственно в поглотительном растворе относится к самым популярным методам* в экологическом анализе. К его достоинствам следует отнести высокую селективность определения и низкие значения C_H , определяемые высокой чувствительностью большинства газохроматографических детекторов [3].

Получение производных является одним из наиболее эффективных приемов повышения надежности идентификации целевых компонентов в сложных смесях загрязнений различной природы и токсичности. Дериватизация позволяет с

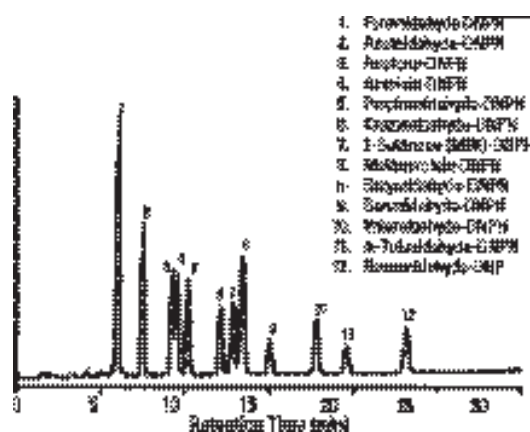


Рис. 1.15. Хроматограмма 2,4-ДНФГ — производных альдегидов C_1 – C_6 , полученная методом ВЭЖХ после абсорбционного улавливания целевых компонентов [45]. Пояснения в тексте.

помощью селективных (специфических) реакций на отдельные функциональные группы получать удобные для хроматографирования соединения, которые данный реагент не образует с остальными компонентами пробы.

Существует по крайней мере несколько десятков химических реагентов на различные функциональные группы органических и неорганических соединений (ОН, SH, COOH, POH, SOH, NOH, ВОH, NH₂, NH и др.), многие из которых выпускаются различными зарубежными фирмами [29–33, 43–45]. Основные селективные реагенты для дериватизации органических и неорганических соединений приведены в табл. 1.14.

2.5.4.1. Карбонильные соединения

Реакционно-хроматографическое определение альдегидов и кетонов, многие из которых (формальдегид, акролеин, ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон и др.) относятся к наиболее важным приоритетным загрязнениям воздуха, принадлежит к самым надежным газохроматографическим методикам (окончание определения может проводиться и методом ВЭЖХ), не требующим дополнительной идентификации [3].

Функциональный анализ, связанный с надежной идентификацией карбонильной группы, основан, главным образом, на селективных химических реакциях, конечными продуктами которых являются оксимы или гидразоны:

Из реактивов, которые используются для получения стабильных и летучих производных альдегидов и кетонов, наиболее популярны *O*-алкилгидроксиламины (табл. 1.15) и 2,4-динитрофенилгидразин. Для проведения реакции карбонильных соединений с гидроксиламином, метоксиламином и бензилоксиамином обычно используют пиридиновый раствор. Для ускорения реакции реакцию смесь нагревают при 60–100°C. Растворитель (пиридин) удаляют испарением в потоке азота, затем анализируемый образец растворяют в этилацетате и аликвотную часть полученного раствора хроматографируют. Иногда (например, в случае идентифи-

* Подробно приемы хемосорбции в сочетании с газохроматографическим определением загрязнений воздуха, воды и почвы рассмотрены нами в монографии [3].

кации стероидов и сахаров) реакцию образования оксимов проводят перед реакцией силилирования. Следует отметить, что оксимы (в определенных условиях) в хроматографической колонке количественно превращаются в соответствующие нитрилы.

Таблица 1.14. Дериватизация химических соединений различных классов в газовой хроматографии [3, 31].

Функциональная группа	Детектор			
	ПИД или масс-спектрометр		Электрозахватный детектор	
	Тип реакции	Реагенты	Тип реакции	Реагенты
Карбоновые кислоты	Силирование	БСТФА* МТБСТФА**	Силирование	
	Алкилирование	Диазометан BF ₃ /метанол Диметилацеталь	Ацилирование	Пентафтор-бензилбромид
Соединения с ОН-группой: – спирты – полиспирты – тиолы – фенолы	Силирование	ТМСИМ ⁺ МСТФА ⁺⁺ МТБСТФА**	Силирование	
	Алкилирование	BF ₃ /метанол	Ацилирование	Пентафтор-бензилбромид
	Силирование	БСТФА МТБСТФА** ТМСИМ	Силирование	
Алкилирование	Алкилирование	Диметилацеталь	Ацилирование	Гептафторбутир-ангидрид Пентафтор-бензилхлорид Пентафторбензил-гидроксиламин 2,4-динитрофе-
	Образование оксимов	Метоксиамины	Оксимы Гидразины	
		$RONH_2 + O=C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \longrightarrow RON=C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} + H_2O$		
		$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} N-NH_2 + O=C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} N=N=C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} + H_2O$		
Амины – первичные – вторичные	Ацилирование	Трифторуксусный ангидрид Пентафторпропионовый ангидрид	Ацилирование	Пентафтор-бензилхлорид Гептафторбутир-илимидазол Гептафторбутир-ангидрид
	Силирование Ацилирование	МТБСТФА** Трифторуксусный ангидрид Пентафторпропионовый ангидрид	Ацилирование	МБТФА*** Пентафтор-бензилхлорид Гептафторбутир-илимидазол
Барбитураты	Алкилирование	Триметиланили-	Образование карбаматов	Трихлорэтилхлор-формат
			Образование	Трихлорэтилхлор-

нилгидразин

(трет.) Эфиры		ниум гидроксид	карбаматов	формиат
– простые	Образование	Пентафторбензил-	То же	Пентафторбензил-
– сложные	карбаматов	хлорид		хлорид
Амиды	Энергичное алкилирование или ацилирование			
Тиолы	Силирование Ацилирование			
Неорганические ионы	Силирование			

* Бис (триметилсилил)трифторацетамид.

**N-метил-N-трет.бутилдиметилсилилтрифторацетамид.

***N-метил-бис(трифторацетамид).

+ N-(Триметилсилил)имидазол.

++ N-метил-N-(триметилсилил)трифторацетамид.

Таблица 1.15. Реагенты для карбонильной группы альдегидов и кетонов [3]

Реагенты	Производные
О-Метилгидроксиламин	О-метилоксим N—OMe N—OMe
О-н-Бутилгидроксиламин	R—C—H R ₁ —C—R ₂ О-н-бутилоксим N—O-н-Bu N—O-н-Bu
О-Бензилгидроксиламин	R—C—H R ₁ —C—R ₂ О-бензилоксим N—OCH ₂ C ₆ H ₅ N—OCH ₂ C ₆ H ₅
О-(Пентафторбензил)-гидроксиламин	R—C—H R ₁ —C—R ₂ О-(пентафторбензил)оксим N—OCH ₂ C ₆ F ₅ N—OCH ₂ C ₆ F ₅
2,4-Динитрофенилгидразин	R—C—H R ₁ —C—R ₂ 2,4-динитрофенилгидразон

О-Алкилгидроксиламины (см. табл. 1.15) успешно используют для синтеза О-алкилоксимов альдегидов и кетонов. Эти производные обладают хорошими «хроматографическими» и «масс-спектральными» свойствами и более высокой термостабильностью, чем исходные соединения:

Эти реагенты особенно полезны при идентификации и определении соединений, содержащих одновременно ОН- и СО-группы.

Аналогичное применение находят и О-н-бутилоксимы, время удерживания которых лежит между временами удерживания О-метил- и О-бензилоксимов.

О-(Пентафторбензил)гидроксиламин незаменим при получении производных, которые сочетают хорошие хроматографические свойства О-алкилоксимов с возможностью их высокочувствительного детектирования с помощью ЭЗД.

Производные могут быть получены из очень небольшого количества (0,1–5,0 нг) пробы. Нижний предел детектирования О-пентафторбензилоксимов с помощью ЭЗД составляет около 5 пг [3].

Очень важным приложением РГХ является дериватизация альдегидов и кетонов для их надежной идентификации и газохроматографического определения в воздухе, воде и почве в смесях с органическими соединениями других классов. Химические реакции карбонильных соединений с оксимами и гидразинами (см. табл. 1.14) специфичны, и метод дериватизации позволяет добиться очень высокой надежности идентификации этих токсичных соединений. Информативность идентификации может достигать 90–100%.

Карбонильные соединения определяют, главным образом, в форме оксимных производных или гидразонов (см. табл. 1.15) с ПИД, ТИД или ЭЗД, а в случае фторированных оксимов — с ЭЗД. При идентификации и определении микропримесей токсичных альдегидов и кетонов в воздухе его пропускают через ловушку с реагентом, где и образуются производные (см. табл. 1.14), или проводят селективные реакции с конденсатом пробы после улавливания и концентрирования карбонильных соединений на сорбентах после их извлечения из ловушки [87]. Основные характеристики подобных методов приведены в табл. 1.16.

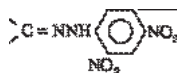


Таблица 1.16. Хемоабсорбционное* извлечение и газохроматографическое определение альдегидов в воздухе [3]

Соединения	Абсорбер	Концентрация, мг/м ³	Детектор	Литература
$\text{>C=O} + \text{H}_2\text{N}-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{>C=N}-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$				
Альдегиды C ₁ –C ₄	Раствор пентафторбензил-гидроксиламина в этаноле	0,001	ТИД	80
Альдегиды	Бензилоксимиана гидрохлорид	0,001	ПИД ТИД	81
Формальдегид, ацетальдегид	Этилмеркаптан	1 нг	ПФД	82
Альдегиды	Водный раствор цистамина	1 нг	ТИД	83
Алифатические и ароматические альдегиды C ₃ –C ₁₀	Раствор □-меркаптоалкиламинов	0,02 мкг	ПФД	84

* Подобные методики, в которых для улавливания из воздуха различных ЛОС (в том числе альдегидов и кетонов) используются ловушки с хемосорбентами (сорбент + химический реагент) или инертным твердым материалом + химический реагент, рассмотрены в разделе 4.10.

Особенно важным для экологии является идентификация и определение низкокипящих альдегидов (формальдегид, акролеин, ацетальдегид), которые попадают в городской воздух с выхлопными газами автомобилей. Аналитический аспект

этой проблемы обсуждается в обзорах [85, 86]. В последнее время все чаще для определения альдегидов используют ВЭЖХ [87, 88], тем не менее, газовая хроматография остается основным методом для идентификации этих летучих токсичных ЛОС в воздухе, воде и почве [3].

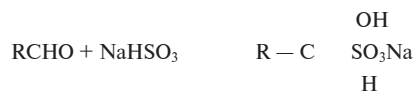
Трудности прямого хроматографирования альдегидов связаны с тем, что в системе газового хроматографа или хромато-масс-спектрометра формальдегид легко полимеризуется, особенно при температурах ниже 100°C и в присутствии других полярных соединений. Этим можно объяснить плохую открываемость формальдегида методом ГХ/МС и заниженные результаты при его определении методом газовой хроматографии [89]. Поэтому в аналитической практике для этой цели чаще применяют метод РГХ, а для получения удобных для хроматографирования органических производных карбонильных соединений используется около 20 различных реагентов. Наиболее популярным из них является 2,4-динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ), который превращается в гидразон при взаимодействии с альдегидами или кетонами:

Эта реакция, характерная для альдегидов и кетонов, относится, вероятно, к числу наиболее изученных и успешно применяемых среди всех качественных реакций и методик получения производных для газовой хроматографии [90]. Более того, общие методические приемы, разработанные для этой реакции, служат моделью для проведения ряда других сходных химических процессов, таких как получение озазонов, семикарбазонов, оксимов и других арилгидразонов.

Из других реакций альдегидов и кетонов, используемых для получения их производных, следует отметить реакцию с гидрохлоридом гидросиламина, протекающую по механизму реакции с 2,4-ДНФГ:

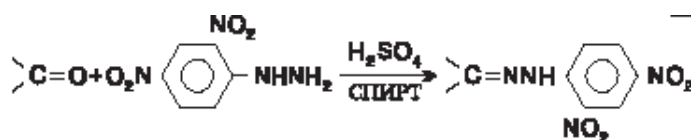


Одной из основных качественных реакций, указывающих на присутствие различных карбонильных соединений, является реакция образования продуктов присоединения с бисульфитом натрия:



По-видимому, первыми использовали 2,4-ДНФГ для определения карбонильных соединений японцы, а за последние 25 лет число методик, основанных на этой реакции (газовая хроматография или ВЭЖХ), возросло до нескольких сотен [3]. В качестве детекторов для фиксирования образующихся в результате реакции гидразонов (см. выше) применяют ПИД или ЭЗД. Отмечена высокая чувствительность к формальдегиду у фотоионизационного детектора, с помощью которого обнаруживали в воздухе CH_2O в концентрации 0,1 ppb [91].

Наиболее часто после хемосорбционного или сорбционного улавливания альдегидов и кетонов (см. табл. 1.16) их определяют методом РГХ в виде



производных с димедоном, 2-(гидрокси́метил)пипериди́ном, ацетилацетоном и ацетатом аммония, 0-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином и 2,4-ДНФГ [3].

Получение бромпроизводных О-бензилоксимов [92] или О-метилоксимов [93] было использовано (см. также табл. 1.14 и 1.15) для разработки надежной методики определения акролеина и кротонового альдегида в выхлопных газах автомобилей с дизельными двигателями. От 3 до 40 л воздуха со скоростью 0,5–1,0 л/мин аспирировали через два последовательно соединенных абсорбера с этанолом (10 мл), объединяли оба экстракта и добавляли к 2 мл полученного раствора 1 мл 2М раствора ацетата натрия и 1 мл водного раствора гидрохлорида О-бензилгидроксиламина (или О-метилгидроксиламина). Реакционную смесь выдерживали в течение 20 мин при комнатной температуре и добавляли 0,2–0,5 мл 2–3М растворов H₂SO₄, KBr и KBrO₃. После выдерживания смеси в течение 15 мин при 20°С добавляли 0,05М раствор тиосульфата натрия для восстановления избытка брома, пропускали реакционную смесь через патрон с Sep-Pak C18, элюировали образовавшиеся производные эфиром и 4 мкл экстракта хроматографировали на колонке (2 м Ч 3 мм) с 3% нитрилсиликона ХЕ-60 на хромосорбе W при 90°С с использованием ЭЗД. Предел обнаружения 1 ppb [92, 94].

С помощью этой методики были измерены содержания акролеина в туннеле с интенсивным автомобильным движением (Япония). Полученная хроматограмма представлена на рис. 1.16.

Бензилоксимные производные монокарбонильных соединений использовались для их надежной идентификации и определения в сигаретном дыме [95], а для анализа смеси ацетона, формальдегида, ацетальдегида и уксусной кислоты эти полярные соединения первоначально превращали в соответствующие спирты в реакторе с NaBH₄ [96]. При определении летучих карбонильных соединений в сигаретном дыме [83] его пропускали через абсорбер с водным раствором цистамина*, после чего карбонильные соединения были дериватизированы в тиазолидины и проанализированы методом газовой хроматографии с ТИД. Такая методика, основанная на комбинации получения производных и селективного детектирования, позволила с информативностью, близкой к 100%, идентифицировать множество альдегидов и кетонов в дыме 26 коммерческих сортов сигарет. Общее извлечение карбонильных соединений составило от 2,37 до 5,14 мг на одну сигарету, причем в этих экстрактах больше всего было обнаружено ацетальдегида, бутанала, гексаналя, пропаналя, ацетона, октаналя, 2-метилпропаналя и формальдегида. Хроматограмма компонентов экстракта сигаретного дыма представлена на рис. 1.17.

Ацетальдегид был идентифицирован во всех 26 пробах, а его количество составило 46–72% от всех карбонильных соединений пробы. Количество формальдегида колебалось от 73,8 до 283,8 мкг на сигарету. Проведенный эксперимент позволил предположить, что токсичные карбонильные соединения образуются

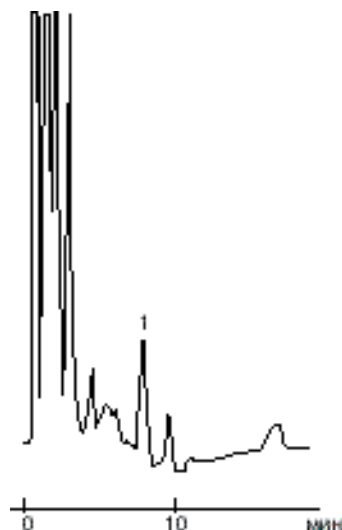


Рис. 1.16. Типичная хроматограмма выхлопных газов автомобиля [94]. Условия в тексте. 1 — пик акролеина (бромпроизводное О-метилоксима).

из липидов и воска (парафина), содержащихся в табачных листьях.

Формальдегид можно определять и в виде бис-этилтиометана после его взаимодействия с этилмеркаптаном [82]. Образующееся при этом производное фиксируют с помощью ПФД на уровне 1 нг.

При обнаружении формальдегида в сложных смесях с другими ЛОС чаще других используют реакцию превращения гидразинов в гидразоны (см. выше) и фиксируют образовавшийся гидразон формальдегида с помощью ПИД или ЭЗД. Воздух аспирируют через поглотитель с дистиллированной водой или насыщенным раствором 2,4-ДНФГ в 0,1 н серной кислоте (3:1) со скоростью 1 л/мин. В первом случае к 1 мл 2%-ного раствора добавляют по 1 мл 0,2%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2 н HCl и выдерживают смесь 3 ч при комнатной температуре. Полученное производное экстрагируют 1 мл толуола и аликвотную часть экстракта анализируют на хроматографе с ЭЗД и насадочной колонкой с 5% SE-30 на хроматоне N [97].

Во второй методике к поглотительному раствору приливают 5 мл сероуглерода и после расслоения раствора отбирают пипеткой нижний слой, аликвотную часть которого анализируют на стеклянной колонке (1,8 м x 3 мм) с 3% OV-1 на Газхrome Q при 195°C с ПИД. Последняя методика применялась для идентификации и определения альдегидов C₁–C₅, причем предел обнаружения формальдегида в форме гидразона формальдегида с ПИД или ЭЗД оставляет 0,1 нг [98].

Предложен новый вариант РГХ-определения формальдегида [99] в воде и воздухе, заключающийся в превращении СН₂О в гексаметилентетрамин (уротропин) с последующей его регистрацией с помощью ПИД. Результаты хорошо

* (H₂NCH₂CH₂)₂S₂ — Бис(□-аминоэтил)дисульфид; используется для профилактики и лечения лучевой болезни.

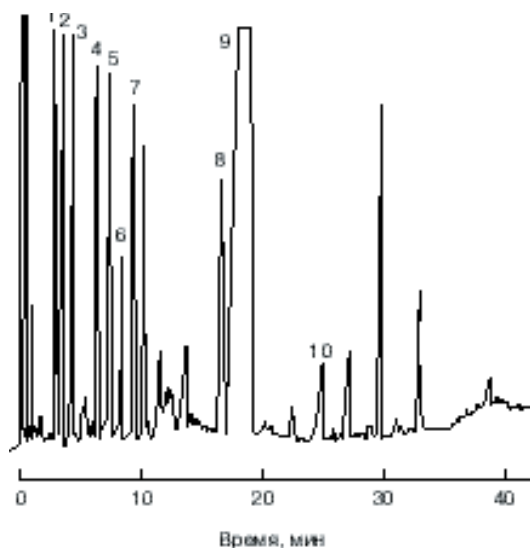
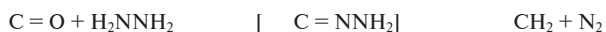


Рис. 1.17. Хроматограмма тиазолидиновых производных альдегидов в экстракте из конденсата сигаретного дыма [83], полученная на капиллярной колонке из плавленного кварца (30 м x 0,25 мм) с DB-1 (пленка 1 мкм) при программировании температуры (60–180°C) с ТИД. 1 — тиазолидин (производное формальдегида); 2 — 2-метилтиазолидин (производное ацетальдегида); 3 — 2,2-диметилтиазолидин (производное ацетона); 4 — 2,4,5-триметилтиазолидин (внутренний стандарт); 5 — 2-этилтиазолидин (производное пропаналя); 6 — 2-изопропилтиазолидин (производное 2-метилпропаналя); 7 — 2-пропилтиазолидин (производное бутаналя); 8 — 2-пентилтиазолидин (производное гексаналя); 9 — S-тиазолидин (производное никотина); 10 — 2-гептилтиазолидин (производное октаналя).

согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ВЭЖХ (превращение в 2,4-ДНФГ), а погрешность определения не более $\pm 15\text{--}20\%$ относительных. В другой работе этих авторов для РГХ-определения альдегидов и кетонов в воздухе рабочей зоны было использовано хроматографирование производных карбонильных соединений, полученных по реакции Кижнера [100]:



Анализируемый воздух в течение 20 мин пропускали со скоростью 0,5 л/мин через поглотитель с пористой пластинкой, заполненный раствором гидразина. В процессе хроматографирования образующиеся гидразоны разлагались при 270°C в колонке - реакторе, представляющем собой стеклянную трубку (3 м Ч 3 мм) со щелочным катализатором (20% KOH на хромосорбе W). Углеводороды, образующиеся в результате реакции Кижнера (образование циклопропанового кольца) разделяли на насадочной колонке (3 м Ч 3 мм) с 20% метилсиликона SE-30 на хроматоне N-AW при 60°C с ПИД. Для поглощения избытка гидразина и одного из продуктов его разложения (побочный продукт аммиак) использовали форколону (30 см x 3 мм) с Хезасорбом AW, пропитанный раствором HgSO₄ в серной

кислоте, и нагреваемую до температуры 60°C. Для формальдегида, акролеина и ацетона C_H составляет 4–5 мг/м³ при относительной погрешности не более ±10%. Надежность идентификации карбонильных соединений по этой методике достаточно высока (информативность может достигать 85–90%).

2.5.4.2. Амины и гидразины

Применение РГХ позволяет не только избежать трудностей, связанных с хроматографированием полярных и реакционноспособных аминов (образование хвостов, адсорбция на твердом носителе, реакции с насадкой и т. п.), но и значительно повысить надежность их идентификации в сложных смесях с другими ЛОС. Возможности такой идентификации аминов и родственных им соединений (амиды, аминспирты, нитросоединения, нитрилы, нитрозамины и др.) в виде производных видны из табл. I.17.

Таблица I.17. РГХ-определение азотсодержащих органических соединений в воздухе [3]

Соединения	Реагент	Определяемые содержания	Детектор	Литература
Ароматические амины в воздухе и сигаретном дыме	Водный раствор диметилхлортиофосфата	30–100 пг	ПФД	101
Моно-, ди- и триэтанолламины, изопропаноламин в воздухе рабочей зоны	(Пентафторбутирил)имидазол	10 пг	ПИД	102
Диэтилендиамин (пиперазин) в моче и воздухе	Этил- и изобутилхлорформаты	20нг/мл	ТИД	103
Амины (продукты разложения пенополиуретана)	Гептафтормасляный ангидрид	пг	ЭЗД	104
Моноэтаноламин в воздухе	Циклогексанон	1 мкг	ТИД	105
Диэтанол-N-нитрозамин (антиоксидант СОЖ)	Алкилирование до ТМС-производных	10 мкг	ПИД	106
N-Нитрозоаминокислоты	Диазометан - метанол	10 мкг	ПИД	107
N-Нитрозамины (газовыделения из резины)	Гептафтормасляный ангидрид	пг	ЭЗД	108
Алифатические и алициклические амины в воздухе	То же	пг	ЭЗД	109
Никотин [α-(N-метил-β-пирролидил)-пиридин] в воздухе жилых помещений	Продукты алкилирования	0,01 мкг	ПИД	110
Акрилонитрил	Бромная вода	0,02 мг/м ³	ЭЗД	111
	Нитрит натрия	То же	ЭЗД	112

Анилин и метиланилины	Пентафторпропионовая кислота	0,001 мг/м ³	ТИД	113
-----------------------	------------------------------	-------------------------	-----	-----

При определении аминов в воздухе и газовой выделении из полимеров их улавливали в трубке с оксидом алюминия [102] или поглощали слабыми растворами HCl или H₂SO₄ [103, 104, 109]. После этого проводили дериватизацию непосредственно в поглотительном растворе или в экстракте с сорбента, используя соответствующие реагенты (см. табл. I.17). Иногда реагент для получения производного помещают непосредственно в ловушке: при улавливании из воздуха моноэтаноламина концентрационную трубку заполняли реагентом (циклогексанон), нанесенным на амберлит ХАД-4 [105].

Разделить производные аминов и родственных им соединений можно на различных колонках, лучшими из которых признаны колонки с силиконовыми НЖФ [102–105] или полярным полиэтиленгликолем ПЭГ 20М [105, 110]. В последнем случае производное моноэтаноламина после десорции метанолом анализировалось на капиллярной колонке (20 м Ч 0,53 мм) с DB-Wax при 120°C с ТИД. При отборе 10 л воздуха C_H составляет 0,5 мг/м³ [125], причем надежность результатов идентификации не хуже, чем при использовании ГХ/МС.

Очевидно, лучшим способом надежной идентификации и высокочувствительного и селективного определения низких содержаний аминов является превращение их в амиды гептафтормасляной кислоты (см. табл. I.17). Этот способ позволяет снизить C_H почти на порядок по сравнению с традиционным хроматографированием аминов, а информативность идентификации приближается к 100%. Надежность результатов идентификации определяется тремя моментами: селективное улавливание аминов (растворы минеральных кислот), получение производных с селективным реагентом и специфическое детектирование с помощью ЭЗД или ТИД [109].

Важным практическим применением РГХ в анализе загрязнений воды и воздуха является определение чрезвычайно токсичных изоцианатов, используемых в качестве пенообразующего агента в синтезе пенополиуретанов (поролон), в производстве пестицидов, в металлургии и др. Прямое газохроматографическое разделение реакционноспособных изоцианатов является проблематичным, что объясняется наличием у этих ЛОС системы кумулированных связей —N=C=O. Поэтому, как правило, эти токсичные соединения определяют методом РГХ, что одновременно позволяет увеличить достоверность идентификации целевых компонентов.

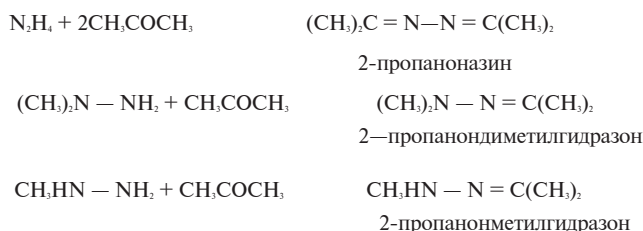
Для получения производных 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты первоначально подвергают гидролизу в кислой среде, превращая их в соответствующие толуилендиамины, которые затем дериватизируют по реакции алкилирования и анализируют производные на колонке с силиконовой НЖФ и с ЭЗД или ТИД в качестве детекторов. Еще чаще для этой цели применяют в качестве реагента ангидрид гептафтормасляной кислоты. Анализируемый воздух пропускают через слабые щелочные или кислые растворы, которые затем нейтрализуют, обрабатывают реагентом и хроматографируют аликвотную часть реакционной смеси на насадочной или капиллярной колонке с силиконовыми НЖФ с ЭЗД или ТИД

[114, 115].

При определении следов 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов [116] 10 л воздуха аспирируют через ловушку с соляной кислотой и экстрагируют продукты гидролиза (соответствующие амины) хлороформом. Экстракт подщелачивают 40%-ным раствором NaOH, добавляют 20 мкл $(CF_3CO)_2O$ — трифторуксусного ангидрида и после концентрирования выпариванием растворяют остаток в толуоле. Полученные фторпроизводные хроматографируют на стеклянной колонке (2 м Ч 3 мм) с 5% OV-1 на Газохроме Q 180°C с ЭЗД (проба 0,5 мкл) или ТИД (проба 4 мкл).

Определение в воздухе анилинов основано на улавливании их раствором кислоты, экстракции и последующем ацилировании с пентафторпропионовой кислотой [113]. Смесь фторпроизводных анилинов разделяли на капиллярной колонке, используя в качестве селективного детектора ТИД. Для анилина S_H составляет 250 пикомолей, а информативность идентификации не менее 90—100% (рис. I.17-А).

Дериватизация позволяет решить целый ряд трудных для аналитика задач, в том числе — задачу определения очень неустойчивых и токсичных гидразинов (табл. I.18), относящихся к высокоэнергетическим пропеллантам ракетного топлива, в воздухе рабочей зоны или на пусковой площадке ракет [117]. Около 2 л воздуха со скоростью 200 мл/мин аспирируют через поглотитель с пористой пластинкой, содержащий 2 мл ацетона. В результате реакции образуются ацетилпроизводные гидразинов:



Для разделения производных применяют метод газовой хроматографии с ТИД. Хроматограмма приведена на рис. I.18а. Количественное определение гидразинов по градуировочному графику (рис. I.18б) можно осуществить с достаточно высокой точностью в интервале содержаний 1—10 наномоль/мл. Для концентрации гидразина 90 ppb S_f менее 5%, а S_H составляет 4 ppb. Метод позволяет добиться информативности не менее 90—95%.

Таблица I.18. Рекомендуемые уровни экспозиции* для гидразинов в США, ppb [117]

* В России ПДК гидразина и его производных в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³, что соответствует примерно 100 ppb.

** Американская правительственная конференция безопасности и здоровья (США).

*** Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья (США).

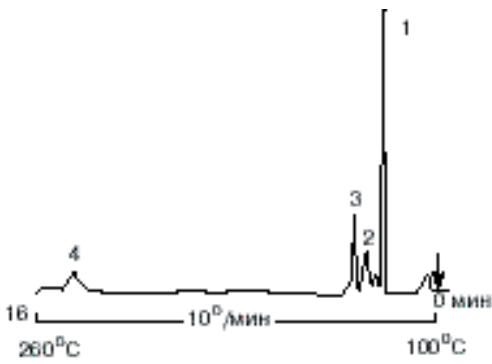


Рис. I.17-А. Хроматограмма разделения загрязняющих воздух ароматических аминов (продуктов термодеструкции пенополиуретана) после их дериватизации по реакции ацилирования с пентафторпропионовой кислотой, полученная на стеклянной капиллярной колонке (20 м Ч 0,3 мм) с PS-225 и ТИД. Пик анилина 250 пкмоль. 1 — анилин; 2 — 2-метиланилин; 3 — 4-метиланилин; 4 — метилendiанилин [113].

2.5.4.3 Фенолы и хлорфенолы

Стандартная методика определения фенола, ксиленолов и крезолов в атмосферном воздухе основана на абсорбционном улавливании следовых количеств этих токсичных веществ с последующей дериватизацией и газохроматографическим определением образовавшихся производных [69]. Воздух пропускают через два последовательно соединенных поглотителя с 10 мл водного раствора, содержащего 2-нафтол и карбонат натрия. Пробы хранят в холодильнике в тщательно закупоренной силанизированной посуде при 4–10°C не более 5 суток. Затем раствор помещают в делительную воронку, вносят 0,4 мл уксусного ангидрида (реагент для

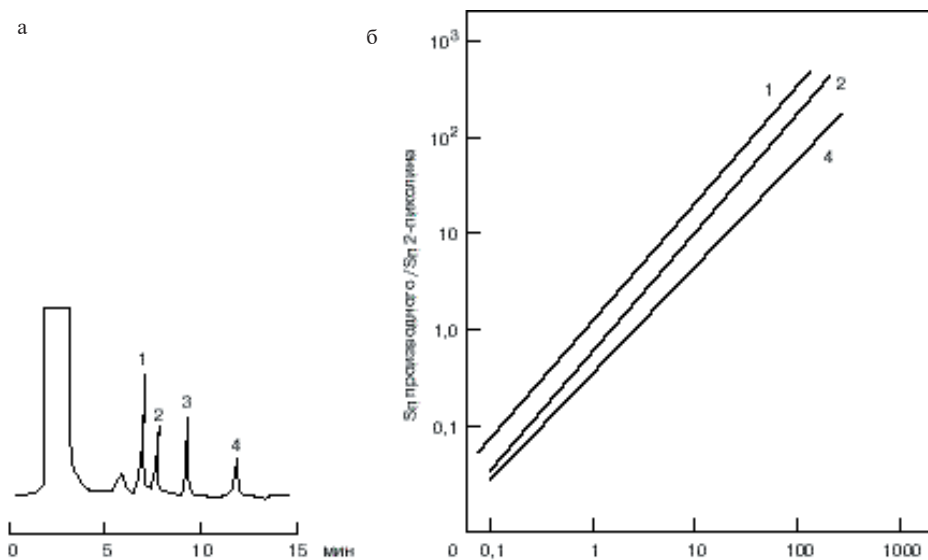
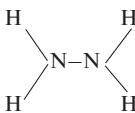
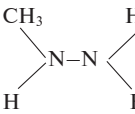
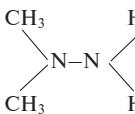


Рис. I.18. Хроматограмма ацетонпроизводных гидразинов [117], полученная с использованием ТИД (а) и градуировочный график для определения гидразинов (б). 1 — 1,1-диметилгидразин (0,5 нг); 2 — метилгидразин (0,4 нг); 3 — 2-пиколин (внутренний стандарт); 4 — гидразин (0,3 нг).

дериватизации) и содержимое воронки встряхивают в течение 4 мин. Образовавшиеся ацетаты дважды экстрагируют метилхлоридом порциями по 2 мл. Экстракт упаривают в токе азота до объема 0,01–0,02 мл. Несколько мкл полученного раствора анализируют на хроматографе модели 3700 с ПИД и насадочной колонкой с силиконовой НЖФ при 140°C.

Хлорфенолы, которые относятся к приоритетным загрязнениям воды, почвы и воздуха, можно надежно идентифицировать и определять количественно в сложных смесях с другими ЛОС в виде ацетилпроизводных (высокохлорированные фенолы) или в форме пентафторбензилпроизводных (низкохлорированные фенолы). В первом случае для получения производных пентахлорфенола применяют диазометан или уксусный ангидрид с последующим определением продуктов реакции (этиловые и метиловые эфиры) с помощью ПИД [3]. Снизить C_H , например, при определении хлорфенолов в воздухе рабочей зоны, можно, применяя ЭЗД.

Пентахлорфенол и \square -гексахлорциклогексан можно хроматографировать в форме производных с гидроксидом триэтилсульфония. Около 1 м³ воздуха пропускают через абсорбер с 20 мл 0,1 М раствора K₂CO₃, содержащего 10 нмоль/л 2,4,6-трибромфенола (внутренний стандарт), экстрагируют подкисленный погло-

Пропеллент	Структурная формула	ACGIH** ppb	NIOSH*** ppb
Гидразин		100	30
Монометилгидразин		200	40
Несимметричный диметилгидразин ¹⁾		500	60

тительный раствор

1 мл толуола с последующей реэкстракцией толуольного раствора воднометанольным раствором, содержащим 0,1 моль/л реагента — гидроксида триэтилсульфония. Экстракт анализируют на капиллярной колонке (25 м Ч 0,25 мм) с SE-54 и ЭЗД. Предел обнаружения около 0,05 мкг/м³ [3, 118].

2.5.4.4. Циановодородная кислота и ее производные

Очень токсичные пары циановодородной (синильной) кислоты и фосгена (отно-

¹⁾Техническое название «гептил» — один из главных компонентов ракетного топлива. Обладает выраженным канцерогенным действием. В местах падения ракет и их частей может создать опасную экологическую обстановку.

сящихся к боевым отравляющим веществам периода первой мировой войны) являются одной из главных причин отравления людей во время пожаров в зданиях и помещениях, отделанных пластическими и полимерными материалами, особенно пенополиуретаном.

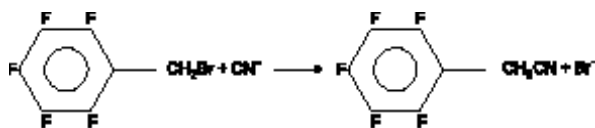
Простая, чувствительная и селективная методика определения в воздухе очень низких содержаний ($2 \times 10^{-7}\%$) HCN может быть реализована после хемосорбционного поглощения паров кислоты водным раствором щелочи. В щелочной среде происходит реакция цианид-иона с пентафторбензилбромидом, приводящая к образованию пентафторбензилцианида:

Полученное производное анализировали на колонке (2 м Ч 2 мм) с 10% OV-17 на хромосорбе W при применении ЭЗД и азота в качестве газа-носителя. Учитывая селективность хемосорбционного извлечения HCN и последующее превращение кислоты во фторпроизводное, детектируемое селективным к галогенам ЭЗД, информативность идентификации в данном случае не может быть ниже 100% [119].

Хемосорбционное концентрирование акрилонитрила при определении его в воздухе рабочей зоны в присутствии HCN не требует дополнительной идентификации. Воздух пропускают через абсорбер со щелочным раствором $KMnO_4$ [111] или через два последовательно расположенных поглотителя, один из которых со щелочным раствором перманганата калия, а другой — с 40%-ным раствором K_2CO_3 [112]. Предел обнаружения акрилонитрила в виде соответствующего производного с ЭЗД составляет $0,02 \text{ мг/м}^3$. Применение ТИД дает возможность определять ацетонциангидрин с $C_H 0,2 \text{ мг/м}^3$ после улавливания этого опасного соединения в 0,1 н водный раствор серной кислоты [120].

Как и при селективном поглощении из воздуха аминов (см. выше), абсорберы с сильными кислотами или щелочами оказались пригодными для улавливания микропримесей изоцианатов. В первом случае использовали поглотитель с 10 мл 10%-ного раствора HCl или смесь соляной и уксусной кислот. Во втором — применяли поглотитель с 10 мл 0,2%-ного раствора KOH в этаноле. В обоих случаях использование селективного поглощения целевых компонентов не требует дополнительной идентификации. Полученные растворы обрабатывали ангидридом гептафтормасляной кислоты и определяли полученные производные с ЭЗД или ТИД после разделения компонентов реакционной смеси на стеклянной колонке с силиконом OV-1 при $180\text{--}220^\circ\text{C}$. Предел обнаружения — на уровне наногرامмов, а информативность идентификации приближается к 100% [3, 114, 116].

Эти методики использовали для однозначной идентификации и селективного определения в воздухе аминов, амидов и изоцианатов, в том числе таких токсичных и опасных соединений, как 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианаты, аминокислоты и 1,6-гексаметилендиизоцианат, а также 3,3'-дихлор-3,4'-диаминодифенилметана. В некоторых случаях улавливание осуществляли непосредственно



в растворе реагента, например, 1-(2-пиридил)-пиперазина, с которым 2,4-толуилендиизоцианат образует соответствующее производное [3, 116].

Ввиду высокой реакционной способности изоцианатов (метил-, бутил-, фенилизоцианаты, толуилендиизоцианаты и др.) [213] и тиоцианатов [214] после абсорбционного (хемосорбционного) улавливания из воздуха их подвергают дериватизации, а для определения используют методы фотометрии, ТСХ, ГХ и ВЭЖХ (главный метод) [213]. В обзоре [214] рассмотрены способы получения производных тиоцианатов, а в фундаментальном обзоре [213] обсуждаются методы определения изоцианов в воздухе, в том числе и в режиме мониторинга.

2.5.4.5. Карбоновые кислоты

Низкомолекулярные жирные кислоты C_2 — C_5 , относящиеся к сильным одорантам, поглощали из воздуха в трубке со стеклянными шариками, обработанными 1%-ным раствором NaOH или в абсорбере на 50 мл с таким же раствором щелочи. Эффективность улавливания выше 90% (табл. I.19). Последующий перевод сконцентрированных в щелочной ловушке кислот в триметилсилильные производные по реакции с триметилсилилимидазолом позволяет определять эти токсичные ЛОС с C_H 0,5—1 ppb [121]. Типичная хроматограмма насыщенных кислот в атмосферном воздухе приведена на рис. I.19.

Таблица I.19. Извлечение (%) низших карбоновых кислот (сухой сульфат натрия в растворе диэтилового эфира) [121]

Проба	Кислоты					
	C_2	C_3	изо- C_4	н- C_4	изо- C_5	н- C_5
	Концентрация, мкг/мл					
1	30	30	20	20	20	20
2	98	99	101	99	100	99
3	101	103	101	102	102	104
4	99	98	95	98	97	100
4	100	101	99	99	100	97
Среднее извлечение, %	100	100	99	100	100	100
Коэффициент вариации, %	1,3	2,2	2,9	1,7	2,1	2,9

При определении в воздухе рабочей зоны муравьиной кислоты в виде этилформата ее улавливают из воздуха в абсорбере с 15 мл 0,1 н NaOH. Предел обнаружения 0,1 мг/м³. При одновременном присутствии в воздухе муравьиной и уксусной кислот их поглощали в двух последовательно расположенных абсорберах, содержащих по 10 мл 0,1 н раствора Na_2CO_3 , через которые пропускали 50 л воздуха с расходом 1—2 л/мин [122]. Сконцентрированные кислоты можно регенерировать добавлением 1 мл 0,5 н HCl и анализировать прямым методом на стальной колонке (2 м Ч 3 мм) с Порапаком Q содержащим 4% (85%-ной) H_3PO_4 .

Однако чаще всего карбоновые кислоты анализируют в виде производных, например, в виде метиловых или этиловых эфиров. К концентрату в абсорбере [122] добавляют 2 мл смеси (80 мл метанола и 20 мл концентрированной серной

кислоты), выдерживают смесь в склянке на 40 мл в течение 4 ч при 60°C, а затем хроматографируют 1 мл паров над раствором на хроматографе с ПИД (рис. I.20).

2.5.4.6. Соединения серы и фосфора

Простой способ концентрирования меркаптанов состоит в поглощении их из воздуха в раствор AgNO_3 с последующим выделением (при добавлении HCl) целевого компонента и газохроматографическим анализом [3]. Сложные смеси серусодержащих соединений улавливали из воздуха в трубке (20 см Ч 1,5 см) с 3–5 г целита С–22, пропитанного 10%-ным раствором Na_2CO_3 и CdCl_2 или AgNO_3 и H_2SO_4 при охлаждении твердой углекислотой. Далее термодесорбция в испарителе хроматографа и анализ с ПФД. Надежность идентификации сернистых соединений после хемосорбционного улавливания и применения селективного ПФД очень велика.

Аналогичные способы извлечения используют для H_2S , SO_2 и CS_2 . Диоксид серы поглощают 0,05 М водным раствором моноэтаноламина [123]. Мешающий определению диоксид азота предварительно поглощают 0,6%-ным раствором сульфаминовой кислоты, а сероводород — раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Аммиак, хлор и хлороводород не мешают определению, т. е. хемосорбционное улавливание SO_2 позволяет однозначно идентифицировать его в смеси сопутствующих ему неорганических газов.

Фосфин и сероводород можно поглощать в абсорбере с водным раствором хлорида меди (2+), причем метод селективен в присутствии CO_2 и SO_2 [124]. Для определения PH_3 в газах можно воспользоваться хемосорбционным поглощением этого токсичного газа раствором йода в этаноле [125]. Образующийся этиловый

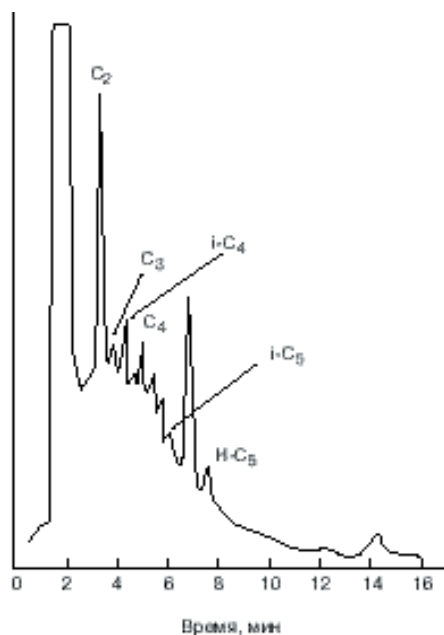


Рис. I.19. Типичная хроматограмма низших карбоновых кислот C_2 – C_5 (триметилсилильные производные) в атмосферном воздухе, полученная на стеклянной колонке (2 м х 3 мм) с 3% OV-17 на хромосорбе G при программировании температуры (35–110°C) и применении ПИД [121].

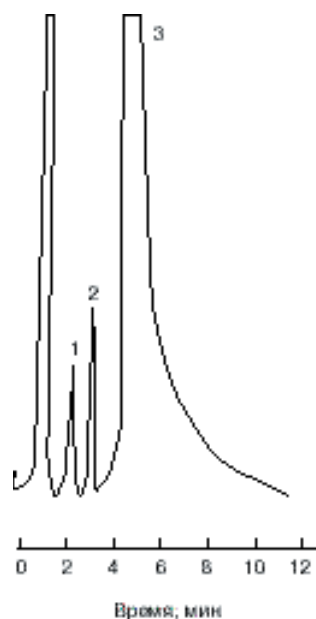


Рис. 1.20. Хроматограмма метиловых эфиров уксусной и муравьиной кислот в воздухе рабочей зоны, полученная в варианте анализа равновесного пара на стальной колонке (4 м Ч 3 мм) с 10% FFAP на хромосорбе WAW-DMCS при 60°С с ПИД: 1 — метилформиат; 2 — метилацетат; 3 — метанол [122].

эфир фосфористой кислоты определяют на хроматографе с ПИД. Проба может храниться до анализа без изменения в течение 10 дней.

Важным приложением метода РГХ является идентификация следовых количеств ОВ в местах хранения, захоронения или в процессе их уничтожения.

Для индикации \square -люизита его переводят в ацетилен в паровой фазе (обработка люизита щелочью) и определяют с ПИД или получают производное в растворе взаимодействием люизита с 1,2-этандиолом и фиксируют его ПФД. Второй способ более предпочтителен. Воздух пропускают через абсорбер с водным раствором аскорбиновой кислоты в течение 12 ч со скоростью 1 л/мин. Содержимое поглотителя обрабатывают 1,2-этандиолом, связывают избыток реагента нитратом серебра, экстрагируют продукты реакции толуолом и хроматографируют. Предел обнаружения 0,0003 мг/м³ (ПДК люизита в воздухе рабочей зоны 0,0002 мг/м³, а в атмосфере — $3 \square 10^{-6}$ мг/м³) с погрешностью $\pm 60\%$ [126].

Метод конверсии люизита в ацетилен, позволяющий, однако, добиться существенно более низкого C_H , использован в работе [127]. Около 100 л воздуха со скоростью 10 л/мин пропускают через поглотитель Рыхтера с 5—10 мл 2,2%-ного раствора триэтанолamina в 0,1 н HCl. Затем через поглотитель пропускают дополнительно 100 л воздуха или инертного газа, не содержащих ацетилена, количественно переносят содержимое поглотителя в пенициллиновый флакон, выдерживают его 50 мин при интенсивном периодическом встряхивании содержимого и вводят 1—2 мкл паровой фазы в испаритель хроматографа. В процессе обработки пробы происходит гидролиз люизита с образованием ацетилена по реакции:



Пламенно-ионизационный детектор позволяет определять несколько наног-раммов люизита в виде ацетилена в конвертируемой пробе. Предел обнаружения составляет $(1-2) \cdot 10^{-5}$ мг/м³, а погрешность не превышает $\pm 25\%$ относительных. Газохроматографическому определению мешает С₂Н₂, поэтому в методике используют хемосорбционное улавливание примесей люизита, при котором поглощается люизит, но не ацетилен.

Возможности определения \square -люизита в воздухе* при его извлечении с помощью различных хемосорбентов, лучшим из которых является раствор триэ-таноламина в соляной кислоте, видны из табл. I.20.

Таблица I.20. Извлечение α -люизита из воздуха с помощью различных хемосорбентов [127]. Исходная концентрация α -люизита $(3,5-4,5) \cdot 10^{-3}$ мг/м³

Сорбент	Количество хемосорбента	Проба воздуха, л	Найдено люизита (в виде С ₂ Н ₂), %
Силохром С-120	0,5% полиэтиленimina	300	39,0
То же	0,5% ПЭГ 499	300	47,0
То же	0,5% триэтанoламина	300	50,0
То же	0,5% моноэтанoламина	300	40,0
Инертoн супер	5,0% моноэтанoламина	200	20,0
Пенополиуретан	5% триэтанoламина	300	47,0
0,1 н НСl	5% триэтанoламина	300	86
То же	2,2% триэтанoламина	300	100

Дериватизацию использовали и при определении в атмосферном воздухе паров очень токсичных алкилфосфоновых кислот (продукты кислотного разложения нервно-паралитических газов) [3]. Методом газовой хроматографии определяли аминокспирты в воздухе, воде и битумносолевой массе, образующейся в процессе детоксикации боевых отравляющих веществ [128]. В качестве реагента дериватизации использовали хлороводородную кислоту и уксусный ангидрид. Моноэтанoламин и его соли с HF, HCl и алкилфосфоновыми кислотами превращали в ацильные производные, которые определяли на газовом хроматографе с С_н на уровне 0,0005%.

Прием дериватизации может оказаться полезным и во многих других случаях определения ЛОС в воздухе [3]. Для селективного определения стирола в смеси с другими ароматическими углеводородами воздух пропускали через поглотитель с раствором брома в этаноле, а образовавшийся 1,2-дибромстирол фиксировали с помощью ЭЗД на уровне 0,01 мг/м³ [129].

Стандартная российская методика определения хлорангидрида \square -ацетилмеркаптопропионовой кислоты в атмосферном воздухе [69] предполагает перевод целевого компонента путем гидролиза и омыления в уксусную кислоту, экстракцию ее диэтиловым эфиром и газохроматографический анализ экстракта с ПИД. Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера в течение 25 мин. Срок хранения пробы в холодильнике 5 суток. Предел обнаружения составляет 0,005 мкг, что позволяет определять в воздухе ОБУВ целевого компонента (0,03 мг/м³) с погрешностью $\pm 16\%$.

2.5.4.7. Фтор и его соединения

Газохроматографическое определение трифторуксусной кислоты — продукта распада некоторых фтор- и хлоруглеводородов (заменителей фреонов) в воздухе и воде основано на получении летучего производного (метилтрифторацетата) по реакции с диметилсульфатом в концентрированной серной кислоте с последующим анализом равновесного пара на капиллярной колонке (27,5 м Ч 0,32 мм) Пираплот Q при программировании температуры с ЭЗД [130]. Из воздуха галогенуглеводороды извлекали в абсорбере с NaHCO_3 и глицерином. C_H может достигать 1 нг/м³. Методику применяли при определении контролируемых компонентов в воздухе, тумане, дождевой и природной водах, а для их извлечения из воды применяли экстракцию эфиром и реэкстракцию водным раствором бикарбоната натрия (C_H составляет 25 нг/л).

Особенно часто используют дериватизацию при определении в воздухе агрессивных и реакционноспособных неорганических соединений, поскольку этот способ часто является единственно приемлемым, особенно для фторидов и многих интергалогидных соединений [3, 4].

Чрезвычайно высокая реакционная способность многих фторидов (F_2 , HF, ClF_3 , ClF_5 , BF_3 и др.) позволяет проводить их прямое хроматографирование лишь на уровне невысоких содержаний (~0,01% об.), т. е. на уровне возможностей тех детекторов (в частности, катарометра или плотномера), которые реально можно использовать для этой цели.

Решение проблемы определения низких содержаний фторидов (10^{-4} – 10^{-7} % масс.), например, при определении этих веществ в атмосферном воздухе, чистых газах, биосредах и др., возможно лишь с применением высокочувствительных ионизационных детекторов, которые, однако, могут выйти из строя после нескольких измерений из-за коррозии под влиянием фторидов.

Поэтому наиболее оптимальным решением является использование приемов реакционной газовой хроматографии, которые позволяют, в частности, превращать реакционноспособные фториды в практически инертные для хроматографирования органические производные, фиксируемые с большой чувствительностью такими детекторами, как ПИД, ПФД, ФИД, ЭЗД, ТИД и др.

Для определения в воздухе следовых количеств HF ~100 л воздуха аспирируют через два последовательно соединенных полиэтиленовых абсорбера с 40 мл 0,05 н водного раствора NaOH в каждом. Затем содержимое абсорберов разбавляют 0,05 н раствором NaOH до 50 мл и к 25 мл полученного раствора добавляют 2,5 мл 0,05 н раствора триэтилхлорсилана в тетрачлорэтилене, перемешивают в течение 1 ч, отделяют органическую фазу и хроматографируют 1 мкл триэтилсилильных производных HF на насадочной колонке (2 м Ч 4 мм) с карбоваксом 20 М на хромосорбе Р с использованием ПИД [131].

Варианты этого метода, основанного на превращении HF в триметилфторсилан по реакции с триметилхлорсиланом, использованы для определения фторводорода и фторидов в газовых смесях и воздухе [132, 133]. При определении реакционноспособных фторидов в атмосферном воздухе его аспирируют через

* Определение люизита в почве — см. раздел 4.6 в главе III.

последовательно соединенные мембранный фильтр (удаляет твердые фториды и фториды, адсорбированные на частицах пыли) и патрон с фильтровальной бумагой, пропитанной 1%-ным раствором Na_2CO_3 , который поглощает газообразные фториды. Затем собранные на фильтрах фториды экстрагировали 20 мл дистиллированной воды и после фильтрования экстракта обрабатывали его так же, как и в работе [131]. Полученное по реакции



производное (триметилфторсилан) хроматографируют с ПИД [133]. Предел обнаружения HF составляет 0,01 мкг/м³.

2.5.4.8. Определение хлора и его соединений

Чувствительные элементы хроматографических детекторов, особенно ионизационных, корродируются хлором, что приводит к значительному снижению их чувствительности. Поэтому чаще всего для определения хлора и некоторых его соединений применяют метод реакционной газовой хроматографии, заключающийся в получении органических производных, фиксируемых с очень высокой чувствительностью такими селективными детекторами, как ЭЗД, КУЛД, детектор Холла, ТИД или универсальными детекторами — ПИД, ФИД и др. [3, 4].

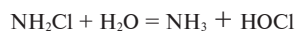
Изучена возможность применения фотохимических реакций в газовой фазе с целью выбора оптимальных условий получения производных для реакционно-хроматографического определения хлора. Очень низкие содержания Cl_2 можно обнаружить методом жидкостной или газовой хроматографии после улавливания газа раствором 2-нафтола и определения образовавшегося 1-хлор-2-нафтола. Продукты реакции анализировали на хроматографе НР-5880 с капиллярной колонкой (30 м Ч 0,32 мм) с ДВ-5 при программировании температуры от 80°C (2 мин) до 250°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин. Идентификация компонентов реакционной смеси проводилась методом хроматомасс-спектрометрии, а использование ПИД позволило добиться C_H не ниже 1 нг при интервале определяемых содержаний 0,005—50 мг/м³ [134].

Селективное определение низких содержаний хлора в присутствии аммиака и некоторых других газов возможно после превращения его в 4-хлор-2,6-диметилфенол по реакции с диметилфенолом в водном растворе. Для этого воздух, содержащий следовые количества хлора, аспирируют со скоростью 0,73 л/мин в течение 10 мин через два абсорбера, каждый из которых содержит 100 мл свободной от хлора воды; 15 мг 2,6-диметилфенола; 0,36 мг 4-бром-2,6-диметилфенола и 3 капли концентрированной серной кислоты (около 0,05 мл). После отбора пробы воздуха полученные в абсорберах растворы объединяют, экстрагируют замещенные фенолы гексаном и анализируют 1—2 мкл полученного экстракта на хроматографе с ПИД [135].

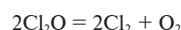
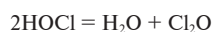
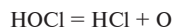
Продукты реакции можно разделить на насадочной или капиллярной колонке (рис. I.21) с силиконовыми стационарными фазами. Полнота извлечения свободного хлора из воздуха (или газа) зависит от его концентрации. Если построить кривую, изображенную на рис. I.22, в логарифмическом масштабе, то ее можно использовать в качестве градуировочного графика при определении хлора как в тестовой атмосфере (искусственная смесь Cl_2 с воздухом), так и реальном город-

ском воздухе или в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий.

Эта методика позволяет определять хлор в присутствии аммиака и хлораминов, которые образуются при взаимодействии аммиака с хлором, причем преобладающим продуктом реакции является монохлорамин (NH_2Cl). В водном растворе (в абсорбере при извлечении примесей Cl_2 из воздуха) NH_2Cl гидролизует с образованием аммиака и хлорноватистой кислоты:



Неустойчивая хлорноватистая кислота в водном растворе разлагается с образованием кислорода и хлора:



Поэтому присутствие HOCl из других источников (помимо свободного хлора) будет мешать определению Cl_2 , увеличивая его концентрацию. О степени мешающего влияния аммиака на результаты определения хлора по данной методике можно судить на основании измерения отношения площадей пиков реагентов, приведенной в табл. I.21. Как следует из этой таблицы, разница между отношением площадей пиков реагентов в случае присутствия в воздухе NH_3 и в его отсутствие (контрольная проба) составляет менее 2%. Это свидетельствует о том, что наличие NH_3 практически не влияет на результаты измерения содержания хлора.

Таблица I.21. Соотношение площадей пиков 4-хлор-2,6-диметилфенола и 4-бром-2,6-диметилфенола [135]

Проба	Добавлено 20 мкг NH_3	Контрольная проба (без аммиака)
1	0,095	0,095
2	0,094	0,096
3	0,1047	0,1047
$\text{С} \pm \square$	$0,097 \pm 0,0058$	$0,098 \pm 0,0053$

2.5.4.9. Определение озона

Чрезвычайно реакционноспособный озон* не уступает по агрессивности фтору и фторводороду, для определения которых применяют, как правило, метод реакционной газовой хроматографии [3, 4].

Поэтому при определении низких содержаний озона (например, в воздухе) предпочтительным является метод, основанный на получении органических производных. Так, при определении O_3 в воздухе рабочей зоны от 2 до 10 л воздуха пропускают через абсорбер со стеклянной пористой пластинкой, заполненный 0,01%-ным раствором трансстильбена в этилацетате и охлаждаемый до -20°C

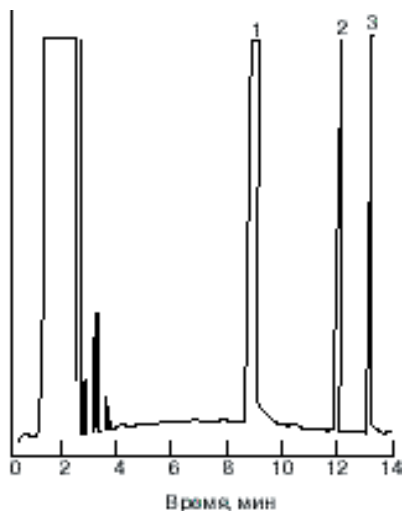


Рис. I.21. Хроматограмма гексанового экстракта замещенных фенолов [135], полученная на капиллярной колонке из плавленного кварца (25 м Ч 0,30 мм) с OV-1. Линейная скорость газа-носителя (гелий) 35 см/мин; температура колонки программировалась от 40°C (2 мин) до 200°C (скорость 10°C в мин): 1 — 2,6-диметилфенол; 2 — 4-хлор-2,6-диметилфенол; 3 — 4-бром-2,6-диметилфенол.

смесью льда и хлорида натрия [136]. Полученное производное (бензальдегид) анализируют на хроматографе с ПИД (рис. I.23): где R — алкил или арил.

Результаты реакционно-хроматографического определения O_3 и данные, полученные с помощью йодид-йодатного метода, приведены в табл. I.22. Как видно из табл. I.22, относительная погрешность определения не превышает 10%, а результаты обеих методик хорошо согласуются между собой. Присутствие других газов (NO , NO_2 , N_2O , SO_2 и Cl_2) не мешает определению и не влияет на его точность. Методика использовалась при определении озона в воздухе и газах при его содержаниях в интервале от 40 до 400 mg/m^3 [136].

Применение ЭЗД вместо ПИД позволяет снизить C_H для озона на 2—3 поряд-

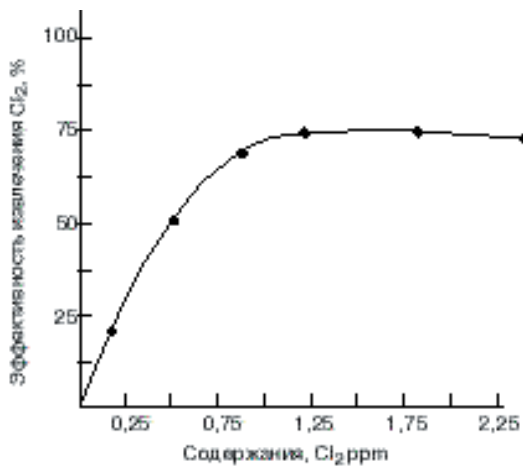


Рис. I.22. Зависимость эффективности извлечения хлора из воздуха (%) от его концентрации [135].

ка, поскольку первый из детекторов очень чувствителен к бензальдегиду [137]. Аналогичную реакцию использовали для этой цели и в работе [138]. После взаимодействия озона с 1,1-дифенилэтиленом образуется формальдегид с выходом 90%, который предлагается определять спектрофотометрически. Однако еще лучшим окончанием будет хроматографическое с использованием ПИД и ЭЗД, особенно если превратить формальдегид по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином в соответствующий гидразон [139].

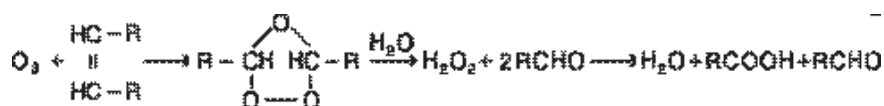
Таблица 1.22. Проверка правильности анализа при определении озона [136]

Концентрация O ₃ в модельных смесях		Относительная погрешность определения O ₃ йодид-йодатным методом, %
Йодид-йодатный метод	Газовая хроматография	
52,1	57,2	+9,8
54,2	53,8	-0,7
55,4	52,6	-5,1
57,7	56,2	-2,6
59,5	61,6	+3,5
61,0	55,6	-8,8
65,0	62,0	-4,6
72,7	71,5	-1,6
83,5	76,4	-8,5

2.5.4.10. Определение оксидов азота

В применении к оксидам азота (так же, как и ко многим реакционноспособным соединениям) реакционная газовая хроматография (РГХ) является наиболее перспективным методом, поскольку позволяет существенно улучшить почти все без исключения метрологические характеристики традиционных методик анализа оксидов азота [3, 4].

В работе [140] было показано, что при пропускании воздуха, содержащего ком-



поненты промышленного дыма, со скоростью 40 л/ч через абсорбер с 5 мл анилина происходит образование нитропроизводных анилина, которые могут быть использованы для хроматографирования. В испаритель хроматографа (320°C) вводят 1 мкл полученного после проведения этой реакции раствора и хроматографируют смесь продуктов реакции с использованием ПИД в качестве детектора (рис. 1.24). Для идентификации продуктов реакции NO₂ с анилином и соединений, образующихся при термическом разложении в испарителе хроматографа, используют ГХ/МС. Кроме анилина, идентифицированы бензол, дифениламин, азобензол и о-аминодифенил, который можно использовать для определения

* Определение озона формально рассматривается нами в данном разделе, т. к. этот неорганический газ по реакционной способности не уступает фтору.

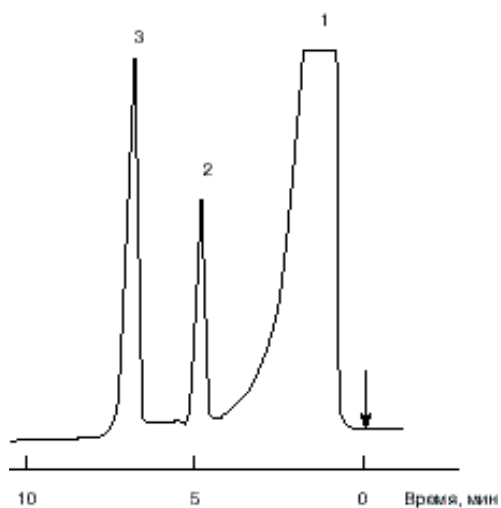
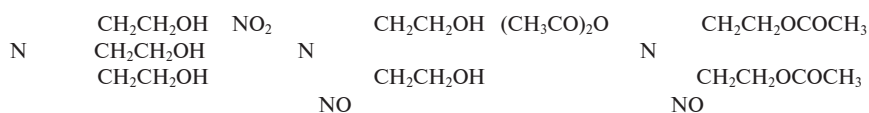


Рис. 1.23. Хроматограмма абсорбционного раствора после аспирирования 10 л воздуха (расход 0,2 л/мин), содержащего 0,12 мг/л озона, полученная на колонке (1,5 м Ч 3 мм) с 10% Карбовакса 20М на хромосорбе W при 130°С с ПИД. 1 — этилацетат (растворитель); 2 — бензальдегид (производное O₃); 3 — ацетофенон (внутренний стандарт). Проба 2 мкл [136].

диоксида азота. Любопытен тот факт, что количественное соотношение идентифицированных продуктов изменяется в зависимости от температуры испарителя хроматографа (рис. 1.25).

Как видно из рис. 1.25, с наибольшим выходом по реакции NO₂ с анилином образуется о-аминодифенил, который и был использован при хроматографировании.

Одним из лучших реагентов для диоксида азота является триэтаноламин (ТЭА), который уже давно используется в индивидуальных пробоотборниках при извлечении примесей NO₂ из загрязненного воздуха. В японской работе [141] использовали эту реакцию для определения низких содержаний диоксида азота в воздухе. Около 1 г ТЭА растворяли в 30 мл метилхлорида и добавляли в раствор 10 г стеклянных шариков (диаметр 0,3—0,5 мм), после чего отгоняли растворитель в вакууме. Очищенный и осушенный на колонках с активным углем и CaCl₂ воздух (содержащий 10 мг/м³ NO₂) со скоростью 1 л/мин пропускали в течение 3-х часов через абсорбционную трубку (9 см Ч 3,5 мм), заполненную 5 г стеклянных шариков, покрытых слоем ТЭА. При этом происходит образование нитрозодиэтанолamina, который затем ацетируется добавлением к реакционной смеси раствора уксусного ангидрида в абсолютном пиридине. В результате этих реакций образуется ацетилпроизводное нитрозодиэтанолamina:



В работе индийских химиков [142] для этой же цели использовали быструю реакцию (30 с при 65°С) диоксида азота с парами н-бутиламина. Образующиеся продукты (1- и 2-бутанол, 1- и 2-бутен) разделяют и количественно определяют на колонке с силиконовой НЖФ с ПИД. Хроматограмма продуктов реакции при-

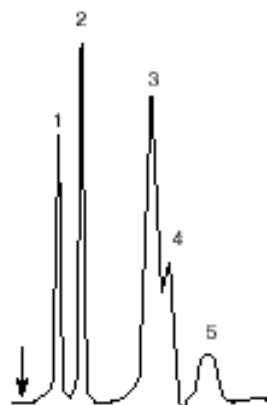


Рис. 1.24. Хроматограмма смеси продуктов взаимодействия NO_2 (около 0,07%) с 5 мл анилина, полученная на колонке (3 м Ч 4 мм) с 5% SE-30 на хромосорбе W при 150°C с ПИД. 1 — бензол; 2 — анилин; 3 — о-аминодифенил; 4 — азобензол; 5 — п-аминодифенил [140].

ведена на рис. 1.26. В качестве газа-носителя используют аргон, азот или гелий, а C_H в пересчете на диоксид азота составляет $10^{-3}\%$.

Существенно снизить C_H для NO_2 удалось лишь Россу и Сиверсу с соавт. [143], использовавшим поглощение NO_2 в абсорбере с бензолом и серной кислотой. Эта методика позволяет определять на уровне пикограммов пары азотной кислоты, нитриты и нитраты в воздухе, питьевой воде, моче, крови, слюне и других биосредах [143].

Определение основано на нитровании бензола в присутствии серной кислоты. Нитробензол является стабильным при условии, что он отделен от кислотно-ного слоя. При этом протекают следующие реакции:

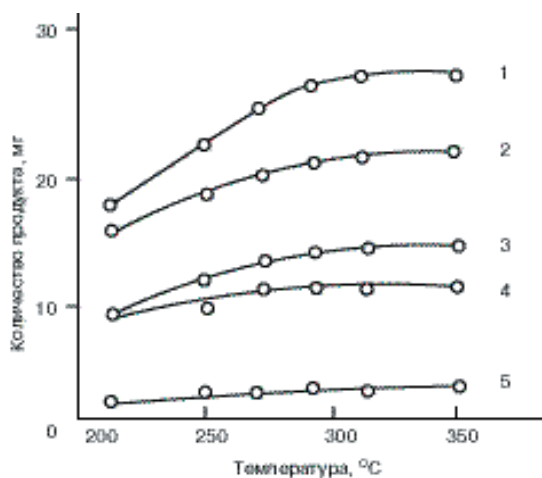
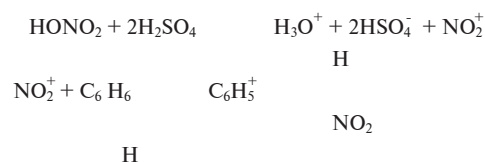


Рис. 1.25. Влияние температуры испарителя на соотношение продуктов реакции диоксида азота с анилином при вводе анализируемой смеси в испаритель хроматографа. 1 — о-аминодифенил; 2 — п-аминодифенил; 3 — бензол; 4 — дифениламин; 5 — азобензол [140].



Вместо бензола можно использовать 1,3,5-триметоксибензол [143]. Хроматографирование нитробензола проводят на стальной или тефлоновой колонке (1 м Ч 4 мм) с 1,5% силикона SE — 30 на хромосорбе G в изотермическом режиме при 100, 120 или 150°C с ЭЗД (никель-63). Газ-носитель — смесь аргона и метана (90:10). Степень превращения диоксида азота (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ % об.) в нитробензол, определенная в 8 опытах, составила 97—103%.

Эта методика с использованием ЭЗД, позволяющая детектировать нитробензол на уровне пикограммов, очень селективна по отношению к NO_2 . Авторы работы [143] отмечают, что на хроматограммах городского воздуха отсутствуют какие-либо другие пики, кроме пика нитробензола, соответствующего диоксиду азота. Примерно с таким же C_H можно определять по этой методике содержания нитритов и нитратов, степень превращения которых в нитробензол составляет $90,3 \pm 7,9\%$ для KNO_3 и $100,4 \pm 4,2\%$ для KNO_2 [143].

Этот метод был применен при определении оксидов азота в воздухе, отработавших газах дизельных двигателей и пороховых газах [144]. При анализе отработавших газов их отбирают в вакуумированный до остаточного давления 12 кПа (около 80 мм рт.ст.) стеклянный цилиндрический контейнер емкостью 300 мл, который затем герметизируют заглушками из силиконовой резины. В лаборатории в контейнер газовым шприцем медленно вводят 25 мл абсорбционного раствора, содержащего 2,8 мл концентрированной серной кислоты в 1 л дважды перегнанной дистиллированной воды. В течение 10 мин контейнер встряхивают

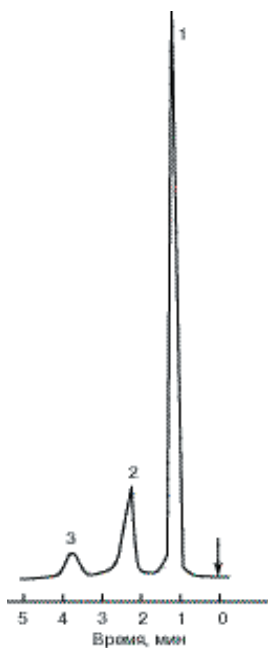


Рис. 1.26. Хроматограмма продуктов реакции NO_2 с н-бутиламином, полученная на стальной колонке (3 м Ч 3 мм) с 5% SE-30 на хромосорбе W при 60°C с ПИД. 1 — бутен-1 и бутен-2; 2 — 2-бутанол; 3 — 1-бутанол [142].

на механическом вибраторе, отбирают пипеткой 1 мл абсорбционного раствора и переносят его в коническую колбу на 50 мл. В колбу добавляют 5 мл бензола и медленно приливают 5 мл концентрированной серной кислоты. После этого колбу закрывают притертой пробкой и встряхивают на вибраторе в течение 5 мин, чтобы раствор охладился до комнатной температуры. Бензольный слой, в котором растворен нитробензол, образовавшийся в результате реакции, быстро отбирают стеклянной пипеткой, отделяя его от кислотного слоя, и сушат в бюксе над прокаленным CaCl_2 . Затем 1 мкл раствора нитробензола вводят в испаритель хроматографа «Газохром 1106» с ЭЗД (никель-63). Анализ проводят на стеклянной колонке (1,5 м x 4 мм) с силианизированным хроматоном N с 15% апиезона L, термостатируемой при 120°C [144].

Для реакционно-хроматографического определения оксидов азота в выхлопных газах дизельных двигателей можно использовать метод ГХ/ЭЗД после превращения целевых компонентов в этилнитрит по реакции с этанолом [145]. Этот метод (наоборот) пригоден и для определения в атмосфере спиртов $\text{C}_1\text{—C}_3$ на уровне ppb [386].

3. Криогенное концентрирование

Прием криогенного концентрирования (улавливания) загрязняющих веществ из воздуха используют в основном в газовой хроматографии и лишь при анализе газов и низкокипящих соединений [1—5]. Он заключается в вымораживании токсичных примесей при пропускании загрязненного воздуха через ловушку с сорбентами или инертным материалом (стекловолокно, стальные или стеклянные шарики и т. п.) при температурах существенно более низких, чем температура кипения анализируемых примесей [19].

Основной компонент (воздух) проходит ловушку не удерживаясь, а примеси собираются (концентрируются, конденсируются) в ловушке. После отбора ловушку нагревают, и примеси загрязнителей потоком газа-носителя вытесняются в хроматографическую колонку. Иногда прием вымораживания примесей используют в сочетании с ИК-спектрофотометрическим анализом, например, концентрируют микропримеси из воздуха на охлаждаемой жидким азотом пластинке из KBr или NaCl. Затем пластинку помещают в ИК-спектрофотометр для определения сконденсированных на пластинке веществ [1]. Особенно эффективен криогенный способ улавливания в сочетании с газовой хроматографией, позволяющей определять приоритетные загрязнения воздуха на уровне ppb — ppt [2].

Степень обогащения пробы целевыми компонентами может быть при этом очень высокой (100—1000 раз и более) Однако применение такого способа извлечения примесей из воздуха затрудняет необходимость предварительного удаления влаги, которая, конденсируясь в ловушках, мешает газохроматографическому определению примесей и увеличивает предел их определения. Некоторые примеры практического использования метода криогенного улавливания примесей из загрязненного воздуха приведены в табл. I.23.

Эффективность криогенного извлечения примесей из воздуха очень высока.

Например, для сернистых веществ (сероводород, карбонилсульфид, метилмеркаптан, этилмеркаптан, диметилсульфид и др.) даже после хранения собранных веществ в течение недели при температуре -196°C в ловушке с тенаксом степень извлечения составляет от 91 ± 10 до $100 \pm 8\%$ [154].

Таблица 1.23. Криогенное улавливание примесей токсичных веществ из воздуха [19].

Анализируемые Концентрации, соединения мг/м ³	Условия концентрирования, сорбент	Скорость аспиратора Литература	Объем пропущенного воздуха, л
		воздуха, л/мин	
Углеводороды C ₂ —C ₅ 10 ⁻⁴	Силикагель и карбо- ПВД сив В (-35°C)	0,1 147	0,5—1
То же 10 ⁻⁴	Силикагель (-78°C) ПВД	0,03 148	3,6
Алифатические 10 ⁻⁴ альдегиды C ₂ —C ₅	Сорбент с 25% 1,2,3- ПВД трис(2-цианэтокси)про- ЭЗД панана шималите ПФД (-183°C) ТИД	0,2 149	4
Диметилтрисульфид 10 ⁻⁴	То же ПФД	0,1 150	1
Диоксид серы 1,3 Ч 10 ⁻⁵	Тefлоновая ловушка ПФД (жидкий аргон)	0,25—1,0 151	3
Диоксид серы 10 ⁻²	То же МС*	0,25 152	1,7
Диоксид серы 5 Ч 10 ⁻³	Криогенная ловушка ПФД (жидкие аргон или азот)	0,2 153	2
Сернистые соединения 10 ⁻⁵ (неорганические газы, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и др.)	Ловушка с тенаксом ПФД (жидкий азот)	0,5 154	3
То же 10 ⁻³	Ловушка со стеклянными ПФД шариками (жидкий азот)	0,1 155	2
Сероводород 2 Ч 10 ⁻⁵	Криогенная ловушка ПФД (жидкий аргон)	0,3 156	3,5
Летучие органические ppb соединения	Стеклянные шарики МС* (жидкий азот)	0,1 157	0,06
То же ppm — ppb	Сорбенты ($20-78^{\circ}\text{C}$) То же	0,5 157	1

Твердая углекислота — ацетон	–80
Жидкий воздух	–147
Жидкий кислород	–183
Жидкий азот	–185
Фреоны*	–70—120

* Фреон-14 или специальная смесь фреонов.

Прием вымораживания примесей эффективен в анализе смесей полярных, неустойчивых и реакционноспособных соединений [1, 2, 5]. Очень низкие содержания (0,1 ppb) спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров и ароматических углеводородов определяли методом ГХ/ПИД после концентрирования их в ловушке, охлаждаемой фреоном-12 (CCl_2F_2) [159]. Криогенное концентрирование примесей ClO_2 в стеклянной трубке со стекловолокном при -80°C позволяет отделить это токсичное и чрезвычайно неустойчивое вещество от озона, хлора, оксидов азота и хлороводорода и сконцентрировать для последующего определения колориметрическим или титриметрическим методом [160].

Аналогичный прием используют для выделения примесей CO и CO_2 из сложной смеси токсичных компонентов сигаретного дыма и концентрирования микропримесей сероводорода в ловушках, охлаждаемых жидким аргоном [161]. В концентраторе со стеклянными гранулами после охлаждения его жидким кислородом можно эффективно поглотить из воздуха микроколичества H_2S , COS , SO_2 , CS_2 , а также летучих меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и сульфоксидов [162]. При температуре жидкого азота из стратосферы улавливали микроконцентрации фреонов и гемииоксида азота [163], а при -130°C из воздуха хорошо вымораживаются тетраалкильные соединения свинца [164].

Еще более эффективно концентрирование примесей в охлаждаемых ловушках с сорбентом [1]. В этом случае не требуется глубокого охлаждения ловушки, и часто вполне достаточно использовать «сухой лед», однако такие ловушки непригодны для концентрирования CO и углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_3$. После концентрирования в трубке с силохромом С 80 при -78°C с помощью ПФД можно определить в воздухе до 0,1 ppb сероводорода. Микропримеси синильной кислоты извлекают из выхлопных газов в ловушке с Порапаком Q при охлаждении твердой углекислотой [165], а органические соединения свинца полностью улавливают при этой же температуре в короткой насадочной колонке с силиконовой НЖФ на хромосорбе W [166]. Для концентрирования и определения CO методом газовой хроматографии на уровне 0,1 мг/м³ необходимо охладить концентратор с цеолитом 5A жидким азотом [167].

Охлаждаемая жидким азотом до -120°C ловушка с активным углем хорошо поглощает из отработавших газов автомобилей ЛОС $\text{C}_1\text{—C}_6$. Твердая углекислота в достаточной степени охлаждает ловушку с колоночной насадкой для концентрирования винилхлорида и N-нитрозосоединений, а также следовых количеств фреонов в концентрационной трубке с Карбопаком В [1]. Более глубокое охлаждение применяют при улавливании углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_4$, которые затем определяют методом ГХ/ПИД на уровне 0,1 ppb [168].

Компоненты сложной смеси ЛОС (углеводороды и их производные) мож-

но определить при концентрациях ppm — ppb после улавливания в трубке со стеклянными шариками (см. табл. I.23), охлаждаемой твердой углекислотой или жидким азотом [157]. Оптимизация условий криогенного пробоотбора и совершенствование конструкции ловушки (деактивация стеклянных бусин дихлордиметилсиланом, уменьшение перепада в системе газовой хроматограф — ловушка, оптимизация расхода при пропуске воздуха через ловушку — 75 мл/мин и размера стеклянных бусин — 30/40 меш и др.) позволило уменьшить потери при концентрировании ЛОС и вероятность появления ложных пиков на хроматограмме, а также добиться воспроизводимости результатов пробоотбора низкокипящих ЛОС (например, для пропана) для одного и того же образца на уровне $\pm 1\%$ [169].

Охлаждение ловушки с сорбентами или инертным материалом используют в стандартных методиках EPA (США) для определения в атмосферном воздухе углеводородов C_2 — C_{10} (от этана до 1,2,4-триметилбензола) [170] и сложных смесей ЛОС [171]. В качестве сорбентов в таких ловушках применяют Карботрапы и Карбосивы. Применяя глубокое охлаждение, можно определять в атмосфере ультрамалые содержания углеводородов C_1 — C_3 , спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров и других ЛОС [168].

При температуре жидкого азота (при заполнении ловушки хроматографической насадкой) НЖФ работает уже не как растворитель, а как адсорбент с небольшой удельной поверхностью. Иногда жидкую фазу наносят прямо на стенки трубки-концентратора, а сконцентрированные на ней примеси десорбируют при нагревании и снова сорбируют в ловушке с молекулярными ситами при охлаждении жидким азотом. Такое двухступенчатое концентрирование позволяет определять в воздухе очень малые концентрации примесных компонентов, например, при изучении биохимических характеристик людей. Такого же эффекта удастся достичь при двухступенчатом концентрировании ультрамалых количеств загрязнителей воздуха в двух ловушках, заполненных стеклянными шариками и охлаждаемыми жидким азотом и твердой углекислотой [1]. Повторяя низкотемпературное концентрирование 2—3 раза, можно достичь степени обогащения пробы в 10^6 раз [172].

При использовании в качестве ловушки трубки с сорбентом концентрирование будет происходить не только за счет вымораживания (конденсирования) примесей на поверхности материала ловушки, но и за счет сорбции примесей. Поэтому последний вариант используют особенно часто (см. также раздел 4). При этом для криогенного концентрирования низкокипящих ЛОС и неорганических газов применяют короткие (5—10 см) стальные или стеклянные трубки с сорбентом (адсорбентом) или смесью сорбентов [1, 2].

Иногда пробу воздуха отбирают непосредственно в хроматографическую колонку, начальная часть которой охлаждается до -78°C [1]. При этом 3 стадии хроматографического анализа загрязнений воздуха (отбор, концентрирование, десорбция — ввод пробы в аналитическую колонку) заменяют одной операцией. Такая колонка может быть съемной, а специальное устройство позволяет быстро присоединить ее к детектору, не нарушая режима работы хроматографа. При ГХ/ПВД-определении кислородсодержащих ЛОС (спирты, простые и сложные эфи-

ры) в выхлопных газах автомобилей, работающих на топливе различного состава, сначала на насадочной колонке с суперполярной НЖФ отделяют от пробы кислородсодержащие ЛОС, которые затем методом обратной продувки вытесняют в капиллярную колонку (30 м Ч 0,53 мм) с силиконом ДВ-1 (пленка 5 мкм), начало которой охлаждается жидким азотом. После такого криогенного «пост-концентрирования» капилляр нагревают и хроматографируют десорбированные примеси [209].

3.2. Возможные артефакты. Осушка пробы

Серьезным недостатком методов концентрирования (улавливания), связанных с глубоким охлаждением ловушки, является конденсация в ловушках воды, что приводит к резкому уменьшению адсорбционной емкости сорбента, а также (при замерзании влаги) к закупорке пробоотборной трубки. Попадая в ловушку, вода может растворять сорбированные на насадке вещества, что приводит к изменению состава пробы и снижает эффективность последующей десорбции (экстракции) сконцентрированных примесей растворителем.

Температура охлаждающей смеси должна быть ниже температуры кипения улавливаемых из воздуха веществ примерно на 150—180°C. Однако слишком низкая температура может привести к образованию аэрозолей, которые не удерживаются в ловушке. Для уменьшения возможности возникновения этого артефакта жидкий азот как хладагент целесообразно использовать, по-видимому, только при улавливании паров ЛОС, кипящих не выше 100°C [168].

Кроме того вода, содержание которой может на несколько порядков превышать количество сконцентрированного в ловушке вещества*, попадая в хроматографическую колонку и далее в детектор, ухудшает разделение компонентов пробы и искажает результаты количественных измерений. Поэтому при криогенном пробоотборе практически во всех случаях, особенно при глубоком охлаждении ловушки, необходимо предварительно удалять влагу, а в некоторых случаях — и CO_2 (см. раздел 1.3).

В качестве осушителей используются различные вещества, но ни одно из них не является идеальным, поскольку помимо поглощения паров H_2O эти вещества в той или иной степени реагируют и с анализируемыми примесями, сконцентрированными в ловушке.

Чаще всего для осушки используют хлорид кальция, перхлорат магния, пятиокись фосфора и молекулярные сита. Хлорид кальция CaCl_2 — наиболее часто используемый осушитель, с помощью которого обычно проводят предварительное удаление больших количеств влаги из газов; он адсорбирует до 37,5% H_2O от массы сухого CaCl_2 . Хлорид кальция не пригоден для осушки аминов, NH_3 , HF и малоприспособен для удаления влаги из HBr , HI , HCl , Cl_2 и SO_2 [1, 168].

При анализе микропримесей применяют более эффективные осушители — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_2O_5 и молекулярные сита. Перхлорат магния (ангидрон) обладает нейтральным составом и поэтому пригоден для высушивания почти всех газов при температуре до 135°C; он может поглощать до 60% H_2O от собственной массы. Перхлорат магния нельзя использовать в присутствии непредельных углево-

дородов, нитросоединений, простых эфиров и нитрилов, так как он частично их поглощает [172].

Пятиокись фосфора (фосфорный ангидрид) — очень эффективный химический осушитель, который с успехом можно использовать для удаления влаги из O_2 , N_2 , H_2 , инертных газов, CH_4 , CO , CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , PH_3 , AsH_3 и C_2H_2 . Малопригодна P_2O_5 для осушки H_2S , Cl_2 и Br_2 , а для осушки NH_3 , HF , HCl и HBr ее применять нельзя, так как в присутствии влаги пятиокись фосфора взаимодействует с галогенводородами, образуя галогенкислородные соединения фосфора. Кроме того, P_2O_5 не пригодна для осушки газов, содержащих непредельные углеводороды [168].

В последние годы в газовой хроматографии чаще других осушителей применяют молекулярные сита (4A, 5A, 13X). Цеолиты, имеющие удельную поверхность 800–1000 м²/г, более активно сорбируют воду и более термостойки, чем силикагель и алюмогель. Активацию цеолитов (удаление гидратационной воды) осуществляют нагреванием в течение нескольких часов при 350–450°С. В соответствии с размером эффективного диаметра пор молекулярные сита могут необратимо сорбировать различные неорганические соединения (табл. I.25).

Таблица I.25. Сорбция неорганических соединений цеолитами [172].

Тип цеолита	Адсорбирующиеся соединения	Неадсорбирующиеся соединения
3A	Молекулы небольших размеров (H_2O , NH_3)	
4A	H_2O , NH_3 , H_2S , SO_2 , CO_2	
5A	H_2O , NH_3 , H_2S , SO_2 , CO_2 , B_2H_6	NO_2 , CS_2 , CO , N_2 , O_2
10X	Все предыдущие газы, N_2O , NO_2 , CS_2 , COS , CCl_4 , B_5H_9 , фреоны, $B_{10}H_{14}$	
13X	Все предыдущие газы, O_2 , CO , N_2	

Молекулярные сита (как правило, применяемые для глубокой осушки газаносителя или анализируемой пробы) позволяют проводить обезвоживание вплоть до содержания H_2O $3,5 \cdot 10^{-6}\%$. В тех случаях, когда необходима максимальная осушка, прибегают к помощи физических методов удаления влаги (глубокое охлаждение, нагрев под вакуумом, электролитическое разложение воды и т. п.), а также комбинируют их с осушкой химическими поглотителями воды [172].

Следует иметь в виду, что помимо неорганических газов цеолиты способны практически необратимо поглощать примеси очень многих органических веществ (табл. I.26) [3, 173, 174].

Частично проблему удаления воды при криогенном концентрировании мик-

* При относительной влажности воздуха 65–70% в одном его литре содержится 10–20 мг воды, а на 0,1 мл сконцентрированного органического вещества приходится около 6,5 мл воды [168].

ропримесей из воздуха можно решить следующим образом.

Во-первых, по возможности отбор проб следует проводить при более высокой температуре (например, при температуре окружающей среды), а для наполнения ловушек использовать сорбенты, не поглощающие воду (активный уголь, углеродные молекулярные сита, графитированную сажу и полимерные сорбенты).

Во-вторых, применяя адсорбенты, поглощающие воду и примеси (например, силикагель), следует экстрагировать вещества пробы неполярным растворителем (алифатические углеводороды), которые почти не растворяют воду и оставляют ее на сорбенте.

В-третьих, удалять воду из анализируемого воздуха в процессе отбора (осушка пробы) следует в форколонках с твердыми (или жидкими) сорбентами, которые не реагируют с определяемыми примесями.

Таблица I.26. Молекулярно-ситовые свойства цеолитов [3]

Тип цеолита	Адсорбируемые вещества
KA (3A)	Гелий, водород, вода
NaA (4A)	Неон, аргон, криптон, ксенон, азот, метан, этан, этилен, пропан, ацетилен, диоксид углерода, сероуглерод, сероводород, метанол, аммиак, метиламин, бромистый метил, хлористый метил
CaA (5A)	Пропан, н-бутан, н-гептан, н-тетрадекан, хлористый этил, бромистый этил, этанол, этиламин, этиленхлорид, этиленбромид, иодистый метил, диметиламин
CaX (10X)	Четырехфтористый углерод, четыреххлористый углерод, тетраметилметан, хлороформ, бромформ, изобутан и другие изопарафины, бензол, толуол, ксилолы, циклогексан, тиофен, фуран, пиридин, диоксан, нафталин, хинолин, 3,4-тетрагидронафталин
NaX (13X)	1,3,5-триэтилбензол, 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-додекагидрохризен, ди-н-бутиламин

Универсальным и доступным осушителем для органических соединений является безводный карбонат калия. Через поглотительные колонки с поташом проходят практически без изменения пары углеводородов, альдегиды, кетоны, спирты, диэтиловый эфир и многие другие органические соединения. Необходимо отметить, что даже на самых инертных осушителях происходит некоторая адсорбция анализируемых примесей, особенно полярных, что приводит к потерям вещества пробы. Исключение составляют, пожалуй, лишь насыщенные углеводороды [168].

Некоторые неорганические соли (например, сульфаты, а также хлорид кобальта и вольфрамат натрия) при температуре выше 100°C могут эффективно улавливать воду из воздуха. В частности, сульфат магния при 150°C количественно адсорбирует воду, но пропускает 95% хлоруглеводородов при их концентрировании из воздуха. Выбор подходящего осушителя зависит от состава анализируемой пробы воздуха, а при анализе сложных смесей неорганических и органических веществ, одновременно присутствующих в анализируемом воздухе, лучше (если это возможно) отбор проводить при обычной температуре и обойтись вообще без осушки пробы [1, 168].

Тем не менее, такие осушители, как K_2CO_3 , $CaCl_2$, Na_2SO_4 и др., применяют,

как правило, для «грубой» осушки анализируемого воздуха, для удаления из него основной массы воды. Для более глубокой осушки используют цеолиты или полимерные мембраны [3–5].

Перспективным осушителем загрязненного воздуха является цеолит 3А (зернение 1,4–0,8 мм), активированный в токе азота при 250°C [175]. После специальной обработки [176] молекулярные сита 3А поглощают лишь молекулы малых размеров (вода, аммиак) и не поглощают в сколько-нибудь заметных количествах примесей органических веществ, за исключением метанола [177].

Для глубокой осушки воздуха требуется около 100 мл адсорбента на 1 л воздуха, причем равновесная концентрация паров воды, сорбированной на ситах, составляет $1,94 \cdot 10^{-1}$ г при 90%-ной относительной влажности [178]. Этот адсорбент, обладающий уникальной селективностью по отношению к парам воды, можно использовать для эффективной осушки воздуха, загрязненного примесями ЛОС и неорганических газов [177, 178].

При обнаружении в воздухе низких концентраций кислородсодержащих ЛОС в качестве форколонки для удаления влаги, мешающей хроматографической идентификации и определению контролируемых компонентов, используют цеолит 3А, уже давно применяемый в элементном анализе [175]. Этот эффективный осушитель не сорбирует сколько-нибудь заметных количеств паров ЛОС. Короткая трубка (7 см Ч 4 мм) с этим адсорбентом свободно пропускает микропримеси большинства известных ЛОС (табл. 1.27), которые могут быть сконцентрированы в ловушке с сорбентом для последующего хроматографического анализа. Вода практически полностью задерживается цеолитом 3А при пропускании через форколонку 10–20 л воздуха при содержании водяного пара в концентрации 10–15 г/м³ [177, 178]. Способность цеолита 3А селективно поглощать влагу настолько высока, что он позволяет обезвоживать газы и воздух вплоть до содержаний влаги на уровне $3,5 \cdot 10^{-6}\%$ [178].

Таблица 1.27. Изученные примеси органических соединений, не поглощаемые цеолитом 3А* [177]

Соединение	Концентрация, мг/м ³	Соединение	Концентрация, мг/м ³	Соединение	Концентрация, мг/м ³
н-Гексан	100	Метилэтилкетон	27	Хлороформ	16
н-Гептан	100	Этилацетат	19	Дихлорэтан	16
н-Октан	100	Диэтиловый эфир	12	Четыреххлористый углерод	14
н-Нонан	100	Циклогексан	110	Триэтиламин	10
Этанол	22	Бензол	10	Пропилмеркаптан	5
н-Бутанол	26	Толуол	12	Дипропилсульфид	5
Ацетон	20	Этилбензол	54		

* Исключение составляют пары метанола, которые поглощаются цеолитом 3А в количестве ~30 мг/г сорбента.

При этом особенно важна селективность цеолита 3А по отношению к H₂O. Особенности строения этого адсорбента приводят к тому, что лишь небольшие по размерам молекулы (например, H₂O или NH₃) способны задерживаться цеолитом 3А. Следовательно, помимо примесей ЛОС этот осушитель можно применять и при анализе воздуха, загрязненного неорганическими газами (кроме реакционноспособных) [177].

В некоторых случаях, например, при определении в влажном воздухе реакци-

онноспособных соединений, энергично взаимодействующих с водой (SO_2 , SO_3 , метилмеркаптан, HF , HCl , NO , NO_2 и др.) или разлагающихся при соприкосновении с влагой (гидриды бора, германия и кремния), необходима еще более глубокая осушка. При этом осушающий агент, полностью удаляя влагу из анализируемого воздуха, не должен реагировать с целевыми компонентами и сопутствующими им примесями других химических соединений.

Так, при криогенном концентрировании «инертных» углеводородов C_2 — C_5 для осушки воздуха достаточно патрона с перхлоратом магния [147]. Однако при улавливании реакционноспособных сернистых соединений обычный осушительный патрон с CaCl_2 способен удалять влагу лишь в случае концентрирования при обычных температурах. При глубоком охлаждении ловушки (-196°C) при ГХ/ПФД-определении соединений серы на уровне $\text{ppb} - \text{ppt}$ этот осушитель становится неэффективным [151, 154]. В этом случае воздух предварительно пропускают через перфторированную мембрану из нафлона (сополимер тетрафторэтилена и фторсульфонила) [151, 179].

Мембрана из нафлона оказалась эффективной для удаления влаги из воздуха при определении загрязнений методом газовой хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии [180, 181]. Этот полимер имеет в составе группу $\text{SO}_3\text{H} \square (\text{H}_2\text{O})_x$, за счет которой он приобретает свойство хорошо поглощать влагу. Нафлон непроницаем для газов, поэтому исключается возможность потери вещества пробы. Он стоек к химическому воздействию и легко регенерируется. Устройство, в котором используются элементы трубчатой конфигурации и гидрофобного нафлона [181], позволяет удалять влагу из воздуха на 91—95%. Вода, содержащаяся в газе или воздухе, адсорбируется на наружной поверхности трубки из нафлона и проходит во внутреннюю зону устройства, после чего следовые количества H_2O удаляются потоком газа-носителя, проходящего по внутренней трубке из этого полимера.

Мембрана из нафлона позволяет практически полностью избавиться от следов влаги (влияющей на хроматографирование SO_2 и CH_3SH) и снизить C_H для диоксида серы до 10^{-5} мг/м³ при криогенном отборе 3 л воздуха [151]. Эффективность осушки с помощью перфторированных мембран в 20 раз выше, чем при использовании в качестве осушителей различных химических реагентов [19, 179].

Накопленная в ловушке влага может потом попасть в хроматографическую систему, где она ухудшит разделение компонентов пробы и повлияет на величину сигнала детектора (ПИД, ЭЗД, ТИД и др.). Излишняя влага влияет и на чувствительность детектирования контролируемых компонентов, например, углеводородов. После осушки пробы воздуха в трубке с нафлоном удается снизить C_H при ГХ/ПИД-определении целого ряда ЛОС до 0,01 мг/м³ даже при работе хроматографа в автоматическом режиме [179].

Совершенствование методов пробоотбора привело к созданию ловушек, использующих в качестве охладителя жидкий азот, в которых можно создавать градиент температуры. Это обеспечивает получение концентрата пробы непосредственно в момент ввода ее в капиллярную колонку для анализа. Описан кварцевый термоэкстрактор, который можно использовать в полевых условиях, соединенный с кварцевой охлаждаемой ловушкой, капиллярной колонкой и масс-спектрометрическим детектором (ионной ловушкой). Эта система позволяет

без предварительной подготовки пробы в течение 1 ч определить приоритетные загрязнения, например, пентахлорбензол, в твердых частицах почвы, осадках и в атмосферной пыли на уровне $0,03 \text{ мг/м}^3$ [182].

3.3. Криофокусирование

Очень часто охлаждение до низких температур используют для промежуточного концентрирования примесей, получая более чем тысячекратное обогащение пробы целевыми компонентами. Этот прием иногда называют «криофокусированием». Как правило, эту технику применяют в хромато-масс-спектрометрии [1—3]. После извлечения примесей из воздуха в концентрационной трубке с тенаксом их десорбируют при температуре $250\text{—}300^\circ\text{C}$ и вновь концентрируют в коротком (30 см) металлическом капилляре, охлаждаемом жидким азотом (или в начальном участке хроматографической колонки). Сконденсированные в капилляре примеси затем вытесняют током гелия в разделительную колонку. При этом сосуд Дьюара с жидким азотом заменяют на сосуд с горячей водой. Обычно для анализа элюата используют капиллярные колонки различной длины с иммобилизованными силиконовыми неподвижными фазами, работающими в режиме программирования температуры от $40\text{—}50^\circ\text{C}$ до $200\text{—}250^\circ\text{C}$ [19, 183, 184].

Промежуточное вымораживание можно использовать и при отборе проб воздуха в контейнеры (см. раздел 1). После отбора воздуха в течение 24 ч в мешок из поливинилфторида 100 мл воздуха из мешка вводят в криогенную ловушку охлаждаемую жидким азотом. Затем десорбируют сконцентрированные в ловушке примеси током гелия в хроматографическую колонку. С помощью такого приема в воздухе Лос-Анджелеса было обнаружено 9 хлоруглеродов ЭЗД и бензол (концентрация $5 \text{ Ч } 10^{-4} \text{ мг/м}^3$) при использовании ФИД [185].

Применяя криофокусирование, с помощью ГХ/МС можно получить информацию о детальном составе (табл. I.28) сложной смеси ЛОС городского воздуха, большинство из которых относится к приоритетным загрязнениям атмосферы, типичным для промышленных регионов России [186].

Общая схема анализа загрязнений воздуха методом хромато-масс-спектрометрии представлена на рис. I.27. Очищенный в патроне 1 с флорисилом и активным углем и в криогенной ловушке 2, газ-носитель поступает в термодесорбер хромато-масс-спектрометра 3 (электрическая печь), куда помещается концентрационная трубка с тенаксом 4. Адсорбированные в трубке с тенаксом вещества вытесняют током газа-носителя (гелий или азот) при одновременном нагревании трубки до $150\text{—}250^\circ\text{C}$.

Десорбированные примеси улавливают в стальном капилляре 5, охлаждаемом жидким азотом, где они из пара превращаются в жидкость. Затем охлаждение (сосуд Дьюара) убирают и заменяют его сосудом с горячей водой ($90\text{—}95^\circ\text{C}$). При этом сконденсированные в ловушке 5 вещества испаряются и в виде паров с током газа-носителя попадают в капиллярную колонку 6 газового хроматографа 7 с масс-селективным детектором 8. Полученная информация (хроматограмма) записывается рекордером 9 и обрабатывается на интеграторе 10 (в случае газового хроматографа) и с помощью компьютера с библиотекой масс-спектров

(в случае хромато-масс-спектрометра).

Таблица 1.28. Анализ атмосферных загрязнений методом ГХ/МС в г. Москве* (Бауманский район, ноябрь 1991 г.) [3, 186]

№ п/п	Вещество	Содержания, мг/м ³			ПДК, мг/м ³
		Стадион «Локомотив»	ул. Ольховская	ул. Ново-Рязанская	
1.	Изобутан	0,040	0,040	0,035	100
2.	Бутилен	0,160	0,150	0,130	3
3.	Бутан	0,045	0,040	0,040	200
4.	Метанол	0,005	0,007	0,005	1
5.	Изопентан	0,150	0,120	0,100	100
6.	Ацетон	0,070	0,070	0,085	0,35
7.	н-Пентан	0,120	0,130	0,140	100
8.	Этанол	—	0,040	—	5
9.	Пентены-2 (сумма)	0,025	0,020	0,025	0,4
10.	Дихлорметан	0,005	0,017	0,020	—
11.	2-Метилпропаналь	0,002	—	0,003	0,02
12.	Циклопентан	0,008	0,010	0,017	0,1
13.	2,3-Диметилбутан	0,010	0,014	—	100
14.	2-Метилпентан	0,060	0,070	0,090	100
15.	Бутаналь	0,005	—	0,010	0,02
16.	3-Метилпентан	0,040	0,065	0,045	100
17.	Гексен-1	0,003	0,005	0,003	0,4
18.	н-Гексан	0,050	0,065	0,080	60
19.	Хлороформ	0,005	0,006	—	0,03
20.	Этилацетат	0,040	0,030	0,045	0,1
21.	Гексены-2 (сумма)	0,006	0,005	0,006	0,4
22.	Метилциклопентан	0,025	0,040	0,030	0,1
23.	2,4-Диметилпентан	0,010	0,015	0,010	100
24.	1,1,1-Трихлорэтан	0,005	0,005	0,004	2
25.	Изобутанол	—	0,005	—	0,1
26.	Бензол	0,035	0,040	0,040	1,5
27.	Тетрахлорид углерода	0,005	0,006	0,005	4
28.	Циклогексан	0,008	0,010	0,010	1,4
29.	Метилгексаны (сумма)	0,050	0,060	0,065	100
30.	Диметилциклопентаны	0,020	0,025	0,022	0,1
31.	н-Гептан	0,035	0,035	0,035	100
32.	Метилциклогексан	0,010	0,012	0,012	0,1
33.	Диметилгексаны (сумма)	0,014	0,010	0,006	100
34.	Толуол	0,065	0,080	0,080	0,6
35.	Метилгептаны (сумма)	0,025	0,030	0,025	100
36.	Гексаналь	0,012	0,014	0,006	0,02
37.	н-Октан	0,010	0,012	0,010	100
38.	Бутилацетат	0,006	0,010	0,008	0,1
39.	Триметилциклогексан	0,004	0,006	0,005	0,1
40.	Диметилгептан	0,005	0,005	0,006	100
41.	Этилбензол	0,025	0,030	0,025	0,02
42.	м,п-Ксилолы	0,070	0,090	0,080	0,2
43.	Метиллоктан	0,015	0,015	0,012	100
44.	Стирол	0,002	0,006	0,004	0,04
45.	о-Ксилол	0,030	0,045	0,035	0,2
46.	Гептаналь	—	0,014	—	0,01
47.	Метилэтилциклогексаны	—	—	0,012	0,1
48.	н-Нонан	0,017	0,022	0,026	60
49.	Изопропилбензол	—	0,005	0,005	0,014
50.	Пропилциклогексан	0,005	0,004	0,005	0,1
51.	Бензальдегид	0,017	—	—	0,04
52.	н-Пропилбензол	0,008	0,010	0,010	0,014
53.	Метилэтилбензолы (сумма)	0,025	0,030	0,030	0,02
54.	Триметилбензолы (сумма)	0,030	0,060	0,050	0,02
55.	1-Метил-4-изопропилбензол	—	0,005	0,004	0,02
56.	н-Декан	0,025	0,095	0,030	60
57.	втор. Бутилбензол	—	0,005	0,004	0,02
58.	□-Метилстирол	—	0,003	0,004	0,04
59.	1,3-Диэтилбензол	—	—	0,003	0,02
60.	Метил-н-пропилбензолы	0,020	0,025	0,022	0,02
61.	Диметилэтилбензолы	0,012	0,020	0,020	0,02
62.	Нонаналь	0,015	0,015	0,005	0,02
63.	Тетраметилбензолы	0,008	0,014	0,012	0,01
64.	н-Ундекан	0,010	0,017	0,014	60
65.	Этилстирол	—	0,012	0,006	0,04
66.	1-Метил-4-изобутилбензол	—	—	0,002	0,02

67.	2-Фенил-3-метилбутан	—	0,008	—	—
68.	Нафталин	0,003	0,006	0,004	0,003
69.	1-Этокси-1-пентоксиэтан	—	—	0,006	—

* Работа выполнена в Аналитическом центре Геологического института РАН, Москва.

Этот метод является оптимальным при определении низких содержаний токсичных химических соединений в воздухе, воде и почве. Он предполагает двойное концентрирование пробы — при извлечении ее из матрицы (воздух, вода и почва) и концентрировании целевых компонентов в трубках с сорбентом с последующим повторным концентрированием — криофокусированием (десорбция примесей из концентрационной трубки с сорбентом и вымораживание примесей в ловушке при температуре жидкого азота). Такое предварительное концентрирование необходимо при анализе реальных экологических проб, содержащих микроколичества вредных веществ, для определения которых прямым методом (без концентрирования) чувствительности хроматографа или хромато-масс-спектрометра недостаточно.

Как видно из табл. I.28, в воздухе одного из районов г. Москвы присутствуют типичные для городского воздуха промышленных регионов России приоритетные загрязнители — ароматические углеводороды, альдегиды, хлоруглеводороды и др., источником поступления которых в воздух в основном служат выхлопные газы автотранспорта. При этом небольшое превышение ПДК для атмосферного воздуха населенных мест отмечено лишь для гептаналя (альдегид, пик № 46 в табл. I.28) и для алкилбензолов (пики № 41, 53, 54 и 68), причем для триметилбензолов это превышение составило 1,5–3 раза, а для нафталина — 1,5–2 раза.

Следует отметить, что степень загрязнения воздуха прямо зависит от количества автомобилей в городе и может сильно изменяться в зависимости от погодных условий. Так, например, в жаркую и безветренную погоду в районе Садового кольца концентрация загрязняющих веществ в воздухе может быть в 10–20 раз выше, чем концентрации в табл. I.28.

Прием криофокусирования успешно применяют и в газовой хроматографии при определении в воздухе органических и неорганических соединений [3]. Приведем несколько примеров.

Криофокусирование дает возможность реализации высокоскоростной хроматографии [188]. Этим методом (ГХ/ПИД) определяли в воздухе 15 полярных ЛОС (спирты, кетоны, эфиры и др.), а также парафиновые и ароматические углеводороды. Специальное пробоотборное устройство, смонтированное на базе хроматографа Вариан 3400 (криофокусирование в коротком никелевом капилляре), обеспечивало минимальную ширину зоны ввода пробы (10–50 мс), что необходимо для максимально эффективного разделения компонентов в высокоскоростном режиме. Такой пробоотбор в течение 1–2 мин позволяет достичь C_H на уровне 1 ppb.

Для определения тропосферного фосгена и легких хлоруглеводородов [189] 1 л воздуха со скоростью 60 мл/мин аспирировали через стеклянную трубку с перхлоратом магния (удаление влаги) и далее — через охлаждаемую до -196°C стальную трубку (70 см Ч 1,5 мм), стенки которой покрыты тефлоном. Ловушку продували гелием (удаление кислорода) и при быстром электронагреве десорбировали сконденсированные на тефлоне примеси в кварцевый капилляр (2 м Ч 0,32 мм), охлаждаемый жидким азотом. Затем быстро повышали температуру капилляра,

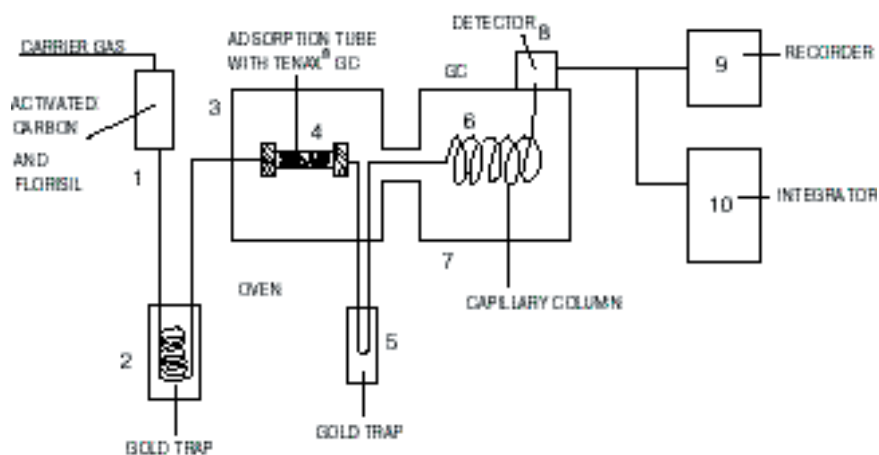


Рис. I.27. Общая схема хромато-масс-спектрометрического анализа с термодесорбцией и криофокусированием [187].

выдували пробу в капиллярную колонку из кварца (50 м Ч 0,32 мм) с химически связанным силиконом SE-30 (толщина пленки 0,53 мкм) и разделяли примеси при программировании температуры в интервале $(-30-220^{\circ}\text{C})$ с применением ЭЗД. В этих условиях COCl_2 хорошо отделяется от легких хлоруглеводородов и появляется на хроматограмме через 5 мин после ввода в виде узкого и симметричного пика (рис. I.28). Абсолютный предел детектирования фосгена составляет 30 пг, а концентрация COCl_2 , которая может быть определена в атмосферном воздухе (после концентрирования по данной методике) в пробе воздуха объемом 1 л, равна 7 ppt [189].

Описан [190] пассивный пробоотборник для извлечения из воздуха примесей диоксида азота с помощью адсорбции. Процесс извлечения длится от 15 мин до 8 ч, а после термодесорбции, криофокусирования и хроматографического анализа конденсата C_H составляет около 50 мг/м^3 .

При исследовании загрязнения сернистыми газами прибрежного воздуха в районе Атлантического океана их концентрировали в ловушке со стеклянными шариками, обработанными раствором трихлорида золота, а после десорбции током водорода ($500-600^{\circ}\text{C}$) собирали в охлаждаемую жидким азотом ловушку, из которой затем переводили конденсат в хроматографическую колонку. Предел определения H_2S по этой методике с ПФД составляет $0,01 \text{ нг}$ [5].

Важной для экологии задачей является определение в атмосферном воздухе (вблизи целлюлозно-бумажных комбинатов, нефтеперегонных и нефтеперерабатывающих заводов и др.) очень низких ($10^{-4}-10^{-5} \text{ мг/м}^3$) содержаний меркаптанов. При этом, как правило, меркаптаны улавливают из воздуха в концентраторах, охлаждаемых жидким азотом или аргоном. Воздух в количестве 3–30 л (расход 150–500 мл/мин) пропускают через ловушку (стеклянную или тефлоновую трубку длиной 25–30 см и диаметром 4–6 мм), заполненную стеклянными шариками диаметром 0,2 мм или сорбентом [5, 154, 191].

Поскольку при этом ловушку охлаждают до температуры -165 – 196°C , это может привести к различного рода артефактам (см. раздел 3.2). Так, более низкий сигнал ПФД для меркаптанов и расширение их пиков после термодесорбции из ловушки в хроматографическую колонку скорее всего связаны с взаимодействием сконденсированной в ловушке влаги с меркаптанами при высокой (150 – 250°C) температуре в процессе термодесорбции [154]. Это взаимодействие осуществляется через Н-связи и определяется наличием тиольных групп у меркаптанов. Такое предположение подтверждается тем, что в аналогичных условиях подобные артефакты наблюдались для таких нейтральных соединений, как диметилсульфид и сероуглерод.

Наличие влаги может привести и к потерям диоксида серы, так как в присутствии влаги SO_2 образует серную кислоту, которая необратимо задерживается в металлической хроматографической колонке или на поверхности твердого носителя за счет хемосорбции.

Мешающее влияние влаги на поведение меркаптанов в хроматографической системе можно устранить, поглощая ее в процессе пробоотбора с помощью патрона с прокаленным CaCl_2 [154], который поглощает влагу, но не сорбирует микропримеси ЛОС серы. Применение других осушителей (MgSO_4 , Na_2SO_4 и Na_2CO_3) вряд ли возможно, так как они частично адсорбируют примеси H_2S , COS и CH_3SH . Кроме того, использование CaCl_2 в качестве осушителя не решает проблемы (см. выше) детектирования низких содержаний диоксида серы, и SO_2 все же превращается в H_2SO_4 , реагируя с остатками влаги после осушки. Для этого нужны гораздо более сильные осушители (см. выше), например, полимерные мембраны на основе нафлона.

Существенно более низких C_H для этих токсичных одорантов можно добиться после двухстадийного концентрирования меркаптанов — сначала в комбиниро-

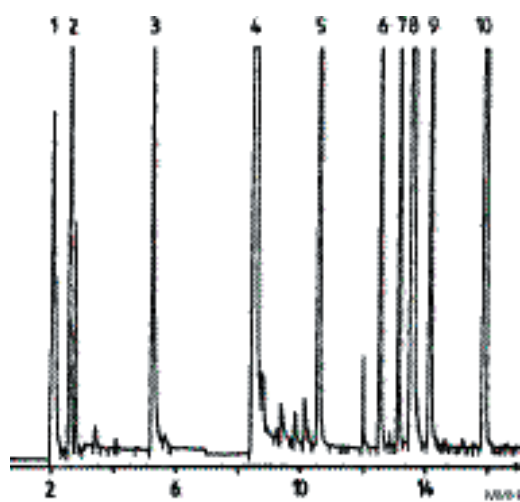


Рис. 1.28. Хроматограмма загрязненного воздуха [189]. Капиллярная колонка при программировании температуры: 1 — $\text{O}_2/\text{CHClF}_2$; 2 — CCl_2F_2 ; 3 — COCl_2 ; 4 — CCl_3F ; 5 — $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$; 6 — CHCl_3 ; 7 — CCl_3CH_3 ; 8 — CCl_4 ; 9 — CCl_2-CHCl ; 10 — $\text{CCl}_2-\text{CCl}_2$.

ванной ловушке с цеолитом 5А и Тенаксом GC, а после термодесорбции примесей — с помощью криогенного концентрирования меркаптанов в ловушке, погруженной в сосуд Дьюара с жидким азотом. После нагревания последней ловушки горячей водой (~95°C) сконденсированные при вымораживании примеси (H₂S, COS, CH₃SH, ДМС и ДМДС) вытеснялись в хроматографическую колонку (3 м Ч 3 мм) с Хромосилом 330 и анализировались в режиме программирования температуры в интервале (1—100°C). Для детектирования ЛОС серы использовали ПФД, а в качестве газа-носителя — ультрачистый азот. Предел определения составляет 8,8—20 пг [192].

Предварительное концентрирование углеводородов в ловушке с тенаксом с последующим криофокусированием и анализом элюата на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с силиконом OV-1 позволило измерить содержания углеводородов C₃—C₁₃ в атмосферном воздухе в режиме мониторинга [193]. В таком же режиме можно анализировать и комнатный воздух, отбирая пробу непосредственно внутри помещения [194]. Реализовать такой анализ можно и с помощью высокоскоростной газовой хроматографии с ПИД, применяя сорбционное концентрирование с последующим криофокусированием и вводом пробы непосредственно в капиллярную колонку.

3.4. Практика криогенного пробоотбора в определении загрязнений воздуха

Криогенное улавливание особенно эффективно при необходимости определения в воздухе ультрамалых содержаний низкокипящих газов и ЛОС — углеводородов C₁—C₂, хлоруглеводородов, сернистых газов, озона, оксидов азота, постоянных газов, гидридов и других легколетучих веществ [4, 5].

3.4.1. Монооксид углерода

Помимо дорогого гелиевого ионизационного детектора (ГИД), для работы которого необходимы очень чистый гелий, других детекторов, позволяющих фиксировать содержания СО на уровне ppb, не существует. Катарометр (микроратарометр) дает возможность определять в воздухе концентрации этого широко распространенного приоритетного загрязнителя лишь на уровне ppm [5].

При газохроматографическом определении СО часто используют прием реакционной газовой хроматографии (РГХ) — СО превращают в метан в реакторе с никелем или палладием в качестве катализатора (в токе водорода, 350—450°C), а образовавшийся по реакции гидрирования СН₄ фиксируют с помощью ПИД [201]. Однако и здесь С_Н не сильно отличается от уровня ppm, а погрешность определения почти вдвое выше, чем при прямом детектировании СО [195]. В связи с этим криогенное улавливание СО с одновременным концентрированием приобретает существенное значение для экологического анализа, так как С_Н в подобных методиках может достигать значений ppb [5].

При определении СО в атмосфере на хроматографе с аргоновым ионизационным детектором (по чувствительности аналогичен ПИД) его концентрировали в короткой (12 см Ч 4 мм) стальной трубке с цеолитом 5А, охлаждаемой жидким

азотом [167]. Это позволило измерить концентрацию CO, равную 0,2 ppm, что почти на порядок ниже, чем при использовании катарометра в качестве детектора. Многоступенчатое криогенное концентрирование этого токсичного газа с предварительной осушкой анализируемого воздуха (CaCl₂) и удалением из него CO₂ (ловушка с Карбосорбом) позволили снизить C_H еще на порядок (0,01 ppm) при относительной погрешности определения ±10% [196]. Для отделения CO от других постоянных газов и легких углеводородов лучшими являются колонки PLOT с цеолитом 5A [4, 32, 33, 45].

3.4.2. Гидриды

После криогенного концентрирования можно с очень низким C_H определить в атмосфере с помощью ТИД фосфин [197]. Этот низкокипящий газ (–87°C) улавливали в никелевой трубке (20 см Ч 3 мм) с хромосорбом 102, который оказался лучшим сорбентом для этой цели (табл. I.29).

Таблица I.29. Эффективность удавливания (%) фосфина (0,4 нг) из воздуха различными сорбентами [197]

Сорбенты	Объем пробы воздуха, мл					
	5	10	20	20	30	100
	25°C			–15°C		–78°C
Хромосорб 102	99	99	56	90	86	100
Хромосорб 107	97	90	44	99	89	100
Тенакс GC	70	50	18	86	58	100

Как видно из табл. I.29, в трубке с хромосорбом 102 поглощение PH₃ происходит практически полностью, как при 25°C, так и при охлаждении концентратора (–15 и –78°C). На хромосорбе 107 и Тенаксе GC эффективность извлечения PH₃ существенно ниже. При аспирировании воздуха со скоростью 30–70 мл/мин погрешность пробоотбора всего 1–2% для содержаний фосфина в интервале 0,1–1,0 нг.

Сконцентрированный в ловушке с хромосорбом 102 фосфин после термодесорбции направляли в токе азота (расход 30 мл/мин) в аналитическую колонку (2 м Ч 3 мм) с хромосорбом 102 (80/100 меш), термостатированную при 60°C. Применение ТИД позволяет определять PH₃ на уровне ПДК в атмосфере и воздухе рабочей зоны производства фумигантов.

Эта методика дает возможность детектировать 0,01 ppm фосфина. Если же сконцентрировать PH₃ в охлаждаемой ловушке (смесь льда и соли), то C_H снижается на порядок, а при более глубоком охлаждении концентратора (сухой лед) C_H снижается до величины 0,003 ppm [197].

Криогенное концентрирование возможно и при определении низких содержаний арсина [4, 5]. При вымораживании из воздуха или газов примесей неустойчивых и склонных к разложению при контакте с влагой гидридов бора, кремния и германия, которые могут поступать в воздух рабочей зоны при производстве полупроводников (микроэлектроника и волоконная оптика), необходима тщательная

осушка анализируемого воздуха и всей хроматографической системы [4, 5].

3.4.3. Азотсодержащие неорганические газы

При определении низких концентраций N_2O в воздухе или газообразных пробах анализируемый воздух предварительно пропускают через патрон для удаления влаги и CO_2 и концентрируют примеси геммоксида азота в охлаждаемой ($-72^\circ C$) трубке с молекулярными ситами. После термодесорбции ($350^\circ C$) током гелия в хроматографическую колонку определяют N_2O с катарометром с C_H 1 мг/м^3 [5].

Для газохроматографического определения HCN в продуктах термодеструкции пенополиуретана (пиролиз в кварцевой трубке) их собирали в охлаждаемой до $-20^\circ C$ ловушке, экстрагировали метанолом и хроматографировали на стальной колонке (2 м Ч 3 мм) с Силохромом С-80 при $100^\circ C$ с ПИД. Предел обнаружения для циановодородной кислоты составил 5 мг/м^3 [4].

3.4.4. Соединения серы

Особенно часто используют криогенное улавливание из воздуха примесей серосодержащих газов и ЛОС серы (H_2S , COS, ДМС, ДМДС, CS_2 и CH_3SH), которые относятся к биогенным и антропогенным загрязнителям окружающей среды [212]. При этом надо иметь в виду, что некоторые из этих токсичных одорантов (сероводород, метилмеркаптан) весьма чувствительны к влаге. Поэтому в процессе вымораживания этих соединений в ловушке необходима тщательная осушка аспирируемого воздуха (см. также раздел 3.2). Некоторые примеры криогенного концентрирования сернистых соединений приведены в табл. I.30.

Таблица I.30. Концентрирование сернистых газов из воздуха

Соединение	Концентратор	Детектор	C_H , мг/м^3	Литература
Сероводород	Криогенная ловушка (жидкий аргон)	ПФД	2×10^{-5}	156
Сероводород	Криогенная ловушка (жидкий азот)	МС	0,01	161
Сероводород	Силохром С-80 (сухой лед)	ПФД	0,001	198
Диоксид серы	Тефлоновая трубка (жидкий аргон)	МС	0,01	152
Диоксид серы	Криогенная ловушка	ПФД	3×10^{-5}	151
H_2S , CS_2 , ДМС, ДМДС, CH_3SH и CO_2	Ловушка со стеклянными шариками (жидкий аргон)	ПФД	10^{-6}	155
H_2S , COS, CS_2 , ДМС и ДМДС	Стеклянная трубка со стекловолокном (жидкий аргон)	ПФД	1 ppt	199
Соединения серы	Охлаждаемая ловушка	ПИД, ХЛД	ppb, ppt	200

Криогенное концентрирование сернистых соединений с последующим определением методом ГХ/ХЛД/ПИД позволяет в режиме высокоскоростной хроматографии определять следовые количества этих веществ в природном газе, а также в чесноке и кофе [200]. Охлаждаемую ловушку помещают в систему ввода пробы газового хроматографа, что способствует получению узких пиков на хрома-

тограмме (ширина полосы ввода около 5 мс).

Осушка в трубке с полимерной мембраной из Нафлона (см. раздел 3.2) и улавливание сернистых соединений в охлаждаемой ловушке позволяют с ПФД добиться C_H на уровне ppt [199]. Воздух пропускают через трубку из стекла пирекс (30 см Ч 4 мм), заполненную стекловолокном и помещенную в сосуд с жидким аргоном (-186°C). После термодесорбции целевые компоненты разделяли на двух последовательно соединенных колонках (3,2 м Ч 3 мм) из ФЭП-тефлона (см. раздел 1) с Хромосилом 330 и модифицированным силикагелем при программировании температуры (30–41–100 $^\circ\text{C}$). Точность метода при относительной влажности воздуха около 30% (22 $^\circ\text{C}$) составляет 3–5%. Более перспективны аналогичные методики с криофокусированием, в которых для идентификации серосодержащих газов и ЛОС серы на фоне сопутствующих им примесей ЛОС других классов используют параллельное хроматографирование пробы с двумя детекторами — катарометром (универсальный) и ХЛД — хемилюминесцентный детектор (селективен к соединениям серы) [215]. В этом случае интервал определяемых содержаний — от целых процентов (катарометр) до ppb (ХЛД).

Эффективность извлечения сернистых газов в криогенной ловушке с Тенаксом GC достаточно высока не только для сернистых ЛОС, но и для реакционноспособных газов — сероводорода и метилмеркаптана (табл. I.31) [154, 155, 191]*.

Таблица I.31. Эффективность извлечения летучих соединений серы после хранения в течение одной недели при -196°C в ловушке с тенаксом GC [154]

Соединения серы	Извлечение, %%
Сероводород	92±16
Карбонилсульфид	91±10
Метилмеркаптан	93±7
Этилмеркаптан	98±11
Диметилсульфид	100±8

Возможно, что эта эффективность связана с полной осушкой пробы — сначала в патроне с CaCl_2 (грубая, предварительная осушка), а затем в трубке с полимерной мембраной Нафлон (глубокая осушка) [154].

Криогенное концентрирование можно сочетать с последующей дериватизацией компонентов пробы, например, при определении низких содержаний меркаптанов [202]. Анализируемый воздух (20 л) аспирировали через осушительный патрон с CaCl_2 и стеклянную концентрационную трубку со стекловатой, охлаждаемую жидким азотом. Сконцентрированные примеси меркаптанов C_1 – C_2 экстрагировали гексаном и анализировали на хроматографе с ЭЗД производные меркаптанов, полученные по реакции с хлорангидридом перфторвалериановой кислоты в присутствии пиридина:



О

Определение меркаптанов в виде алкилтиоловых эфиров перфторвалериановой кислоты позволяет определять эти одоранты в интервале содержаний 10^{-3} — 10^{-4} мг/м³ с погрешностью не более $\pm 25\%$. Однако удаление влаги с помощью хлорида кальция может быть неполным (см. выше), и тогда определение микропримесей метилмеркаптана может стать проблематичным [5].

3.4.5. Углеводороды

Дериватизацию применяют и при определении ароматических углеводородов. Метод бромирования (образование 1,2-дибромстирола) уже давно используют для идентификации и определения стирола — одного из приоритетных загрязнителей воздуха, воды и почвы [3]. При определении стирола в атмосфере около 1 м³ воздуха пропускают через охлаждаемую жидким кислородом ловушку, экстрагируют конденсат 10 мл 0,1 н раствора NaOH, добавляют 200 мкл 1%-ного водного раствора брома, продувают через раствор в течение 5 мин азот (расход 60 мл/мин) и хроматографируют 1 мкл органической фазы [5]. Разделение компонентов реакции проводят на насадочной колонке (1 м Ч 3 мм) с 3% OV-17 на хромосорбе W с ЭЗД (никель-63).

После предварительного концентрирования примесей углеводородов C₂—C₅ в криогенной ловушке с силикагелем, охлаждаемой углекислотой, они разделялись на колонке (2 м Ч 2 мм) с OPN/Порасилом С (80/100 меш) при 27°C [148]. При определении очень низких (ppb — ppt) содержаний этана и пропана [203] или углеводородов C₂—C₅ [204] их концентрировали в трубке со Сферосилом или Карбосивом В при –123°C [203] или в ловушке с Карбосивом В при 30—35°C [204], а после термодесорбции разделяли на колонке со Сферосилом ХОВ 075 при программировании температуры от –90 до 10°C и далее до 75°C.

Вымораживание в ловушке микропримесей низкомолекулярных ЛОС из атмосферного воздуха позволяет определять их на уровне пикограммов [191]. Газообразные углеводороды в смеси с сероводородом и метилмеркаптаном концентрировали при температуре –165°C в корокой колонке (25 Ч 0,53) мм с Пораллотом Q и после термодесорбции анализировали конденсат на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с силиконом OV-1 при программировании температуры (30—100°C) с ПИД.

Для определения сернистых газов использовали эту же методику [191], но с ПФД (хроматограмма на рис. I.29). Метрологические характеристики методики приведены в табл. I.32. Предел обнаружения углеводородов C₁—C₄ составляет 19—30 пг.

Таблица I.32. Результаты измерения содержаний низкомолекулярных органических соединений в воздухе (n=5; P=95%) [191]

Соединения	Площадь пика, относительные единицы	Ширина пика, мин	S _r

* Поведение меркаптанов в ловушках и хроматографической системе подробно рассмотрено в монографиях [4, 5].

Этан	10,0±0,07	0,030±0,0008	0,7
Этилен	10,1±0,11	0,026±0,0009	1,1
Пропан	15,0±0,17	0,084±0,0084	1,3
Бутан	14,0±0,096	0,326±0,0178	6,9
Сероводород	55,1±4,20	0,044±0,0055	7,6
Метилмеркаптан	28,8±1,50	0,092±0,0084	5,2

* Концентрация углеводородов — 1 ppb; сероводорода — 0,9 ppb; метилмеркаптана — 0,5 ppb.

Легкие углеводороды C₂—C₅ можно сконцентрировать в ловушке с оксидом алюминия при –78°C (твердая углекислота) после пропускания через нее 1,6 л воздуха (расход 50 мл/мин). После разделения примесей углеводородов их определяли с ПИД в интервале содержаний 1—200 мг/м³ [19].

3.4.6. Галоидсодержащие углеводороды

В практике экологического анализа часто используют прием извлечения примесей легких галогенуглеводородов из воздуха на основе криогенного концентрирования в ловушке с адсорбентом, имеющим хорошо развитую поверхность (силикагели, активные угли, углеродные молекулярные сита и др.) [4, 5].

Фреоны улавливали из воздуха в короткой трубке (100 Ч 5) мм с Карбопаком С при –78°C, пропуская через нее 10 л воздуха (расход 0,2 л/мин). После разделения контролируемых компонентов с помощью ЭЗД можно фиксировать их содержания на уровне 5 ppt [205].

Такие анализы для оценки качества городского воздуха можно осуществлять и в автоматическом режиме, применяя криогенное улавливание и один из детекторов (ЭЗД, ПИД, ФИД или детектор Холла), чувствительный к галогенуглеводородам [206]. После вымораживания газообразных и легколетучих галогенуглеводородов в охлаждаемой до –150°C ловушке со стеклянными шариками (или при обычной температуре в концентраторе (25 см Ч 4 мм) с Тенаксом ТА (слой 14 см) и активным углем (слой 8 см) эти приоритетные загрязнения воздуха определяли на уровне ppb с одним из вышеуказанных детекторов. Аналит разделяли на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с силиконом DB-624 при программировании температуры в интервале (35—135°C). Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. 1.30. Аналогичная техника применялась и при обнаружении легких хлоруглеводородов на автоматическом газовом хроматографе в городском воздухе и дождевой воде в г. Токио [207]. Работающий в режиме мониторинга ЭЗД детектирует эти ЛОС на уровне 200 пг.

Криогенное концентрирование органических газов и ЛОС из атмосферного воздуха позволяет достичь высокой степени обогащения аналита и на 1–2 порядка снизить C_H по сравнению с традиционными способами концентрирования (уровень ppb–ppt). Однако при такой пробоподготовке возникает проблема осушки пробы (см. выше): которую не всегда удается решить достаточно просто.

Использование современной канистровой технологии пробоотбора загрязнений воздуха (см. раздел 1.4) с последующим вымораживанием мешающих определению примесей H₂O и CO₂ [3] предусматривает повторное концентри-

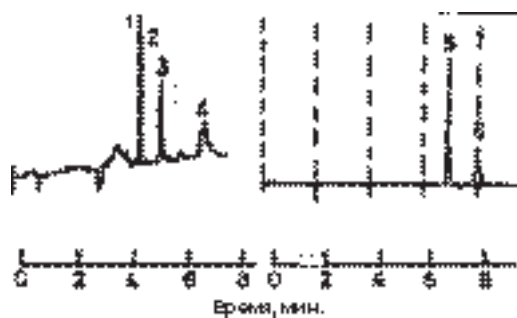


Рис. 1.29. Хроматограмма низкомолекулярных соединений в воздухе [191]. Условия в тексте. 1 — этан (1 ppm); 2 — этилен (1 ppm); 3 — пропан (1 ppm); 4 — бутан (1 ppm); 5 — сероводород (0,8 ppm); 6 — метилмеркаптан (0,5 ppm). Величина пробы 1 мл (углеводороды) и 9 мл (сернистые соединения).

рование контролируемых компонентов ЛОС трубке с Тенаксом GC. После термодесорбции целевые компоненты (типичные загрязнители городского воздуха, источником которых являются выхлопные газы автотранспорта) анализируют на капиллярной колонке (60 м Ч 0,32 мм) с метилсиликоном HP-1 при программировании температуры в интервале (35—220°C) с ПИД. Хроматограмма такой смеси загрязнений приведена на рис. 1.31 [208].

3.4.7. Альдегиды и кетоны

Криогенное концентрирование дает хорошие результаты и при извлечении из воздуха низкомолекулярных альдегидов C_2 — C_5 [149]. Воздух (1 л) со скоростью 0,2 л/мин аспирируют через ловушку с трикрезилфосфатом на Шималите при температуре $-183^\circ C$. После улавливания альдегиды анализировали на хроматографе с ПИД и ЭЗД и определяли их содержания с C_H 0,001 мг/м³.

В подобных случаях можно определять альдегиды и кетоны в виде производных (например, с 2,4-ДНФГ) [210], что существенно повышает надежность идентификации целевых компонентов в присутствии других ЛОС (см. раздел 2.5).

Недостатком метода определения альдегидов и кетонов с 2,4-ДНФГ является относительно высокий C_H и взаимодействие этих полярных ЛОС с присутствующими в воздухе диоксидом азота и озоном [216]. Эти газы реагируют и с другими ЛОС, поэтому лучше удалить O_3 в процессе пробоотбора в форколоне (реакция с йодидом калия). Для улучшения метрологических характеристик РГХ-методик определения альдегидов и кетонов синтезирован ряд органических реагентов, свободных от этих недостатков (например, N-метил-2,4-ДНФГ), которые образуют аналогичные производные, пригодные для хроматографического анализа целевых компонентов. При этом полученные дериваты можно анализировать методом спектрофотометрии, газовой хроматографии или ВЭЖХ [217]. После криогенного концентрирования загрязнений воздуха прием дериватизации применяют (см. разделы 2.5 и 5) и для определения ЛОС других классов, а также в анализе смесей неорганических соединений [3].

Особенности вариантов пробоотбора при газохроматографическом определении углеводородов на уровне ppt и информация о различных аспектах применения газовой хроматографии для определения в загрязненном воздухе ЛОС и твердых частиц изложена в образах [218, 219]. Технология пробоподготовки при определении низких содержаний экологических токсикантов в объектах окружающей сре-

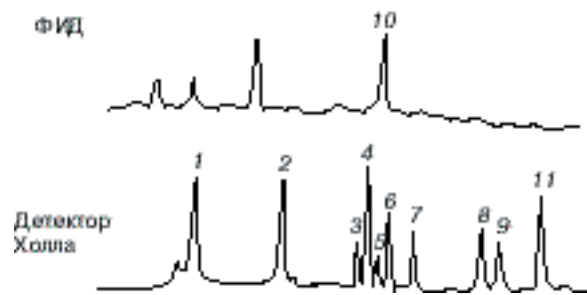


Рис. 1.30. Автоматическое определение легких углеводородов в атмосферном воздухе [206]. Условия в тексте. 1 — винилхлорид (10 ppb); 2 — метиленхлорид (8,2 ppb); 3 — хлороформ (0,2 ppb); 4 — 1,1,1-трихлорэтан (0,6 ppb); 5 — тетрахлорид углерода (0,1 ppb); 6 — 1,2-дихлорэтан (0,65 ppb); 7 — трихлорэтилен (0,2 ppb); 8 — тетрахлорэтилен (0,3 ppb); 9 — дибромид этилена; 10 — бензол; 11 — 1,3-бромхлорпропан.

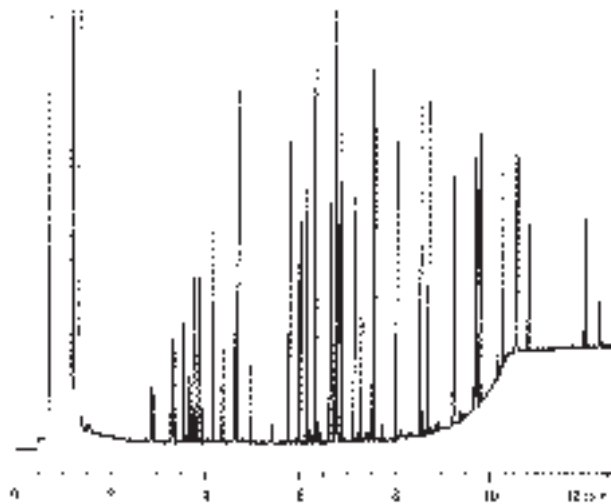


Рис. 1.31. Быстрое разделение летучих органических загрязнений городского воздуха [208]. Пояснения в тексте.

ды методом газовой хроматографии приводится в [220].

3.5. Микроловушки

Недавно появившиеся в практике газохроматографического определения примесей ЛОС капиллярные ловушки (микроловушки) связаны с новой методологией извлечения и концентрирования органических соединений из воздуха и воды. Это короткие капилляры из кварца или боросиликатного стекла длиной 5—100 см и диаметром 0,30—0,53 мм, внутренние стенки которых покрыты микрочастицами (10—18 мкм) активного угля [221, 222] или углеродсодержащих сорбентов

[223]. Воздух в количестве 2—20 мл пропускают шприцем через ловушку, и после термодесорбции и криофокусирования* сконцентрированные примеси ЛОС определяют методом газовой хроматографии с ПИД или ЭЗД или с помощью ГХ/МС. Предел обнаружения легких хлоруглеводородов с ЭЗД составляет 0,001 мг/м³.

Благодаря малому размеру эти ловушки легко использовать в комбинации с капиллярными колонками (в частности, в системе, обеспечивающей улавливание — термодесорбцию — криофокусирование — термодесорбцию — разделение на капиллярной колонке) [222]. Эту же технику используют и при работе с микроловушками, внутренние стенки которых покрыты толстым слоем (пленкой) силоксановых неподвижных жидких фаз (100—150 мкм) [221, 224]. Концентрирование примесей достигается за счет того, что время их удерживания в толстом слое неподвижной фазы существенно больше, чем в тонких (0,5—1,0 мкм) пленках в традиционно применяемых капиллярных колонках с иммобилизованными силиконами [224].

Для приготовления ловушки с толстой пленкой силоксанового полимера применяют трубки из силоксанового каучука с внешним и внутренним диаметром 0,65 и 0,30 мм соответственно и длиной 10—100 см. Силоксановую трубку растягивают и для придания ей жесткости помещают в ванну с жидким азотом. В эту же ванну помещают кварцевый капилляр, в который с помощью пинцета вставляют силоксановую трубку. При комнатной температуре силоксан вновь становится эластичным и плотно прилегает к стенкам кварцевого капилляра. Толщина такого силоксанового покрытия составляет 140—145 мкм.

Механизм концентрирования примесей в толстых пленках неподвижной фазы рассмотрен в работе [224], а объем до проскока может быть вычислен по формуле:

$$V = V_g(1 - 2 \cdot n)$$

где V — максимальный объем воздуха, пропущенного через адсорбент (до проскока), л/г; V_g — удельный объем удерживания; n — число теоретических тарелок для сорбционной трубки.

Процедура извлечения примесей ЛОС из воздуха в микроловушках предполагает медленное аспирирование воздуха (10—50 мл/мин) через ловушку (похожа на короткий участок колонки PLOT), десорбцию сконцентрированных примесей (100°С в течение 25 мин) и криогенное улавливание сорбата при 0°С с повторной термодесорбцией при 100—220°С целевых компонентов в капиллярную разделительную колонку [221, 224]. Разделение осуществляют на капиллярных колонках с силиконами при программировании температуры от +20 или –78°С до 250°С со скоростью подъема температуры 4°С/мин [221, 224].

Описанную методику использовали при определении легких хлоруглеводородов в атмосферном воздухе [223], при обнаружении загрязнений в городском воздухе [200, 222, 224], для определения углеводов C_1 — C_2 в дождевой воде и атмосферном воздухе, при оценке качества воздуха в лаборатории органического синтеза [221].

Использование микроловушек имеет еще и то преимущество, что аспирирование через нее небольших объемов воздуха (20—50 мл) позволяет в процессе анализа

исключать предварительное удаление влаги и облегчает транспортировку, хранение и очистку (обработку) пробы [225]. Последняя методика, сочетающая улавливание легких углеводородов в микроловушке с последующим анализом концентрата методом ГХ/МС, дает возможность определять целевые компоненты органических газов с C_H 0,2—0,4 ppb при S_r менее 0,1.

Микроловушкой может служить короткий отрезок колонки PLOT (см. выше), помещенный внутри металлической трубки с резисторным нагревом, которая охлаждается непрерывным потоком холодного азота [226]. После пропускания через микроловушку анализируемого воздуха металлическая трубка быстро нагревается разрядом конденсатора, и сконцентрированная проба быстро испаряется и вводится в хроматографическую колонку в виде узкой полосы. Этот прием оказался эффективным в анализе воздуха, загрязненного выхлопными газами автомобилей [31]. Воздух (10 л) пропускали через микроловушку — короткий кварцевый капилляр (5 см Ч 0,53 мм) с силиконом CP-Sil 5CB (пленка 5 мкм), охлажденную до -120°C в течение 1 мин со скоростью 5 мл/мин, после чего десорбировали в токе гелия (5 мл/мин) сконденсированные в капилляре газы и ЛОС в течение 10 мин со скоростью 10 мл/мин при температуре 250°C непосредственно в испаритель газового хроматографа (300°C) с ПИД.

Соединения пробы разделяли на капиллярной колонке (50 м Ч 0,53 мм) с той же НЖФ, что и в микроловушке. Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. 1.32. На хроматограмме изображены фингерпринты («отпечатки пальцев») углеводородов C_2 — C_{20} в отработавших газах автомобильного двигателя. Такой прием дает возможность сканирования различных проб выхлопных газов для их сравнения, оценки и последующего более детального анализа (см. ниже).

Оригинальную микроловушку использовали при определении низких содержаний хлоруглеводородов в воздухе и воде [227]. Проба отбиралась микрошприцем, на игле которого закреплялся короткий отрезок (длиной ~1 см) кварцевой капиллярной колонки WCOT, покрытый изнутри метилсилоксаном. Затем этот капилляр помещали в горячую зону испарителя хроматографа и после термодесорбции примеси хлоруглеводородов анализировали с ПИД. Весь анализ занимает 10—20 мин. Предел обнаружения примесей в воде составляет 1—130 нг/л с погрешностью 1—5%, а при анализе газообразных проб C_H на уровне ppt с погрешностью 1—7%.

Два последовательно соединенных ЭЗД использовали при определении в атмосфере 30 галоидуглеводородов в интервале содержаний 0,1—600 pptv [228]. Пробу (200 мл) пропускали через микроловушку при температуре окружающего воздуха, и выдували сконцентрированные примеси гелием при нагревании ловушки прямо в капиллярную колонку. Для поддува в первый из детекторов использовали азот, во второй — азот с 2% кислорода, чтобы увеличить сигнал детектора к соединениям, слабо захватывающим электроны. Методика (воспроизводимость 0,3—1,5%) применялась для контроля загрязнений атмосферы в полевых условиях в различных регионах Ирландии.

* Извлечение (вымораживание) примесей в охлаждаемой ловушке (обычно жидким азотом).

Микроловушку с тремя слоями адсорбентов (Карботрап и Карбоксены 1003 и 1004) помещали в автоматическую систему ГХ/МС с целью мониторинга компонентов сложной смеси загрязнений атмосферы — 12 летучих фреонов C_1 — C_2 и углеводороды C_1 — C_{10} [229]. Ловушку охлаждали до температуры -50°C , и после термодесорбции (без криофокусирования) целевые компоненты разделяли на трех капиллярных колонках длиной 50 и 100 м: PLOT с Al_2O_3/KCl (для углеводородов) и Пораплот Q и колонка WCOT с метилсиликоном (для хлоруглеводородов). Предел обнаружения составил 0,5 pptv при отборе 2 л воздуха. Хроматограмма на рис. 1.33.

При подобных анализах чаще всего применяют капиллярные колонки WCOT с неполярной силиконовой неподвижной фазой или PLOT при программировании температуры. Самым популярным детектором при определении микропримесей галогенсодержащих углеводородов является ЭЗД [230], хотя для этой цели можно применять ПИД, ФИД и детектор Холла.

На примере извлечения из воздуха следовых количеств ЛОС (углеводороды C_5 — C_9 , дихлорметан, хлороформ, бензол, толуол, метанол) в капиллярных ловушках (микроловушках) было показано, что для этой цели можно использовать как неохлаждаемые микроловушки с активным углем, так и охлаждаемые — с толстой или сверхтолстой пленкой полимерной жидкости [231]. Очень эффективна капиллярная микроловушка в виде петли из плавленного кварца (20 см Ч 50—100 мкм), внутренняя поверхность которой покрыта пленкой полимерной НЖФ. Криогенное улавливание ЛОС из загрязненного воздуха в такой петле малого объема позволяет вводить аналит в хроматографическую колонку с шириной полосы менее 10 мс. Предел обнаружения составляет около 10 ppb [232].

Для определения меркаптанов и других ЛОС серы на уровне ppb используют криогенное концентрирование сернистых соединений в микроловушке (короткий капилляр с толстой пленкой метилсиликона) [47]. Газообразную пробу (1—2 мл) вводят в хроматографическую колонку под высоким давлением для сжатия хроматографической зоны целевых компонентов. Такая система (капиллярная колонка и ХЛД) позволяет реализовать вариант высокоскоростной хроматографии и определить компоненты смеси (H_2S , COS, SO_2 и метилмеркаптан) всего за 3 мин.

При определении пентахлорфенолов в воздухе жилых помещений, деревянные полы которых 2 года назад были обработаны этими токсикантами (для предохранения древесины от вредных насекомых), в качестве микроловушки был применен короткий стеклянный капилляр (2—4 м Ч 0,3 мм) с неполярной иммобилизованной НЖФ (OV-1, SE-54 или OV-73), способный поглощать пентахлорфенолы из более чем 20 л воздуха при комнатной температуре [233]. Ловушка

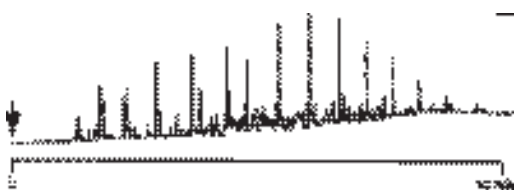


Рис. 1.32. Хроматограмма углеводородов C_2 — C_{20} («отпечатки пальцев») в выхлопных газах автомобилей [31].

непосредственно присоединялась к капиллярной хроматографической колонке с SE-54. После отбора пробы воздуха в ловушку вводили сначала внутренний стандарт (1 мкл *n*-октадекана в гексане, концентрация 10 ppm), а через 1 мин — 1 мкл реагента (смесь 1:1 уксусного ангидрида и пиридина). Полученная в этих условиях хроматограмма производных пентахлорфенолов приведена на рис. 1.34. При использовании ЭЗД в качестве детектора C_H составляет 3–5 мг/м³.

Микроловушка может представлять собой устройство, состоящее из газового шприца, в игле которого находится тонкий стерженек из кварцевого волокна, покрытый полимерной НЖФ (полисилоксан, полиакрилат, полиэтиленгликоль и др.). Пробы воздуха отбирают шприцем. При этом микропримеси сорбируются (растворяются) в НЖФ. После отбора пробы иглу шприца вводят в испаритель хроматографа (150–250°C), выдвигают стерженек из иглы, и сконцентрированные на кварцевом волокне микропримеси десорбируются и током газа-носителя направляются в разделительную колонку.

Этот метод особенно удобен в парофазном анализе, когда анализируют концентрат, полученный, например, при абсорбционном способе пробоотбора или после десорбции примесей с сорбента (см. раздел 4). Еще чаще этот вариант анализа с помощью шприца с волокном применяют при определении загрязняющих веществ в воде (см. главу II). Он носит название твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ).

С помощью ТФМЭ можно улавливать ЛОС [234] и алканы C_{11} – C_{18} [394] из воздуха при полевых анализах, причем время пробоотбора составляет 1–75 мин. Затем шприц транспортируют в лабораторию для газохроматографического определения сконцентрированных примесей в мультidetекторной системе [234]. Этим же способом извлекали микропримеси фенолов, крезолов и нафтолов из сигаретного дыма [235]. В качестве ловушки использовали полиакрилатное волокно, после десорбции с которого (275°C) пробу токсичных веществ анализировали на капиллярной колонке (30 м Ч 0,23 мм) с силиконом HP-DB-5MS с программированием температуры и применением масс-спектрометра в качестве детектора. Степень извлечения составляет 47,9–122,6%, а C_H равен 3,8–300 нг на сигарету.

Способ твердофазной микроэкстракции целевых компонентов из равновесного пара (ТФМЭ/ПФА) позволил при использовании ГХ/МС определить метил-, этил-, бутил- и винулацетаты в табаке наиболее популярных в США сигарет. C_H на уровне нанограммов [236].

Изучено 4 типа волокна из кварца, покрытого полидиметилсилоксаном (толщина пленки НЖФ 100 мкм), полиакрилатом (85 мкм), полидиметилсилоксаном и сополимером стирола с дивинилбензолом (65 мкм) и Карбоваксом с дивинилбензолом (65 мкм) [237]. После пробоотбора и десорбции (200°C) анализ исследовался методом ГХ/МС. Большей чувствительности можно достичь при использовании волокна, покрытого полидиметилсилоксаном и дивинилбензолом. Продолжительность извлечения 1 мин, термодесорбции — 15 с. Предел обнаружения при $S_f = 0,02$ – $0,06$ составлял соответственно 5,8; 1,8 и 0,3 нмоль/л для разных волокон при относительной влажности анализируемого воздуха 98% и температуре 35°C.

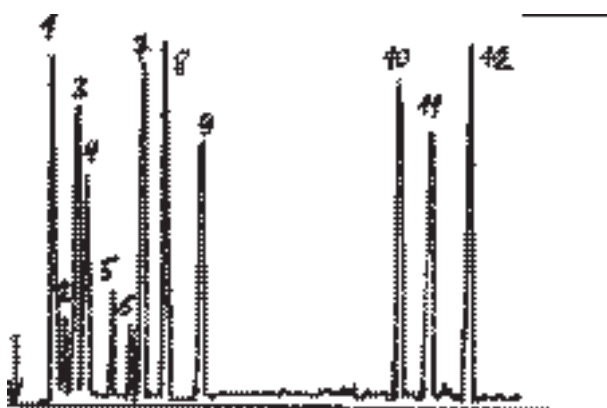


Рис. 1.33. Автоматическое ГХ/МС-определение (в режиме мониторинга) фторхлор-углеводородов в воздухе после улавливания в микроловушке [229]. Условия в тексте. 1 — CF_2HCF_3 ; 2 — CH_2F_2 ; 3 — CF_3CH_3 ; 4 — CH_2FCF_3 ; 5 — CH_3CHF_2 ; 6 — CHF_2Cl ; 7 — CF_2Cl_2 ; 8 — CF_3CFHCl ; 9 — $\text{CH}_3\text{F}_2\text{Cl}$; 10 — CF_3CHCl_2 ; 11 — CFCl_3 ; 12 — CH_3CFCl_2 .

Микроловушки такого типа использовали при определении ЛОС в выдыхаемом воздухе (ацетон, изопрен, пентан) [237, 238]. После улавливания примесей и их десорбции с волокна концентрат анализировали на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с CP Sil-19 CB (химически связанная НЖФ — диметилфенилцианопротилсиликон) при программировании температуры (30—150°C) методом газовой хроматографии или ГХ/МС. Время анализа 4 мин.

4. Сорбция (адсорбция)

Сорбционное извлечение примесей токсичных веществ из загрязненного воздуха является главным и широко применяемым способом пробоотбора как в России, так и за рубежом [2]. Этот способ универсален и позволяет извлекать из воздуха с одновременным концентрированием контролируемых компонентов практически весь спектр загрязняющих веществ (кроме твердых частиц и аэрозолей, см. раздел 6) — от газов до высококипящих органических соединений. При этом эффективность извлечения очень высока и может достигать 95—100%.

Воздух с помощью различного рода аспирационных устройств (см. также раздел 1) пропускают через трубку с сорбентом, а после завершения пробоотбора транспортируют ее в лабораторию, где сконцентрированные примеси извлекают (термодесорбция, экстракция) и анализируют подходящим методом (хроматография, спектральный анализ, электрохимические методы и др.).

Типичными трубками (ловушками) с сорбентами, используемыми для пробоотбора в атмосфере или воздухе рабочей зоны, являются, например, трубки с активным углем — наиболее дешевые и эффективные пробоотборные устройства (рис. 1.35). Эти стеклянные трубки (5–6 см Ч 4–6 мм) содержат около 100 мг сорбента в передней (фронтальной) секции и 50 мг в задней секции, разделенных между собой пенополиуретановой пробкой. Другие виды трубок с сорбентом при-

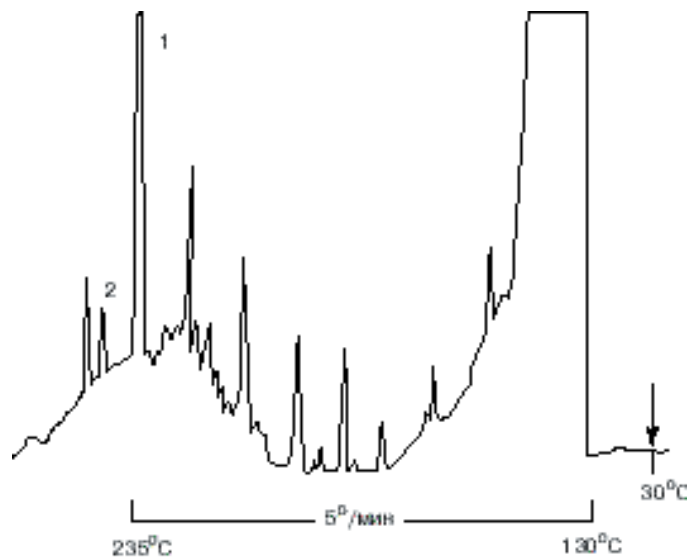


Рис. 1.34. Хроматограмма производного пентахлорфенола (ацетат), полученная [233] на стеклянной капиллярной колонке (20 м Ч 0,33 мм) с SE-54 (пленка 3 мкм) при программировании температуры (30°C, 130–235°C) с ПИД. 1 — внутренний стандарт (н-октадекан); 2 — пентахлорфенол (ацетат).

меняют в зависимости от их значения, причем главное отличие заключается в сорбенте, заполняющем трубку. Количество сорбента может быть увеличено для повышения мощности трубки (сорбционной емкости), а увеличение внутреннего диаметра можно использовать для снижения давления (сопротивления потоку воздуха) и достижения более высоких скоростей пробоотбора. Сорбент задней секции часто помещают в отдельную трубку, если например, для извлечения примесей из концентратора используют термодесорбцию, или для обнаружения миграции сконцентрированного вещества в процессе хранения пробы.

Трубку с сорбентом в процессе пробоотбора можно помещать непосредственно в зоне дыхания работающих и ее выход соединяют с персональным пробоотборным аспиратором, обычно представляющим собой миниатюрный насос, укрепляемый на груди работающего. При этом за определенный отрезок времени через трубку пропускают известный объем воздуха. Наряду с этими приборами применяют и пассивные пробоотборники, не требующие наличия аспиратора.

В СССР, а затем и в России долгое время основным средством пробоотбора были электроаспираторы («воздуходувки») М-822 — переносные приборы (масса 8 кг) с ручным способом регулирования расхода (0,1–20 л/мин), предназначенные для многоканального отбора проб воздуха на сорбенты или в жидкие поглотительные среды [26]. В настоящее время некоторые фирмы в России [25] выпускают аспирационные устройства нового поколения для отбора проб воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и промышленных выбросов (табл. 1.33).
Таблица 1.33. Автоматические портативные устройства отбора проб воздуха [25].

Тип	ПУ-1П	ПУ-2П	ПУ-1Эп	ПУ-2Эп	ПУ-4Эп	ПУ-4Э
ПУ-3Эп/220	ПУ-3Эп/12	ПУ-1Б				
Принцип действия	пневматический					
	электрический					
Назначение	Отбор проб при контроле					
	воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха, выбросов					
воздуха рабочей зоны, атмосфер. воздуха	микробной обсемененности воздуха					
Число каналов	1	2	1	2	4	4
1—5	1—5	1				
Диапазон расхода, л/мин	0,5—6,0	0,2—5,0 2—20	0,1—1,5 (4,0)	0,2—4,0 0,2—4,0 (1—20)	любое фиксиров. значение от 0,1 до 2,5	2 канала 0,2—1 (4) 2 канала 1—10 (20)
80—400	40—200	объем проб 100 л и 250 л (200)				
Суммарный расход, л/мин	6,0	25	1,5 (4)	8,0 (24)	4,0	22 (48)
400	200					
Сопротивление поглотителя, кПа	0—25	0—20	0—20	0—15	0—15	0—15
4	2	—				
Погрешность, %	±5	±5	±5	±3	±5	±5
±10	±10	±10				
Агрегатное состояние пробы	газы + пары + аэрозоли			газы + пары		
аэрозоли	биологич. аэрозоли					
Питание	от сети сжатого воздуха			от электрической сети, аккумулятора		
от электр. сети	от аккумулятора		от эл. сети, аккумулятора			
Время отбора, мин	не ограничено		2—99	2—99	2—99	2—99
2—30	2—30	от 30 сек до 1,5 мин				

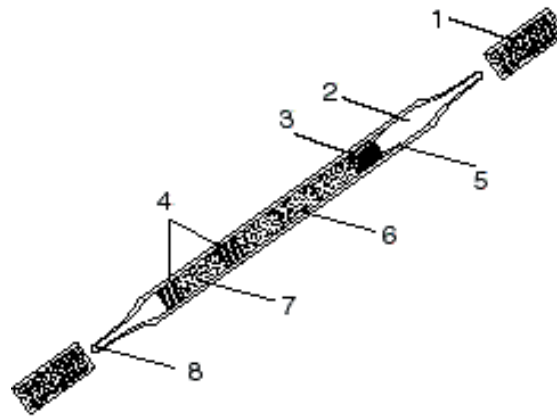


Рис. 1.35. Ловушка-концентратор для извлечения примесей из воздуха [168]: 1 — заглушки из пластика, не загрязняющие пробу; 2 — стеклянная трубка со специально оттянутым концом; 3 — точно известное количество высокочистого стекловолокна; 4 — сепаратор из пенопласта определенной пористости; 5 — пружинный запор для фиксации слоя угля; 6 — основной слой активного угля (100 мг) с точно известной удельной поверхностью и размером частиц; 7 — резервный слой угля (50 мг); 8 — предохранитель, позволяющий при необходимости легко отломать кончик трубки.

Масса, кг	3,0	5,5	4,0	7,0	4,5	7,0
5,0	5,0	2,0				

Различные типы аспираторов и портативных автономных пробоотборников, выпускаемых зарубежными фирмами [29, 30], изображены на рис. 1.36 и 1.37. Это, как правило, автономные приборы (работающие на батарейках с напряжением 9 в), которые дают возможность в течение 8–10 ч аспирировать воздух через сорбционные трубки с расходом от 1 до 3000 мл/мин (рис. 1.36). На рис. 1.37 изображены моменты отбора проб атмосферного воздуха (1) и воздуха рабочей зоны (2). В последнем случае портативный пробоотборник располагается в зоне дыхания, а после рабочей смены он транспортируется в лабораторию, где из него извлекаются и анализируются все сконцентрированные в трубке вредные примеси.

В качестве сорбентов для заполнения концентрационных трубок применяются различные угли и силикагели, а также сорбенты на их основе и многокомпонентные полимерные сорбенты (табл. 1.34), позволяющие эффективно извлекать примеси загрязнителей из воздуха, а затем достаточно полно (не менее, чем на 75–80%) десорбировать их из концентрационной трубки растворителем или с помощью термодесорбции.

Основные проблемы сорбционного извлечения и концентрирования примесей летучих соединений из загрязненного воздуха изложены в обзорях [19, 24, 239] и монографиях [1, 2, 9–14].

Сорбенты для концентрирования примесей из воздуха должны удовлетворять следующим требованиям [239]: 1) эффективно улавливать из воздуха низкие концентрации загрязнителей и сохранять их до анализа; 2) иметь достаточно большую сорбционную емкость; 3) не взаимодействовать с загрязнителями при хранении пробы; 4) эффективно сорбировать загрязнители в присутствии других примесей; 5) не выделять веществ, приводящих к появлению «ложных» загрязнений. Должны существовать удобные и количественные методы извлечения примесей из сорбента [239].

Хотя в сорбционных трубках плохо задерживаются аэрозоли и твердые частицы, сорбцию примесей твердыми сорбентами чрезвычайно широко применяют для извлечения из воздуха очень низких концентраций разнообразных токсичных веществ для их последующего определения любыми физико-химическими методами анализа. Метод сорбции очень эффективен и дает возможность анализировать широкий круг веществ, находящихся в воздухе в виде газов и паров.

Достоинствами метода являются также сохранность пробы при хранении и транспортировке, простота и дешевизна. Главной трудностью при концентрировании примесей на сорбентах является выбор достаточно эффективного способа десорбции. Кроме того, при определении очень низких концентраций токсичных веществ приобретает значительно большее влияние накопление на сорбентах паров воды и микропримесей диоксида углерода.

Таблица 1.34. Свойства адсорбентов, используемых для извлечения примесей вредных веществ из воздуха [19].					

Адсорбент

Удельная

Диаметр пор,

Предельная

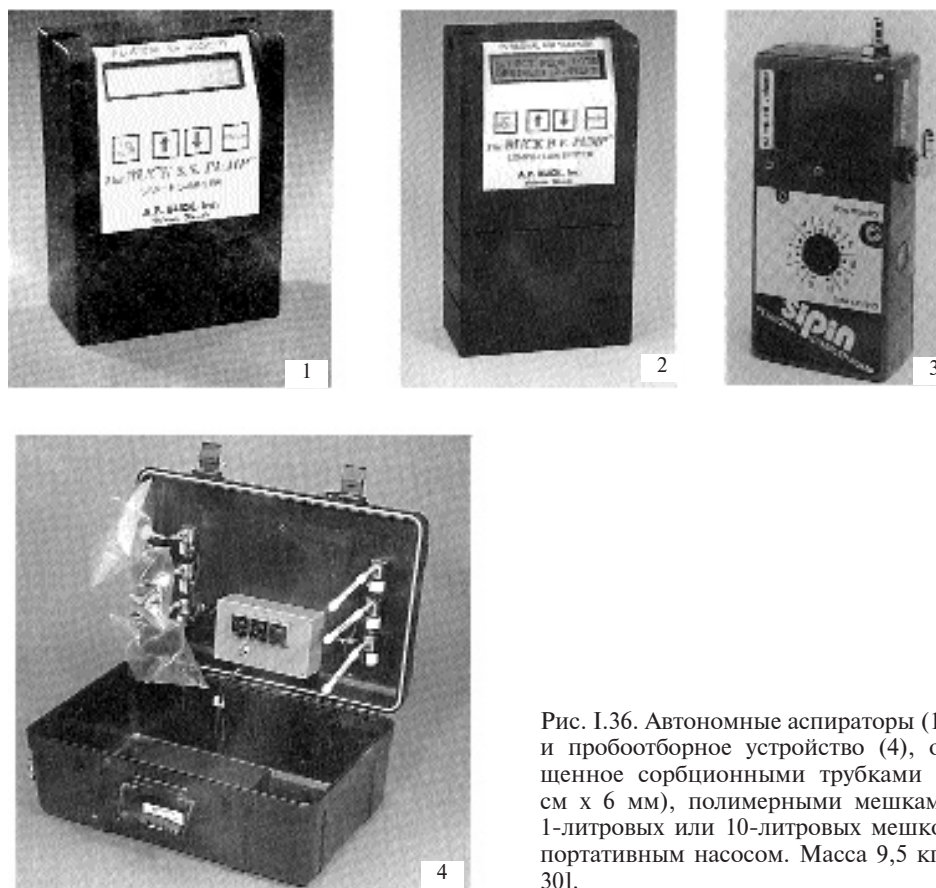


Рис. 1.36. Автономные аспираторы (1,2,3) и пробоотборное устройство (4), оснащенное сорбционными трубками (11,5 см x 6 мм), полимерными мешками (6 1-литровых или 10-литровых мешков) и портативным насосом. Масса 9,5 кг [29, 30].

	поверхность, м ² /г	мм	температура использования, °С
Активный уголь			
кокосовый	800—1000	2,0	
нефтяной	800—1000	1,8—2,2	
древесный			
Силикагель	100—800	2—4	300
Оксид алюминия	300	1—2	300
Порасил	100—185	8—10	400
Сферосил	5—500	8—300	
Пористые полимеры			
Тенакс GC	19—30	140	400—450
Хромосорб 101	350	300—400	300
Хромосорб 102/ХАД-2	300—400	85	250
Хромосорб 103	350	300—400	275
Хромосорб 104	100—200	60—80	250
Хромосорб 106	700—800	5	250
Хромосорб 108	100—200	25	200



Рис. I.37. Отбор проб атмосферного воздуха (1) и воздуха рабочей зоны (2) [29].

Порапак Q	500—600	7,5	250
Порапак N	225—350	12	200
Порапак T	250—350	9,1	200
Порапак R	500—550	7,6	250
Графитированные сажи и углеродсодержащие полимеры			
Карбосив В	1000	1,0—1,2	
Карбосив С	1000		200
Карбопак В	100	300	300
Карбопак ВНТ	100		
Карбопак С	10	200	500
Карбосфер	20	120	
Амберсорб ХЕ-340	400	30	
Карбосил	130—400	40—60	
Карбохром В	7—9		
Молекулярные сита 5А		0,3—0,5	350
Флорисил (силикат магния)			320
Молекулярные сита 13Х		1	350
Полисорб-1	200—250	13	200
Полидифенилфталид	85	—	360—380

4.1. АКТИВНЫЙ УГОЛЬ

Для отбора проб воздуха широко используют угли различных марок. За рубежом — в основном активный уголь из скорлупы кокосовых орехов или нефтяной кокс. В нашей стране для этих целей обычно применяют активные угли марок СКТ и БАУ.

Основную роль в процессе адсорбции играют микропоры. Однако если адсорбент пронизан микропорами большой длины, то адсорбция происходит медленно, так как путь, проходимый адсорбируемыми молекулами в микропорах, очень велик. Если же микропоры пересекаются макропорами, то путь уменьшается и скорость адсорбции возрастает. Если скорость адсорбции зависит главным образом от структуры пор, по которым адсорбируемые молекулы передвигаются к микропорам, то она может быть значительно повышена посредством измельчения угля, — это сокращает путь перемещения молекул. Адсорбционная же способность является функцией структуры микропор.

Измельчение угля может лишь незначительно повысить его поглотительную способность. Согласно классификации ИЮПАК, в угле следует различать поры следующих размеров (r — радиус пор): макропоры — $r > 25$ нм; мезопоры — $1 \text{ нм} < r < 25$ нм; микропоры — $0,4 \text{ нм} < r < 1$ нм и субмикропоры — $r < 0,4$ нм. Лучшие сорта угля, применяемые для адсорбции примесей из воздуха, имеют площадь удельной поверхности около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, причем 70—75% поверхности содержит поры диаметром менее 2 нм [1].

Активный уголь из кокосового ореха приобрел статус почти универсального твердого сорбента. Уголь из нефти менее активен, но его также часто используют для пробоотбора. Уголь очень эффективный сорбент, его обычно используют для улавливания из воздуха паров неполярных органических соединений. Уголь может концентрировать и полярные вещества, но эти соединения очень трудно извлекаются из сорбента. Тем не менее, многие органические соединения, которые являются реакционноспособными, полярными или легкоокисляемыми, например хлоропрен, уксусная кислота или ацетон, могут быть успешно собраны на трубке с углем и затем достаточно полно извлечены из этого сорбента. Ниже перечислено около 150 органических веществ, для которых концентрирование в трубке с углем является проверенным методом (табл. I.35).

Хорошим примером использования активного угля в качестве адсорбента является определение паров токсичного сероуглерода в воздухе рабочей зоны производства вискозы [240]. Воздух аспирируют в течение 4 ч (расход 20 мл/мин) через трубку с активным углем, десорбируют сконцентрированные примеси толуолом (1 ч) и хроматографируют 1 мкл полученного экстракта на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с химически связанным силиконом. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. I.38. В течение 1 ч в такой ловушке можно накопить 63 мкг CS_2 , а C_H при использовании ЭЗД и анализируемой пробе 1 мкл составляет 150 пг.

Таблица I.35. Соединения, улавливаемые из воздуха на активном угле [239].

Соединение	Т. кип., °C	Соединение	Т. кип., °C	Соединение	Т. кип., °C
------------	----------------	------------	----------------	------------	----------------

Акрилонитрил	75—79	1,2-Дихлорэтилен	48—60	Пропилендихлорид	87
Аллиловый спирт	97	Дихлорэтиловый эфир	178,7	н-Пропилнитрат	46—48
Аллилхлорид	45,1	1,1-Дихлорэтан	83,4	Пропиловый спирт	97,1
н-Амилацетат	149,2	Изоамилацетат	142	Стирол	145,2
Арсин	—62,5	Изоамиловый спирт	132	Тетрагидрофуран	64—66
Ацетон	56,2	Изобутилацетат	118	Тетрахлорид углерода	76,8
Анетонитрил	81,6	Изобутиловый спирт	107,9	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	146,2
Бензол	80,1	Изопропилацетат	82,2	Толуол	110,6
Бромоформ	149,6	Изопропиловый спирт	83,4	Трихлорфторметан	24,1
Бутадиен-1,3	10,3	Изопропиловый эфир	68,3	1,1,2-Трихлорэтан	113,5
Бутанон-2	79,5	Изофорон	214,0	Трихлорэтилен	88—90
втор.-Бутилацетат	112,3	Ксилолы	138—144	Фениловый эфир	259
трет.-Бутилацетат	116	Кумол	152,4	Фтортрихлорметан	24,1
втор.-Бутиловый спирт	99,5	Метилакрилат	80,0	Хлорбензол	131,7
н-Бутиловый спирт	117,7	Метилацетат	56,3	Хлоропрен	59,4
п-трет.-Бутилгодуол	198	Метилбромид	3,6—4,5	Хлороформ	61,1
Винилфениловый эфир	156	Метиленхлорид	41,6	Циклогексан	80,7
Винилхлорид	—13,9	Метилизобутилкарбинол	131,8	Циклогексанол	161,1
н-Гексан	68,7	Метилйодид	42,5	Циклогексанон	155,6
Гексанон-2	127,2	□-Метилстирол	160,5	Циклогексен	82,6
Гексон	115,6	Метилхлорид	—24,2	Эпихлоргидрин	117
Гексафторид теллура	—35,5	Метилхлороформ	74,1	Этилакрилат	99,5
н-Гептан	98,4	Метилцеллозольв	124,4	Этилацетат	77,1
Гексахлорэтан	187	Метилциклогексан	100,9	Этилбензол	136,2
Глицидол	162,0	2-Метилциклогексанол	162,0	Этилбромид	38,4
Диацетоновый спирт	166	Нафталин	218,0	Этилендибромид	131,7
Диизобутилкетон	165	Окись мезитила	131,4	Этилендихлорид	83,4
Диметиламин	6,9	Оксид пропилена	36,5—38	Этиловый спирт	78,3
Диоксан	100—106	Оксид этилена	10,7	Этиловый эфир	34,4
Дисульфид углерода	46,3	н-Октан	125,6	Этилформиат	54,2
о-Дихлорбензол	180,5	н-Пентан	36,0	Этилхлорид	12,7
п-Дихлорбензол	174,1	Пентен-2	36,4	2-Этоксизтанол	124,4
Дихлордифторметан (Фреон-12)	29,8	Пиридин	115,6	Уксусная кислота	117,7
Дихлормонофторметан	8,9	н-Пропилацетат	101,5		

Таблица I.36. Сорбционное извлечение примесей галогенуглеводородов из воздуха

Соединения	Адсорбент	Ловушка,	Объем	Ско-
рость	Концен-	Детектор	Литература	по-
ка воз-	трация, мг/м ³	мм	воздуха, л	то-
л/мин				духа,
Фреоны	Карбопак С —78°С	10 Ч 5	10	0,2
5 ррт	ЭЗД	5		
Фреоны	Карбопак В	100 Ч 6	3	0,1
ррб	ЭЗД	5		
Фреоны и хлоруглеводороды	Карбосив G	100 Ч 2,6	144	0,2
ррб	ЭЗД	242		
Хлор- и бромуглеводороды	Тенакс ТА	250 Ч 3	1	0,1
пг	ЭЗД	243		
То же	Тенакс ТА	260 Ч 4	5	0,2
50—115 пг	АЭД*	244		
Легкие галогенуглеводороды	Активный уголь	250 Ч 4	20	0,3
0,001	ЭЗД	19		

Винилхлорид 5 Ч 10 ⁻⁴	Активный уголь ГХ/МС	63 Ч 6 5	15	0,2
Винилхлорид и винилацетат 0,1	Активный уголь ПВД	100/50 мг 4	3	0,1
Винилиденхлорид 7 мкг	Активный уголь ЭЗД	150/50 мг 5	7	0,2
Метилбромид ppm	Тенакс GC ПВД	200 Ч 3 5	5	0,1
Легкие галогенуглеводороды 0,05 и легкие углеводороды	Тенакс ТА ГХ/МС	170 Ч 4,5 19	6	0,1

* Атомно-эмиссионный детектор.



Рис. 1.38. Хроматограмма воздуха, загрязненного сероуглеродом в производстве вискозы [240], полученная на капиллярной колонке с химически связанным силиконом OV — 1701 (толщина пленки 0,1 мкм) при 85°C с ЭЗД.

Активный уголь применяют и для улавливания из загрязненного воздуха трихлорэтилена [241], винилацетата, винилиденхлорида, винилхлорида [4, 5, 19] и других хлорсодержащих ЛОС (табл. 1.36).

Особенно эффективен активный уголь для извлечения из воздуха следовых количеств винилхлорида, обладающего выраженной канцерогенной активностью [4, 5].

При определении винилхлорида в воздухе на уровне ppb приходится прибегать к предварительному концентрированию примесей, как правило, сорбционным методом. Возможности различных сорбентов при концентрировании микропримесей винилхлорида перечислены в табл. 1.37. Из этой таблицы следует, что наибольший объем до проскока у винилхлорида при скорости аспирирования воздуха 50—100 мл/мин на активном угле (15—20 л). По этой причине в большинстве методик газохроматографического определения винилхлорида в воздухе в качестве наполнителя ловушек применяют активный уголь. Чаще всего такая ловушка представляет собой стеклянную трубку, содержащую во фронтальной секции 100 мг, а в задней 50 г мг угля (для определения проскока), хотя иногда используют ловушки, вмещающие вдвое больше адсорбента. К выводу о превосходных сорбционных свойствах активного угля по отношению к винилхлориду пришли разные исследователи, причем оказалось, что предпочтительным является сорбент на основе кокосового или древесного угля [5].

В оптимальном варианте извлечения примесей винилхлорида из воздуха скорость аспирирования не превышает 50—100 мл/мин. Отобранная на уголь проба сохраняется с минимальными потерями в течение трех недель при температуре 20°С и ниже.

Таблица 1.37. Экспериментальные данные по концентрированию винилхлорида на различных сорбентах [141]

Сорбент	Зернение, меш	Концентрация винилхлорида, мг/л	Скорость аспирирования воздуха, л/мин	Объем до проскока, л
Хромосорбы 101—105	60/80	0,5	1,0	менее 0,1
Хромосорбы 106—107	60/80	0,5	0,2	менее 0,1
Тенакс GC	35/60	0,5	0,2	менее 0,1
Силикагель	20/40	0,13	0,2	менее 0,1
Силикагель + 1% нитрата серебра	20/40	0,13	0,2	менее 0,1
Цеолит 5А	30/40	0,5	0,2	2,0
Карбопак А	45/60	0,5	0,2	менее 0,1
Карбопак В	45/60	0,5	0,2	менее 0,1
Карбосив В	45/60	0,5	0,2	2,8
Активные угли	20/40	0,13—0,5	0,05—1,0	3,4—21,2

Одним из лучших вариантов десорбции сконцентрированных на активном угле примесей винилхлорида является экстракция сероуглеродом (0,5 мл). При этом S_r для концентрации винилхлорида 7,3 мг/м³ составляет 7,5%. Метод экстракции получил широкое распространение в США и западных странах. Хроматограмма винилхлорида, полученная с использованием такой методики, приведена на рис. 1.39.

Активный уголь, обладающий высокоразвитой поверхностью (800—1000 м²/г), является одним из наиболее эффективных адсорбентов для улавливания из воздуха органических соединений (табл. I.35) — углеводородов и их производных с различными функциональными группами [5]. При определении в воздухе этилформиата [246], используемого в качестве фумиганта и растворителя, его предварительно концентрируют в трубке (10 см Ч 4 мм) с 50 мг активного угля, десорбируют 5 мл нитрометана (30 с) и хроматографируют 2 мкл полученного экстракта на колонке (2,5 м Ч 3 мм) с 15% ПЭГ 20 М на хромосорбе W с ПИД. S_H составляет 50—500 мкг в 1 м³ воздуха при $S_r = 0,05$.

Аналогичные ловушки с углем использовали при определении в воздухе низких содержаний эфиров (добавки к бензинам) [387], нитратов [247], а также паров фенетола [248] и лимонена [249]. Для обнаружения нитратов C₂—C₆ в атмосферном воздухе на территории Аляски их извлекали с помощью ловушки с активным углем и анализировали методом ГХ/ЭЗД или ГХ/МС после разделения контролируемых компонентов на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с силиконом DB-210 [247]. Пары фенетола и лимонена (воздух рабочей зоны в парфюмерной и фармацевтической промышленности) концентрировали в трубке с углем (100 и 50 мг) при скорости аспирирования воздуха 30—200 мл/мин, десорбировали сероуглеродом (1 мл) и анализировали экстракт на насадочной колонке с использованием ПИД [248, 249]. При концентрации фенетола в воздухе 10 мг/м³ эффективность извлечения в ловушке с углем составляла более 90%, а полнота десорбции лимонена сероуглеродом была не менее 100±2% [249]. Для извлечения ЛОС из загрязненного воздуха помимо традиционных ловушек используют и микроловушки с активным углем [222], что особенно удобно при последующем определении целевых компонентов на хроматографе с капиллярными колонками, с которыми такая ловушка может функционировать в режиме «on-line» (см. раздел 3.5).

4.2. Углеродсодержащие сорбенты

Сорбционные характеристики активного угля позволяют извлекать из воздуха большинство известных органических соединений (недаром в 1915 г. Н. Д. Зелинский использовал уголь в качестве эффективного поглотителя в боевом противогазе). Однако у угля есть два главных недостатка — он хорошо сорбирует влагу, которая снижает сорбционную емкость концентраторов, а извлечение с угля многих ЛОС затруднено, особенно при термодесорбции. В последнем случае приходится нагревать ловушку до 250—450°C, что чаще всего приводит к артефактам за счет термодеструкции контролируемых компонентов (подробнее см. монографию [3]).

От этих недостатков свободны другие углеродсодержащие сорбенты — графит-

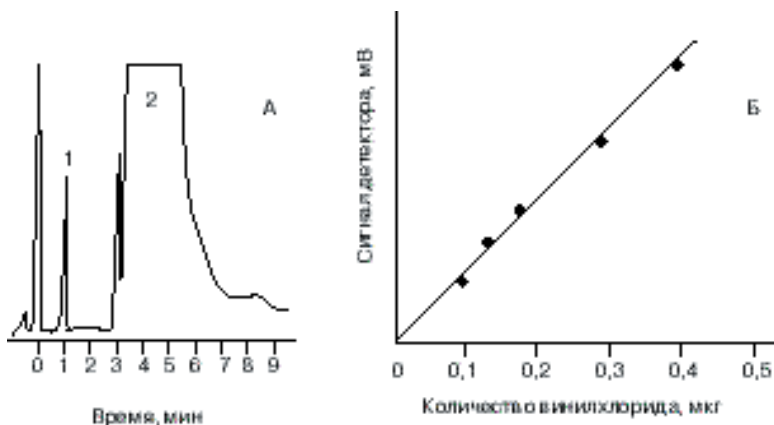


Рис. 1.39. А — Хроматограмма 1 ppm винилхлорида [245] полученная на колонке (2 м Ч 3 мм) с 0,19% пикриновой кислоты на Карбопаке С (80/100 меш) при 50°C с ПИД. 1 мкл CS_2 содержит 1 ppm винилхлорида. 1 — винилхлорид; 2 — сероуглерод. Б — Градуировочный график для определения винилхлорида.

тированные сажи (Карботрапы и Карбопаки) и углеродные молекулярные сита (Карбосивы и Карбоксены), которые все чаще применяются в сорбционных ловушках вместо активного угля [5]. По физическим свойствам они подобны природным углям, но имеют гораздо меньшую поверхность (5–100 м²/г), и поэтому с их поверхности легче десорбировать сконцентрированную примесь ЛОС, а при термодесорбции разложение вещества аналита минимально. Например, метилформиат не может быть извлечен из кокосового или нефтяного угля, в то время как эффективность его извлечения из Карбосива В достигает величины 80% [1].

Кроме того, эти сорбенты гидрофобны, а то минимальное количество влаги, которое поглощается ими из воздуха в процессе пробоотбора, практически не отражается на состоянии концентрата и не влияет на чувствительность детектора.

Термическую графитированную сажу получают обработкой обычной сажи в вакууме, инертном газе или восстановительной атмосфере при 300°C. Этот неспецифический адсорбент не содержит на своей поверхности центров необратимой адсорбции и не удерживает соединения низкой молекулярной массы — метан, оксиды углерода и пары воды. Для извлечения адсорбированных на саже примесей можно использовать температуру до 400°C, и при этом адсорбент сам не разлагается. Однако следует учитывать возможность разложения анализируемых примесей (см. выше), поэтому температуру десорбции вряд ли следует поднимать выше 200–250°C во избежание артефактов [3]. В подобных случаях возможно воспользоваться извлечением аналита из ловушки с помощью экстракции, так как углеродсодержащие сорбенты нерастворимы в органических растворителях.

Коммерческие сорбенты на основе графитированной сажи (Карботрапы и Карбопаки) являются идеальным гидрофобным материалом для заполнения концентраторов, способных улавливать из загрязненного воздуха очень широкий круг соединений — от ЛОС C_4 – C_5 до ПХБ и других органических соединений с

молекулами больших размеров.

Углеродные молекулярные сита (Карбосивы и Карбоксены) получают термическим разложением полимеров, например поливинилденхлорида. Они не менее гидрофобны, чем графитированные сажи, и служат для улавливания газообразных углеводородов C_1 — C_2 и многих ЛОС C_2 — C_5 [29]. В табл. I.38 даны характеристики некоторых углеродсодержащих сорбентов.

Таблица I.38. Сорбционные характеристики графитированных саж [29].

Адсорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная температура использования, °С	Применение
Карботрап	100	выше 400	Сорбция ЛОС C_4 — C_8
Карботрап С	10	400	Улавливание больших молекул C_9 — C_{30}
Карботрап F	5	175	То же
Карбопак В	100	500	Сорбция ЛОС
Карбопак С	10	500	Сорбция больших молекул C_9 — C_{30}
Карбопак F	5	175	То же

Гидрофобные свойства Карботрапов позволяют им сорбировать минимальное количество воды даже при относительно высокой влажности воздуха. Высокая удельная поверхность Карботрапа (100 м²/г) делает его эффективным сорбентом для улавливания из воздуха многих ЛОС C_4 — C_8 , особенно органических соединений C_5 — C_8 . Небольшая площадь поверхности у Карботрапов С и F (10 и 5 м²/г) позволяет использовать эти сорбенты в качестве идеального материала ловушек для концентрирования высокомолекулярных соединений.

Для извлечения сорбированных на Карботрапах ЛОС можно применять как экстракцию растворителями, так и термодесорбцию, причем эффективность десорбции может достигать 100%. Карботрапы минимально теряют в массе при температуре десорбции до 400°С и выше.

Карбопаки В, С и F по свойствам аналогичны Карботрапу, Карботрапу С и Карботрапу F соответственно, но имеют более мелкое зернение (60/80 меш); зернение Карботрапов 20/40 меш), что позволяет осуществлять пробоотбор на Карботрапы с существенно большей скоростью потока воздуха. Трубки, заполняемые Карбопаками, имеют меньший диаметр (1—2 мм) и используются для повторного концентрирования или для пробоотбора с очень низкой скоростью потока (например, менее 20 мл/мин) [29].

Карбосивы (сферические углеродные молекулы сита) имеют большую площадь поверхности (800—1000 м²/г) и поры размером 15—40 ангстрем и представляют собой отличные сорбенты для улавливания из воздуха молекул небольших размеров, таких как углеводороды C_2 [29]. Перечисленные выше качества углеродсодержащих сорбентов предопределили их использование в стандартных официальных методиках EPA (США) для определения в воздухе как низко-, так и высокомолекулярных ЛОС [29—33].

Углеродсодержащие сорбенты являются прекрасным материалом для заполнения многослойных ловушек, которые дают возможность в одной пробоотборной трубке с несколькими сорбентами улавливать из воздуха как легкие, так и тяжелые примеси. Большие молекулы улавливаются первым слоем адсорбента, препятствующим их контакту с материалом, который может необратимо их адсорбировать или способствовать замедленной десорбции. Небольшие молекулы затем улавливаются последующими слоями адсорбента. Примером такого сорбента может служить Карботрап 300, наиболее популярный в качестве материала для пробоотбора. Проба должна мигрировать через слои Карботрапа С и Карботрапа В прежде чем она достигнет такого эффективного сорбента, как углеродные молекулярные сита Карбосив SIII [29].

Одна из таких ловушек, содержащая два слоя сорбентов — Карботрап и Карбоксен 1000, включена в методику ТО-17 (ЕРА, США), предназначенную для определения в атмосферном воздухе ЛОС и высокомолекулярных органических соединений различных классов [255]. Воздух сначала проходит через слой Карботрапа (улавливает высокомолекулярные соединения), а затем через слой Карбоксена 1000 (поглощает легколетучие примеси, прошедшие через первый слой без изменения). Время пробоотбора 1 ч. Влага практически не задерживается в ловушке, и пробу десорбируют непосредственно в хроматографическую колонку. При анализе по этой методике синтетической смеси из 41 ЛОС (при относительной влажности воздуха 47 и 85%) C_H составил 0,5 ppb.

Другие разновидности углеродных молекулярных сит — Карбоксени являются аналогами Амберсорбов ХЕ-47 и ХЕ-340, но технология производства Карбоксени позволяет с их помощью достичь больших объемов до прорыва (чем у Амберсорбов) для многих ЛОС. Карбоксен 564 используют для мониторинга ЛОС C_2 — C_5 . Карбоксен 563 по своим возможностям (свойства и применение) подобен предыдущему сорбенту, но у него более низкая сорбционная емкость, чем у Карбоксена 564. Карбоксен 569, наоборот, обладает большей сорбционной емкостью, чем Карбоксен 564.

Карбоксен 1000 (площадь поверхности 1000 м²/г) имеет отличные кинетические и термодинамические характеристики как для хроматографического разделения многих ЛОС, так и для их улавливания из загрязненного воздуха. Карбоксен 1001 (площадь поверхности 560 м²/г и зернение 60/80 меш) применяют для извлечения из воздуха примесей газообразных углеводородов C_1 и C_2 . Особенно популярен в качестве материала ловушек для пробоотбора Карбосив SIII (площадь поверхности 820 м²/г).

Применяя ловушки с Карботрапом, определяют фреоны в атмосфере [5] и легкие хлоруглеводороды в почвенных газах [250]. Стандартная (официальная) методика (ТО-2 и ТО-3) ЕРА (США) основана на улавливании летучих хлоруглеводородов и ароматических углеводородов C_6 — C_7 из атмосферного воздуха в короткой трубке диаметром 2 мм с Карботрапом 300 [29] с последующим хроматографированием сложной смеси ЛОС на капиллярной колонке с ПИД. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. 1.40-А.

Ультраследовые количества фреонов и легких хлоруглеводородов извлекали из атмосферного воздуха в ловушке с Карбосивом С, предварительно осушая

воздух в патроне с перхлоратом магния [242]. После улавливания примеси экстрагирования толуолом и аликвотную часть (0,1—0,5 мкл) экстракта анализировали на хроматографе с ЭЗД и капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с неполярным силиконом DB-624 при программировании температуры (40—200°C).

Полнота извлечения примесей сероуглерода из атмосферного воздуха в трубке с Карбосивом В составляла $99 \pm 13\%$ [251]. Карбосив SIII оказался отличным сорбентом для улавливания из воздуха рабочей зоны этилена, пропилена, изопрена и других газообразных углеводородов [252]. Воздух пропускали через покрытую изнутри стеклом стальную трубку с этим адсорбентом, а затем с помощью термодесорбции вводили сконцентрированные примеси прямо в испаритель хроматографа. Разделение компонентов выполняли на микронасадочной колонке с Карбоксеном 1004 с ПИД. S_H равен 10 ppb.

Аналогичная ловушка — стальная трубка (8 см Ч 2 мм) с Карбосивом) SIII применялась в упрощенной методике газохроматографического определения углеводородов C_1 — C_7 в городском воздухе [253]. Воздух (120 мл) пропускали через концентратор, а собранные в нем примеси десорбировали при постепенном повышении температуры концентратора до 280°C со скоростью 16°C/мин. Эффективность десорбции составила 98—101%. Целевые компоненты разделяли на колонке PLOT (50 м Ч 0,53 мм) с Al_2O_3/KCl (слой 10 мкм) при программировании температуры в интервале (30—100—200°C) с ПИД. В анализируемом воздухе идентифицировали насыщенные и неполярные углеводороды и алкилбензолы.

Для извлечения из влажного (96%) воздуха в полевых условиях таких приоритетных загрязнителей воздуха, как сернистые одоранты (H_2S , COS, CS_2 , CH_3SH и ДМС), была проверена эффективность 14 ловушек с различными сорбентами — Карбосив SIII, Тенакс TA, Карботрапы В, С и F, Карбоксен 1000, Карбопак В и др. [254]. Последующий анализ сухих газов на колонке с Карбопаком DHT 100 показал, что лучшими сорбентами для извлечения соединений серы из атмосферного воздуха оказались Карботрап 301, силикагель, цеолит 5А и Карбосив SIII. В случае определения одорантов во влажном (96%) воздухе или газах степень извлечения сернистых соединений значительно снижалась (максимальной она оказалась на цеолите 5А). Степень извлечения существенно повышалась при добавлении в сорбционную трубку дихлорида меди. Оптимальная десорбция наблюдалась для силикагеля и Карботрапа 301 (для сухих газов) и цеолита 5А и Карбосива SIII в присутствии $CuCl_2$ (для влажных газов).

Стандартные пробоотборные трубки ORBO (США) использовались при извлечении из воздуха винулацетата (OSHA метод 51) и ацетона (OSHA метод 69) [29]. В первом случае пробу воздуха пропускали через трубку ORBO-92 (Карбоксен 564) и после экстракции смесью метанола и метилхлорида (5:95) 1 мкл раствора анализировали методом ГХ/ПИД на колонке (2 м Ч 2 мм) с 0,2% Карбовакса 1500 на Карбопаке С (80/100) при 90°C с азотом в качестве газа-носителя (20 мл/мин). Было сконцентрировано 18 нг винулацетата.

Для извлечения ацетона из воздуха использовали стандартную трубку ORBO-91 (Карбосив SIII), а после отбора сконцентрированные примеси (40 нг) десорбировали 1%-ным раствором диметилформамида в сероуглероде [29]. Затем 1 мкл экстракта анализировали на капиллярной колонке (60 м Ч 0,32 мм) с Супелковаксом 10

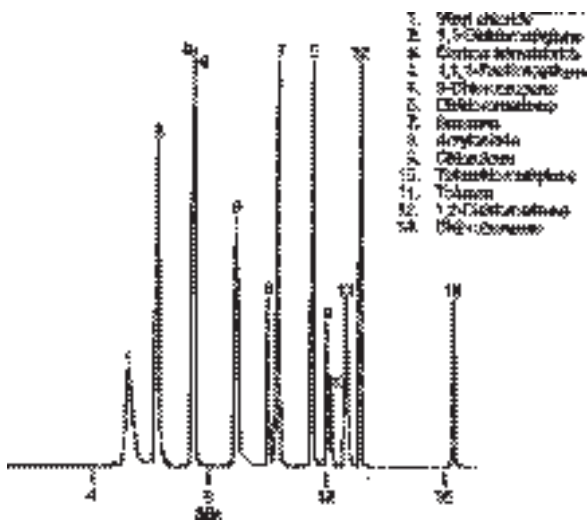


Рис. I.40-А. Газохроматографическое определение летучих хлор- и ароматических углеводородов в воздухе после концентрирования в ловушке с Карботрапом 300 [29]. Капиллярная колонка (60 м Ч 0,75 мм, пленка 1 мкм) с Супелковаксом 10. Программирование температуры (30–160°C), детектор ПИД, газ-носитель He (8 мл/мин). В пробе 1–5 нг каждого компонента. Термодесорбция, газ-вытеснитель азот (50 мл/мин).

при программировании температуры (40–200°C) с гелием в качестве газа-носителя (20 см/с). Полученные хроматограммы представлены на рис. I.40-В и рис. I.40-С.

Из других углеродсодержащих сорбентов следует упомянуть Карбосил и Амберсорбы ХЕ-340, 347 и 348 [24]. Химическая композиция амберсорба является промежуточной между активным углем и полимерным сорбентом. Концентрационная трубка с амберсорбом лучше других полимерных сорбентов улавливает из воздуха примеси легколетучих органических соединений низкой молекулярной массы [239]. Карбосил и Амберсорбы имеют большую поверхность (около 400 м²/г) и могут применяться для улавливания из воздуха широкого спектра ЛОС.

Карбонизированные (углеродсодержащие) полимерные сорбенты готовят контролируемым термическим пиролизом поливинилиденхлорида. Они в 3–5 раз более эффективны для улавливания высоколетучих соединений, таких, как винилхлорид и метилхлорид, чем наиболее часто используемый для этой цели активный уголь [239, 256].

4.3. Пористые полимерные сорбенты

Пористые полимеры используют для пробоотбора так же широко, как и активный уголь. Когда уголь и силикагель не приемлемы для целей концентрирования примесей из воздуха из-за плохого их извлечения, низкого объема до проскока или недостаточной стабильности при хранении пробы, альтернативной этим сорбентам при улавливании полярных органических соединений, которые чувствительны к гидролизу, являются пористые полимеры (ППС), такие, как хромосорбы, полисорбы,

порапаки, тенакс и амберлиты серии ХАД.

Пористые полимерные сорбенты относительно инертны, гидрофобны и обычно обладают большой площадью поверхности. Большинство ППС плохо удерживает легколетучие соединений, а также воду и пары растворителей, но это свойство является достоинством, если пробоотбор проводят в атмосфере, содержащей высокие концентрации паров воды и растворителей.

В табл. I.39 перечислены соединения, для концентрирования которых были тщательно изучены пробоотборные свойства ППС, так как при улавливании этих токсичных примесей возникает гораздо больше проблем, чем при улавливании других соединений на угле и силикагеле.

Таблица I.39. Соединения, улавливаемые предпочтительно на ППС [1]

Полимерный сорбент	Концентрируемые примеси	Полимерный сорбент	Концентрируемые примеси
Тенакс GC	Аллилглицидовый эфир	Хромосорб 101	Фосдрин
	2-Аминопиридин	Хромосорб 104	Гептахлор н-Бутилмеркаптан
Амберлит ХАД-2	Дифенил	Хромосорб 108	1-Хлор-1-нитропропен Муравьиная кислота
	Нитроглицерин	Хромосорб 103	
	Фосфор желтый	Порапак Q	Фурфуриловый спирт Метилхлоргексанон
	Анизидин (орто- и пара)		
	Этилсиликат	Хромосорб 105	Нитрометан
	Метилметакрилат		
	Никотин		
Нитроэтан			
Хинон			
Алкильные соединения свинца			

Пористые полимерные сорбенты наиболее успешно используют для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы и таких неле-

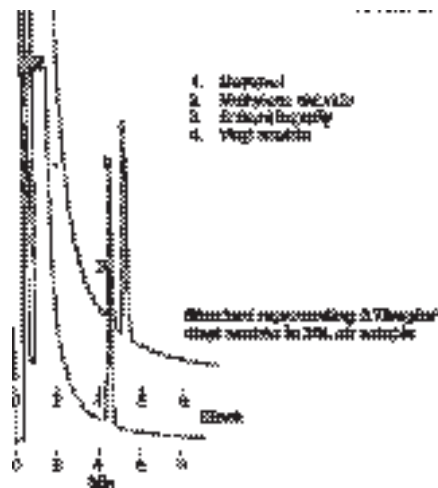


Рис. I.40-B. Определение винилацетата в воздухе (методика 51, OSHA, США) [29]. Пояснения в тексте.

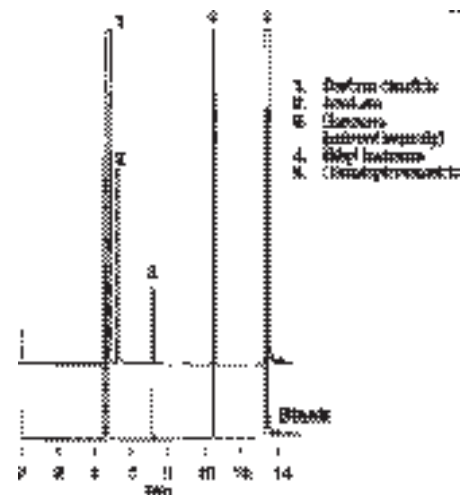


Рис. I. 40-C. Определение ацетона в воздухе (OSHA методика 69, США) [29]. Пояснения в тексте.

тухих веществ, как пестициды. Они могут быть применены и для отбора многих соединений, для которых существуют методы улавливания примесей с помощью активного угля и силикагеля.

Большая часть ограничений, связанная с использованием ППС, обусловлена изменением их свойств от партии к партии. При тщательном выборе сорбента и условий пробоотбора необходимо проводить тесты на эффективность извлечения и изменение сорбционной емкости для одного и того же сорбента, относящегося к партиям различного производства. При этом необходимы испытания нескольких производственных партий.

Примером выбора ППС может служить работа по исследованию условий сорбции *n*-бутилмеркаптана, проведенная американскими химиками [256]. При отборе на активный уголь это вещество легко окислялось до дибутилдисульфида. Однако меркаптан нельзя анализировать в виде дисульфида, поскольку это вещество также может присутствовать в воздухе рабочей зоны. Силикагель является хорошим сорбентом для улавливания меркаптанов из сухого воздуха, однако при относительной влажности 80% силикагель предпочтительно улавливал влагу, и его сорбционная емкость по отношению к целевому компоненту несколько снижалась. Применять для улавливания уголь также не следует, так как он реагирует со многими соединениями серы.

Затем с этой же целью были исследованы возможности пористых полимеров ХАД-2, хромосорбов и порпакавов. Эти сорбенты обнаружили хорошую сорбционную емкость и удовлетворительное извлечение меркаптана за короткое время термодесорбции, но при длительном хранении пробы происходили значительные потери вещества на большинстве использованных сорбентов. Лучшим из них оказался хромосорб 104 — сополимер акрилонитрила и дивинилбензола, на котором после семидневного хранения потери были незначительными. Так как меркаптаны реагируют с олефинами и ингибируют реакцию их полимеризации, предположили, что меркаптаны могут взаимодействовать с непрореагировавшими (не вошедшими в реакцию полимеризации) молекулами мономеров в полимерном сорбенте, причем процедура предварительной экстракции мономеров из ППС с помощью органических растворителей незначительно изменяла характеристики сорбентов. Хромосорб 104, который оказался наиболее подходящим материалом для концентрирования меркаптанов, по-видимому, имеет меньше «реактивных» мест для меркаптанов, чем другие сорбенты этого класса.

Следует отметить некоторые недостатки этих сорбентов применительно к улавливанию примесей, суммированные в работе [239]: 1) вытеснение в процессе отбора более летучих соединений, особенно CO_2 ; 2) необратимая адсорбция некоторых соединений, например, аминов и гликолей; 3) реакции окисления, гидролиза и полимеризации пробы; 4) загрязнение сорбента в результате химических реакций в присутствии реакционноспособных газов и паров (оксиды азота и серы, неорганические кислоты); 5) образование новых соединений в результате реакций и термодесорбции; 6) ограниченная сорбционная емкость; 7) термическая нестабильность; 8) ограничение объема пробы, скорости аспирирования и времени отбора.

Однако выраженная селективность к некоторым классам органических соеди-

нений, гидрофобность, возможность получения представительной пробы и легкость и полнота термической десорбции сконцентрированных примесей обусловили широкую популярность этих сорбентов при улавливании из загрязненного воздуха самых различных веществ. За рубежом наиболее популярны такие пористые полимерные сорбенты, как тенаксы, порпаки, хромосорбы, ХАД-смолы и пенополиуретан, применяющийся для улавливания паров и аэрозоля пестицидов. В нашей стране для этих целей чаще других полимерных сорбентов используют полисорбы. Кроме того, синтезированы полимерные смолы (полиимиды, полиамиды, полиакрилаты, полифосфонаты и галогенированные смолы), многие из которых обладают высокой полярностью и специфическим средством к альдегидам, спиртам, органическим кислотам и нитрилам. Однако пока еще эти полифункциональные полимерные сорбенты недостаточно изучены [257].

Тенакс GC является полимером 2,6-дифенил-*p*-фениленоксида, другие пористые полимеры относятся к сополимерам, в которых один из мономеров — стирол или этилвинилбензол, а другой — полярное винильное соединение. Соотношение мономеров определяет полярность, термическую стабильность, площадь поверхности, размер пор и характер удерживания примесей на пористых полимерных сорбентах, физические свойства и химический состав которых приведены в монографии [257].

4.3.1. Тенаксы

Начиная примерно с 1970 г., для концентрирования токсичных примесей из воздуха в США начали применять ППС на основе 2,6-дифенил-*p*-фениленоксида — Тенакс GC. Химическая структура этого сорбента (и другого популярного ППС на основе полимерной резины — ХАД-2) видна из рис. I.41-А.

Сначала Тенакс GC использовали в основном в ловушках (стеклянные трубки длиной 20—25 см и диаметром 5—6 мм) для ГХ/МС-анализа в варианте криофокусирования, а вскоре подобная техника была широко использована и в газовой хроматографии: улавливание, термодесорбция, прямой анализ или с предварительным повторным концентрированием или криофокусированием — ГХ/ПИД (ПФД, ЭЗД, ТИД, ХЛД, детектор Холла) [3].

В 80—90-х годах были синтезированы новые сорбенты семейства тенаксов, свойства которых видны из табл. I.40.

Таблица I.40. Сорбционные характеристики тенаксов [29—31]

Сорбент	Основа полимера	Уд. пов., м ² /м	Максимальная темп., °С	Применение
Тенакс GC	2,6-дифенил- <i>p</i> -фениленоксид	19—30	400—450	Сорбция неполярных и высококипящих ЛОС
Тенакс TA	То же	35	350	Летучие и среднелетучие соединения
Тенакс GR	30% графитированной сажи и 70% Тенакса TA*		350	Улавливание широкого круга ЛОС, в том числе и низкомолеку-

* Сажа диспергирована в полимере.

Тенакс GC — гидрофобный и термостабильный (450°C) ППС, эффективно улавливающий примеси из загрязненного воздуха и легко отдающий их при нагревании до 200—250°C. Этот сорбент давно и хорошо известен в качестве отличной насадки для хроматографических колонок и материала для концентрационных трубок. Тенакс GC пригоден для сорбции (см. табл. I.39) органических оснований, нейтральных и высококипящих соединений — высокомолекулярные спирты, диолы, фенолы, амины, диамины, этаноламины, амиды, альдегиды и кетоны, алкилбензолы, хлоруглеводороды (от винилхлорида до пестицидов), N-нитрозосоединения и некоторые неорганические газы [1]. Тенакс GC селективно улавливает из воздуха микропримеси белого фосфора и составляет до 90% этой пробы в течение почти двух недель (рис. I.41-B). На этом сорбенте можно концентрировать и низкокипящие соединения — бензол, ацетонитрил, этилметилкетон, метанол, винилхлорид и др., но для улавливания газообразных соединений гораздо эффективнее углеродсодержащие сорбенты (см. раздел 4.2).

Эффективность сорбции микропримесей на Тенаксе GC для многих соединений выше, чем на активном угле и других сорбентах различной природы (табл. I.41).

Тенакс GC до сих пор остается одним из самых популярных сорбентов для извлечения из загрязненного воздуха компонентов сложных смесей ЛОС различных классов [258], хлоруглеводородов [259], ароматических углеводородов [260], кетонов [261] и многих других ЛОС и высококипящих органических соединений [19]. При определении в атмосферном воздухе метилбромид его извлекают в ловушке с тенаксом GC и после термодесорбции и хроматографического отделения от сопутствующих примесей детектируют ФИД на уровне 10 нг с $S_r = 0,052$ [259]. Хорошим примером использования Тенакса GC является исследование качества городского воздуха в Москве [186] — см. рис. I.27 и табл. I.27.

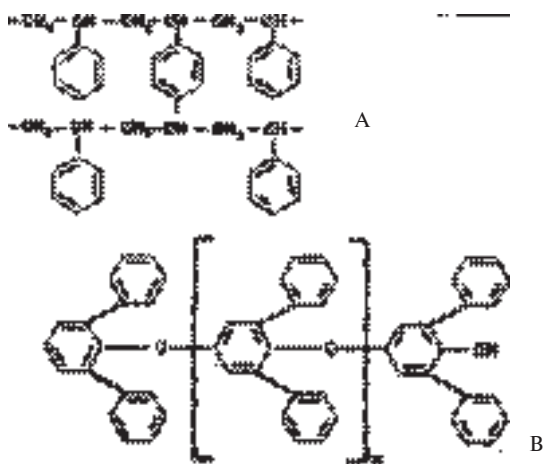


Рис. I.41-А. Химическая структура полимерных сорбентов [24]. А — полимер XAD-2; В — тенакс GC.

Таблица I.41. Объем до проскока для сероуглерода на различных сорбентах [240]

Сорбент*	Время пробо- отбора, мин	Объем до проскока, %	Относительно стандартное отклонение, % (n=8)
Различные марки активных углей	30	18–23	2,8–4,8
	60	20–32	3–5
Тенакс GC	30	49	5,6
	60	100	1,2
Порапак Q	30	50	5,7
	60	52	5,8
Силикагель	30	79	4,2
	60	94	3,2
Флоросил**	30	87	3,3
	60	100	2,4
ХАД-2	30	46	3,9
	60	48	3,9

* Все трубки содержали 100 мг сорбента во фронтальной секции и 50 мг в задней (Порапак — 150 и 75 мг).

** Силикат магния

При определении токсичных ЛОС в табаке их улавливают в трубке с Тенаксом GC и после термодесорбции и криофокусирования анализируют методом ГХ/МС на капиллярной колонке (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом [262]. Комбинация ГХ/МС и ГХ/АЭД позволила в одном из образцов табака обнаружить три ранее неизвестных вещества, которые оказались изомерными дипропиленгликольметиловыми эфирами.

Тенакс ТА по своим сорбционным характеристикам (см. табл. I.40) является аналогом Тенакса GC и используется вместо него для улавливания из воздуха летучих и среднелетучих органических соединений [29–31]. Он гидрофобен и имеет низкое сродство к метанолу. Тенакс ТА хорошо сорбирует спирты, полиэтиленгликоли, диолы, фенолы, моно- и диамины, этаноламины, альдегиды, кетоны и хлорпроизводные алкилбензолов. Однако если анализируются очень летучие соединения (например, более летучие, чем дихлорметан), в ловушку с тенаксом добавляют слой углеродных молекулярных сит (Карбосивы или Карбоксены) для улавливания низкокипящих соединений.

Тенакс ТА очень чистый сорбент с минимальным количеством примесей, которые могут выделяться в процессе термодесорбции при температуре 200–250°C. Поэтому этот ППС очень широко используется в стандартных методиках определения загрязнений атмосферного воздуха (EPA, США) и воздуха рабочей зоны (NIOSH, США). Остаточный фон газовой выделений из Тенакса ТА невелик, что иллюстрируется хроматограммой на рис. I.42. Как видно из этого рисунка, при нагревании этого ППС от 60 до 200°C на хроматограмме видна лишь нулевая линия и нет пиков индивидуальных ЛОС, которые входят в состав полимера при его синтезе, что свидетельствует о чистоте этого сорбента.

В качестве примера использования Тенакса ТА как материала для ловушки можно привести анализ выхлопных газов автомобиля [31]. После улавливания

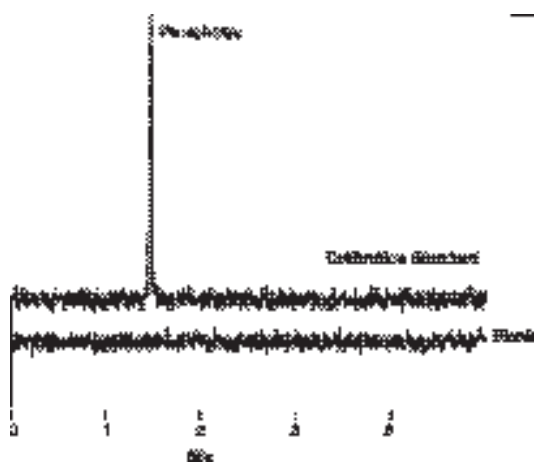


Рис. I.41-В. Определение белого фосфора в воздухе (методика NIOSH 7905, США) [29]. Пробоотбор в трубку ORVO-402 (Тенакс GC), десорбция ксилолом. Анализ на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм, пленка 1,5 мкм) с SPB-5 при 40°C с ПФД (200°C). Газ-носитель He (7 мл/мин), температура испарителя 200°C. Проба — 1 мкл.

ЛОС из 10 л газов и термодесорбции в течение 10 мин при 250°C в токе гелия (10 мл/мин) сконцентрированные в ловушке с Тенаксом ТА примеси улавливания в охлаждаемом (–120°C) коротком капилляре (диаметр 0,53 мм) с силиконом SP-Sil 5CB (пленка 5 мкм) в течение 1 мин, а затем при нагревании вытесняли их в капиллярную хроматографическую колонку из плавленого кварца (50 м Ч 0,32 мм) с аналогичной НЖФ (пленка 1,2 мкм). Детектирование осуществлялось с помощью ПИД (300°C). Температура колонки программировалась в интервале (35–250°C). Газ-носитель He (120 кПа), температура испарителя 250°C. В этих условиях получали характерную хроматограмму выхлопных газов (фингерпринты, отпечатки пальцев) — рис. I.43, и по этим хроматографическим спектрам можно идентифицировать выхлоп автомобильного двигателя (сравните с рис. I.32).

Аналогичным образом определяли бензол, анилин, нитробензол и хлорбензол в воздухе рабочей зоны после пропускания воздуха через трубку с Тенаксом ТА (0,3 г) со скоростью 25–30 мл/мин [263]. После термодесорбции (250°C) и разделения на насадочной колонке (2,25 м Ч 3 мм) с этим же полимером при программировании температуры в пределах (185–240°C) и применении ПИД целевые компоненты определяли в интервале содержаний 0,04–10 мг.

Тенакс ТА и силикагель применяли и для извлечения из воздуха сложной смеси ЛОС, содержащей алкилнитраты C₄–C₁₄ [246] и несколько десятков ЛОС различных классов (спирты, кетоны, эфиры, амиды, алкилбензолы, карбоновые кислоты, амины, фталаты, ПАУ и алканы C₁₀–C₁₉) [265]. В обоих случаях контролируемые компоненты после десорбции разделяли на капиллярных колонках с силиконовой НЖФ при программировании температуры (40–280°C) и применении МСД.

Так же, как Карбоксены и Карботрапы (см. раздел 4.2), Тенакс ТА практически не поглощает влагу из воздуха [266], но очень эффективно задерживает примеси ЛОС. Поэтому перед использованием этот сорбент следует тщательно кондиционировать, причем в зависимости от последующей пробоподготовки применяют два варианта кондиционирования. Если после пробоотбора сконцентрированные в ловушке с Тенаксом ТА примеси извлекаются с помощью термодесорбции,

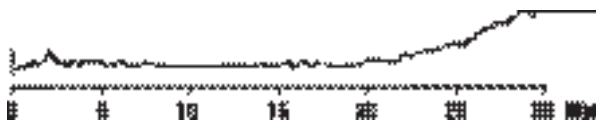


Рис. I. 42. «Холостая проба» (газовыделения из Тенакса ТА) [30]. Хроматограмма получена на капиллярной колонке (20 м Ч 0,28 мм) с силиконом SE-30 при программировании температуры (60–200°C) с ПИД. Газ-носитель азот (0,4 мл/мин).

сорбции, то процедура кондиционирования сводится к следующему [30]:

- использовать чистый газ-носитель (менее 1 ppm O₂);
- продувать 10 мин при комнатной температуре;
- нагревать трубку с сорбентом в течение 2 ч при 325–340°C;
- охлаждать в потоке газа-носителя;
- обращаться с трубкой с осторожностью, не применять пластик и резину.

При экстракционном извлечении сконцентрированных на Тенаксе ТА примесей с помощью воды или органических растворителей процесс кондиционирования такой:

- промывать чистым растворителем (300 мл/г Тенакса ТА), не использовать хлорсодержащие и ароматические растворители;
- высушить в токе чистого азота (20 мл/мин);
- промыть чистым метанолом (300 мл/г Тенакса ТА);
- высушить в токе чистого азота (20 мл/мин);
- не использовать пластики и резину.

Тенакс GR содержит в полимерной матрице диспергированную графитированную сажу (см. табл. I.40). Он еще более гидрофобен, чем Тенакс ТА, и способен поглощать из воздуха низкомолекулярные соединения [31]. Этот сорбент более плотный, чем Тенакс ТА, а объемы до проскока для большинства ЛОС на Тенаксе GR в два раза больше, чем на Тенаксе ТА. В табл. I.42 приведены объемы до проскока для некоторых ЛОС низкой молекулярной массы на тенаксах ТА и GR. Поскольку плотность Тенакса GR выше, чем плотность Тенакса ТА, данные в таблице представлены в мл/г и в мл/мл. Объемная масса Тенакса GR около 0,55 г/мл, тогда как для Тенакса ТА она равна 0,20 г/мл.

Таблица I.42. Объемы до проскока на тенаксах при 20°C [30]

Соединения	Тенакс ТА		Тенакс GR	
	мл/г	мл/мл	мл/г	мл/мл
Метан	5,7	1,1	2,2	1,2
Энан	19,7	3,9	14,4	8,0
Бромтрифторметан	56,0	11,2	18,2	10,0
Вода	55	11	47	26
Метилхлорид	190	37,9	182	100
Бутан	676	135	395	217
Винилхлорид	345	69	506	278
Бензол	44,4	8,9	33,8	18,6

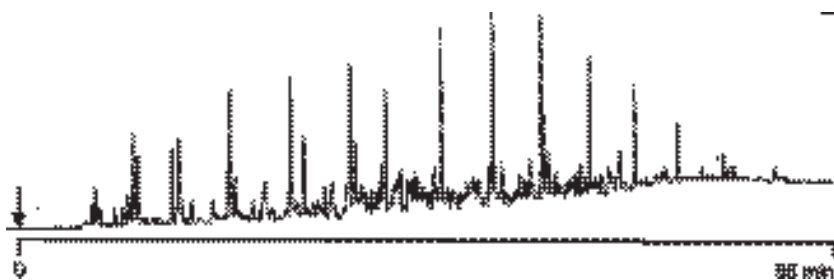


Рис. I.43. Хроматограмма (фингерпринты) летучих органических соединений C_2 – C_{20} в выхлопных газах [31]. Условия в тексте.

1,1,2-Трихлорэтан	110	21,9	105	57,7
-------------------	-----	------	-----	------

Как и другие тенаксы, Тенакс GR практически не поглощает влагу и метанол, а максимальная температура использования (по различным данным [29–31]) составляет 350 и 390 °С. Большим достоинством этого сорбента является возможность сорбции очень летучих соединений и газов, очевидно, за счет внедренной в матрицу полимера графитированной сажи. Все это делает Тенакс GR почти идеальным сорбентом для улавливания из воздуха широкого круга ЛОС различных классов и различной молекулярной массы [30, 31].

Типичной газохроматографической методикой определения ЛОС в атмосферном воздухе с использованием концентратора с Тенаксом GR можно считать работу [267]. Воздух с расходом 0,6–1,0 л/ч продувают через осушительный патрон и пробоотборник, состоящий из трех диффузионных трубок диаметром 0,32 мм, заполненных Тенаксом GR. После термодесорбции и криофокусирования ЛОС анализируют на капиллярной колонке (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом DB-624 с ПИД. Отбор пробы продолжается около 1 ч.

4.3.2. Порапаки

Около 35 лет назад Холлис [268] впервые предложил использовать в качестве насадки хроматографических колонок пористые сополимеры (СПЛ) стирола и дивинилбензола, и именно его работы послужили основой для широкого внедрения пористых полимеров в качестве сорбентов в практику газохроматографического анализа [257].

С тех пор Порапаки являются традиционными сорбентами для хроматографического разделения и концентрирования из воздуха микропримесей широкого круга ЛОС, а также множества органических и неорганических газов [1–5]. Некоторые физические свойства этих ППС приведены в табл. I.43.

Таблица I.43. Физические свойства Порапаков [29]

Сорбент	Состав полимера	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Температурный предел использования, °С
Порапак Р	Стирол, дивинилбензол	100–200	250

Порапак Q	Этилстирол, дивинилбензол	500—600	250
Порапак N	Стирол, дивинилбензол, винилпирролидон	225—350	200
Порапак R	То же	500—550	250
Порапак S	Стирол, дивинилбензол, винилпиридин	300—450	200
Порапак T	Стирол, этиленгликольдиметакрилат	250—350	200

Особенностью хроматографического разделения и концентрирования газов и ЛОС на порапаках (а также на полисорбах, см. ниже) является то, что хроматография и концентрирование осуществляется не на поверхности полимера (как это происходит на адсорбентах), а во всем объеме частиц полимера [257, 268].

Порапаки относятся к группе полимерных сорбентов с большим интервалом полярности. Наименее полярный порапак Р позволяет разделять соединения с обычными функциональными группами — кеторы, альдегиды, спирты и гликоли, а наиболее полярный порапак Т является достаточно полярным для разделения воды и формальдегида. Так же как и неполярный порапак Р, полярные порапаки редко используют для улавливания примесей органических веществ (амины, инсектициды). Недостатком полярных порапаков является сильное удерживание паров воды и большая энергия удаления сорбата при десорбции примесей. При извлечении из воздуха низкокипящих хлоруглеводородов (например, хлористого метила) высокой эффективности сорбции можно добиться на порапаке Q при -50°C . Более полярный порапак N используют наиболее успешно для извлечения из воздуха альдегидов, спиртов, кетонов, кислот, сложных эфиров, оксидов олефинов и хлоруглеводородов $\text{C}_1\text{—C}_{12}$, нитросоединений и меркаптанов [1].

Проверка сорбентов для концентрирования микропримесей меркаптанов $\text{C}_2\text{—C}_4$ (этил-, трет.бутил-, пропил-, втор.бутил- и н-бутилмеркаптан) была проведена в работе [276]. Сорбенты (табл. I.44) помещали в трубки из боросиликатного стекла (20 Ч 1,2) см на длину трубки около 10 см. Стандартные смеси, содержащие около 160 мг/мл каждого из меркаптанов, в количестве 5—20 мл вводили в специальное устройство для их испарения и в виде паров пропускали через испытываемые трубки с сорбентами. После экспонирования трубок сорбированные в них примеси меркаптанов экстрагировали метанолом и анализировали на хроматографе с капиллярной колонкой и ФИД, а газообразные пробы с высокими содержаниями меркаптанов объемом 5 мл исследовали на насадочной колонке. Одна из таких хроматограмм изображена на рис. I.44. Предел обнаружения довольно низок и составляет 0,002—0,004 мг/м³.

Таблица I.44. Объемы до проскока (ОП) низших меркаптанов на различных сорбентах [276]

Сорбент	Объем до проскока, л	Сорбент	Объем до проскока, л
Порапак N ^a	15	Оксид алюминия	менее 5
Силикагель	2	Оксид алюминия ^{б,в}	20
Тенакс	2	Порапак N ^{а,в}	менее 5
Активный уголь ^г	более 20	Порапак T ^в	менее 5
Хромосорб 102	менее 5	Силикагель ^в	менее 5
Хромосорб 104	менее 5	Тенакс ^в	менее 5
Порапак T	менее 5	Флорисил ^в	менее 5
ХАД-2	менее 5	Хромосорб 104 ^в	менее 5
		Хромосорб 103 ^в	менее 5

^a только для этилмеркаптана ОП равен 2 л.

^b плохое извлечение при высокой влажности.

^в обработанный щелочью.

^г плохое извлечение сорбированных примесей.

Как видно из табл. I.44, единственным сорбентом, подходящим для извлечения меркаптанов из атмосферного воздуха (с относительной влажностью менее 20%), является оксид алюминия, обработанный 1%-ным раствором КОН (объем до проскока равен 20 л). Однако этот адсорбент неприменим при более высокой влажности воздуха, так как в этом случае эффективность извлечения меркаптанов из ловушки с помощью экстракции метанолом невелика.

Остальные сорбенты, за исключением Порапака N и активного угля, имеют более низкие ОП и не пригодны для полного извлечения микропримесей меркаптанов из воздуха или газа.

Уголь очень хорошо адсорбирует меркаптаны (ОП более 20 л), но эффективность извлечения из него сорбата очень низка даже с помощью таких сильных экстрагентов, как сероуглерод или метиленхлорид. Лучшим сорбентом для концентрирования меркаптанов, как следует из табл. I.44, является Порапак N, хотя для этилмеркаптана ОП всего лишь 2 л, а для наиболее летучего и токсичного из меркаптанов (метилмеркаптана) данных в таблице нет.

Описанную выше методику [276] можно применять для определения меркаптанов в природном газе, чистых газах, продуктах аэрации, в воздухе рабочей зоны и выбросах промышленных предприятий. Однако она не пригодна для измерения более низких (на 2—3 порядка) содержаний меркаптанов в атмосферном воздухе.

4.3.3. Полисорбы

Полисорбы являются отечественными аналогами Порапаков. Многочисленные полимерные сорбенты* на основе СПЛ стирола и дивинилбензола (Полисорб-1, Полисорб-10 и ППС с различными функциональными группами — эфирными, нитрильными, фосфинатными, на основе винильных производных пиридина и др.) были разработаны и синтезированы в СССР (в основном — в ИРЕА, Москва под руководством К. И. Сакодынского и Л. И. Паниной) [257, 270].

Самым популярным отечественным ППС для разделения и концентрирования органических и неорганических газов и ЛОС оказался Полисорб-1 [1, 4, 5, 257]. Этот сорбент с удельной площадью поверхности 200—250 м²/г и предельной температурой использования 200°С широко применялся в СССР (а затем и в России) в качестве хроматографической насадки для разделения примесей токсичных веществ в санитарно-химическом анализе [1—5, 19, 24, 26] и послужил основой многих стандартных газохроматографических методик (в качестве наполнителя хроматографических колонок и концентраторов для улавливания примесей из воздуха) [26—28].

Особенно следует отметить сорбционные свойства Полисорба-1, в концентрационных трубках с которым можно улавливать из загрязненного воздуха микро-

примеси органических и неорганических газов и паров органических соединений различных классов, в том числе и пары высококипящих веществ [1, 168].

По хроматографическим свойствам Полисорб-1 несколько уступает Порапам (например, по эффективности разделения), но в качестве материала для ловушек он ничем не уступает этим полимерным сорбентам, особенно после специальной обработки растворителями и продолжительного кондиционирования при температуре 150—200°C [1]. Если же проэкстрагировать Полисорб-1 (например, в аппарате Сосклет) несколькими порциями ацетона, то от полимера останется «скелет», который можно использовать для эффективного улавливания из воздуха и концентрирования многих ЛОС [1, 168].

Примером успешного использования Полисорба-1 в промышленной гигиене является определение в атмосферном воздухе чрезвычайно токсичных и опасных олигомеров — тримеров бутадиена-1,3 (т,т,т-циклодекатриен-1,5,9 (I); т,т,ц-циклодекатриен-1,5,9 (II); н-додекатетраен-2,4,6,10 (III); н-додекатетраен-1,3,6,10 (IV) и др.) [269]. Эти токсичные одоранты (олигомеры), образующиеся в процессе каталитической полимеризации бутадиена-1,3 при получении каучука СКД-1, попадают в воздух рабочей зоны и в атмосферу.

При разработке этой методики* оказалось, что главная проблема состоит в извлечении тримеров бутадиена-1,3 из воздуха. Для этой цели были исследованы различные сорбенты. Рассмотрим более подробно методологию выбора сорбента и условий пробоотбора (см. также раздел 4.3).

Таблица 1.45. Эффективность сорбентов при улавливании циклических тримеров бутадиена-1,3 из воздуха*[269]

Сорбент	Сконцентрировано, мкг	Извлечено, мкг	Погрешность десорбции, %	Сконцентрировано, мкг	Извлечено, мкг	Погрешность десорбции, %
Активный уголь	1,00	0,92	8,0	0,10	0,090	10,0

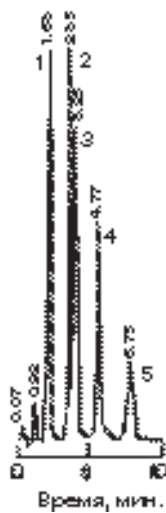


Рис. 1.44. Хроматограмма меркаптанов [276], полученная на колонке (2 м Ч 3 мм) с 15% SF-96 и 6% OV-225 на хромосорбе W при 60°C с ФИД. 1 — этил-; 2 — трет. бутил-; 3 — пропил-; 4 — втор. бутил-; 5 — н-бутилмеркаптан.

БАУ (0,5—0,25 мм)						
Тенакс	1,00	0,90	10,0	0,10	0,087	13,0
ГС (0,20—0,25 мм)						
Силикагель	1,00	0,17	83,0	0,10	0,015	85,0
АСМ (0,5—0,25 мм)						
Модифицированный полисорб** (0,30—0,40 мм)	1,00	0,10	90,0	0,10	0,007	93,0
Полисорб-1 (0,25—0,35 мм)	0,20	0,17	15,0	0,10	0,086	14,0

*Объем исследуемого воздуха 7—10 л. Десорбция н-гексаном (0,5 мл).

** Сорбент, разработанный в ИРЕА (Москва).

Как видно из табл. I.45, все исследованные сорбенты хорошо улавливают из воздуха примеси тримеров бутадиена-1,3, но силикагель АСМ и модифицированный полисорб сорбируют их практически необратимо, и эффективность десорбции в этом случае низка. По этой причине два последних сорбента непригодны для концентрирования микропримесей олигомеров. Наиболее предпочтительными являются активный уголь, тенакс и полисорб-1. Однако оказалось, что первый из этих сорбентов сильно удерживает сконцентрированные на нем примеси линейных тримеров, в частности, н-додекатетраен-2,4,6,10 (III).

В несколько других условиях была исследована эффективность сорбции олигомеров I—III, причем для учета специфики поведения этих олигомеров на поверхности сорбентов, связанной с их структурой, одновременно с тримерами бутадиена-1,3 проверялась эффективность сорбции инертных углеводородов (н-додекана и н-тетрадекана), которые в концентрации 1,25 и 1,266 мкг/мл соответственно вводились микрошприцем в стандартный раствор олигомеров в н-гексане.

Тримеры I—III наносили микрошприцем на поверхность полой стеклянной трубки. Для этой цели готовили стандартные растворы I—III в н-гексане с концентрацией 0,45 (I); 1,12 (II) и 1,30 (III) мкг/мл. Десорбция сконцентрированных примесей осуществлялась, как описано выше, с помощью хлороформа или н-гексана. Результаты измерения эффективности сорбции и десорбции тримеров в трубке с активным углем представлены в табл. I.46. Для определения примесей тримеров в этих экстрактах использовали хроматограф Автохром с ПИД и колонкой (2 м Ч 3 мм) с 5% силикона SE-30 на хроматоне NAW (0,20—0,25 мм) при температуре 120°C. Температура детектора и испарителя 200°C. Объем вводимой пробы 1 мкл.

Как видно из табл. I.46, эффективность десорбции из трубки с углем БАУ т,т,г- и т,т,ц-циклододекатриена-1,5,9 составляет 86—88% при стандартном отклонении 7—10%. Линейный олигомер н-додекатетраен-2,4,6,10 при низких содержаниях практически не извлекается из угля. Одна из возможных причин этого состоит в окислении III кислородом воздуха, причем скорость окисления III существенно выше, чем при окислении соединений I и II. При этом образуют-

* Полисорб-1, Полисорб-2, Полисорб-10 и их модификации выпускались химической промышленностью СССР до начала 90-х годов.

ся перекисные соединения, иногда в виде полимерных пленок. Однако аналогичный эксперимент концентрирования III в атмосфере азота показал, что и в этом случае линейный олигомер не экстрагируется с угля. Очевидно III полимеризуется на поверхности угля, обладающей каталитической активностью, и образующиеся продукты не фиксируются на хроматограмме.

Проведенные исследования показали, что наилучшими сорбционными характеристиками для олигомеров I—III обладают тенакс и полисорб-1, но последний предпочтителен по причине большей доступности (дешевизны и пр.). Поэтому были более подробно изучены сорбционные возможности полисорба-1 для всех исследуемых олигомеров (I—III) и потенциально сопутствующих им примесей углеводородов. Концентрационную трубку (12 см Ч 4,5 мм) заполняли предварительно кондиционированным полисорбом-1, а после проведения концентрирования сконцентрированные примеси тримеров извлекали с полимерного сорбента динамическим способом, вводя по каплям н-гексан в вертикально установленную концентрационную трубку (в направлении противоположном потоку аспирируемого воздуха).

Вытекающий из трубки раствор собирали в мерные пробирки (объем 5 мл) и анализировали его на хроматографе Автохром с фотоионизационным детектором (криптоновая лампа, $E=10,2$ эв) и капиллярной колонкой из плавленного кварца (33 м Ч 0,23 мм) с СКТВ-иммобилизованной стационарной фазой. Температура колонки 100°C , испарителя 180°C , детектора 140°C . Поддув азота в ФИД составляет $6\text{ см}^3/\text{мин}$, сброс (17 мм реометр) $13\text{ см}^3/\text{мин}$. Скорость потока газа-носителя через колонку $2,9\text{ см}^3/\text{мин}$. Результаты измерений приведены в табл. I.47.

* Работа выполнена в НИИ гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР (сейчас Институт медицины труда РАМН, Москва).

Таблица I.46. Эффективность сорбции и десорбции тримеров бутадиена I—III в трубке с активным углем БАУ* [269]

Длина слоя III угля, см Эффектив. десорб. %	Объем пропу- щенного Введено, воздуха, л мкг	I			II	
		Введено, Найдено, мкг мкг	Найдено, Эффектив. мкг десорб., %	Эффектив. десорб. %	Введено, мкг	Найдено, мкг
2,9	6,0	4,50	3,54	78,7	11,2	9,17
81,9	13,0	0	0			
3,0	32,6	4,50	3,64	80,9	11,2	9,82
87,7	13,0	0	0			
4,8	52,8	2,25	2,34	104,0	5,60	4,96
88,6	6,5	0	0			
4,8	52,8	2,25	1,95	86,7	5,60	5,16
92,1	6,5	0	0			
4,8	52,8	2,25	1,97	87,6	5,60	4,59
82,0	6,5	0	0			
3,3	69,8	285	243,1	85,3	665	615,2
92,5	1394	287,6	20,6			
2,3	88,9	9,0	8,54	94,9	22,4	16,8
75,1	26,0	0	0			

* Скорость потока воздуха 0,25—0,75 л/мин.

Таблица I.47. Эффективность десорбции примесей тримеров бутадиена-1,3 из концентрационной трубки с полисорбом-1* [269]

Объем про- олигомеров, % пушенного III воздуха, л	Объем фракций десорбента, мл н-С ₁₄	Эффективность десорбции		
		н-С ₁₂	I	II
5,8	0,3	85,7	86,5	90,4
94,5	83,5			
	0,5	7,2	10,3	6,0
7,0	7,6			
	Суммарный объем	92,9	96,8	96,4
101,5	91,1			
10**	5	—	86,0	85,0
90,0	—	—	80,0	84,0
88,0	—			
14,3	0,3	82,9	86,8	98,3
88,8	78,8			
	0,3	12,5	7,9	8,6
9,0	9,1			
	Суммарный объем	95,5	94,7	98,9
97,8	87,9			
25,2	0,3	57,6	62,5	68,5
71,3	67,0			
	0,5	32,3	27,5	27,2
31,2	27,1			

рые могут селективно (за счет специфических функциональных групп) извлекать из воздуха неорганические газы или ЛОС различных классов [3].

В табл. I.50 приведены индексы удерживания некоторых ЛОС на отечественных и зарубежных ППС.

Таблица I.48. Отечественные полимерные сорбенты [270]

Характеристика сорбента	Состав полимера
Слабоспецифические	Сополимеры стирола и дивинилбензола
Средней специфичности	Сополимеры дивинилбензола с полярными мономерами, содержащими различные функциональные группы: эфирные, нитрильные, фосфинатные, эпоксидные, пиридин- и пиразолсодержащие сорбенты. Химическое модифицирование сорбентов на основе СПЛ стирола и дивинилбензола путем проведения полимераналогичных реакций нитрования, восстановления, аминирования, N-оксидирования, гидролиза, фосфорилирования, омыления, сульфирования и др. Полиамфолит с нитро- и сульфогруппами.
Высокоспецифические	Металлодержащие сорбенты: макропористые катиониты в H, K, Ca, Co, Cu, Ni, Zn, Fe, Nd и Cd-формах. Полимерные комплексы металлов — поликомплексонаты: на основе производных пиридина, на основе производных пиразола.
Повышенной термостойкости	Полиимиды, полифенилхиноксалин

Таблица I.49. Химически модифицированные полимерные сорбенты [270]

Сорбент	Способ получения
Полисорб-1	Сополимеризация стирола (60%) и дивинилбензола (40%)
Полисорб-2	Сополимеризация стирола (80%) и дивинилбензола (20%)
Хлорметилированный полисорб-2	Обработка полисорба-2 хлорметиловым эфиром
Сорбент с этилендиаминовыми группами — АН-221	Обработка полисорба-2 хлорметиловым эфиром с последующим аминированием этилендиамином
Сорбент с диэтилентриаминогруппами АН-211	Обработка полисорба-2 хлорметиловым эфиром с последующим аминированием диэтилентриамином
Нитрополисорб-1	Нитрование полисорба-1 смесью нитрата калия и конц. серной кислоты
Нитрополисорб-2	Нитрование полисорба-2
Аминополисорб-1	Нитрование полисорба-1 с последующим восстановлением нитрогрупп до аминогрупп смесью хлорида олова и конц. хлороводородной кислоты
Аминополисорб-2	Нитрование полисорба-2 с последующим восстановлением нитрогрупп до аминогрупп
Сульфополисорб-1	Сульфирование полисорба-1
Сорбент КР-20т-60	Фосфорилирование полисорба-2 с последующим гидролизом и окислением
Полисорб N с карбоксильными группами	Оксиметилирование с последующим окислением азотной кислотой или N-оксидирование с последующим ацетилированием

Таблица I.50. Индексы удерживания органических веществ на полимерных сорбентах [270]

Сорбат	Нитро-полисорб-1	Амино-полисорб-1	Нитро-полисорб-2	Амино-полисорб-2	Порапак Т	Хромо-сорб 104
--------	------------------	------------------	------------------	------------------	-----------	----------------

Этанол	580	555	995	1180	570	690
Метилэтилкетон	775	705	1235	1195	700	680
Бензол	735	645	1140	1250	755	835
Нитрометан	780	635	1325	1300	715	935
Пиридин	920	855	1460	1485	845	1025

Как видно из этой таблицы, нитрополисорбы и аминополисорбы не уступают и даже превосходят по величинам удерживания зарубежные аналоги — Порапак Т (полярный ППС, на котором вода элюирует после *n*-бутана) и Хромосорб 104 (высокополярный полимерный сорбент, обеспечивающий эффективное разделение нитрилов, нитропарафинов, аммиака и оксидов азота) [257]. Это означает, что помимо эффективного разделения ЛОС (табл. I.50), эти сорбенты можно использовать для концентрирования этих соединений, а также (по аналогии с Порапак Т и Хромосорбом 104) улавливать из воздуха следовые количества неорганических газов.

Высокая специфичность Полиамфолита с нитро- и сульфогруппами (табл. I.48) обеспечивает селективность этого ППС к карбоновым кислотам, воде, аминам, нитрилам. Его повышенная термостойкость (320°C) позволяет использовать Полиамфолит не только как сорбент для хроматографического разделения примесей ЛОС, но и для концентрирования органических соединений [270].

Большие величины удерживания олефиновых углеводородов и большая разница в удерживании парафиновых и олефиновых, ароматических и олефиновых углеводородов обеспечивает возможность использования макропористого сульфокатионита в $\text{Cu}(2+)$ -форме в качестве сорбента для концентрирования микропримесей олефиновых углеводородов из воздуха и выхлопных газов [283].

Очень перспективными является применение сульфокатионов пористой структуры в газохроматографическом анализе газов, так как, отличаясь высокоселективными свойствами, катиониты обеспечивают порядок элюирования компонентов газовой смеси отличный от порядка элюирования на других полимерных и минеральных сорбентах. Так, выявлена высокая селективность сульфокатионита в $\text{Cu}(2+)$ -форме к оксидам азота, серы и углерода. Порядок элюирования оксидов следующий: воздух, NO_2 , NO , SO_2 , CO . Селективность разделения системы NO — воздух на данном сорбенте более чем в 7 раз выше, чем на неполярном Порапаке Q. Удельный объем удерживания NO при 18°C более 200 мл/г. Это дает возможность использовать катионит в $\text{Cu}(2+)$ -форме (Купрумсорб) для улавливания оксида азота из воздуха и выхлопных газов [270].

На Купрумсорбе можно разделять оксиды азота и концентрировать микропримеси этих токсичных газов из воздуха [283], а Феррумсорб позволяет разделять сернистые газы и извлекать их из воздуха с достаточно высокой эффективностью. Разработан ряд новых отечественных ППС для анализа загрязнений воздуха [271]. Применение этих сорбентов, содержащих комплексообразующие полярные группы, и ионитных сорбентов на базе пиридина и пиразола (см. табл. I.48) позволило изменить индекс удерживания воды в пределах 240—1700 единиц. Это оптимизирует порядок элюирования (и десорбции с сорбента после улавливания загрязнений воздуха) компонентов сложных смесей ЛОС и неорганических газов [270, 271].

Для концентрирования загрязнений воздуха синтезированы новые полимерные сорбенты — Полифен и Полифид с температурой десорбции соответственно 330° и 340°С и с высокими сорбционными свойствами. Испытание этих сорбентов показало, что их можно применять в варианте термодесорбции примесей с сорбента [271].

Из других пористых полимерных сорбентов, синтезированных в России в последние годы, следует отметить полидифенилфталиды [272] и стиросорбы [273—275], которые не уступают лучшим зарубежным образцам и могут использоваться для извлечения примесей загрязняющих веществ из воздуха и воды [3—5]. Последние сорбенты на основе сверхсшитого полистирола получили признание и за рубежом — для решения широкого круга аналитических и экологических задач.

4.3.5. Полидифенилфталиды

Полидифенилфталиды — полимерные сорбенты на основе дифенилфталевой кислоты. Они по некоторым сорбционным характеристикам превосходят такие популярные зарубежные ППС, как Тенаксы. Идеальный сорбент для улавливания из воздуха примесей токсичных веществ, должен отвечать следующим требованиям:

- обладать высокой адсорбционной способностью по отношению к возможно более широкому кругу ЛОС, органических и неорганических газов;
- быть гидрофобным;
- быть устойчивым по отношению к реакционноспособным газам, обычно присутствующим в воздухе (озон, оксиды азота);
- быть термостойким;
- легко и полно «отдавать» сконцентрированные на нем примеси при термодесорбции или экстракции водой или органическими растворителями.

Всем этим требованиям в значительной мере соответствует Полифенилфталид-1 (ПДФ-1). Этот пористый полимерный сорбент является СПЛ дифенилфталевой кислоты, нитробензола и сульфурилхлорида в присутствии катализатора (FeCl_3). Другой аналогичный сорбент — ПДФ-2 является СПЛ дифенилфталевой кислоты с дифенилоксидом.

Удельная площадь поверхности ПДФ-1 по различным данным составляет 250 м²/г [4] и 85 м²/г [272], а его термостойкость (предельная температура использования) — 420—450°С [4] или 360—380°С [272]. Большая площадь поверхности Полидифенилфталид-1 по сравнению с Тенаксом GC (19—30 м²/г) делает этот ППС отличным материалом для концентрирования газов и легколетучих ЛОС (см. ниже).

Однако пока экспериментальных данных по изучению характеристик полидифенилфталидов мало. В работе [272] для характеристики сорбционной способности ПДФ-1 были определены величины удельных удерживаемых объемов (V_g^{20} , л/г) некоторых представителей различных классов органических соединений. В приведенной ниже табл. I.51 представлены результаты определения

удельных удерживаемых объемов испытуемого сорбента и сопоставлены с ранее определенными для ряда коммерческих сорбентов [146].

Как видно из табл. I.51, Полидифенилфталид-1 демонстрирует лучшие характеристики удерживания в сравнении с широкоприменяемыми материалами для концентрирования примесей из воздуха. Однако он оказался значительно менее гидрофобным: предельная величина его влагоемкости (определялась путем пропускания через трубку с сорбентом 20 л влажного воздуха со скоростью 0,5 л/мин) составила 5—20 мг H₂O в зависимости от относительной влажности (46—70%).

Таблица I.51. Сорбционные характеристики сорбентов [272]

Сорбент	Удельный удерживаемый объем, л/г				Удельная влагоемкость, мг H ₂ O/г
	Гексан	Бензол	Ацетон	Этанол	
Полидифенилфталид	550	681	201	61	44,4
Тенакс GC	2,8	4,8	1,2	0,3	6,0
Полисорб 10	17	120	14	5,1	0,5
Карбопак В	6,7	2,5	0,1	0,08	0,1

Подвергнутый предварительному кондиционированию в течение 7 ч в токе гелия при 360°C полидифенилфталид (по данным ГХ/МС-анализа с использованием капиллярной колонки) не давал продуктов разложения при термодесорбции (300°C).

Полноту возврата сконцентрированных ЛОС определяли путем дозирования в сорбционные трубки искусственных смесей известного состава и последующей их термодесорбции в капиллярную колонку при 300°C. Полнота возврата компонентов смеси, содержащей н-алканы C₆—C₁₂, метилэтилкетон, бензол и □-пинен, составляла не менее 80%.

Таким образом, по всем сорбционным характеристикам Полидифенилфталид-1 существенно лучше, чем Тенакс GC и Карбопак В, а также отечественный ППС Полисорб-10, но они превосходят ПДФ-1 по гидрофобности.

Очень важным применением ПДФ-1 в экологическом анализе оказалось газохроматографическое определение низших меркаптанов (C₁—C₄) в атмосферном воздухе [277]. Задача была тем более трудной, что для самого токсичного и летучего меркаптана из этой смеси (метилмеракаптан) ПДК в атмосферном воздухе составляла около 10⁻⁵ мг/м³.

Для определения концентрации метил-, этил-, н-пропил и н-бутилмеркаптанов атмосферный воздух с помощью электроасpirатора М-822 со скоростью 1,5 л/мин прокачивали через концентрационную трубку из стекла размером 8 см Ч 5 мм с полидифенилфталидом при температуре окружающего воздуха в течение 30 мин.

Полидифенилфталид зернением 0,5—0,6 мм предварительно кондиционировали в стеклянной трубке размером 20 см x 15 мм при постепенном повышении температуры от 50° до 300°C (ступенчато через 20°C) в течение 8 ч в токе гелия 20

мл/мин.

Затем 150 мг сорбента помещали в стеклянную трубку — концентратор и закрепляли слой сорбента с помощью тампонов из обезжиренного стекловолокна. Трубки с сорбентом хранили до отбора проб в эксикаторе. Для измерения концентрации метилмеркаптана на уровне 0,5 МДК достаточно пропустить через ловушку 45 л воздуха.

После отбора пробы загрязнений воздуха концентрационную трубку с сорбентом помещали в предварительно нагретый до 140°C испаритель газового хроматографа АГК-111 (КБ АН Эстонии) с фотоионизационным детектором (ФИД), выдерживали в течение 2 мин без газа-носителя, а затем после переключения 4-х ходового крана потоком газа-носителя (расход 30 мл/мин) переводили сконцентрированные в ловушке примеси меркаптанов в хроматографическую колонку.

Для предотвращения разложения меркаптанов и потерь других сернистых ЛОС при их концентрации ниже 1 мг/м³ на металлических поверхностях коммуникаций хроматографа все коммуникации от испарителя до детектора выполняли из стеклянных или тефлоновых трубок.

После термодесорбции сернистых ЛОС их разделяли на насадочной колонке из тефлона (3 м Ч 4 мм) с 15% полифенилового эфира 5Ф4Э и 1% Н₃Р₄ на хроматоне N-супер (фракция 0,1—0,125 мм) в изотермическом режиме при температуре колонки 50°C, испарителя 140°C и детектора 150°C. Расход газа-носителя (гелия) 30 мл/мин. Шкала электрометра 2 Ч 10⁻¹¹ А, скорость диаграммной ленты 200 мм/ч. Непосредственно перед анализом колонку кондиционировали введением нескольких порций объемом 3—5 мкл метанольного раствора диметилсульфида.

В другом варианте методики использовали газовый хроматограф Мега-5300 (Карло-Эрба, Италия) с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). После отбора пробы ловушку помещали в термодесорбционное устройство, совмещенное со стандартным испарителем хроматографа. Термодесорбцию осуществляли при 250°C в токе гелия 10 мл/мин. Продувку проводили непрерывно в течение всего анализа (40 мин). Для предотвращения потерь ЛОС серы в коммуникациях хроматографа и в капиллярной колонке перед анализом всю хроматографическую систему кондиционировали, вводя в испаритель с помощью микрошприца несколько порций раствора диметилсульфида в метаноле объемом 3—5 мкл.

Разделение микропримесей сернистых ЛОС проводили на кварцевой капиллярной колонке размером 50 м Ч 0,32 мм с силиконом SE-30 (толщина пленки 5 мкм) при программированном повышении температуры колонки от 40°C (5 мин) до 250°C со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Стандартные смеси меркаптанов и других сернистых соединений (сероводород, диоксид серы, диметилсульфид и др.) для калибровки ФИД и ПФД готовили методом диффузии меркаптанов через полимерные мембраны. Для этой цели применяли динамический генератор ГПС-3, в котором использовали тефлоновые ампулы с жидкими меркаптанами. Диффузионные характеристики тефлоновых ампул с сернистыми соединениями приведены в табл. I.52.

Микропотоки сернистых веществ разбавлялись в 50—1000 раз до низких содержаний (10⁻³—10⁻⁵ мг/м³) с помощью блока динамического разбавления газовой пробы. ГПС-3, блок динамического разбавления газовой пробы и ампу-

лы с сернистыми веществами для создания микропотоков ЛОС серы аттестованы в НПО ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Санкт-Петербург) и обеспечивают в интервале 0,1—1,0 мг/м³ относительную погрешность не более 5%.

Меркаптаны из газовых потоков сорбировали в концентрационных трубках с ПДФ-1 в тех же условиях, как и при отборе проб меркаптанов из воздуха. Далее трубки с сорбентом помещали в термодесорбционное устройство или в испаритель хроматографа, десорбировали примеси меркаптанов и анализировали их в описанных выше условиях.

Таблица I.52. Диффузионные характеристики ампул с сернистыми соединениями [277]

Соединение	Температура термостата генератора ГПС-3, °С	Расход газа-носителя (азот), л/мин	Величина микропотока, мкг/мин
Сероводород	30	0,4	2,546
Диоксид серы	30	0,4	3,240
Метилмеркаптан	42	0,3	0,410
Этилмеркаптан	60	0,5	0,699
н-Пропилмеркаптан	30	0,5	0,098
	60	0,5	0,480
н-Бутилмеркаптан	72,5	0,5	0,296
Диметилсульфид	50	0,4	0,640

В этих условиях (см. выше) целевые компоненты и сопутствующие им примеси (см. табл. I.52) можно отделить как от углеводов (обычно присутствующих в атмосферном воздухе), так и от основных приоритетных сернистых соединений, которые обычно загрязняют воздух в районах расположения целлюлозно-бумажных комбинатов, газоконденсатных комбинатов, нефтеперегонных и нефтеперерабатывающих заводов и др. (табл. I.53). Хроматограмма искусственной смеси меркаптанов приведена на рис. I.45.

Таблица I.53. Перечень приоритетных соединений, присутствующих в загрязненном воздухе [4]

Соединение	Формула	Температура кип., °С	ПДК, мг/м ³
Сероводород	H ₂ S	-61	0,008
Карбонилсульфид	COS	-50	—
Диоксид серы	SO ₂	-10	0,5
Метилмеркаптан	CH ₃ SH	5,95	0,0001
Этилмеркаптан	C ₂ H ₅ SH	35	0,00003
Диметилсульфид	CH ₃ SCH ₃	37,3	0,08
Сероуглерод	CS ₂	46,3	0,03
2-Пропилмеркаптан	(CH ₃) ₂ CHSH	52,6	—
Этиленсульфид	CH ₂ CH ₂ S	55—56	0,5
2-Метил-2-пропилмеркаптан	(CH ₃) ₃ CSH	64,2	—
1-Пропилмеркаптан	C ₃ H ₇ SH	67,8	0,0001
Этилметилсульфид	C ₂ H ₅ SCH ₃	66,6	—
2-Бутилмеркаптан	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	85	—
Тиофен	C ₄ H ₄ S	84,2	0,6
2-Метил-1-пропилмеркаптан	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	88,7	—

Диэтилсульфид	$C_2H_5SC_2H_5$	92,1	—
1-Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	98,5	0,0003
Диметилдисульфид	CH_3SSCH_3	109,7	0,7
н-Пентилмеркаптан	$C_5H_{11}SH$	126,5	0,0004
Диэтилдисульфид	$C_2H_5SSC_2H_5$	154,1	—

Главной задачей, которая была решена при разработке описываемой методики, был поиск подходящего гидрофобного сорбента, достаточно эффективного при улавливании микропримесей меркаптанов из воздуха. Таким сорбентом оказался полидифенилфталид, который, в отличие от многих аналогичных пористых полимерных сорбентов или других адсорбентов с высокоразвитой поверхностью, хорошо сорбирует примеси легких меркаптанов, почти не задерживая влагу воздуха (табл. I.54 и I.55).

Таблица I.54. Сорбционная емкость (мкг/г) полимерных сорбентов по отношению к низшим меркаптанам [277]

Меркаптаны	Полисорб-1	Силохром С-80	ПДФ-1	Тенакс GC
Метилмеркаптан	1,40	2,26	9,50	4,56
Этилмеркаптан	14,0	1,90	258,0	114,0
н-Пропилмеркаптан	18,0	1,70	240,0	118,0
н-Бутилмеркаптан	21,0	1,60	215,0	120,0

Таблица I.55. Объемы до проскока (л/г) низших меркаптанов на различных сорбентах [277]

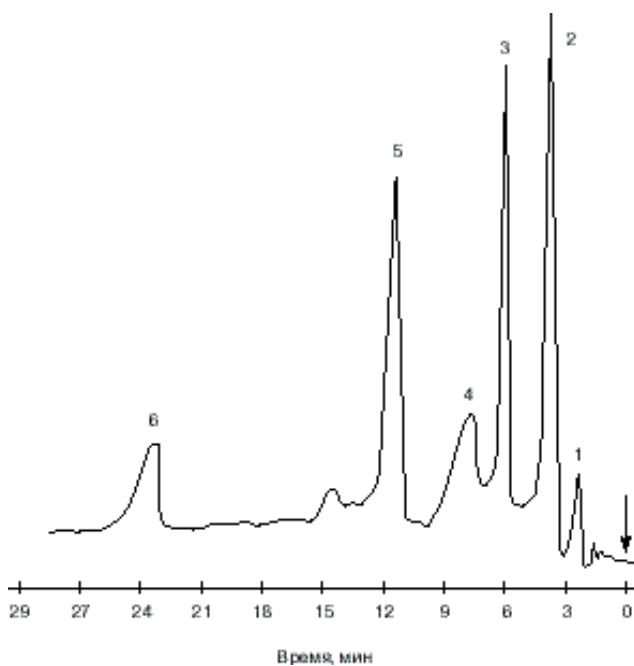


Рис. I.45. Хроматограмма микропримесей искусственной смеси меркаптанов [277], полученная после их концентрирования из стандартной смеси с воздухом (относительная влажность около 90%) в ловушке с полидифенилфталидом при 22°C (условия хроматографирования в тексте). 1 — H_2S ; 2 — метилмеркаптан (0,002 мкг); 3 — этилмеркаптан (0,009 мкг); 4 — ДМС; 5 — н-пропилмеркаптан (0,004 мкг); 6 — н-бутилмеркаптан (0,002 мкг).

Сорбент	Метил-меркаптан	Этил-меркаптан	н-Пропил-меркаптан	н-Бутил-меркаптан
Полисорб-1	2,8	2,0	3,0	3,5
Силохром С-80	4,5	0,3	0,25	0,22
Полидифенилфталид	20	30	28	25
Тенакс GC	9	15	16	16
Порапак N [276]		2	15	15
Силикагель [276]		2	2	2

Как видно из табл. I.54, из испытанных сорбентов меркаптаны C_1 — C_4 в наибольшем количестве сорбируют тенакс GC и ПДФ-1, причем последний сорбент позволяет накопить примерно вдвое большее количество определяемых веществ.

То же самое относится и к объемам до проскока (ОП) меркаптанов (табл. I.55), которые для тенакса и ПДФ-1 существенно больше, чем у остальных сорбентов. Для сравнения в табл. I.55 приведены результаты измерений ОП для этил-, трет.бутил-, пропил-, втор.бутил- и н-бутилмеркаптанов на различных сорбентах примерно в тех же условиях, что и в данной работе (см. также табл. I.44) [276].

Из табл. I.55 видно, что за исключением силохрома С-80, все 6 испытанных сорбентов характеризуются близкими величинами ОП, равными 2—5 л/г. Для тенакса в работе [276] для меркаптанов C_2 — C_4 получены значения ОП около 2 л/г, а не 15—16 л/г, как в этом эксперименте. Наибольшие значения ОП найдены для полидифенилфталида (в 2 раза больше, чем для тенакса) и для активного угля. Однако низкая эффективность последующего извлечения примесей меркаптанов из ловушки делает уголь непригодным для данной цели [276].

Концентрационные трубки с ПДФ-1 после отборы проб хранили в эксикаторе, помещенном в холодильник. При этом, как видно из табл. I.56, содержания метилмеркаптана уменьшаются в первые 3 суток всего на 4—5%. Однако к концу первой недели хранения потери увеличиваются в 4 раза. Поэтому желательно проводить определение меркаптанов в первые 3 дня после отбора пробы.

Для возможного снижения погрешности определения меркаптанов, связанной с их хранением и транспортировкой, проверен прием, заключающийся в предварительном «выдерживании» экспонированных трубок с ПДФ-1 при калибровке детекторов (ФИД и ПФД) в течение 3—7 дней до анализа. После этого проводится определение меркаптанов, как описано выше, и строится градуировочный график. Предварительное «выдерживание» проводили в холодильнике или при обычной температуре. Этот прием позволил сократить погрешность определения меркаптанов, связанную с их потерями до анализа (см. табл. I.56), на 2—4% относительных.

Таблица I.56. Хранение сорбционных трубок с меркаптанами [277]

* Несмотря на повышенную влагоемкость ПДФ-1, как установлено в работе [272] (см. выше), в другом эксперименте [277] влага не мешала концентрированию и ГХ/ФИД/ПФД-определению меркаптанов.

Дни хранения	Уменьшение содержания, %%	
	Метилмеркаптан	Другие меркаптаны
1	3	2—4
2	3,5	4,5
3	4,2	4,8
5	12,8	10,3
7	16,5	12,4
14	24,6	18,9

Результаты проверки правильности анализа меркаптанов представлены в табл. I.57. С помощью данной методики можно определять меркаптаны C_1 — C_4 в интервале 0,0002—0,006 мкг/м³ при относительном стандартном отклонении 0,34—0,25.

Таблица I.57. Правильность результатов анализа при определении низших меркаптанов (метод добавок); $n = 5$; $P = 0,95$; C_1 , мг/м³ [277]

m , мг/м ³	C_1	Введено, мг/м ³	C_2	S_1	S_2	$\square C$	$\square C + \square_{\square C}$
0,0011	0,0011	0,0036	0,0050	0,02	0,06	0,0039	0,0039±0,0008
0,0031	0,0035	0,0070	0,0110	0,09	0,30	0,0075	0,0075±0,0022
0,0052	0,0054	0,0122	0,0173	0,09	0,11	0,0119	0,0119±0,0034
0,0118	0,0125	0,0207	0,0311	0,21	0,45	0,0186	0,0186±0,0062

Методика была проверена в некоторых районах России с особо неблагоприятной экологической обстановкой (крупные животноводческие комплексы, целлюлозно-бумажные комбинаты, газоперерабатывающие комбинаты и т.п.). Показано, что она может быть с успехом использована при определении качества атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны на заводах и фабриках, на станциях аэрации и на газораспределительных станциях газопроводов.

Эта методика утверждена Минздравом России в качестве стандартной для определения низших меркаптанов в атмосферном воздухе [69].

4.3.6. Хромосорбь

Хромосорбь серии 100 (101—108) подобны Порапакам и имеют почти такую же способность удерживать микропримеси ЛОС. Эти ППС особенно эффективны для разделёния и улавливания из воздуха газов и ЛОС с т.кип. до 250°C. Некоторые свойства хромосорбь приведены в табл. I.58.

Таблица I.58. Физические свойства хромосорбь [24, 29, 257]

Сорбент	Состав полимера	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Предельная температура использования °C
Хромосорб 101	Стирол, дивинилбензол	350	300
Хромосорб 102	То же	300—400	250
Хромосорб 103	Сшитый полистирол	350	275
Хромосорб 104	Акрилонитрил, дивинилбензол	100—200	250

Хромосорб 105	Полиароматический сорбент	600—700	250
Хромосорб 106	Сшитый полистирол	700—800	250
Хромосорб 107	Сшитый полиакриловый эфир	400—500	250
Хромосорб 108	То же	100—200	200

Хромосорбты получают сополимеризацией монофункциональных мономеров с дифункциональными. Если внедрить в полимерную матрицу такую функциональную группу, как акрилонитрил, акриловый эфир и др., получается умеренно полярный сополимер. Эти ППС имеют различную степень «сшивки», поэтому они различаются по размерам пор и площади поверхности, если даже их химическая структура одинакова [29].

Наименее полярным является Хромосорб 101, а по способности удерживать воду наиболее полярным — Хромосорб 104. Чаще других сорбентов этого класса при пробоотборе используют хромосорбты 102, 103, 105 и 106.

Хромосорб 101 быстро и эффективно разделяют карбоновые кислоты, спирты, гликоли, альдегиды, кетоны, эфиры и алканы. Хромосорб 102 применяют для разделения газов и низкокипящих ЛОС (постоянные газы, кислородсодержащие соединения и другие ЛОС), а также для улавливания из воздуха и воды широкого спектра органических соединений различных классов. Обладающий достаточно большой поверхностью, Хромосорб 102, например, может извлекать из воздуха на 78—100% хлорсодержащие пестициды при их концентрации на уровне 0,004 мг/м³ [1]. Хромосорб 102 чаще других сорбентов этого типа применяют для пробоотбора в анализе воздуха.

Хромосорб 103 применяют для разделения соединений основного характера (арсины, фосфины, аммиак, амины, амиды, гидразины, спирты, альдегиды, кетоны и др.), а также для улавливания из воздуха ЛОС кислого характера. Хромосорб 104 является высокополярным ППС и используется для разделения нитрилов, нитропарафинов, аммиака и оксидов азота и для извлечения из загрязненного воздуха полярных соединений. Хромосорб 105 также применяют для концентрирования ЛОС из воздуха и воды и для разделения смесей, содержащих ЛОС с т. кип. около 200°С, а также для отделения ацетилена и формальдегида от низкокипящих углеводородов.

Имеющий большую поверхность, Хромосорб 106 является хорошим материалом для концентрирования из воздуха и воды низкомолекулярных ЛОС и разделения газообразных ЛОС C₂—C₅ и спиртов. Хромосорб 107 хорошо отделяет ацетилен от легко летучих углеводородов, а Хромосорб 108 используется для разделения газов и полярных ЛОС (спирты, альдегиды, кетоны, гликоли) [29, 31].

Хромосорбты применяют для улавливания загрязнений различной природы наравне с такими ППС, как тенаксы, порпаки, полисорбты и полимерные смолы (резины) типа ХАД [1—5].

4.3.7. Полимерные смолы ХАД

Полимерные смолы типа ХАД не менее популярны как сорбенты для улавливания микропримесей, чем порпаки или хромосорбты. Чаще других при пробоотборе используют смолу ХАД-2 (амберлит), которая по свойствам аналогична хро-

мосорбу 102. Этот адсорбент хорошо улавливает примеси нитрозосоединений, а полихлорированные бифенилы задерживаются амберлитом ХАД-2 или ХАД-7 на 83—97%, причем просок наступает лишь после пропускания через сорбент 100—400 м³ воздуха [1].

Физические свойства полимерных смол типа ХАД приводятся в табл. I.59.

Таблица I.59. Физические свойства полимерных сорбентов типа ХАД [24]

Сорбент	Состав полимера	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Температурный предел, °С
ХАД-1	Полиметилметакрилат	100	150
ХАД-2	Стирол, дивинилбензол	290—300	200
ХАД-4	То же	750	200
ХАД-7	То же	450	150
ХАД-8	Полиметакрилат	140	150
ХАД-9	Сульфоксид	70	
ХАД-11	Амид	69	200—250
ХАД-12	Очень полярный (N, O-группы)	20	

Амберлит типа ХАД является композицией из единичных полимерных шариков, состоящих из конгломерата бесчисленного числа мельчайших микросфер. Ключ к разгадке эффективности сорбции этого полимера лежит в его структуре (см. рис. I.41-А). Пористая структура амберлита представляет собой открытые ячейки такого типа, что молекулы воды легко могут проникать в поры сорбента. В процессе адсорбции примесей гидрофобная часть молекулы токсичного вещества пробы предпочтительно адсорбируется на гидрофобной поверхности этого полистирольного адсорбента посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Адсорбирующиеся соединения не проникают на большую глубину в микросферы полимера, а сорбируются на его поверхности, что позволяет быстро элюировать адсорбат в течение последующего извлечения примесей.

Смолу ХАД-2 используют для концентрирования из воздуха большого числа различных токсичных химических соединений, например, для улавливания реакционноспособных тиофосфатов [256]. Такие реакционноспособные соединения, как О,О-диэтилфосфорохлоридотиоат, О,О-диметилфосфорохлоридотиоат и моноэтилфосфорохлоридотиоат, были успешно сконцентрированы на ХАД-2, причем при пропускании через трубку с полимером влажного воздуха (95% относительная влажность) эффективность улавливания не изменялась. В атмосфере с высокой влажностью эти токсичные соединения фосфора гидролизуются, но в процессе пробоотбора полимер ХАД-2 имеет тенденцию к стабилизации анализируемых соединений. Даже после 7 дней хранения пробы в пробоотборных трубках с этим полимерным сорбентом получают вполне удовлетворительные результаты извлечения примесей после хроматографического анализа на двухметровой стеклянной колонке с силиконом OV-17 на хромосорбе 750 при программировании температуры от 70 до 150°С со скоростью 4°С в мин и при использовании пламенно-фотометрического детектора.

Смолу ХАД-4 используют и для концентрирования других органических фосфорсодержащих пестицидов. Сравнение свойств ХАД-смол и других сорбентов

при отборе многих летучих органических веществ показало, что эти смолы эффективнее других сорбентов благодаря большей площади поверхности и небольшим размерам пор. Смолы ХАД-7, 8, 9 и 12 более удобны для отбора полярных соединений, а ХАД-1, 2 и 4 — для неполярных. Сорбционная емкость сорбентов уменьшается в ряду: ХАД-4 > ХАД-7 > порapak Q > ХАД-2 >> порapak P > ХАД-1 □ тенакс GC, хотя ХАД-7 имеет преимущества перед ХАД-4 в отношении эффективности концентрирования примесей [1].

Летучие алифатические амины, выделяющиеся в окружающем воздухе из пенополиуретана (применяется в конструкционных материалах зданий), улавливали в трубке с полимерной смолой и анализировали концентрат методом ГХ/МС [278]. Предел обнаружения 0,15 ppm при $S_r = 0,02$.

Проверка сорбционных характеристик (объемов до проскока) летучих соединений серы с использованием 9 пористых полимерных сорбентов (хромосорбы 101, 103 и 107, Порapak Q, T и N, амберлиты ХАД-4 и ХАД-7 и Тенакс GC) показала [279], что часто используемый для концентрирования сернистых газов Тенакс GC лучше подходит для улавливания из воздуха меркаптанов, чем Тенакс TA. В то же время, хотя сорбционная емкость последнего сорбента ниже, он более пригоден для концентрирования микропримесей полярных соединений серы.

Сравнение сорбционной емкости и ОП для соединений серы на Хромосорбе 102 и амберлитах ХАД-2, 4 и 7 и Тенаксе GC позволило установить [280], что наибольший ОП у полимерной смолы ХАД-7, а наименьший у Тенакса. Остальные сорбенты примерно близки по своим сорбционным характеристикам. Перед использованием эти сорбенты очищали от примесей ЛОС (см. также раздел 4.3.1) непрерывной экстракцией в течение 8 ч метанолом, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета, а затем сушили 2 ч при 200°C (150°C для ХАД-7) в токе сухого аргона. После этого сорбентом заполняли стеклянные трубки (50 Ч 4) мм.

При определении в воздухе циклических ангидридов органических кислот (фталевая и янтарная кислоты) воздух пропускали через ловушку с амберлитом ХАД-2 и экстрагировали сконцентрированные примеси 1–2 мл 0,5%-ного раствора уксусного ангидрида в толуоле (15 мин). Хроматографировали 1 мкл полученного экстракта на капиллярной колонке (25 м Ч 0,25 мм) с силиконом CP Sil -8CB с ПИД при программировании температуры испарителя (100–160°C) и колонки (100–145–230°C). S_H составлял 0,1–0,2 мкг [281]. Эти целевые компоненты можно также уловить в 0,1 М раствор NaOH с последующим получением производных по реакции с фторбензилбромидом и анализом дериватов методом ГХ/МС или применить для этой цели комбинацию фильтра из стекловолокна и абсорбер с 0,1 М раствором NaOH с последующим переводом контролируемых компонентов в метиловые эфиры действием 14%-ного раствора трифторида бора в метаноле.

Ловушку с ХАД-2 можно использовать и при определении циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ) — соединения типа «сэндвич», добавляемого в бензин в качестве антидетонационной присадки — в воздухе и бензине [282]. Воздух со скоростью 1 л/мин пропускают через трубку с ХАД-2 в течение 10–60 мин. Это позволяет улавливать ЦТМ при концентрации 0,001 мг/м³. При определении ЦТМ в воздухе конденсат анализируют на насадочной колонке с 10% FFAP на

хромосорбе W при 130°C с ПФД. Для обнаружения примесей ЦТМ в выхлопных газах применяют короткую колонку (1 м Ч 3 мм) с силиконом OV-101 на хромосорбе W при программировании температуры (100—180°C) с использованием этого же детектора (426 нм). Предел обнаружения составляет 0,6 ppm. В одном эксперименте можно определить ЦТМ, а также метил- и пентаметил-ЦТМ [282].

4.3.8. Пенополиуретан

Пенополиуретан (полиуретановая пена) плотностью 0,021 г/мл применяют в ловушках для концентрирования микропримесей ПАУ, ПХБ и хлор- и фосфорсодержащих пестицидов [239]. Этот адсорбент (в быту — перолон) дешев, прост в изготовлении, может быть изготовлен любой формы и размера, портативен и позволяет проводить пробоотбор с очень высокой скоростью.

Малолетучие хлорсодержащие пестициды почти полностью задерживаются вспененным полиуретаном, но достаточно летучие (например, альдрин) улавливаются лишь на 50%. Фосфорсодержащие пестициды поглощаются на 65—85%, а для полихлорбифенилов (ПХБ) эффективность поглощения составляет 70—85%. Несколько ниже степень поглощения полихлорнафталинов — около 60%. Проверка в реальных условиях показала высокую эффективность этого способа улавливания токсичных пестицидов из атмосферного воздуха. Микропримеси ПХБ практически полностью улавливаются слоем пены 15 см из объема воздуха до 2700 м³.

Чувствительность газохроматографического определения паров пестицидов в воздухе с использованием ЭЗД (детектор по захвату электронов) после предварительного обогащения пробы в ловушке с пенополиуретаном не ниже 0,1 нг/м³, а открываемость ПХБ составляет в этом случае более 99% [239]. После синтеза полимера остаточные летучие соединения удаляются из него перед пробоотбором продолжительной экстракцией органическими растворителями в аппарате Сокслета. Аналогичным образом извлекают из пенополиуретана и адсорбированные из воздуха пары пестицидов [1].

4.4. Колоночные сорбенты

Короткие колонки с насадкой для газожидкостной хроматографии успешно использовали для концентрирования примесей из воздуха (табл. I.60). Техника концентрирования на этих сорбентах была подробно изучена в работах Новака с соавт. [1]. Для всех этих колонок характерно большое содержание жидкой стационарной фазы (НЖФ), способствующее длительному удерживанию концентрируемых примесей на сорбенте. Для полного улавливания на таких сорбентах низкокипящих соединений требуется охлаждение ловушки, а для извлечения примесей используют лишь термодесорбцию пробы. Это является недостатком подобных систем.

К достоинствам колоночных сорбентов относят возможность широкого изменения их селективности, которая определяется природой используемой неподвижной жидкой фазы. К сорбентам такого рода можно отнести и хроматографические колонки, заполненные адсорбентом с высокоразвитой поверх-

ностью, модифицированным небольшим количеством стационарной фазы или полимером. Для отбора проб и концентрирования легких органических соединений из воздуха используют также капиллярные колонки большого диаметра с силиконовой неподвижной фазой, которую наносят на внутреннюю поверхность капилляра (см. раздел 3.5).

Таблица I.60. Газохроматографические полонки, используемые для пробоотбора [239]

Стационарная фаза	Твердый носитель	Соотношение фаза : носитель
Силикон Е 301	Целит 545 или силикагель	3:7
Полиэтиленгликоль 400	Цилит 545 или силикагель	3:7
Карбовакс 1540	Огнеупорный кирпич	10%
Диметилсульфолан	Огнеупорный кирпич С-22	10%
Силиконовое масло	Целит С-22	20%
Апиезон L	Хромосорб W	20%
Апиезон К	Стерхамол	25%
SE-30 или OV-17	Хромосорб W	10%
Карбовакс 600	Хромосорб W	20%
Дидецилфталат	Хромосорб Р	25%
Трикрезилфосфат	Хромосорб W	20%
Карбовакс 400	Порасил С	Химически связанная фаза
Оксипропионитрил	Порасил С	То же
Фенилизоцианат	Порасил С	«
Дурапак-н-октан	Порасил С	«

В последнее десятилетие появились сорбенты, в которых неподвижная фаза химически связана с твердым носителем. Их иногда называют «молекулярными щетками» и применяют для улавливания из воздуха высококипящих загрязнителей: пестицидов, гербицидов и полиароматических углеводородов (ПАУ). Примером такого сорбента может служить порасил С с фенилизоцианатом.

Сорбция примесей на поверхности таких сорбентов, имеющих в основном специальное применение, происходит в результате процессов растворения и ориентации молекул органических соединений в тонком слое НЖФ на поверхности твердого носителя. Небольшое количество НЖФ на дезактивированном твердом носителе позволяет десорбировать сконцентрированные на таких сорбентах примеси высококипящих соединений большим количеством растворителя.

Особенно часто подобную процедуру применяют при пробоотборе и анализе некоторых типов пестицидов. Хлор- и фосфор- или серусодержащие высокотоксичные пестициды улавливают из воздуха в концентрационных трубках с GC дурапаком (ПЭГ 400 на порасиле F, фракция 0,12—0,15 мм), GC дурапаком (н-октан на порасиле С, фракция 0,12—0,15 мм) или дурапаком F (фенилизоцианат на порасиле С, фракция 0,15—0,18 мм). Эффективность извлечения примесей из воздуха при этом составила в среднем около 80—90% [256].

С не меньшей эффективностью можно улавливать из воздуха полихлорированные дибензо-п-диоксины в оригинальной ловушке, представляющей собой многослойный (2—3 слоя) фильтр из кварцевого волокна (из обшивки космических кораблей), импрегнированного специально очищенным вазелином. Для определения ультрамалых содержаний диоксинов в атмосферном

воздухе (ПДК = 0,5 мг/м³) через ловушку с помощью специального аспиратора пропускают 100–300 м³ воздуха (расход 2 м³/мин). Затем диоксины смывают вместе с вазелином сухим n-гексаном, очищают экстракт на колонках с оксидом алюминия и активным углем и после концентрирования элюата определяют в нем диоксины методом ГХ/МС. Аналогичным образом определяют диоксины и в отходящих газах мусоросжигательных печей, применяя в качестве ловушек патроны с полисорбом-1 или полимерной смолой ХАД-2. При этом достаточно отобрать около 20 м³ воздуха, который аспирируют со скоростью 2 м³/мин.*

В качестве примера пробоотбора с использованием колоночного сорбента можно рассмотреть методику определения формальдегида в воздухе [99]. Воздух со скоростью 0,3–1,0 л/мин пропускают в течение 20–60 мин через трубку с силикагелем (или хроматоном N), пропитанным 10% ПЭГ 400. Сконцентрированные примеси экстрагируют 2 мл 25%-ного раствора аммиака — при этом происходит количественное образование производного формальдегида — гексаметилентетрамина (уротропина). Аликвотную часть экстракта анализируют на хроматографе с ПИД или ТИД с колонкой (2 м Ч 2 мм) с 10% ПЭГ 20 М и 5% КОН на хроматоне N при температуре 190°C. Полученная в этих условиях хроматограмма изображена на рис. 1.46.

Подобный эксперимент проводили и с помощью ВЭЖХ [99]. Воздух пропускали через аналогичную ловушку с силикагелем, пропитанным ПЭГ 400, а в качестве экстрагента использовали раствор 2,4-ДНФГ. Полученный гидразон формальдегида анализировали на жидкостном хроматографе. Результаты, полученные методами ГХ/ПИД/ТИД и ВЭЖХ, хорошо согласуются между собой. Методику использовали для определения формальдегида в воздухе рабочей зоны и атмосфере библиотечных хранилищ и залов библиотек Санкт-Петербурга, где этим фумигантом обрабатывали книги.

4.5. Силикагель

Силикагель и оксид алюминия обычно используют при пробоотборе в дополнение к активному углю, если нужно сконцентрировать из воздуха примеси полярных соединений. Силикагель является полярным адсорбентом, так как его поверхность содержит гидроксильные группы. Пары воды очень сильно адсорбируются силикагелем, который удерживает атмосферную влагу иногда предпочтительнее всех других веществ. Это приводит к дезактивации сорбента и проскоку анализируемых соединений при фронтальном концентрировании. Средство к влаге ограничивает использование силикагеля, хотя в сухом воздухе он может быть отличным сорбентом. При отборе пробы на силикагель могут возникнуть также трудности, связанные с извлечением легкогидролизующихся соединений [1].

Различные марки силикагелей, представляющие собой обезвоженную кремневую кислоту, способны, как и активный уголь, эффективно улавливать из воздуха микропримеси вредных веществ. Однако этот адсорбент (удельная поверхность от

* Методики разработаны в лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (Москва).



Рис. I.46. Определение формальдегида в воздухе в виде производного с уротропином [99]. Условия в тексте. 1 — растворитель; 2 — гексаметиленetetрамин.

100 до 800 м²/г) применяют в практике анализа воздуха реже, чем уголь или полимерные сорбенты. Это обстоятельство обусловлено его гидрофильностью, что приводит к значительному снижению сорбционной емкости адсорбента при анализе влажного воздуха. Кроме того, термодесорбция примесей с силикагеля затруднена, а для концентрирования легких примесей (например, углеводородов C₁—C₂) требуется охлаждение ловушки.

Однако химические свойства поверхности этого адсорбента и его структура благоприятствуют избирательному поглощению примесей полярных соединений, в частности, таких токсичных веществ, как амины и другие соединения (табл. I.60-А).

Таблица I.60-А. Примеси токсичных соединений, улавливаемые из воздуха на активном силикагеле [256]

Соединения	Адсорбент
Ацетилентетрабромид	Силикагель
Анилин	То же
Хлорацетальдегид	То же
Изовалериановый альдегид	Силикагель АСК
Фенол	Силохром С-80
Крезолы	То же
Диэтиламиноэтанол	Силикагель
Диэтиламин	Силикагель АСМ
Диметилацетамид	Силикагель
Диметилформамид	Силикагель и тефлон*
Диметиламин	Силикагель
Диметилсульфат	То же
Этиламин	Силикагель АСМ
Этилморфолин	Силикагель
Метиламин	То же
Метанол	Силикагель и тефлон*
Морфолин	Силикагель
Нитробензол	То же
н-Нитрохлорбензол	Силикагель АСМ, АСК

Нитротолуол	Силохром С-80
Смесь паров фенолового и бифенилового эфиров	Силикагель
о-Толуидин	Силикагель АСК
Ксилидин	Силикагель
Формальдегид	Силикагель и тефлон*
Монохлоруксусная кислота	Силикагель АСМ

* Силикагель, спрессованный в виде таблеток с волокнами политетрафторэтилена.

Для концентрирования примесей микропористый силикагель более эффективен, чем широкопористый. Оптимальным является использование адсорбента с диаметром пор от 0,3 до 2 нм, с удельной площадью поверхности от 100 до 200 м²/г и плотностью 0,7–0,8 г/см³.

Ловушки с силикагелем используют в практике пробоотбора и анализа загрязнений воздуха с помощью спектральных, хроматографических и электрохимических методов анализа в основном для аминов. Для десорбции сконцентрированных примесей используют полярные растворители (вода, метанол, диметилсульфоксид и др.), что может значительно повысить селективность определения, например, при отделении сконцентрированных на силикагеле спиртов от углеводов экстракцией пробы водой.

Область применения силикагеля, как и активного угля, весьма широка. Концентрационные трубки с этим адсорбентом успешно применяют для извлечения из воздуха микропримесей аминов, нитросоединений, паров органических растворителей и сложных смесей углеводов, металлоорганических соединений, обладающего высокой канцерогенной активностью диметилсульфата, паров пестицидов, диоксида углерода и многих других соединений органической и неорганической природы. С помощью полярных растворителей можно добиться практически полной десорбции примесей из ловушек с силикагелем [1].

Одна из лучших методик газохроматографического определения низших спиртов С₁–С₄ в воздухе рабочей зоны [5] основана на предварительном концентрировании целевых компонентов в стеклянной трубке (15 см Ч 2 мм) с силикагелем КСС-4 (0,09–0,15 мм) с последующей десорбцией сконцентрированных примесей водой и анализом экстракта на колонке (3,5 м Ч 4 мм) с 10% цетилового спирта на сферохроме-1 при 90°С с ПИД. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. I.47. Полнота извлечения спиртов из сорбционной трубки составляет более 90% (табл. I.61). Достоинства этой методики — простота и высокая селективность определения, так как из большинства органических загрязнений воздуха лишь спирты (и некоторые другие низкомолекулярные соединения) растворимы в воде.

Таблица I.61. Полнота десорбции спиртов с силикагеля [5]

Спирты	Полнота десорбции, %				Погрешность, %
Метанол	88	94	92	94	92 ± 2,8
Этанол	86	84	84	88	85 ± 1,9
Изопропанол	89	93	92	93	91,7 ± 1,9
н-Пропанол	86	91	90	94	90,2 ± 3,3
трет. Бутанол	93	95	96	95	95,0 ± 1,4

втор. Бутанол	89	94	92	93	$92,0 \pm 2,1$
перв. Бутанол	94	97	98	97	$96,5 \pm 1,7$
н-Бутанол	89	90	90	94	$90,7 \pm 2,2$

Газохроматографическое определение 1,1,3-трибромпропана, бромформа, масляной и β -броммасляной кислот в атмосферном воздухе основано на их извлечении в ловушке с силикагелем, десорбции этанолом и анализе экстракта на насадочной колонке (3 м Ч 3 мм) с нитрилсиликоном ХЕ-60 на хроматоне N при температуре 150°C с ПИД [284]. C_H при отборе 20–120 л воздуха составляет 0,2–0,5 мг/м³ при S_T около 0,002.

Кроме самого силикагеля, для пробоотбора применяют и другие сорбенты на его основе — Порасил, Сферосил, Карбосил и Хромосил (см. табл. I.34), которые часто оказываются (для ЛОС определенных классов) более эффективными, чем силикагель [5]. Система для мониторинга суточных изменений концентрации аммиака в атмосферном воздухе [285] основана на использовании автоматического газового хроматографа с ТИД. Воздух со скоростью 200 мл/мин периодически продувается через тефлоновый фильтр, трубку с осушителем и концентратор с 0,45 г сорбента (Порасил В, импрегнированный 5%-ным раствором КОН). Далее термодесорбция при 315°C в течение 1 мин и хроматографирование аналита на колонке (2,1 м Ч 3 мм) с 15% ПЭГ 6000 и 5% КОН на Хромосорбе 103 (специальный сорбент для анализа аммиака и аминов — см. раздел 4.3.6) при 105°C с ТИД.

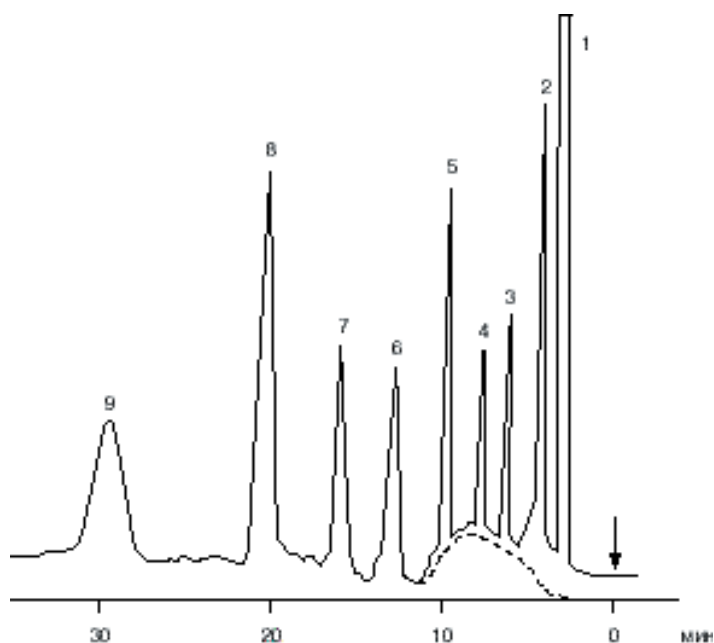


Рис. I.47. Хроматограмма водного экстракта спиртов C_1 – C_4 [5]. Условия в тексте. 1 — не идентифицирован; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — изопропанол; 5 — трет. бутанол; 6 — н-пропанол; 7 — втор. бутанол; 8 — перв. бутанол; 9 — н-бутанол. Пунктирной линией показан пик воды (при вводе ее без спиртов).

Время одного цикла анализа 15—30 мин, а C_H около 30 пг при $S_f = 0,05$ (концентрация аммиака 2—106 ppm).

Порасилы В и С (площадь поверхности 125—250 и 50—100 м²/г соответственно, предельная температура использования 400°С) применяют для разделения и концентрирования многих ЛОС, особенно органических газов $C_1—C_5$, сернистых соединений и ацетатов [29, 30]. Хромосилы 310 и 330 (специально обработанный силикагель) являются одними из лучших сорбентов для хроматографирования следовых концентраций (ppb) H_2S , SO_2 , CS_2 , COS , меркаптанов $C_1—C_3$ и алкилсульфидов) [29].

Силикагель в качестве адсорбента для пробоотбора можно использовать не только в традиционном варианте (концентрационные трубки), но и в виде тонкого слоя на пластинках для ТСХ или в пассивных пробоотборных устройствах.

Основными недостатками методов концентрирования примесей из загрязненного воздуха на твердых сорбентах является высокое динамическое сопротивление концентрационных трубок, ограничивающее скорость пропускания воздуха, и возможность потери части пробы при извлечении ее из ловушки.

Для этой цели можно использовать плоский слой сорбента с высокоразвитой поверхностью, нанесенный на пластинку для тонкослойной хроматографии (ТСХ). Отбор пробы и одновременное концентрирование примесей происходит при обдувании слоя сорбента анализируемым воздухом. При этом воздух не встречает практически никакого сопротивления, а сконцентрированные примеси можно анализировать на той же пластинке, что служит для обогащения примесей. Предлагаемый способ проверен на примере определения примесей фталатов в воздухе [286].

Для получения адсорбционного («пробоотборного») слоя на обычной пластинке для ТСХ взбалтывали смесь 0,5 г силикагеля АСМ зернением 0,10—0,15 мм с 0,05 г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в 2 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию быстро наносили на стандартную стеклянную фотопластинку 9 Ч 12 см с предварительно удаленной эмульсией. После этого пластинку высушивали и активировали нагреванием в течение часа при 105°С. Затем часть слоя силикагель-гипс на поверхности пластинки (~15% поверхности края пластинки) осторожно удаляли скальпелем и на это место наносили суспензию из 0,1 г активного угля БАУ зернением 0,10—0,15 мм и 0,4 г гипса в дистиллированной воде. Пластинку вторично высушивали на воздухе и активировали в тех же условиях. Пластинку для ТСХ помещали в камеру (рис. 1.48) из оргстекла, через которую пропускали загрязненный фталатами воздух. Токсичные примеси улавливались и концентрировались на адсорбционном слое пластинки (уголь БАУ).

Для концентрирования дибутил- и диоктилфталатов (10—20 мг/м³) слой пластинки с углем обдували потоком анализируемого воздуха с помощью электроаспиратора со скоростью 0,5 л/мин в течение 10 мин. Практически полное улавливание (на 88—96%) происходит при скорости аспирирования воздуха не более 1,0 л/мин. Отметим, что при отборе пластинка может контактировать с воздухом в течение нескольких часов. При этом слой силикагеля и гипса закрывается полимерной пленкой. Далее пластинку помещают в хроматографическую камеру для разделения сконцентрированных примесей.

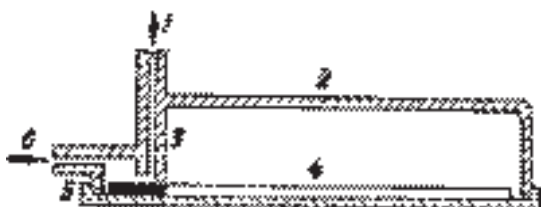


Рис. 1.48. Устройство для отбора проб [286]: 1 — входное отверстие для исследуемого воздуха; 2 — камера; 3 — перегородка, препятствующая попаданию исследуемого воздуха на часть пластинки, предназначенной для разделения сконцентрированных примесей; 4 — пластина для ТСХ (черным слоем обозначена часть пластинки с сорбентом для концентрирования примесей); 5 — основание камеры; 6 — выходное отверстие для воздуха после контакта с сорбентом.

Стандартные растворы готовят в хлороформе с содержанием вещества 1 и 10 мг/мл.

На покрытую углем часть пластинки наносили пипеткой на линию старта «свидетели» (0,01 мл). После испарения растворителя при комнатной температуре пластинку помещали в хроматографическую камеру для разделения. В качестве подвижной фазы использовали хлористый метилен. Разделение смеси длится 30—40 мин. Когда линия растворителя достигла соответствующей высоты, пластинку извлекали из камеры и сушили на воздухе для удаления растворителя.

Невидимые пятна разделенных фталатов проявляли орошением пластинки 20%-ным раствором резорцина в этаноле, затем нагревали пластинку в течение 10 мин в термостате при 150°C. После охлаждения пластинку орошали 4н раствором серной кислоты, вновь нагревали 20 мин при 120°C и после охлаждения обрабатывали 40%-ным раствором КОН. Предел обнаружения фталатов — 2 мкг в анализируемой пробе при относительной погрешности определений 12%. Фталаты проявляются в виде желтых пятен. Пластинки с отобранными пробами фталатов обрабатываются, как и пластинки со «свидетелями».

При определении фталатов методом флуоресценции после проявления хроматографически разделенные зоны соскабливали и помещали вещество в колориметрические пробирки, наполненные 6 мл 0,1 н щелочи. Степень флуоресценции измеряли на флуориметре. По данным, полученным для чистых фталатов, строили градуировочный график в координатах: концентрация фталатов — интенсивность флуоресценции их растворов.

Для определения концентрации фталатов в пробах анализируемого воздуха после хроматографического разделения примесей фталатов окрашенную полосу на пластинке экстрагировали, измеряли оптическую плотность и по градуировочному графику находили искомую концентрацию вещества в пробе. Концентрацию фталатов (в мг/м³) в анализируемом воздухе вычисляли по формуле

$$X = \square(CV_1/VV_0),$$

где C — количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, полученной после экстракции, мкг; V — объем экстрагированной пробы, взятый

для анализа, мл; V_1 — объем жидкости во всей экстрагированной пробе, мл; V_0 — объем воздуха, используемый в анализе для концентрирования (приведенный к нормальным условиям), л; \square — эмпирически определяемый коэффициент, учитывающий, что только часть анализируемого воздуха поглотилась адсорбентом; в нашем случае $\square = 1,2$.

После разделения фталатов на пластинке для ТСХ их количественное определение можно проводить любым другим методом, например методом газовой хроматографии. В этом случае чувствительность может быть повышена в 10—20 раз. Предлагаемый метод пригоден для определения в загрязненном воздухе любых тяжелых примесей (температура кипения 80—250°C), для которых существует способ разделения с помощью ТСХ. В принципе охлаждение пластинки в процессе отбора пробы и при ее обработке позволяет анализировать вещества даже с температурой кипения 30—50°C.

Сорбционная емкость плоского слоя сорбента зависит от природы и величины поверхности применяемого адсорбента и от способа нанесения тонкого слоя на пластинку. Использование различных сорбентов (полимерных жидких, а также хемосорбентов) позволит осуществлять быстрое и селективное улавливание вредных веществ из загрязненного воздуха, а возможность анализа обогащенной пробы непосредственно на пластинке для ТСХ повышает точность анализа. При этом для фталатов за время отбора менее чем 30 мин степень обогащения пробы может достигать 1000—1200.

4.6. Молекулярные сита

Молекулярные сита (цеолиты) являются эффективными адсорбентами, но они существенно отличаются от адсорбентов других типов, так как лишь «поглощают» молекулы или части молекул, которые проходят через их микропоры [31]. Эффект поглощения основан на физических свойствах улавливаемых молекул (геометрических размерах): цеолиты селективно удерживают соединения, которые по своим геометрическим размерам соответствуют окнам молекулярных сит (молекулярно-ситовое разделение молекул разных размеров) [174].

Цеолиты 5А и 13Х используют для разделения и концентрирования постоянных и благородных газов [4, 5]. У цеолита 13Х микропоры больше, чем у цеолита 5А. Небольшие поры цеолита 5А приводят к более длительному удерживанию (соответственно больше и ОП) для большинства газов, и можно использовать более короткие колонки [31]. Например, если сравнить колонки длиной примерно 2 м с цеолитами 5А и 13Х, то элюирование H_2 , O_2 , N_2 и CH_4 на них примерно одинаково, но элюирование CO происходит в 2 раза дольше на колонке с 5А [29].

Цеолиты применяют в основном для извлечения из воздуха примесей токсичных неорганических соединений, поскольку большинство органических веществ необратимо адсорбируется ими. Исключение составляют лишь такие легколетучие соединения, как акролеин [287], формальдегид [288] и некоторые сероорганические вещества [289] которые улавливаются в трубках с цеолитом 13Х, активированным в вакууме при 400°C [287]. Сконцентрированные примеси вытесняют методом термодесорбции при 240°C [288] или экстракцией ледяной водой [287].

Молекулярные сита одни из немногих сорбентов, которые пригодны для эффективного поглощения из воздуха микропримесей газообразных неорганических веществ. Цеолиты 5А и 13Х находят применение для концентрирования оксидов азота, а еще лучше использовать для этого сита 13Х, покрытые триэтанолламином [290]. Оказалось, что цеолит 5А хорошо поглощает следовые количества сероводорода и диоксида серы [291], причем этот адсорбент лучше, чем цеолит 13Х, сорбирует сероводород. Молекулярные сита 5А уже давно используют в охлаждаемой жидким азотом ловушке для концентрирования микропримесей одного из главных загрязнителей атмосферы — оксида углерода. Полного улавливания СО на этом сорбенте можно добиться и при комнатной температуре, применяя цеолиты типа Y, в которых катионы натрия замещены катионами серебра.

Этот способ концентрирования оксида углерода с последующим газохроматографическим анализом десорбированных примесей уже нашел применение в практике промышленно-санитарного анализа [292]. На цеолите 3А можно избирательно концентрировать микропримеси метанола и аммиака для последующего их определения хроматографическим или колориметрическим методом, а цеолит, содержащий ионы кадмия (II), является прекрасным адсорбентом для извлечения из воздуха очень малых количеств сероводорода [293]. Методом УФ-спектрофотометрии можно определить до 0,25 мкг H₂S.

При прямом газохроматографическом определении СО в атмосферном воздухе используют предварительное концентрирование (см. также раздел 3.1) угарного газа в короткой стальной колонке (12 см Ч 4 мм), охлаждаемой жидким азотом [167]. Это позволяет измерять содержания СО на уровне 0,2 ppm, а многоступенчатое концентрирование СО с предварительной осушкой воздуха в патроне с CaCl₂ и удалением из него СО₂ (ловушка с Карбосорбом) дает возможность снизить С_Н до 0,01 ppm при относительной погрешности 10%.

Для улавливания из воздуха сероводорода эффективной оказалась ловушка с цеолитом ААА (катионы кадмия). После такого концентрирования можно определить H₂S с помощью ПФД в концентрации 0,001 ppm [293]. Примеси H₂S и SO₂ извлекали из воздуха при температуре 25°С в ловушке с цеолитом 5А и определяли с ПФД с С_Н на уровне 0,001 ppm [291]. В аналогичных условиях концентрировали и определяли микропримеси СОS с использованием масс-спектрометра в качестве детектора [301]. Для улавливания из воздуха компонентов смеси сернистых соединений (H₂S, СОS, CS₂, ДМС и ДМДС) и легких углеводородов использовали комбинированную ловушку с цеолитом 5А и Тенаксом GC при комнатной температуре [192] или концентратор с цеолитом 5А и углеродными молекулярными ситами [302]. В первом случае ПФД позволяет определять ЛОС серы при их содержаниях на уровне 0,001 ppm, а катарометр — на два порядка выше [302].

4.7. Оксид алюминия

Оксид алюминия адсорбент с большими порами (до 100 Е). Он хорошо отделяет легкие насыщенные углеводороды С₁—С₅ от ненасыщенных. Очень полезен для мониторинга и часто используется как осушитель [29].

Как и цеолиты, оксид алюминия редко используют при отборе проб воздуха.

Им заполняют концентраторы для улавливания полярных соединений (определение этаноламинов в выдыхаемом воздухе) [294], бензола или газообразных углеводородов [295]. В последнем случае углеводороды C_2-C_4 хорошо задерживаются ловушкой лишь при охлаждении сорбента до $-80^\circ C$. Аналогичную задачу можно решить и с помощью охлаждаемой капиллярной колонки, стенки которой изнутри покрыты оксидом алюминия. Для извлечения с адсорбента низкокипящих углеводородов используют термодесорбцию при $120-150^\circ C$, а полярные соединения экстрагируют полярными растворителями. Описан метод концентрирования примесей формальдегида в трубке с 300 мг оксида алюминия, который после десорбции пробы определяли методом газовой хроматографии в паровой фазе [1].

4.8. Многослойные ловушки

Идеальных сорбентов для пробоотбора (см. выше) не существует. Одни из них лучше улавливают низкомолекулярные соединения (например, углеродные молекулярные сита — см. раздел 4.2), другие (например, Порапаки и Тенаксы) лучше извлекают из воздуха среднелетучие и высококипящие загрязнители, а пенополиуретан способен улавливать из воздуха частицы аэрозоля и пары высококипящих органических соединений (ПАУ, ПХБ, пестициды и др.).

Поэтому для получения представительной пробы, содержащей все присутствующие в анализируемом воздухе загрязнения, часто применяют пробоотбор с использованием многослойных ловушек, заполненных разнотипными сорбентами — для улавливания газов, а также паров средне- и высококипящих загрязнителей различной природы [1–5]. Это особенно актуально при анализе проб воздуха неизвестного состава, в которых могут быть соединения различной молекулярной массы.

Подобные сведения о применении многослойных (комбинированных) ловушек в анализе загрязненного воздуха можно извлечь из монографий и обзоров [1–5, 19, 24, 239].

Одна из таких ловушек [296] состоит из 4-х секций, заполненных, соответственно, тенаксом (сорбция высококипящих соединений), сферисорбом (сорбция кислородсодержащих соединений и соединений со «средними» т. кип.), силикагелем (пары воды) и молекулярными ситами (легкие углеводороды). После десорбции и повторного концентрирования в криогенной ловушке извлеченные из многослойной ловушки примеси определяли методом газовой хроматографии с ПИД.

Для селективного извлечения из воздуха паров алкильных соединений ртути и металлической ртути [297] их сорбировали в комбинированной ловушке, заполненной последовательно слоями хромосорба W (поглощение хлорида ртути), тенакса (поглощение метилхлорида ртути), карбосива В (поглощение паров диметилртути) и тонкой золотой проволоки (поглощение паров самой ртути). Десорбцию сконцентрированных примесей проводили при температуре $250-400^\circ C$.

Ловушка для извлечения из воздуха смеси летучих органических соединений неизвестного состава содержит тенакс, полимерный сорбент хромосорб 106 и

полимерный углеродсодержащий сорбент амберсорб ХЕ-340 [298]. Трехсекционная трубка (длина каждой секции 5 см) с этими сорбентами более чем на 88% задерживает все летучие органические вещества. При этом хромосорб 106 и амберсорб хорошо сорбируют примеси низкомолекулярных соединений, которые плохо задерживает тенакс.

Для извлечения из 10 л атмосферного воздуха микропримесей углеводородов, галоидметанов, низших спиртов и карбонильных соединений можно использовать комбинированную ловушку, представляющую собой стеклянную трубку (12 см Ч 9 мм) с тремя слоями сорбентов: тенакса, каброхрома и угля ПСКТ (уголь СКТ, модифицированный пироуглеродом) в соотношении 1 : 2 : 1 [299]. Десорбцию сконцентрированных примесей осуществляли перегретым водяным паром, а их определение проводили в паровой фазе с ЭЗД и ПИД.

Простая и эффективная многослойная ловушка, применяемая вместе с капиллярной колонкой, описана в работе [300]. Для определения в городском воздухе приоритетных и антропогенных летучих органических веществ методом капиллярной хроматографии 2 л воздуха пропускали через трубку со слоями графитированной сажи и углеродных молекулярных сит. После 2-ступенчатой десорбции (с промежуточным криофокусированием) выделенные из ловушки примеси в виде компактной пробы попадают непосредственно в капиллярную колонку диаметром 0,2 мм.

4.9. Пассивный пробоотбор

В последнее десятилетие получила развитие пассивная дозиметрия. В отличие от так называемого активного пробоотбора (когда воздух с помощью аспирационного устройства пропускают через трубку с сорбентом) поглощение химических веществ в пассивном дозиметре происходит благодаря свободной диффузии вредных веществ. Пассивные дозиметры не требуют аспираторов, малы по массе, экономичны, просты и удобны в работе [1, 27, 310, 311].

В дозиметрах пассивного типа диффузия химических веществ осуществляется через стабильный слой воздуха (диффузионные дозиметры) или путем проникновения вещества через мембрану согласно градиенту концентраций (проницаемые дозиметры). Дозиметры этих двух типов изображены на рис. 1.49.

Большинство пассивных пробоотборников функционирует на основе явления молекулярной диффузии. Поэтому в идеальном случае скорость пробоотбора определяется первым законом диффузии Фика [311]:

$$m = D_1^A (c_{\square} - c_0),$$

где: m — диффузионный поток (скорость переноса массы вещества через мембрану); D — коэффициент диффузии; c_{\square} — концентрация загрязнений в воздухе; c_0 — концентрация загрязняющих веществ в газовой фазе на поверхности сорбента.

В этих условиях диффузионный поток через полупроницаемую мембрану (например, из силиконовой резины) поддерживается за счет того, что сорбент непрерывно поглощает новые порции вредных веществ, и концентрация c_0 непре-

рывно уменьшается, так что $c_0 \rightarrow 0$. Тогда масса вещества, диффундирующего через мембрану, будет определяться уравнением:

$$Q = c_0 t/K$$

где Q — масса паров вещества, уловленных сорбентом; K — константа, зависящая от природы концентрируемых веществ и от величины мембраны; t — время пробоотбора.

Более подробно теория пассивного пробоотбора изложена в работах [311, 312]. Кинетика поглощения вредных веществ из воздуха пассивным диффузионным пробоотборником изучалась на математической модели, учитывающей различные лимитирующие стадии процесса улавливания примесей. Результаты эксперимента по измерению концентраций бензола ($2 \cdot 10^{-4}\%$) в таком пробоотборнике (трубка с Порapakом Q) показали, что процесс поглощения загрязнений нельзя корректно описать лишь на основании законов диффузии Фика. Необходимо учитывать также конечную скорость адсорбции примесей, сопротивление массопереносу в неподвижном слое воздуха вокруг отдельных частиц адсорбента и диффузионные процессы в порах адсорбента [313]*.

Чаще всего пассивные дозиметры применяют для персонального мониторинга вредных веществ в воздухе рабочей зоны и жилых помещений или административных зданий. В первом случае дозиметры прикрепляют к одежде работающих (зона дыхания, см. рис. I.37), и они носят эти миниатюрные пробоотборные устройства в течение всей рабочей смены. По окончании работы пассивные дозиметры отправляют в лабораторию для анализа.

За рубежом выпускают пассивные дозиметры различных типов [29]. В СССР эта техника отбора проб воздуха начала развиваться с 1985 г.

После пробоотбора сорбенты из дозиметров экстрагируют подходящим растворителем (возможна и термодесорбция с последующим определением контролируемых компонентов методом газовой хроматографии) и определяют в экстракте примеси вредных веществ (колориметрия, хроматография и пр.). Пассивные дозиметры позволяют определять следовые количества вредных примесей в воздухе в течение длительного времени и в широком диапазоне содержаний. В качестве сорбентов в пассивных дозиметрах чаще всего используют активный уголь

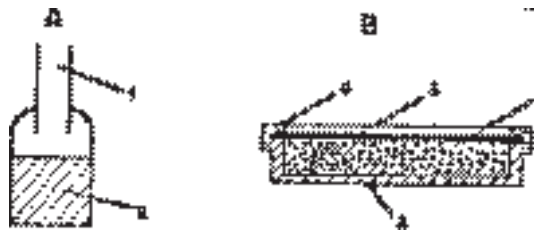


Рис. I.49. Пассивные дозиметры для концентрирования вредных веществ из воздуха на твердых сорбентах [24]. А — схематическое изображение пассивного диффузионного дозиметра: 1 — диффузионная зона; 2 — твердый сорбент. В — проницаемый пассивный дозиметр для персонального мониторинга: 1 — слой сорбента (уголь, полимерные сорбенты); 2 — непроницаемый кожух; 3 — проницаемая мембрана из силикона; 4 — крышка.

или пористые полимерные сорбенты.

Достоинство метода и в его высокой селективности, что обеспечивается выбором мембраны, которая пропускает лишь целевые примеси, попадающие далее в трубку с адсорбентом. В частности, для выделения из воздуха диоксида серы используют полупроницаемую мембрану из силиконовой резины. Такой анализатор не требует предварительной калибровки и позволяет определять $10^{-6}\%$ хлора, диоксида серы, винилхлорида, алкильных соединений свинца, бензола, аммиака, сероводорода и паров цианистоводородной кислоты. В принципе возможно также определение фтороводорода, формальдегида и других примесей токсичных химических соединений, загрязняющих воздух рабочей зоны промышленных предприятий [304].

Пассивные пробоотборники используют также для определения в воздухе микропримесей диоксида азота, сероуглерода, монооксида углерода, паров ртути, тетраоксида углерода, формальдегида, толуола, стирола, оксида этилена, анестетиков (галотана и энфлурана), *n*-гексана, акрилонитрила, ацетона, метилхлороформа, метилизобутилкетона, а также обладающих канцерогенной активностью три- и тетраалорэтилена [305].

В качестве примера пассивной дозиметрии можно привести методику определения фталатов (подробно см. раздел 4.5) в воздухе рабочей зоны [286]. Воздух пропускают через камеру с пластинкой для ТСХ, причем примеси концентрируются лишь на части этой пластинки, открытой для контакта с воздухом и покрытой слоем активного угля БАУ. После отбора сконцентрированные на угле примеси определяют методом ТСХ, причем разделение происходит на той части плоского адсорбента, которая была закрыта во время экспозиции. Помимо фталатов, метод может быть использован и для определения в воздухе других высококипящих органических соединений — ПАУ, ПХБ, пестицидов и др. [1].

Другим примером подобного рода может служить уже упоминавшаяся выше (см. раздел 4.4) методика газохроматографического определения формальдегида в воздухе библиотечных хранилищ [99]. Для этой цели применяли пассивный пробоотборник с сорбентом, представляющим собой хроматон N с 10% ПЭГ 400. После пробоотбора (время экспозиции 4 недели) сконцентрированные примеси элюировали 25%-ным раствором аммиака, а полученное при этом производное формальдегида — уротропин (гексаметилентетрамин) анализировали на хроматографе с ПИД или ТИД на насадочной колонке с 10% ПЭГ 20 М и 5% КОН на хроматоне N при 190°C (см. хроматограмму на рис. I.46).

Пассивный пробоотбор в течение 2—3 недель дает надежные результаты при измерении содержания формальдегида методом РГХ. Однако полученные результаты примерно на 25% ниже, чем при активном пробоотборе.

Коммерческий пассивный пробоотборник с древесным углем использовали [303] для определения в воздухе внутри и вне помещений ароматических и хлоруглеводородов (бензол, толуол, ксилолы, трихлорметан, трихлорэтан, трихлорэтен, тетрахлорэтен). После экспозиции в течение 4-х недель сконцентрированные на угле

* Подробно теория диффузии, устройство дозиметров разных типов и расчет концентраций определяемых веществ рассмотрены в монографии [27].

примеси десорбировали сероуглеродом с добавкой 1% метанола и анализировали методом ГХ/ПИД (алкилбензолы) и ГХ/ЭЗД (хлоруглеводороды) на капиллярной колонке (105 м Ч 0,93 мм) с силиконом DB-624. Для получения надежных результатов идентификации проба одновременно исследовалась с двумя последовательно включенными детекторами (ЭЗД и ПИД). Предел обнаружения 0,6—1,5 мкг/м³ (алкилбензолы) и 0,004—0,037 мкг/м³ (хлоруглеводороды) при $S_r = 0,07—0,18$. Методу использовали также для полевых испытаний в промышленном горном районе и в районе горных разработок.

Стандартные пассивные пробоотборники (США) применяли для мониторинга содержащегося в воздухе этиленоксида, а также для определения паров ЛОС в смеси, состоящей из 135 соединений (ацетон, акрилонитрил, бензол — 1 ррт, тетрахлорид углерода, хлороформ, этилацетат, гексан, гептан, метилэтилкетон, стирол, толуол, трихлорэтилен, винилхлорид, ксилолы и др. [29]).

Преимущества метода хемосорбции перед традиционными сорбционными способами извлечения примесей токсичных веществ из воздуха предопределили применение хемосорбции в пассивных пробоотборниках в целях личного мониторинга рабочих промышленных предприятий. Химические реагенты для селективного определения альдегидов, аминов, карбоновых кислот, оксида этилена, цианатов и других опасных веществ в воздухе рабочей зоны и бытовых помещениях использовали как в активных, так и в пассивных пробоотборниках [308]. Последующий газохроматографический анализ уловленных в пассивных пробоотборниках веществ позволяет определять, в частности, уксусную кислоту в концентрации 37 ррб, а пропионовую — 30 ррб.

Пассивный пробоотбор формальдегида в течение 8 ч в стеклянных трубках с ХАД-2, пропитанным 2-(гидроксиметил)пиперидином, термодесорбция и анализ конденсата на капиллярной колонке (15 м Ч 2 мм) с 10% полипропиленгликоля UCON 50-НВ-5100 и 2% КОН на хромосорбе WAW при программировании температуры (140—200°С) с ПИД позволяет достичь C_H 0,03 мг/м³ [309]. Воздух сначала проходит через диметилсиликоновую мембрану, а затем попадает в ловушку с амберлитом ХАД-2. Силиконовая мембрана пропускает формальдегид лишь в одном направлении, причем проницаемость силикона лучше, чем у других полимерных пленок (табл. I.62).

Таблица I.62. Исследование полимерных мембран для пассивного пробоотборника [309]. Концентрация формальдегида 10 ррт. Температура 21°С. Относительная влажность воздуха 35%

Мембрана	Относительный отклик детектора (%) при установившемся равновесии	Время установления равновесия, мин
Необработанный диметилсиликон	100	2,67
Обработанный диметилсиликон	87	33
Силиконполикарбонат	65	57
Полиэтилен	53	64
Поливинилфторид	9	83
Милар (пленка)	нд*	более 120
Тедлар (пленка)	нд	более 120

Полистирол	нд	более 120
Полиэтилентерефталат	нд	более 120

*Не детектируется

Изучение времени до проскока формальдегида через силикон (рис. I.50) с учетом данных табл. I.62 показало, что необработанный диметилсиликон может обладать очень высокой проницаемостью для формальдегида, находящейся в интервале $2,67 \pm 0,8$ мин. Быстрое проникновение формальдегида через мембрану объясняется эластичностью силикона с окисными цепочками и отсутствием кристалличности в материале мембраны. Показателен в этом отношении и градуировочный график для определения содержаний формальдегида в диапазоне 0,05—100 ppb (рис. I.51) за период пробоотбора 0,25—8 ч. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость проникновения формальдегида через мембрану прямо пропорциональна концентрации этого токсичного газа в воздухе и времени пробоотбора [309].

После накопления формальдегида в ловушке с ХАД-2, пропитанным 2-(гидроксиметил)пиперидином, и термодесорбции оксазолидиновых производных (стабильные и малолетучие продукты) его отделяют от сопутствующих примесей (хроматограмма на рис. I.52) и детектируют с помощью ПИД. При продолжительности пробоотбора 8 ч предел обнаружения формальдегида составляет $0,03 \text{ мг/м}^3$.

Чаще всего этот метод концентрирования примесей используют при сильном загрязнении воздуха (концентрации загрязнений на уровне мг/м^3), например, при изучении вопросов промышленной гигиены [310]. Реже пассивные пробоотборники применяют для определения загрязнений на уровне мкг/м^3 [314], так как диффузия через мембрану происходит с небольшой скоростью. Поэтому для накопления в слое сорбента (обычно активного угля) достаточного для дальнейшего определения количества вещества требуется от 8 до 24 ч. Однако в работе [315] было показано, что по сравнению со стандартными пробоотборниками, работающими на активном угле, аналогичное пробоотборное устройство с тенаксом GC обладает примерно в 200 раз большей эффективностью при улавливании из воздуха примесей летучих органических соединений. Сказанное можно проиллюстрировать результатами измерений, приведенными в табл. I.63.

Как видно из табл. I.63, эффективность сорбции хлоруглеводородов в пассивном пробоотборнике с тенаксом выше, чем в стандартной пробоотборной трубке с этим же сорбентом, традиционно используемой для пробоотбора, а сконцентрированное на тенаксе количество примесей достаточно для их определения с помощью ЭЗД. Поэтому такие устройства могут быть использованы и для целей мониторинга загрязнений в атмосферном воздухе [315].

Тем не менее в основном пассивные пробоотборники используют для личного мониторинга таких приоритетных загрязнений в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, как хлор, диоксид серы, тетраалкилсвинец, бензол, аммиак, сероводород, циановодород, фтороводород и др. [19], предел обнаружения которых составляет $\sim 10 \text{ мг/м}^3$. При этом используют носимую работающим миниатюрную ловушку типа пластины,

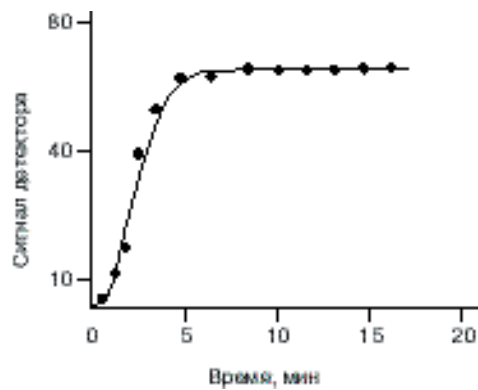


Рис. 1.50. Кривая проскока формальдегида для мембраны из диметилсиликоновой резины [309].

по аналогии с дозиметрами. Для аналогичной цели разработаны пробоотборники, способные концентрировать примеси альдегидов, аминов, карбоновых кислот, оксида этилена, винилхлорида, трихлорэтилена, толуола и цианатов при определении качества воздуха промышленных цехов и бытовых помещений. После экспозиции сконцентрированные на сорбенте примеси извлекают экстракцией растворителем или с помощью термодесорбции и анализируют методом газовой хроматографии [2]. Для карбоновых кислот, например, предел обнаружения составляет $0,03 \text{ мг/м}^3$ [308].

Описан пассивный дозиметр для оксида азота с пределом обнаружения 50 мг/м^3 [316] и для формальдегида [317]. В последнем случае оригинальный пассивный пробоотборник типа пластикового мешка имеет в качестве улавливающего слоя фильтровальную бумагу, пропитанную 2,4-динитрофенилгидразином.

Таблица 1.63. Эффективность сорбции хлоруглеводородов из воздуха с помощью пассивного пробоотборника с тенаксом GC и в стандартной пробоотборной трубке с тенаксом GC [315].

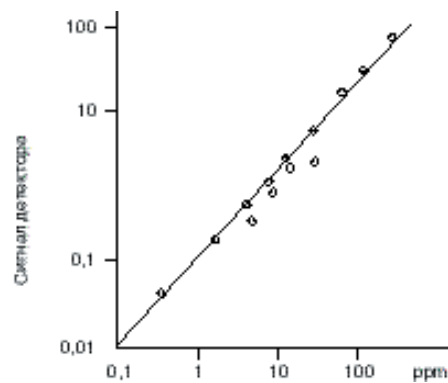


Рис. 1.51. Градуировочный график для определения формальдегида, извлеченного из воздуха с помощью пассивного пробоотборника [309].

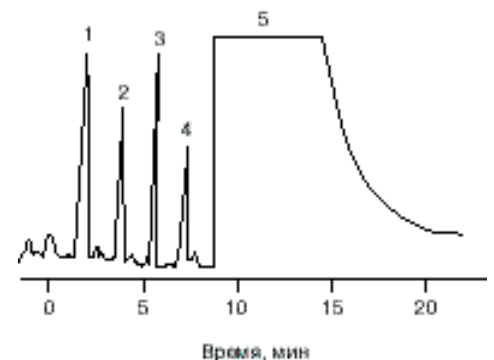


Рис. 1.52. Хроматограмма оксазолидиновых производных [309]: 1 — формальдегида; 2 — акролеина; 3 — ацетона; 4 — формамида; 5 — 2-(гидроксиметил)пиперидин.

Время экспозиции 1 ч. Скорость аспирирования воздуха через трубку с тенаксом 28 см³/мин

Соединение	Концентрация в воздухе, ppb			
	Камера	Трубка с тенаксом GC	Пассивный пробоотборник с тенаксом	Отношение — трубка с тенаксом/пассивный пробоотборник
Хлороформ	11,6	11,1	12,9	1,17
1,2-Дихлорэтан	13,7	13,7	13,8	1,00
Тетрахлорид углерода	8,8	10,6	9,7	0,91
Трихлорэтилен	10,4	10,2	12,1	1,19
1,1,2-Трихлорэтан	10,2	11,1	12,5	1,13
Тетрахлорэтилен	8,2	8,6	13,7	1,59
Хлорбензол	12,1	11,0	12,4	1,13

В течение 1986—2001 гг. Минздравом СССР (позднее России) утверждено несколько стандартных газохроматографических методик определения около 10 ЛОС в воздухе рабочей зоны с использованием пассивного пробоотбора: диметилформамида, бензина, этилацетата и толуола [318], бензола, гексана, ацетона, этилацетата, толуола и тетрахлорида углерода [319], а также метилметакрилата [320]. Аналогичные методики существуют и в США [29].

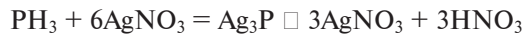
4.10. Хемосорбенты. Дериватизация

Большое преимущество перед рассмотренной выше физической сорбцией примесей имеет хемосорбция, т. е. сорбция, сопровождающаяся взаимодействием сорбат — сорбент. Основным достоинством этого метода улавливания примесей является очень высокая селективность, определяющаяся специфичностью химических реакций, например, использующихся в методе реакционной газовой хроматографии [174].

В отличие от хемоабсорбции (см. раздел 2.5) при отборе проб воздуха не хемосорбенты химические реакции происходят между анализируемыми веществами и реагентом, нанесенным на сорбент. Этот способ пробоотбора наиболее эффективен, так как позволяет одновременно практически однозначно идентифицировать целевые компоненты, которые селективно реагируют с насадкой и уже в процессе пробоотбора отделяются от сопутствующих примесей других веществ. Вопросы хемосорбции подробно рассмотрены в монографии [3].

Химические реагенты наносят на твердый носитель, например на неорганические соли или на сорбент с высокоразвитой поверхностью. Так, силикагель, смоченный раствором иодата калия в серной кислоте, хорошо поглощает из воздуха пары карбонила никеля. Для улавливания паров ртути применяют силикагель, пропитанный смесью спиртового раствора иода и иодида калия с этиленгликолем, а сероводород можно сконцентрировать на сорбенте, состоящем из сульфата магния, пропитанного раствором ацетата цинка.

Для определения в воздухе микропримесей фосфина его поглощают силикагелем, импрегнированным раствором нитрата серебра [1]. Фосфин образует с нитратом серебра нестойкое соединение, которое при нагревании разлагается с выделением PH₃, определяемого методом газовой хроматографии:



Такой концентратор может поглотить от 1 до 200 мкг фосфина, а объем воздуха до проскока составляет 127 л. Пробоотборная трубка со стекловатой и хромосорбом Р, пропитанным 5%-ным раствором карбоната натрия, после высушивания сорбента способна эффективно улавливать из окружающего воздуха пары хлороводородной, азотной, уксусной и других кислот в концентрациях 1–20 мг/м³ [1]. Такие трубки дешевы, их просто приготовить, они стабильны при хранении пробы, а десорбцию сконцентрированных примесей достаточно полно можно провести водой или ацетоном.

Нестойкое соединение образуется и при взаимодействии оксидов азота с триэтаноломином, нанесенным на молекулярные сита 5А [1]. Эффективность сорбента для концентраций оксидов азота 10⁻³% составляет 96–97%. Этот пробоотборник используют при спектрофотометрическом определении оксидов азота. Хемосорбенты в виде пластин из оксидов кальция и свинца применяют для отбора и концентрирования из атмосферы фторидов и диоксида серы. После экстракции уловленных примесей в растворе определяют сульфаты и фториды. Показана возможность применения координационных соединений для отделения и предварительного концентрирования примесей. Для этой цели используют, в частности, пенополиуретаны [306]. Нанесенные на эти полимерные сорбенты гидрофобные хелатообразующие реагенты позволяют улавливать из воздуха токсичные аэрозоли металлов.

Сорбенты, импрегнированные химическими реагентами, чаще всего применяют в том случае, если процедура пробоотбора и последующего извлечения примесей из сорбента (активный уголь, силикагель или пористые полимеры) неудовлетворительна из-за высокой реакционной способности анализируемых веществ или их нестабильности в процессе концентрирования и хранения пробы. В этом случае наиболее удобным является получение стабильных производных или продуктов с оригинальными характеристиками целевых компонентов.

Примерами такой хемосорбции могут служить процессы образования солей аминов при улавливании из воздуха микропримесей аммиака или органических аминов с помощью силикагеля, пропитанного кислотой. К аналогичному результату приводит образование амальгамы серебра со ртутью, если осуществлять пробоотбор паров ртути на покрытом серебром хромосорбе Р. Образование аддуктов по реакции Дильса—Альдера (диеновый синтез) облегчает полное и селективное извлечение из загрязненного воздуха бутадиена в процессе аспирирования воздуха через хромосорб 104, обработанный малеиновым ангидридом:

Важным этапом приготовления таких специализированных сорбентов является проверка их стабильности при хранении.

Чаще всего хемосорбенты используют для концентрирования только одного вещества (табл. I.64). Высокая селективность концентрирования примесей — очень важное достоинство хемосорбентов. В качестве примера рассмотрим сорбент для концентрирования примесей обладающего канцерогенной активностью — бис-хлорметилового эфира. Этот сорбент готовят обработкой стеклянных шариков (фракция 0,10–0,12 мм) 1,5%-ным раствором трихлорфенолята калия. При пропускании через сорбент загрязненного бис-хлорметиловым эфиром воз-

духа образуется производное, которое анализируют методом газовой хроматографии с ЭЗД.

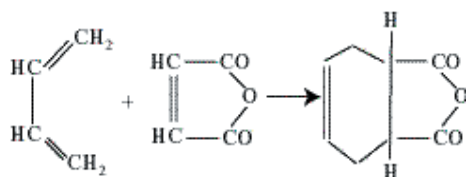
Таблица 1.64. Хемосорбенты для анализа примесей [239]

Сорбент	Анализируемое вещество	Сорбент	Анализируемое вещество
Силикагель, обработанный кислотой (например, серной кислотой)	Аммиак, n-бутиламин	Триэтаноламин на молекулярных ситах	Диоксид азота
		Цианид ртути на силикагеле	Фосфин
Хромосорб Р, покрытый серебром	Пары ртути	Хлорид ртути на силикагеле	Стибин
		Малеиновый ангидрид на хромосорбе	Циклопентадиен

Полученное производное стабильно и извлекается из концентрационной трубки-реактора метанолом. Избыток реактива удаляют разбавлением пробы 1 н. водным раствором NaOH и экстракцией гексаном. Помимо хемосорбента задняя секция трубки содержит силикагель для концентрирования самого производного бис-хлорметилового эфира, который может проскакивать через фронтальную секцию концентрационной трубки. В процессе пробоотбора происходит стабилизация эфира, который задерживается на твердом сорбенте, и тем самым устраняются недостатки концентрирования этого вещества, свойственные другим методам сорбции. Кроме того, получение производного позволяет значительно повысить чувствительность определения, которая достигает пикограммовых количеств [239, 256].

Для извлечения из воздуха вредных веществ применяют также аэрозольные фильтры, пропитанные химическими реагентами, которые одновременно улавливают газы, пары, аэрозоли и твердые частицы. Этим способом можно отобрать представительную пробу пестицидов (фильтр и сетка, пропитанная полиэтиленгликолем), диоксида серы и сульфатов, оксидов азота и нитратов, аммиака и солей аммония [1].

Еще большей селективностью обладают пленочные сорбенты. Порошкообразный гидрокарбонат натрия, смоченный раствором полиметилметакрилата в дихлорэтане, после испарения растворителя способен в течение нескольких часов селективно поглощать диоксид серы и пропускать сероводород. Метод позволяет определять сероводород в атмосферном воздухе на уровне ПДК. Для спектрофотометрического определения в атмосфере фоновых концентраций диоксида серы его поглощают в сорбционной трубке со стеклянными гранулами, смоченными раствором тетрахлормеркурата натрия в глицерине или раствором ацетата натрия и ЭДТА в этиленгликоле. Сорбент не поглощает микропримеси озона и диоксида



азота, присутствующие в анализируемом воздухе [307].

Хемосорбционные ловушки для некоторых приоритетных загрязнений воздуха представлены в табл. I.65.

Таблица I.65. Хемосорбционное улавливание загрязнений воздуха*

Соединения	Ловушка	Детектор	Литература
Аммиак	Порасил В + 5% р-р КОН	ТИД	285
Моноэтанолламин	Амберлит ХАД-2 + циклогексан	ТИД	322
Триметиламин	Винная кислота на стеклянных шариках	ПИД	323
Альдегиды	Плавленное стекло с иммобилизованным 2,4-ДНФГ	ПИД	87
Альдегиды и кетоны	2,4-ДНФГ на твердом сорбенте	ГХ, ВЭЖХ	324
Акролеин	ХАД-2 + 2-(гидроксиэтил)-пиперидин	ТИД	325
Карбоновые кислоты	Гидроксид стронция на стеклянных шариках	ПИД	330
Этиленоксид	Амберлит ХЕ-47 или активный уголь + 24%-ный раствор НВг	ЭЗД	326
Фосген	ХАД-2 + N,N-ди-н-бутиламин	ПИД	327
Фосген и ОВ	То же	АЭД, МСД	328
Меркаптаны, сульфиды, соединения фосфора	Ацетат ртути на ХАД-4 или силикагеле	ПФД	329
Диоксид азота	Триэтанолламин на стеклянных шариках	ПИД	148

* Предел обнаружения в интервале ррт — ррб.

Удаление загрязнений воздуха хемосорбентами так или иначе связано с химическими реакциями, в результате которых образуются производные целевых компонентов. Это может происходить непосредственно в ловушке (сорбент + химический реагент), из которой дериваты извлекают экстракцией или термодесорбцией (пред-дериватизация) или же после извлечения сконцентрированных в ловушке примесей с последующей обработкой их химическими реагентами (пост-дериватизация), см. также раздел 2.5. Первый вариант предпочтительнее, так как при образовании производных в самой ловушке-концентраторе целевые компоненты уже в процессе пробоотбора отделяются от сопутствующих примесей, что значительно повышает надежность их идентификации [3].

Рассмотрим несколько примеров пред-дериватизации. Классическим примером подобного рода является хроматографическое (ВЭЖХ) определение в воздухе карбонильных соединений [29], которое положено в основу стандартных методик США — EPA TO-11, EPA IP-6A и ASTM D 5197. Анализируемый воздух с помощью портативного автономного аспиратора (рис. I.53) со скоростью 1,5—2 л/мин прокачивают через картридж с высокочистым силикагелем, покрытым 2,4-динитрофенилглидразином (0,29% 2,4-ДНФГ — 1 мг на картридж). Размер частиц хемосорбента 150—250 мкм (60/80), масса 350 мг.

Такая ловушка способна поглотить из воздуха до 75 мкг формальдегида. При скорости пробоотбора 1,5 л/мин (давление 7 кПа) объемы до проскока менее 0,15 мкг для формальдегида, менее 0,15 мкг для ацетальдегида и менее 0,50 мкг для ацетона.

После окончания пробоотбора сконцентрированные в картридже альдегиды

и кетоны C_1 — C_8 экстрагируют (элюируют) 5 мл ацетонитрила и анализируют 25 мкл экстракта на жидкостном хроматографе со спектрофотометрическим детектором (360 нм) и колонкой (25 см Ч 4,6 мм, частицы 5 мкм) с Супелкосил LC-18 с подвижной фазой — А (ацетонитрил — тетрагидрофуран — вода 30:10:60) и В — (ацетонитрил — вода 60:40). Скорость потока 1,5 л/мин (градиентное элюирование). В пробе около 5 мкг каждого компонента (хроматограмма на рис. I.54).

Как видно из рисунка, в этих условиях происходит практически полное разделение целевых компонентов, а сам хемосорбент не содержит посторонних примесей (см. нижнюю хроматограмму на рис. I.54). Эта очень распространенная методика, применяемая в США для определения токсичных карбонильных соединений в атмосферном воздухе, воздухе внутри жилых и административных зданий и в промышленных атмосферах, особенно при газохроматографическом окончании определения, позволяет селективно определять карбонильные соединения в присутствии всех остальных ЛОС, которые не реагируют с 2,4-ДНФГ с образованием соответствующих гидразонов. Однако результаты количественных измерений в случае применения ВЭЖХ ниже, чем при газохроматографическом определении [99, 100]. Причины такого несоответствия (рассмотрены на примере определения следовых концентраций циклогексана методами ГХ/ПИД и ВЭЖХ/УФ после улавливания его из воздуха в патронах с различными сорбентами), заключаются скорее всего в подготовке образцов для анализа [331]. Отмечено, что использование патронов с Тенаксом (ГХ/ПИД) дает результаты в 2 раза выше, чем полученные методом ВЭЖХ с УФ-детектированием после извлечения циклогексана в патроне с 2,4-ДНФГ. Обсуждаются возможные причины искажения результатов измерений, в том числе при подготовке образцов с применением патрона с С 18, покрытого 2,4-ДНФГ.

Второй аналогичный пример касается определения в воздухе микроконцентраций этиленоксида (методика ASTM D5578, США) после улавливания этого токсичного вещества в стандартной пробоотборной трубке ORBO-78 (Карбоксен 564, отработанный HBr) [29].

В результате взаимодействия этиленоксида с HBr образуется 2-бромэтанол (1,2 нг), который десорбируют из ловушки смесью толуола и ацетонитрила (50:50) и анализируют на хроматографе с ЭЗД и стальной насадочной колонкой (4 м Ч 3 мм) с 10% диэтиленгликольсукцината (80/100) на Супелкопорте при 155°C с азотом в качестве газа-носителя (30 мл/мин). Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. I.55.

Подобные методики, в которых дериватизация происходит непосредственно в концентраторе-ловушке в процессе пробоотбора (см. табл. I.65), получили широко распространение как в промышленной гигиене (определение вредных веществ в воздухе рабочей зоны), так и в исследовании качества атмосферного воздуха, воздуха жилых помещений и административных и общественных зданий*. Ценность подобных методик при любом окончании определения (хроматография или спектрофотометрия) заключается в получении надежных результатов, поскольку хемосорбенты селективно извлекают из воздуха именно целевые компоненты, не затрагивая сопутствующих им примесей других веществ.

Прием пред-дериватизации успешно используют при извлечении из воздуха

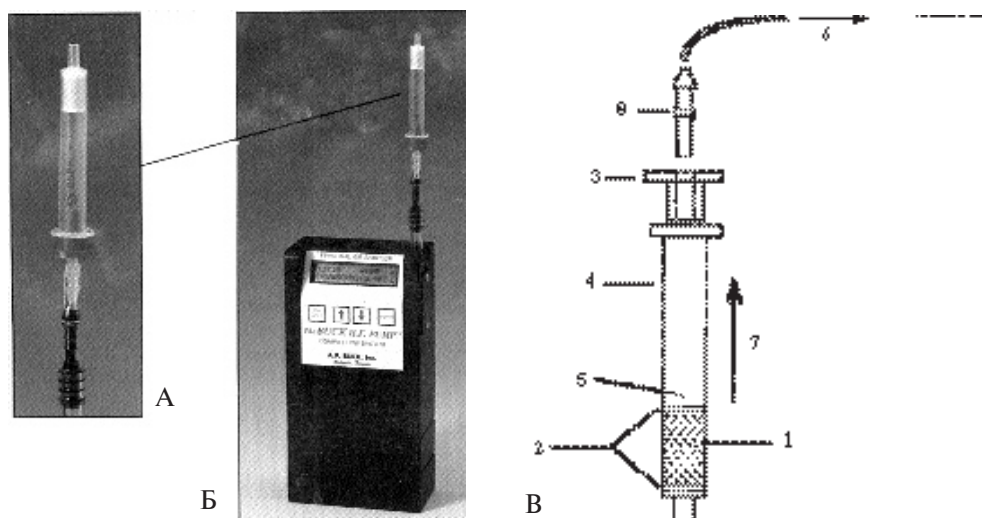


Рис. 1.53. Хемосорбционное улавливание альдегидов и кетонов в картридже с 2,4-динитрофенилгидразином [29]. А — картридж. Б — пробоотбор (картридж и автономный персональный аспиратор). В — схематическое изображение картриджа — хемосорбционной трубки: 1 — силикагель, обработанный 2,4-ДНФГ; 2 — фриты; 3 — соединительное устройство; 4 — полипропиленовая трубка; 5 — резервуар (2 мл); 6 — к насосу; 7 — направление потока воздуха; 8 — фитинг.

и определении методами ГХ/ПИД, ГХ/ЭЗД, ГХ/ПФД и др. или ВЭЖХ/УФ или ВЭЖХ/МС и др. целого ряда приоритетных загрязнений атмосферы и воздуха рабочей зоны [1—5, 26—28]: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, аминов, фенолов, нитросоединений, сернистых газов и реакционноспособных неорганических соединений [3].

Достаточно надежны и приемы пост-дерииватизации, когда целевые компоненты улавливают в концентраторе с сорбентом, а затем обрабатывают его соответствующим реагентом для получения производных и анализа методом хроматографии или спектрофотометрии [1—5].

Воздух жилых и производных помещений (40 л) аспирируют со скоростью 30—60 л/ч через сорбционную трубку с Кизельгуром, обрабатывают сорбент NaOH и фосфатным буфером, после чего экстрагируют сконцентрированные хлорфенолы раствором уксусного ангидрида в гексане. Аликвотную часть экстракта ацетпроизводных хлорфенолов (0,005 мл) хроматографируют на насадочной колонке с OV-17 на хромосорбе WHP при программировании температуры в интервале 150—250°C и применении ЭЗД [332]. Методика позволяет надежно идентифицировать 4-; 2,4-; 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолы и пентахлорфенолы.

Оригинальный метод идентификации и количественного определения карбоновых кислот C₂—C₅ основан на хемосорбционном улавливании контролируемых компонентов и использовании комбинации газовой и ионной хроматографии [330], а ангидриды карбоновых кислот предварительно превращают в метиловые эфиры или фталаты и анализируют так же, как и эфиры карбоновых

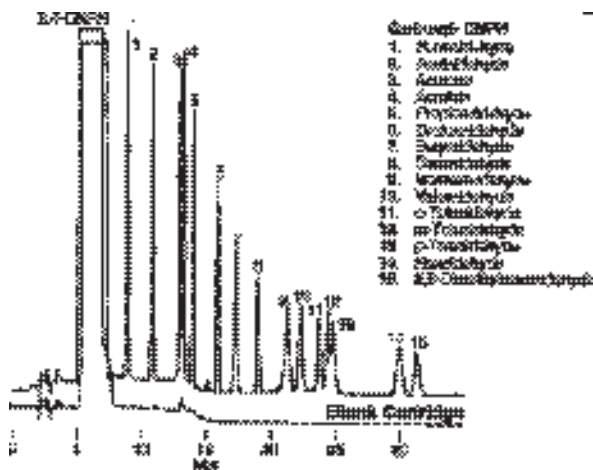


Рис. 1.54. Хроматографическое (ВЭЖХ) разделение карбонильных соединений в виде производных с 2,4-ДНФГ. Пояснения в тексте [29].

кислот [3]. Для определения пиперазина (диэтилендиамина), который является ингибитором коррозии и ускоряет полимеризацию изопрена, его извлекают из воздуха рабочей зоны сорбционным методом, превращают в производное по реакции с бутилхлорформиатом и анализируют конечный продукт с ТИД после отделения сопутствующих примесей на капиллярной колонке (15 м Ч 0,32 мм) с SP-225 [334].

Высокополярные алканол амины (аминоспирты), микропримеси которых при прямом хроматографировании необратимо сорбируются хроматографической насадкой и некоторыми частями аппаратуры, можно анализировать в виде гептафторбутирильных производных (концентрация 0,1 ppm) [2]. Загрязненный воздух пропускают через ловушку с Al_2O_3 и десорбируют сконцентрированные примеси водным раствором октансульфоксилоты. Кислота не только эффективно экстрагирует примеси, но и, образуя нелетучие соли, практически полностью удаляет из экстракта воду путем лиофилизации (сухое вымораживание). Высушенные этим способом соли превращают в фторпроизводные реакцией с гептафторбутирилимидазолом, которые определяют на хроматографе с ЭЗД (рис. 1.56).

При обнаружении ПХБ, нафталинов и фенолов в воздухе рабочей зоны [3] их улавливали в концентраторе (5 см Ч 4 мм) с 150 мг ХАД-2, пропуская через ловушку 5—10 л воздуха со скоростью 0,2 л/мин. Концентрат извлекают 3 мл эфира в УЗ-бане и дериватизируют целевые компоненты. При этом фенолы ацетилируют 2 каплями смеси, содержащей 1 мл уксусного ангидрида и 2,5 мл пиридина, в течение 20 мин при комнатной температуре. Продукты реакции анализируют на хроматографе с ЭЗД.

Хемосорбционное улавливание с последующей дериватизацией целевых компонентов применяют для определения в воздухе обладающих выраженной канцерогенной активностью бис-хлорметилового эфира и диметилсульфата, легких хлоруглеводородов, метилфосфоновых кислот (отравляющие вещества), азотсо-

* Подробно варианты и способы хемосорбционного извлечения загрязнителей из воздуха, воды и почвы рассмотрены в монографии [3].

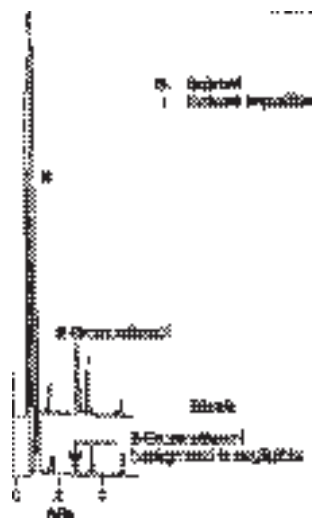


Рис. 1.55. Хроматографическое определение этиленоксида в виде производного — 2-бромэтанола. Пояснения в тексте [29].

держащих производных ПАУ и многих других органических соединений [3].

Некоторые фирмы США [29—33] производят специальные пробоотборные трубки (см. рис. 1.53), заполненные сорбентами (Карбосивы, Карбоксены, Карботрапы, Хромосорбы, Порапаки, Тенаксы, Амберлиты типа ХАД), обработанными соответствующими химическими реагентами (бромоводородная кислота, серная кислота, КОН и др.), для хемосорбционного улавливания и дериватизации целого ряда приоритетных загрязнений с последующим их определением в воздухе рабочей зоны или атмосфере методами газовой хроматографии или ВЭЖХ, ионной хроматографии или спектрофотометрии.

4.11. Улавливание аэрозолей

Улавливание из воздуха аэрозолей имеет свои специфические особенности, связанные с тем, что они не поглощаются обычными сорбентами. Аэрозоли являются дисперсными системами, состоящими из мелких твердых или жидких частиц, взвешенных в воздухе. Размеры частиц аэрозоля изменяются в очень широких пределах от 0,1 до 100 мкм. Дисперсность большинства аэрозолей значительно ниже, чем у коллоидных систем, и близка к дисперсности эмульсий и суспензий.

Пыль состоит из твердых частиц размером до 10—100 мкм, диспергированных в воздухе (грубодисперсные аэрозоли). Эти частицы представляют собой кристаллики, их обломки, аморфные образования различной формы или агрегаты-хлопья, состоящие из отдельных мелких частиц. Частицы пыли быстро оседают под действием силы тяжести; они часто несут электрический заряд.

Дымы (размер частиц 0,1—5 мкм) более устойчивые системы, образующиеся главным образом при горении и деструктивной перегонке в результате возгонки твердых веществ и последующей конденсации их паров, а также при химическом взаимодействии газообразных веществ с образованием новой фазы. Туманы

состоят из капелек жидкости (размер около 10 мкм), образующихся при конденсации пара или распыления жидкости. Система аэрозолей, образующаяся из природного тумана, выбросов из труб промышленных предприятий, отопительных систем или двигателей внутреннего сгорания, называется смогом.

Образование аэрозолей в различных природных и производственных процессах происходит двумя путями: диспергированием и конденсацией. Аэрозоли образуются при механическом измельчении и распылении твердых тел или жидкостей: дроблении, истирании, взрывах, распылении в форсунках и пульверизаторах и т. п. Так возникают туманы в районе мощных водопадов, шахтная пыль при бурении и взрывании руд и угля. При выплавке металлов пары их сгорают, а продукты горения конденсируются с образованием дыма, состоящего из твердых частиц металлических оксидов. Примерно так же образуется дым и при горении топлива, но в этом случае помимо твердых частиц сажи в дыме содержатся еще капельки смолистых веществ.

Более высокодисперсные и однородные по дисперсности аэрозоли получают конденсационными методами, к которым относятся: переходы пересыщенных паров в жидкое или твердое состояние (например, образование туманов и облаков), а также химические реакции, приводящие к появлению новых жидких или твердых фаз, причем обязательным условием возникновения аэрозоля путем конденсации является наличие пересыщенного пара. При химических реакциях, например, аэрозоли возникают, когда образуется новая фаза с низким давлением насыщенного пара. Испарение ангидрида во влажном воздухе приводит к возникновению аэрозоля серной кислоты, смешение хлористого водорода и аммиака приводит к образованию аэрозоля хлористого аммония и т. д. [168].

В атмосферном воздухе могут постоянно находиться аэрозоли таких металлов, как Li, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cd, Fe, Sn, Cu, Mn, Cr, V и очень токсичный аэрозоль бериллия. Кроме того, в результате химических реакций в промышленности

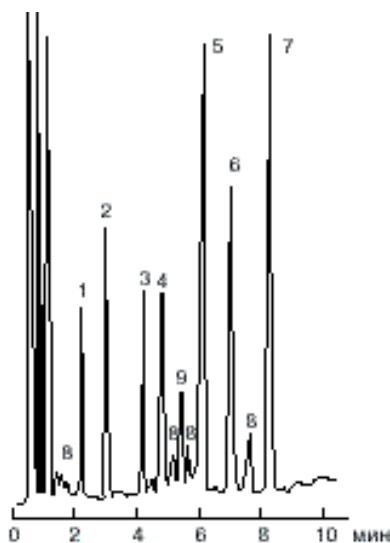


Рис. 1.56. Хроматограмма фторбутирильных производных следовых количеств аминспиртов [2], полученная на насадочной колонке с 1% фенилдиэтаноланосукцината на деактивированном полигликолем диатомитовом носителе. 1 — моноизопропаноламин; 2 — моноэтаноламин; 3 и 4 — изомеры диизопропаноламина; 5 — диэтаноламин; 6 — триизопропаноламин; 7 — триэтаноламин; 8 — примеси в алканоламинах; 9 — ложные пики (артефакты), связанные с используемым реагентом для получения производных аминспиртов.

и некоторых природных процессов воздух загрязняется фторидами, сульфатами, нитратами, солями аммония и т. п. Кроме неорганических аэрозолей, в воздухе содержится множество аэрозольных частиц органического происхождения. Это высокомолекулярные олефины, производные α -гликолей, глицин и другие аминокислоты, полигидроксиорганические соединения (например, 5-гидроксиметилфурфурол), гетероциклические соединения (например, акридин, хиолин и др.), другие вещества с большой молекулярной массой [1].

Свойства аэрозолей определяются природой вещества, из которого состоят частицы, природой газовой среды, а также концентрацией аэрозолей по массе (т. е. общей массой частиц, содержащихся в единице объема аэрозоля) и счетной концентрацией (числом частиц в единице объема), формой и зарядом частиц. Все эти величины могут иметь самые различные значения. Так, в безветренную ясную погоду за городом в 1 л воздуха содержится несколько десятков тысяч частиц с общей массой меньше 10^{-4} мг, а в шахте вблизи работающего угольного комбайна — миллиарды частиц с массой до нескольких десятков мг [168].

Аэрозоли проявляют значительно большую, чем дисперсионные системы в жидких средах, кинетическую и агрегативную неустойчивость. Они могут образовывать в определенных условиях более крупные агрегаты, а также адсорбировать на своей поверхности (особенно частицы пыли) различные химические вещества в виде газов или паров (например, пары полиароматических углеводородов в частицах пыли) или растворять твердые частицы в каплях жидкости аэрозоля. Все это затрудняет улавливание из воздуха неустойчивых частиц, не задерживаемых обычными сорбентами, применяющимися для улавливания газов и паров различной химической природы.

Концентрирование и анализ аэрозольных композиций загрязнителей труден еще и тем, что в подобных смесях, как правило, содержатся также газовая и паровая фазы вещества, образующего аэрозоль. Примером могут служить пестициды или полиароматические углеводороды [1]. В этом случае при отборе следует одновременно улавливать газы (или пары) и аэрозоли, что можно сделать, применяя импрегнированные фильтры, комбинацию аэрозольного фильтра с жидкостным поглотителем [2], или поглощать практически все присутствующие в воздухе вещества с помощью охлаждаемой ловушки с полимерным фильтром. Если же в подобных случаях применять для пробоотбора лишь один фильтр, возможно возникновение значительной систематической погрешности определения [1]. Это связано с тем, что как и в случае пестицидов, эффективность отбора проб на фильтры для частиц полициклических углеводородов, оксидов мышьяка и селена в значительной мере зависят от равновесной концентрации их паров [2].

4.11.1. Фильтры

Попадающие в атмосферный воздух из промышленных источников, ТЭЦ и мусоросжигательных заводов твердые частицы (пыль, сажа) или аэрозоль (высокомолекулярные соединения — пестициды, ПАУ, ПХБ и др., металлы, неорганические соли и т. п.) значительно превышают размеры атомов и молекул и не улавливаются обычными сорбентами или жидкостными поглотителями [3].

Для этих целей применяют различные устройства (электростатические ловушки, каскадные импакторы, циклоны и др.), позволяющие с высокой скоростью извлекать из воздуха аэрозоли и твердые частицы различных размеров. Для химического анализа воздушных загрязнений чаще всего используют улавливание твердых частиц и аэрозолей различными фильтрами — из стекловолокна, керамики или полимерных материалов, которые полностью задерживают частицы размером 0,1—0,2 мкм.

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей и твердых частиц применяют различные фильтрующие материалы [26—28]. В СССР для этой цели использовали аэрозольные фильтры типа АФА, удовлетворяющие практически всем требованиям анализа аэродисперсных систем. Для гравиметрического определения концентрации аэрозолей и твердых частиц (например, для определения запыленности в воздухе рабочей зоны) применяют фильтры АФА-ВП, изготовленные из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна (фильтры Петрянова). Эти фильтры имеют небольшую массу и гидрофобны.

Для химического анализа аэрозолей предназначены фильтры АФА-ХП, изготовленные из трех видов ультратонких волокон [27]. После пробоотбора (пропускают несколько м³ воздуха) собранные на этих фильтрах вещества извлекают следующим образом. Фильтр АФА-ХА (ацетилцеллюлоза) сжигают в смеси кислот; фильтр АФА-ХП (перхлорвинил) растворяют в кислоте, а фильтр АФА-ХС (полистирол) растворяют в щелочи.

Перхлорвиниловые фильтры гидрофобны, стойки к агрессивным химическим средам и хорошо растворяются в ацетоне и дихлорэтане. Ценными качествами обладают и отечественные аналитические аэрозольные фильтры из ультратонкого стекловолокна (ФСВ/А). Их применяют до температуры 500°С, они устойчивы ко всем химическим реагентам, кроме фтороводорода и горячих концентрированных растворов щелочей [1, 168].

При отборе проб фильтры закрепляют в специальных фильтодержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Фильтры можно использовать при температуре окружающей среды от –200°С до +150°С и скорости аспирации до 140 л/мин (фильтры АФА-ВП-20) [27]. В России аэрозольные фильтры производятся несколькими фирмами [25].

С помощью фильтров, через которые со скоростью около 1 м³/ч пропускают несколько кубических метров воздуха, улавливают твердые частицы воздушной пыли и аэрозоли, содержащие различные органические вещества, ПАУ, полиароматические гетероциклические соединения, пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ), неорганические соли и металлы [1]. Фильтры из стекловолокна, которые чаще других используют, особенно за рубежом, для извлечения из воздуха металлов, ПАУ, пестицидов, ПХБ и других аэрозолей органической природы, непригодны для улавливания пыли таких элементов, как мышьяк, свинец, кадмий, хром, никель, селен, ванадий, тантал. В этом случае эффективны лишь мембранные фильтры из нитрата или ацетата целлюлозы [256]. После пропускания 100 м³ воздуха можно определить с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра около 0,1 мкг/м³ металлов, находящихся в воздухе в виде пыли. Газовая хроматография позволяет после пропускания через перхлорвиниловый фильтр

нескольких кубических метров воздуха находить в воздухе с помощью ЭЗД около 1 пг аэрозоля токсичного металлического бериллия, хрома и алюминия [1].

За рубежом в основном применяют фильтры из стекловолокна [11]. Они также малогигроскопичны, устойчивы ко всем реагентам и выдерживают нагрев до 500°C. Фильтры могут быть использованы как для гравиметрического, так и для химического анализа. Для извлечения мелкодисперсионных аэрозолей в США применяют мембранные фильтры на основе нитроцеллюлозы, триацетата целлюлозы, тефлона, нейлона, полисульфона и полипропилена [27, 33], а также на основе поливинилхлорида, политетрафторэтилена, боросиликатного стекла и эфиров целлюлозы [29, 33].

Главными достоинствами мембранных фильтров являются:

- механическая прочность и упругость (эластичность);
- крайне малая масса (2–6 мг/см²);
- незначительная гигроскопичность;
- задерживание улавливаемых частиц аэрозоля преимущественно на поверхности фильтра в таком физическом и химическом состоянии, в каком они находятся в атмосфере;
- широкий диапазон рабочих температур;
- устойчивость к агрессивным средам;
- легкость минерализации и растворения в подходящих растворителях.

Мембранный фильтр выбирают для пробоотбора с учетом размера и количества частиц в пробе, химической совместимости (сродства) с матрицей пробы и возможного взаимодействия мембраны с компонентами пробы [33]. Такие фильтры обычно помещают в специальные кассеты (рис. 1.57).

Приведем несколько примеров пробоотбора с использованием фильтров. Газохроматографическая методика определения диэтиленгликоля в атмосферном воздухе населенных мест вблизи газораспределительных станций и магистральных газопроводов* основана на извлечении аэрозоля и паров этого токсичного ЛОС комбинированной ловушкой [335].

Для определения максимальной разовой концентрации диэтиленгликоля атмосферный воздух в течение 10 мин пропускали с помощью электроаспиратора М-822 (расход 0,5 л/мин) через комбинированную ловушку, состоящую из аэрозольного фильтра АФА-ВП-10 и стеклянной концентрационной трубки размером 8 см Ч 4 мм с предварительно активированным микропористым силикагелем АСМ (фракция 0,5–0,25 мм).

Для измерения 0,5 ОБУВ диэтиленгликоля (0,8 мг/м³) достаточно пропустить через ловушку 5 л атмосферного воздуха. Срок хранения экспонированных трубок 7 суток.

Силикагель АСМ предварительно три раза промывали хлороводородной кислотой (1 : 1) и дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 150°C и прокачивали в муфельной печи в течение 2,5 ч при 350°C с последующим охлаждением в эксикаторе с безводным хлоридом кальция. Затем приготовленным силикагелем заполняли концентрационные трубки (1,5 г сорбента в каждой

трубке) и закрывали их концы тампонами из обезжиренного стекловолокна.

После отбора пробы загрязнений воздуха силикагель высыпали в пенициллиновый флакон, содержащий 1 мл ацетона, закрывали пробкой и оставляли на 30 мин при периодическом встряхивании. Точно так же в другом флаконе одновременно с силикагелем обрабатывали ацетоном фильтр из тонковолокнистого перхлорвинила АФА-ВП-10. Полученные экстракты объединяли, переносили в мерную пробирку и выпаривали на водяной бане до объема ~0,2 мл. Измеряли полученный объем и 2 мкл раствора вводили микрошприцем в испаритель хроматографа ЛХМ-8МД (5 модель) с пламенно-ионизационным детектором.

Отделение диэтиленгликоля от сопутствующих примесей (легкие углеводороды) осуществляли на колонке из нержавеющей стали размером 2 м Ч 3 мм с 10% карбовакса 20 М на хроматоне N-AW при 155°C.

Комбинированная ловушка, состоящая из аэрозольного фильтра и концентратора с силикагелем, по-видимому, является наиболее подходящей для практически полного (не менее 90%) извлечения из воздуха примесей диэтиленгликоля. Проверку эффективности извлечения диэтиленгликоля проводили методом насыщения фильтра и силикагеля в концентраторе растворами диэтиленгликоля в ацетоне. С этой целью готовили раствор диэтиленгликоля в ацетоне с концентрацией 2 мкг/мл. В закрепленные вертикально трубки с силикагелем с помощью мерной пипетки вносили аликвотные части этого раствора (0,1 мл; 0,2 мл; 0,3 мл; 0,4 мл; 0,5 мл; 0,7 мл), содержащие 0,2 мкг; 0,4 мкг; 0,6 мкг; 0,8 мкг; 1,0 мкг и 1,4 мкг диэтиленгликоля соответственно. Через 5 мин после этого сконцентрированный в трубках диэтиленгликоль определяли по описанной выше методике. Результаты этих измерений приведены в табл. 1.66.

Таблица 1.66. Полнота извлечения примесей диэтиленгликоля из ловушки с аэрозольным фильтром и силикагелем [335]

Количество диэтиленгликоля (мкг), сорбированного в трубке с 1,5 г силикагеля	Эффективность десорбции диэтиленгликоля, %	
	с фильтра	с силикагеля
0,20	98,3	82,4
0,34	100,0	85,6
0,65	89,8	81,2
0,81	96,9	86,9
1,10	100,3	87,2

При определении диэтиленгликоля в атмосферном воздухе предельно обнаруживаемое количество его составляет 0,02 мкг при относительном стандартном отклонении 0,31 ($n = 5$). Диапазон измеряемых содержаний 0,4—8,0 мг/м³. Методика была использована при оценке качества воздуха населенных мест вблизи газораспределительных станций в некоторых регионах России.

Эта [335] и некоторые другие методики, использующие пробоотбор на различные фильтры, утверждены Минздравом России в качестве стандартных при определении загрязняющих веществ в атмосферном воздухе (табл. 1.67).

Таблица 1.67. Стандартные методики с пробоотбором на фильтры [69]



Рис. I.57. Кассеты с мембранными фильтрами (фирма Супелко, США) [29].

Соединения	Фильтр	Метод	Определяемые содержания, мг/м ³
Метилголуилат	АФА-ВП-10	ГХ	0,05—1,0
2-Нафтол	То же	Фотоколориметрия	0,004—1,0
Ремантадин	АФА-ХА-10	ТСХ	0,004—0,083
Терефталевая кислота	АФА-ВП-10 (20)	ГХ	0,005—0,1
Асбест	Мембранный фильтр фирмы «Милипор» на основе смеси нитроцеллюлозы и эфиров целлюлозы	Электронная микроскопия	0,03—0,6 волокон/см ³
Соли аммония	Бумажный фильтр «синяя лента»	Фотометрия	0,06—0,2
Гидрохинон	То же	ТСХ	0,01—0,20
Хлорид калия	АФА-ВП-20	Пламенная фотометрия	0,008—0,40
Тиомочевина	Бумажный фильтр	ТСХ	0,008—0,16
Хлорамин ХБ	АФА-ВП-10	ТСХ	0,012—0,20
Неорганические соединения ртути	АФА-ХА-20	ААС	0,004—0,064
Свинец, олово, медь, кадмий	АФА-ВП-20	Полярография	0,005—0,1

* Возможность попадания диэтиленгликоля в атмосферу связана с его применением в качестве осушителя природного газа.

Стандартная методика атомно-абсорбционного определения (ААС) неорганических соединений ртути (хлориды, нитраты, оксиды, йодиды, ацетаты, сульфаты, бромиды, роданиды и др.) основана на предварительном концентрировании солей и оксидов ртути при пропускании воздуха (расход 2 л/мин) через перхлорвиниловый фильтр АФА-ХА-20 в течение 5 мин [60]. Фильтр с отобранной пробой кипятят в химическом стакане в 20 мл раствора (1:1) перманганата калия и серной кислоты, а после охлаждения вводят 5 мл полученного раствора (с 1 мл раствора HgCl_2) в атомизатор ААС-спектрофотометра.

Фильтр АФА-ВП-20 использовали в стандартной российской методике для полярографического определения в воздухе рабочей зоны свинца, олова, меди и кадмия [60]. Воздух с объемным расходом 10 л/мин в течение 5 мин пропускали через перхлорвиниловый фильтр, который по окончании пробоотбора обрабатывали в химическом стакане 10 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании на водяной бане в течение 5—10 мин при перемешивании раствора. Далее фильтр промывали бидистиллированной водой, упаривали раствор досуха на водяной бане, добавляли 5 мл воды, снова выпаривали досуха, а сухой остаток растворяли в 10 мл 2%-ного раствора шавелевой кислоты. Аликвотную часть полученного раствора анализировали на полярографе ППТ-1 (можно использовать и современные вольтамперометрические анализаторы — ПЛС-1 или ПЛС-2А).

ААС применяли и для определения свинца и его органических производных в дождевой воде и городской пыли [364]. Для этой цели можно использовать также методы ГХ, ВЭЖХ, АЭМС и масс-спектрометрии. Неорганические аэрозоли (карбонаты, нитраты, сульфаты, силикаты и соли аммония) улавливали фильтрами и определяли с помощью ИК-Фурье спектрометрии в воздухе г. Милана (Италия) [365].

Спектральные методы являются основными при определении в атмосферном воздухе аэрозолей металлов и металлоорганических соединений (МОС). Обзор методов количественного определения компонентов аэрозолей приведен в работе [371]. Подробно изложены методы пробоотбора и обработки пробы до проведения анализа.

Улавливание аэрозолей на фильтры было использовано при анализе аэрозолей в атмосфере г. Москвы в 1997—1998 гг. [372]. Анализ проводили методом АЭМС/ИСП, что позволило обнаружить более 65 элементов (в основном металлов) в интервале содержаний от 0,04 до 4 мкг/м³.

Для анализа городских аэрозолей использовали и метод рентгеновской флуоресценции [373]. В твердых атмосферных частицах удалось определить 13 химических элементов (As, Ca, Cd, Co, Fe, Ni, Cr, Pt, Si, Ti, V и Zn). Отбор проводили на мембранный фильтр на основе ацетата целлюлозы (диаметр пор 5 мкм), помещали фильтр на пластинку из синтетического сапфира, смачивали смесью (1:1) ПЭГ и воды (5 мкл), содержащей в качестве внутреннего стандарта галлий (10 мг/л). Затем фильтр высушивали и озоняли 50 мин в кислородной плазме низкого давления. Остаток анализировали методом РФЛА с полным отражением на спектрометре с Mo или W-трубками (50 кВ и 38 мА) и кремниевым (литиевым) детектором. При определении низких содержаний металлов в аэрозолях относительное стандартное отклонение составило 0,014—0,073.

После улавливания алкильных соединений свинца из дорожной пыли образцы обрабатывали диэтилдитиокарбаминатом при $\text{pH} = 9$ в цитратном буфере, экстрагировали пентаном, упаривали раствор досуха, растворяли в гексане и получали производные по реакции Гриньяра (бутилмагнийхлорид) [366]. После фильтрования полученного раствора через нейлоновый фильтр и удаления мешающих примесей на колонке с оксидом алюминия конечный раствор анализировали на хроматографе с капиллярной колонкой (60 м Ч 0,25 мм) с силиконом DB-5 при программировании температуры и применении МСД в режиме мониторинга выбранных ионов. Степень извлечения из воздуха $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ составила 86,5%, а $\text{C}_\text{H}=3,6\text{--}41$ пг.

Метилртутные соединения в атмосферном воздухе определяли в виде CH_3HgI (после улавливания их фильтром) методом ГХ/АЭМС/ИНП, разделяя компоненты пробы на кварцевой капиллярной колонке (30 м Ч 0,3 мм, пленка 5 мкм) с метилсиликоном при программировании температуры в интервале 70–150°C [367].

Полициклические ароматические хиноны (ПАХ) улавливали на фильтре из атмосферных аэрозолей [368], экстрагировали фильтры в аппарате Сокслета или с помощью СФЭ (CO_2 , модифицированный метанолом), разделяли ПАХ методом ВЭЖХ, а затем анализировали отдельные фракции методом ГХ/ПИД/МС.

Газохроматографическое определение гидроксизамещенных ПАУ в атмосферных аэрозолях основано на концентрировании их на фильтре с последующим извлечением собранных токсикантов метиленхлоридом и метанолом (УЗ-баня), очисткой экстракта в патроне с силикагелем и оксидом алюминия (селективное элюирование окси- и нитро-ПАУ) и экстракцией метанолом (фракция гидрокси-ПАУ) [369]. Затем получали производные целевых компонентов с пентафторбензилбромидом, дополнительно очищали полученный раствор на колонке с силикагелем, элюировали очищенный продукт смесью толуол-метанол и анализировали методом ГХ/ЭЗД/МС на кварцевой капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом DB-17 с программированием температуры. Этим методом определяли индолы, нафтолы, гидроксинафтохиноны и гидроксифлуореноны в интервале содержаний 5–189 пг/м³. C_H составлял для ЭЗД и МСД 0,01 и 3,3 пг соответственно.

При определении следовых количеств фенолов, органических кислот и спиртов в атмосферных аэрозолях [336] контролируемые компоненты извлекали из воздуха на стекловолокнистом фильтре. Сконцентрированные ЛОС экстрагировали с фильтра метиленхлоридом в УЗ-бане, после чего к экстракту добавляли N,O-бис (триметилсилил) трифторацетамид, содержащий 1% триметилхлорсилана. Экстракт фильтровали и повторно концентрировали аналит в токе азота. Анализ фторпроизводных проводили на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом SE-30 при программировании температуры в интервале 70–250°C с использованием ПИД.

Прием дериватизации после отбора аэрозолей и твердых частиц на фильтр применяют достаточно часто, так как они представляют собой очень сложный объект для анализа и содержат совершенно разнородные химические соединения. В качестве примера такого объекта можно привести хроматограмму слож-

ной смеси токсичных высококипящих ЛОС различных классов, которые были извлечены из твердых частиц, находившихся в воздухе одного из промышленных городов США [32].

Анализ проводился на хроматографе фирмы Хьюлетт-Паккард (США), оснащенном капиллярной колонкой (30 м Ч 0,25 мм) с силиконовой НЖФ и масс-селективным детектором. Давление газа-носителя (He) в хроматографической колонке постепенно повышалось, а температура колонки программировалась в интервале 50–320°C со скоростью 12–35°C/мин. Полученная хроматограмма изображена на рис. I.58.

В анализируемой смеси были обнаружены такие опасные для здоровья человека токсичные соединения, как хлор- и нитробензолы, сложные эфиры фталевой кислоты, ПАУ и их производные с различными гетероатомами, амины, нитрозамины и другие не менее опасные ЛОС. Многие из обнаруженных соединений обладают выраженным канцерогенным и мутагенным действием. Идентификация этих загрязнений городского воздуха осуществлялась с помощью отождествления масс-спектров. Такие анализы очень важны при оценке качества воздуха и экологической опасности, связанной с работой автотранспорта и промышленных предприятий химического профиля.

Определению токсичных соединений селена в экологических пробах, в том числе и в аэрозолях, посвящен обзор [397], а пробоподготовка в анализе воздуха (загрязненного обладающими канцерогенными свойствами бенз[с]акридинами и азааренами) хроматографическими методами (БХ, ИХ, ТСХ, ВЭЖХ, колоночная и газовая хроматография) рассмотрена в обзорной статье [388].

Образцы попадающей в атмосферный воздух летучей золы мусоросжигательных заводов из различных стран анализировали на содержание диоксинов и дибензофуранов методом ГХ/МС (C_H на уровне фемтограммов) [389]. Распределение изомеров одинаково во всех образцах, что свидетельствует об общем механизме образования этих супертоксикантов. Хлорированные диоксины выделяли из летучей золы, образующейся при сжигании бытовых отходов, с помощью СФЭ (CO_2 и толуол) или методом ускоренной экстракции толуолом при повышенных давлении и температуре [390].

СФЭ относится к лучшим способам выделения ПАУ и диоксинов из твердых атмосферных частиц [391–393, 396]. Сравнение трех методик выделения ПАУ из сажи (экстракция в УЗ-бане, экстракция толуолом и жидким CO_2 в Сокслете) показало [393], что лучшим по эффективности извлечения является комбинация двух последних методик. Аналогичные способы экстракционного выделения ПАУ из твердых атмосферных частиц использовали в ГХ/МС-анализе [392]: СФЭ (400 атм) ПАУ чистым CO_2 или CO_2 , модифицированным добавками 10% метанола, диэтиламина или толуола (которые вносились прямо в пробу), при температуре 80°C или 200°C в статических или динамических условиях в течение 15–30 мин. Эффективность экстракции ПАУ зависит от оптимального сочетания всех факторов.

Извлечение собранных на фильтре химических соединений проводят с помощью органических растворителей обычно в аппарате Сокслета или методом СФЭ*. Для извлечения металлов и их оксидов фильтры сжигают и обрабатывают

растворами сильных кислот и щелочей, а в полученных растворах солей определяют ионы металлов спектральными, электрохимическими или хроматографическими (ионная хроматография) методами.

Сульфат и гидросульфат аммония можно обнаружить в твердых атмосферных частицах, используя пиролитическую газовую хроматографию с ПФД [337]. Методика основана на определении диоксида серы, образующегося при пиролизе этих соединений. Сульфаты улавливают тефлоновым фильтром (экспозиция 4–6 ч), пропуская воздух со скоростью 0,5 л/мин. Порцию пробы разлагают в пиролитической ячейке в течение 5 с при 315°C, а образующиеся продукты разделяют на колонке (3 м Ч 3 мм) с 10% ПЭГ 20М на хромосорбе W при программировании температуры в интервале 80–220°C. Предел обнаружения 30 пг. Полученные результаты хорошо согласуются с измерением содержаний SO₂ методом ионной хроматографии.

Метод дериватизации оказался оптимальным для надежной идентификации метилфосфоновых кислот (продукты кислотной деградации нервно-паралитических газов) в атмосферном воздухе [338]. После пропускания воздуха через фильтр из кварцевого волокна, импрегнированный КОН, собранные на нем токсиканты были десорбированы и превращены в метиловые эфиры, которые определяли методом ГХ/ПВД.

При определении азотсодержащих ПАУ в твердых атмосферных частицах и дизельных выхлопах [3] аэрозоли улавливают на стекловолокнистом фильтре, экстрагируют в аппарате Сокслета смесью бензол — метанол (4:1), экстракт фракционируют на колонке с силикагелем, превращают производные ПАУ в ароматические амины (НСI и порошок цинка), которые экстрагируют бензолом и ацилируют обработкой гептафтормасляным ангидридом. Лучшим детектором в этом случае является ЭЗД [339]. В качестве реагента для дериватизации производных ПАУ можно использовать также трифторуксусный ангидрид [339]. Это позволяет идентифицировать в экстрактах твердых атмосферных частиц 8 изомеров полициклических ароматических аминов (1-, 2-, 3- и 4-аминофенантрены; 1-, 2- и 9-аминоантрацены; 9-аминофенантрен).

Фторпроизводные полициклических ароматических аминов разделяли на капиллярной колонке (15 м Ч 0,32 мм) с силиконом SE-52 при 200°C с ЭЗД (никель-63). После идентификации проводили определение этих производных в интервале содержаний 10–100 пг. Снизить C_H до таких значений помогает применение в качестве газа-носителя азота с добавкой 0,2% кислорода (рис. I.59).

4.11.2. Комбинированные ловушки

Если анализируемый воздух содержит одновременно газы, пары и аэрозоли вредных веществ (что часто бывает при анализе ПАУ, ПХБ и пестицидов), для получения представительной пробы используют комбинации фильтров и ловушек с адсорбентом, фильтров и блоков из пенополиуретана (поролон) или стекловолокнистые фильтры с насадкой из пенополиуретана. Одно из таких устройств изображено на рис. I.60. Такие системы (фильтр плюс адсорбент или пенополиуретан) позволяют извлекать из воздуха до 90% вредных веществ, находящихся в

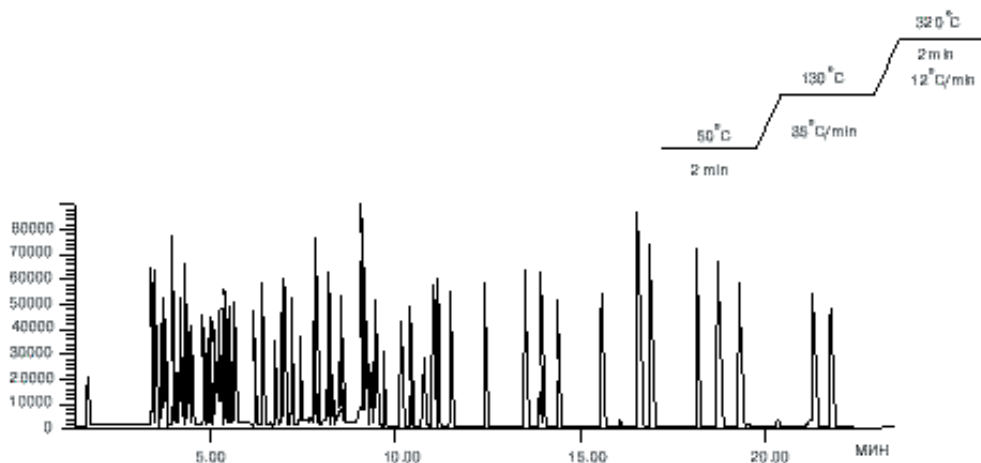


Рис. 1.58. Хроматограмма сложной смеси органических соединений различных классов, извлеченных из находившихся в атмосфере твердых частиц [32].

различных агрегатных состояниях, например, ПАУ или ПХБ.

Комбинированная ловушка представляет собой стеклянную трубку длиной 28 см. Воздух сначала проходит через стекловолоконный фильтр (диаметром около 5 см), а затем через три блока поролона размером (20 см Ч 1,8 см). После пропускания 80—90 м³ воздуха в течение суток собранные в ловушке загрязнители экстрагируют циклогексаном. Полученный экстракт разделяют на фракции методом жидкостной хроматографии и выделенную фракцию ПАУ анализируют методом газовой хроматографии или ГХ/МС.

При длительном отборе проб ПАУ на фильтр из стекловолокна происходят потери летучих ПАУ, например флуорантена. Для предотвращения этого фильтры пропитывают глицерилтрикаприлатом, а для одновременного улавливания из воздуха диоксида серы и сульфатов в низких концентрациях фильтры из целлюлозы пропитывают раствором тетрахлормеркурата. Такие системы (пробоотборники) позволяют извлекать из воздуха более 90% вредных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, а чувствительность определения десорбированных примесей токсичных веществ составляет от 1 нг до 1 пг при использовании газовой хроматографии и некоторых спектральных и электрохимических методов анализа примесей [1].

При отборе обычно улавливаемых на фильтр металлов (пыль и аэрозоль), органических и неорганических солей и органических соединений с очень низким давлением паров, особенно в тех случаях, когда в анализируемом воздухе возможно наличие значительных концентраций паров анализируемого вещества (например, при анализе пестицидов), очень важно определить соотношение: пары — частицы. Это поможет правильно выбрать соответствующие фильтры и адсорбенты и уменьшит погрешность определения примесей, связанную с пробоотбором.

По предложению американских химиков [256], если отношение равновесной

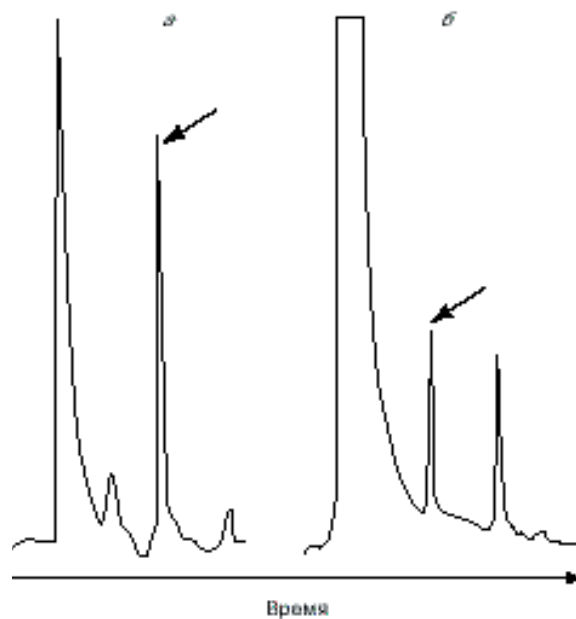


Рис. 1.59. Сигнал ЭЗД на производное 9-аминофенантрена (пик указан стрелкой). Условия в тексте [339]. а — газ-носитель азот с добавкой 0,2% кислорода; б — без добавки кислорода.

концентрации пара исследуемого соединения при 25°С к ПДК составляет от 0,05 до 50, то следует учитывать наличие паров и аэрозольных частиц. При отношении меньше 0,05 следует учитывать в анализируемой пробе лишь наличие паров вещества. Подобное определение можно осуществить при анализе модельной атмосферы токсичных веществ, находящихся в воздухе на уровне ПДК. Следует иметь в виду, что отношение пары — частицы может также зависеть от концентрации и размера пробы. При этом надо провести индивидуальную оценку сорбционной емкости сорбента и поглотительной способности фильтра.

В некоторых случаях необходимо использовать большую трубку с углем, низкую скорость потока воздуха и ограниченный размер пробы, чтобы избежать потерь анализируемого вещества, связанных с проскоком. Если учесть, что при отборе большинства аэрозолей скорость аспирирования воздуха очень велика и может достигать до десятков и сотен литров в минуту, ясно, что при выборе условий пробоотбора, когда наряду с аэрозольными частицами в исследуемом воздухе присутствуют пары легколетучих соединений, неизбежен компромисс [239].

Помимо летучести соединений пробы при улавливании токсичных веществ на фильтры следует учитывать также потери пробы в результате оседания твердых частиц, выдуваемых потоком воздуха из фильтра, на кассете фильтра, особенно при длительном пробоотборе. Потери могут происходить и из-за негерметичности изоляции кассеты. Поэтому смыв из внутренней части кассеты следует добавлять к общему экстракту пробы.

Комбинированные ловушки, состоящие из фильтра и сорбента, фильтра и

* Подробнее о методах извлечения примесей из ловушки с сорбентом, из фильтров или почвы см. в разделе 6.4 и главе III.

блока из полиуретановой пены, фильтра и абсорбционного поглотителя, незаменимы при извлечении из воздуха средне- и высококипящих ЛОС, когда нужно одновременно улавливать из воздуха аэрозоль, твердые частицы и пары контролируемых компонентов.

Высококипящие полихлорированные дибензо-п-диоксины и родственные им полихлордибензофураны улавливают из воздуха на фильтры в течение 4—24 ч, а затем извлекают эти соединения из фильтров экстракцией в аппарате Сокслета бензолом в течение 36 ч, упаривают экстракт досуха и растворяют его в гексане, после чего методом ВЭЖХ очищают от примесей ПАУ и хлорированных соединений, затрудняющих идентификацию и определение целевых компонентов. Объем полученного экстракта (50—100 мкл) анализируют методом ГХ/МС в режиме селективного детектирования ионов. Таким способом можно определить все изомеры этих супертоксикантов, содержащие в молекуле четыре или более атомов хлора, из одной пробы [3].

В отечественной работе [374] для извлечения из атмосферного воздуха диоксидов, дибензофуранов и ПХБ (аэрозоль и пары) применяли комбинированные ловушки с полимерными смолами, жидкостными поглотителями и блоками из ППУ в сочетании с аэрозольными фильтрами из кварцевого волокна. При концентрации супертоксикантов на уровне 0,1—10 пг/м³ необходимо отобрать 500—2000 м³ воздуха.

Два последовательно соединенных патрона с 0,3 г Тенакса GC и ППУ применяли для концентрирования из воздуха (рядом со свалкой отходов производства линдана) гексахлорциклогексанов и хлорбензолов [375]. После извлечения токсичных примесей из ловушки их анализировали методами ГХ/МС (идентификация целевых компонентов) и ГХ/ЭЗД (количественное определение). Основным компонентом в воздухе оказался α -гексахлорциклогексан.

Определение в воздухе пестицидов (с/х местность, рядом с рисовыми полями) предполагает длительный (7 дней) пробоотбор при пропускании воздуха через трубку с кварцевой ватой и активным углем (извлечение 82—95%), элюирование

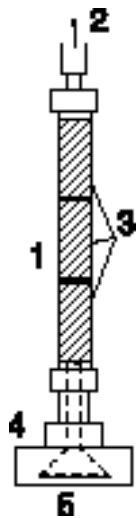


Рис. 1.60. Устройство для извлечения из воздуха твердых частиц [6]: 1 — стеклянная трубка; 2 — поток воздуха; 3 — цилиндры из пенополиуретана; 4 — держатель фильтра; 5 — стекловолокнистый фильтр.

собранных в ловушке примесей смесью (4:1) толуол-этанол и ГХ/МС-анализ экстракта [378]. Были идентифицированы и определены количественно малатион, феноат, трициклазол, этофенпрокс, фталид, бупрофезин и др. с C_H 0,1—1 нг/м³.

Для извлечения из воздуха микропримесей хлорфенолов эффективна ловушка типа «сэндвич», содержащая 5—6 г Тенакса GC между пробками (длина 3 см) из пенополиуретановой пены [340]. Она использовалась для улавливания шести ди-, три- и тетрахлорфенолов из 285—300 м³ воздуха при 20°С. Сконцентрированные фенолы десорбировали из ловушки в аппарате Сокслета, после чего получали их производные с искусственным ангидридом, которые анализировали на капиллярной колонке длиной 25 м с полидиметилсилоксаном (5% фенильных групп) при программировании температуры и использовании ЭЗД.

Стандартное пробоотборное устройство (фирма Супелко, США), используемое в официальных методиках США (EPA и ASTM), состоит из фильтра (диаметр 32 мм, кварцевое микроволокно), который с помощью стандартного экрана закрепляется перед фронтальной частью картриджа с пенополиуретановой пеной — ORBO-100 ППУ (рис. 1.61). Такое устройство позволяет улавливать из воздуха аэрозоль, твердые частицы и пары полелетучих соединений, таких как пестициды и ПХБ. Небольшое сопротивление ППУ дает возможность пропускать пробы воздуха большого объема с расходом 1—5 л/мин [29].

Пенополиуретан готовится по специальной технологии EPA (объем, плотность, упаковка) и очищается таким образом, чтобы его можно было использовать для пробоотбора без дальнейшей обработки (очистки). Такое пробоотборное устройство (фильтр из кварцевого микроволокна и блок из ППУ) не вносит загрязнений в пробу, легкое и удобное в сборке. Блок из ППУ может быть удален из пробоотборника и использоваться отдельно (например, для сохранности пробы).

Такие ловушки используются для пробоотбора при определении пестицидов и ПХБ в воздухе, а также хлордана и гептахлора в атмосфере закрытых помещений (методики ASTM) и для обнаружения хлорсодержащих органических пестицидов в воздухе закрытых помещений и окружающем воздухе (методики EPA, США) [29].

Для определения в воздухе гликолей (см. выше): этилен-, пропилен-, 1,3-бутил-лен-, диэтилен- и триэтиленгликоль, применяемых с целью имитации дымов в театре [376], их улавливали в концентраторе с фильтром из стекловолокна и Амберлитом ХАД-7. После десорбции (эффективность более 90%) целевые компоненты анализировали методом ГХ/ПИД. C_H составил 1—5 мкг гликоля в анализируемой пробе (экстракте).

Очень часто в практической экоаналитике приходится сталкиваться с необходимостью определения в воздухе аэрозоля и твердых атмосферных частиц, на которых адсорбированы ПАУ и родственные им органические соединения. Изучение эффективности извлечения приоритетных ПАУ из воздуха в ловушках, содержащих фильтры (стекловолокнистые, мембранные) и ППС (Тенакс GC, амберлит ХАД-2), показало, что в зависимости от летучести ПАУ могут по-разному задерживаться ловушкой [377].

Наиболее летучие ПАУ (индан, нафталин, дифенил, аценафтен, флуорен;

9,10-дигидрофенантрен, фенантрен и антрацен) сорбируются на Тенаксе GС и амберлите. Наименее летучие — бенз(а)антрацен, хризен, бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен и бенз(g,h,i)перилен — осаждаются на фильтрах, а ПАУ промежуточной летучести (флуорантен и пирен) распределяются между фильтром и сорбентом. Ловушки с последовательно расположенными фильтром и сорбентом обеспечивали 94—96%-ную адсорбцию всех 15 исследованных ПАУ при общей концентрации их в воздухе 0,02—0,2 нг/м³.

При определении 19 ПАУ в воздухе с/х местности в Хорватии (отбор в течение 24 ч) использовали фильтры из стекловолокна в комбинации с ХАД-2 [379]. Далее экстракция циклогексаном в Сокслете (16 ч) и очистка экстракта от мешающих примесей методом ТСХ с последующим разделением ПАУ с использованием двухстадийной ТСХ с УФ-детектированием. Для идентификации и определения ПАУ применяли ГХ/ПИД/МС.

Еще чаще для этих целей применяют ловушки со стекловолокнистым или тефлоновым фильтром и блоки из ППУ (см. выше) [380, 381]. Затем собранные в ловушке примеси экстрагируют в Сокслете толуолом или бензолом, очищают в колонке с силикагелем и фракционируют методом ВЭЖХ с последующим определением целевых компонентов методом ГХ/МС. При определении ПАУ и хлорсодержащих ПАУ этим методом C_H для хлорпиренов составил 250 фг. Отобранные пробы можно хранить в закрытых сосудах при 20—30°C в течение 35—118 суток [381]. Этим методом определяли ПАУ [381] и ПАУ и хлорсодержащие производные ПАУ [380] в городском воздухе, а также ПАУ, сорбированные на вдыхаемой пыли [382].

Для улавливания из воздуха высокомолекулярных n-алканов C₉—C₃₆ оказался эффективным фильтр с активным углем, а десорбцию собранных в такой ловушке примесей осуществляли экстракцией метиленхлоридом и бензолом [383].

5. Приготовление концентрационных трубок с сорбентом

Перед использованием для пробоотбора твердые сорбенты должны быть активированы, т. е. обработаны для удаления соединений, занимающих активные центры на поверхности сорбента, так как они понижают сорбционную емкость и могут привести к появлению в пробе новых (ложных) соединений, искажающих результаты анализа. Пока еще не существует стандартного метода для предварительной обработки сорбентов, но наиболее часто применяемая процедура сводится к нагреванию сорбента в токе инертного газа в течение определенного времени.

Такое кондиционирование активного угля проводят при температуре не ниже 120°C и не выше 600°C, причем продолжительность нагрева колеблется в разных методиках от 10 мин до 16 ч. Полезным приемом является обработка угля кислотой или импрегнирование адсорбента гидрохиноном для предотвращения полимеризации соединений пробы. При обработке кислотой 12 г угля кипятят 2 ч с 50 мл 1 н. раствора HCl, промывают несколько раз водой, кипятят 1 ч в 250 мл воды, фильтруют, промывают водой и выдерживают сорбент 16 ч при 250°C

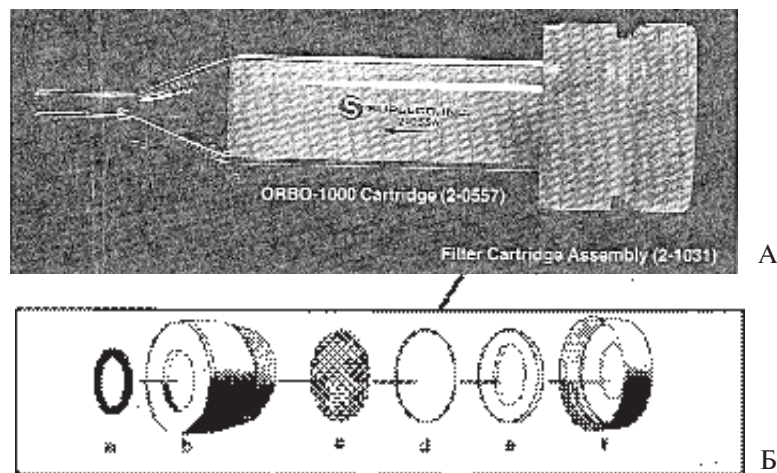


Рис. 1.61. Стандартное пробоотборное устройство (ЕРА, США) для улавливания из воздуха аэрозоля и паров пестицидов и полихлорированных бифенилов [29]. А — общий вид пробоотборника. Б — отдельные части картриджа: а — кольцевая прокладка; б — фильтр (блок) с ППУ; с — стальной экран; d — фильтр из кварцевого микроволокна; е — кольцо фильтра; f — колпачок с винтовой резьбой и крышкой.

в токе гелия. Обработанный уголь в отличие от обычного угля не разлагает сконцентрированных на его поверхности хлоруглеводородов. Хорошим способом обработки угля БАУ является промывание ацетоном и нагревание до 200°C в токе азота в течение 2 ч [1].

Методы обработки пористых полимерных сорбентов различаются лишь температурой и продолжительностью активирования. Порапаки обычно нагревают 1–3 ч при $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$, тенакс GC кондиционируют 24 ч при 360°C (так же, как и углеродсодержащие сорбенты типа карбопаков), а амберсорб ХЕ-340 нагревают при 450°C . Хромосорбы предварительно выдерживают 12–24 ч в токе азота при 225°C . Для всех пористых полимеров, активного угля, силикагеля и оксида алюминия приемлема и такая обработка: адсорбент в течение суток продувают чистым гелием со скоростью 50 л/мин при $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Температурной обработке сорбента часто предшествует экстракция растворителями примесей органических соединений (чаще всего это загрязнение полимера в процессе синтеза), которые при последующем использовании сорбента для концентрирования примесей из воздуха, а также в результате термодесорбции могут исказить результаты анализа. С этой целью порапаки, полимерные смолы типа ХАД-2 и амберсорбы в течение нескольких часов обрабатывают органическими растворителями (ацетон, петролейный эфир и др.), тенакс GC обрабатывают в аппарате Сокслета метанолом, этилацетатом или н-пентаном или промывают петролейным эфиром. Перед использованием для отбора из воздуха паров пестицидов пенополиуретаны промывают ацетоном, высушивают и промывают петролейным эфиром или обрабатывают в аппарате Сокслета ацетоном и н-гексаном [239].

Один из наиболее популярных полимерных сорбентов для улавливания при-

месей токсичных веществ — полимерную смолу ХАД-2 — рекомендуют перед концентрированием обрабатывать следующим образом. Сначала полимер промывают 15 мин водой, затем обрабатывают сутки ацетоном, двое суток — петролейным эфиром и высушивают 24 ч при 60°C. Однако и после этого при обработке проб воздуха возможны загрязнения (например, появление «ложных» пиков) при использовании синтетических адсорбентов. В амберлитах ХАД-2 и ХАД-4 и в амберсорбах ХЕ-340 и ХЕ-348 найдены методом ГХМС на стеклянных капиллярных колонках примеси алкилбензолов, стирола, индола, нафталина и бифенилов. Поэтому перед использованием этих адсорбентов для концентрирования примесей из воздуха их рекомендуют обрабатывать последовательно длительное время водой, метанолом и метиленхлоридом [1].

Силикагель нагревают при температуре от 120 до 350°C при небольшой скорости азота или в вакууме, а время нагрева может изменяться от 15 мин до 24 ч. В работе [239] рекомендуют перед нагреванием промывать адсорбент водой. В промышленно-санитарной химии при анализе воздуха предварительную обработку и активирование силикагеля проводят следующим образом. Силикагель предварительно промывают хлороводородной кислотой (1:1) и дистиллированной водой, высушивают и прокаливают 2,5 ч при 350°C. Иногда силикагель, используемый для концентрирования из воздуха примесей органических растворителей, выдерживают лишь 3 ч при 110°C.

Молекулярные сита 13X активируют нагреванием в вакууме при 350—400°C в течение 24 ч. Цеолит 5А активируют при 300—350°C, а для предварительной обработки цеолита 3А трубку с адсорбентом продувают азотом при 250°C.

Размеры и конструкции пробоотборной трубки, а также количество заполняющего ее сорбента зависят от природы сорбента, поставленной задачи и исследуемых концентраций (атмосфера или воздух рабочей зоны). Очень важно избежать значительного сопротивления трубки потоку воздуха, особенно при длительном пробоотборе. Концентрационная трубка должна иметь достаточно большую вместимость, чтобы собрать адекватное количество адсорбента. Материал трубки должен быть химически инертным, внутренняя поверхность трубки не должна сорбировать в заметных количествах анализируемые примеси и реагировать с ними. Кроме того, после отбора трубка (обычно стеклянная) должна быть надежно герметизирована (например, запаяна) для предотвращения потерь пробы при хранении и транспортировке [3].

Для пробоотбора (за рубежом) используют стандартные трубки (см. рис. 1.35). Стеклянная трубка, предназначенная для заполнения активным углем, длиной 7 см и внутренним диаметром 4 мм запаяна до анализа. Наполнитель трубки состоит из двух секций, первая из которых содержит 100 мг угля, а вторая — 50 мг и служит для обнаружения проскока. Перед первой секцией (100 мг) расположена пробка из силанизированного стекловолокна. Две секции с углем разделяет пространство 2 мм, заполненное пенополиуретаном. Пробка из полиуретана толщиной 3 мм расположена также позади второй секции. Для пробоотбора применяют трубки различных конструкций, в том числе и с одним слоем угля, масса которого может достигать 400—700 мг. Такие трубки используют для концентрирования из воздуха примесей многокомпонентных смесей загрязнителей [1]. Внутренний

диаметр концентратора редко превышает 6 мм, а длина колеблется в пределах 7–10 см.

Пористые полимеры обычно помещают в трубку из стекла, нержавеющей стали или алюминия единым слоем. Масса сорбента — от 100 мг для отбора проб в воздухе рабочей зоны до 5 г (максимальное количество сорбента) при улавливании вредных веществ очень низких концентраций из атмосферного воздуха. Пенополиуретан, применяемый для извлечения из воздуха пестицидов имеет в разрезе вид цилиндрической пробки с размерами от 2 до 10 см в диаметре и длиной 0,5–5,0 см [239].

Трубки с силикагелем содержат больше адсорбента, чем трубки с углем или пористыми полимерами. Длина этих трубок 15–20 см, а внутренний диаметр не менее 6–7 мм. Масса адсорбента обычно около 3–5 г, но иногда применяют насадки из 20 г силикагеля. Для молекулярных сит используют более длинные трубки, но с меньшим внутренним диаметром. Для концентрирования оксида углерода, диоксида углерода, оксида азота (N_2O), сероводорода и диоксида серы используют колонки длиной 15–43 см с внутренним диаметром 3 мм. Концентрационные колонки с цеолитом 13X для улавливания примесей акролеина и формальдегида имеют соответственно длину 6 и 15 см. Аналогичные колонки применяют и для оксида алюминия, а количество адсорбента в трубках составляет для цеолитов 5A и оксида алюминия 800–1000 мг [1, 2].

Зернение адсорбента выбирают с таким расчетом, чтобы достичь оптимального соотношения между эффективностью адсорбции и сопротивлением потоку воздуха. Поскольку все адсорбенты по своей природе имеют большую площадь поверхности, требуемой эффективности адсорбции можно достичь и при использовании сорбентов с крупными частицами.

За рубежом чаще всего используют сорбенты с размерами частиц 0,84–0,42 мм для угля и силикагеля. Проверка влияния размера частиц угля на эффективность адсорбции показала, что все исследованные фракции (от 3,4–4,8 до 0,4–0,6 мм) удовлетворительно сорбируют примеси, но фракция 0,84–0,42 мм наиболее подходит для этой цели и лучше других фракций воспроизводит скорость потока 1 л/мин.

В нашей стране для пробоотбора используют активный уголь зернением 0,5–0,25 мм или 0,8–1,0 мм. Силикагель применяют зернением от 2,0 до 0,15 мм, но наиболее удобной для концентрирования примесей считают, так же как и для угля, фракцию 0,84–0,42 мм. Молекулярные сита для концентрирования примесей CO имеют зернение 0,42–0,25 мм. Наиболее часто применяемые фракции цеолитов 5A и 13X имеют размеры зерен от 1,68 до 0,21 мм. Пористые полимеры и хроматографические насадки применяют в виде сорбентов с мелкими зернами — от 0,25 до 0,125 мм, причем фракцию 0,15–0,125 мм используют наиболее часто. Нет специальных исследований о влиянии размера частиц полимерного сорбента на эффективность пробоотбора, но установлено, что изменение зернения в пределах 0,3–0,074 мм для смолы ХАД-2 не влияет на эффективность отбора [2].

Перепад давления в концентрационной трубке с адсорбентом не должен превышать 3,4 кПа при скорости воздуха 1 л/мин. Этот критерий, рекомендованный

NIOSH, был одобрен и в других исследованиях по концентрированию примесей на сорбентах. Более высокие перепады давления наблюдаются в концентрационных трубках с пористыми полимерными сорбентами, зернение которых значительно меньше, чем активного угля или силикагеля. При использовании колонки с более грубой фракцией тенакса GC (0,6—0,25 мм) перепад давления не превышал 0,1 кПа. Для мелкозернистых насадок хроматографических колонок при пробоотборе может возникать перепад давления около 53,4 кПа, в то время как для молекулярных сит и оксида алюминия перепады давления незначительны и составляют от 2 до 5 кПа [239].

Трубки с сорбентом хорошо сохраняют сконцентрированные примеси, если после отбора их тщательно герметизировать (запечатать, запаять). Эффективность хранения зависит также от летучести и реакционной способности примесей. Сохранность проб значительно улучшается при низких температурах. Так, низкие концентрации винилхлорида (0,1—1,0 мг/м³) хорошо сохраняются в короткой трубке с активным углем БАУ в течение двух недель при охлаждении концентратора льдом. Уменьшение концентрации винилхлорида было обнаружено лишь через две недели за счет миграции во вторую секцию пробоотборной трубки с углем [2].

Чаще всего пробы не анализируют в день отбора, поэтому некоторые соединения через 1—2 недели хранения могут десорбироваться на 10—15%, а иногда и более. Для предотвращения этих потерь можно рекомендовать охлаждение трубок при хранении или немедленную десорбцию примесей с адсорбента сразу же после отбора пробы, если получаемые экстракты примесей стабильны. Иногда удается сохранить растворенную пробу при охлаждении до анализа в течение длительного времени.

Установлено [2], что время, температура, освещение и атмосферное давление влияют на сохранность проб загрязнителей на угле. Хотя многие соединения сохраняются неизменными 3 месяца, некоторые из них диффундируют во вторую секцию трубки с углем. Дихлорметан достигал равновесного перераспределения концентраций между секциями трубки за 22 дня, тогда как трихлорэтилен оставался неизменным 20 дней, и лишь 15% хлоруглеводородов оказалось десорбированным из первой секции через 92 дня. Толуол и стирол в этих условиях сохранялись неизменными 5 недель. Большинство паров органических соединений не теряется в заметных количествах при не очень продолжительном хранении трубок с углем. Лишь концентрация метилэтилкетона уменьшилась на 24% за 78 дней, очевидно, за счет химического разложения [1, 2].

Изучена возможность хранения различных соединений на тенаксе, включая акролеин, оксид пропилена, диэтилсульфат, нитрометан и глицидиловый альдегид. После первых трех недель хранения было отмечено лишь незначительное уменьшение концентраций для некоторых соединений. Микроколичества белого фосфора после концентрирования в колонке с тенаксом изменились лишь на 10% после 12 дней хранения.

Сохранность проб влажного воздуха (более 80% относительной влажности) менее удовлетворительна, чем сухого. При этом концентрация бис(хлорметилового) эфира уменьшилась за 3 дня. Пробу диоксида серы удастся сохранить на

молекулярных ситах в течение двух недель лишь при -2°C , а аналогичная проба примесей сероводорода изменялась уже после двух дней хранения. В закрытом виде колонка с цеолитом 13X, содержащая микроконцентрации N_2O , может храниться более недели без изменения пробы. Реакционноспособный триметиламин сохраняется на хроматографической насадке (стеклянные шарики, обработанные винной кислотой) лишь 4 дня [239].

6. Выбор оптимальных условий сорбции примесей

Правильный выбор условий отбора пробы воздуха при концентрировании анализируемых примесей на сорбентах предполагает расчет оптимального времени аспирирования пробы через концентратор с определенным количеством сорбента, позволяющим полностью уловить из воздуха анализируемые примеси при выбранной скорости потока воздуха. Для объяснения механизма и основных закономерностей адсорбции примесей на твердых сорбентах, влияющих на выбор оптимальных условий концентрирования примесей, следует рассмотреть некоторые положения теории сорбции*.

Выбор сорбента, обладающего достаточной адсорбционной емкостью для конкретных целевых компонентов, связан с определением объемов до проскока, которые зависят от сродства анализируемых примесей к сорбенту, эффективности сорбционной ловушки и температуры улавливания. Теоретически пробоотбор на сорбенты можно рассматривать как фронтальную хроматографию. Объем до проскока можно рассчитывать на основе величин удерживания примесей на сорбенте, которым заполнен концентратор (табл. I.68).

Поэтому объем до проскока несколько меньше, чем максимально допустимый объем пропущенного через адсорбент воздуха, вычисленный из уравнения [341]:

$$V = V_g (1 - 2 \square n), \quad (1)$$

где V — максимальный объем воздуха, пропущенного через адсорбент (до проскока), л/г; V_g — удельный объем удерживания; n — число теоретических тарелок для сорбционной трубки.

Более точно объем до проскока, зависящий от формы кривой проскока, можно вычислить по уравнению:

$$R(V) = \frac{c[(n/2)^{1/2} (1-V/V_g)]}{2} + \frac{c[(n/2)^{1/2} (1+V/V_g)]}{2} \quad (2)$$

где: $R(V)$ — концентрация вещества на выходе из сорбционной трубки; c — концентрация вещества в воздухе, мг/м³.

Анализ уравнения (2) показывает, что эффективность улавливания приме-

сей сорбентом возрастет с увеличением n . Улавливание не будет полным для небольших значений n . Величину V_g можно получить из хроматографических измерений. В табл. 1.68 приведены величины V_g для некоторых приоритетных загрязнений воздуха.

Таблица 1.68. Удельные объемы удерживания V_g при 303 К [342]

Адсорбат	Т. кип., К	V_g , л/г					
		Тенакс GC, 13–30, м ² /г	Порапак Q, 100–200 м ² /г	Цеолит 13X	Al ₂ O ₃ 300 м ² /г	Карбопак В, 100 м ² /г	Карбопак С 12 м ² /г
Ацетальдегид	294	0,24	0,5	>5000		0,02	0
н-Пропиламин	320,8	2,2		>5000	3,7	0,78	0,03
н-Гексан	341,7	9,2	2,4	670	5,6	220	1,0
Этанол	351,4	0,41	1,2	>12000	17	0,06	0
Циклогексан	353,7	9,7	25	220	2,4	11	0,13
Циклогексен	356	13	27		9,1	18	0,26
Трихлорэтан	360	15	25	>5000	25	14	0,42
н-Бутанол	373	5,8	13	260	0,12	1,8	0,08
1,4-Диоксан	374	25	31	>13000	50	2,3	0,12
Пиридин	388,5	29	29	>13000	100	16	0,41
Хлорбензол	404,7	93	190	>20000	260	480	4,3
п-Ксилол	411	190	420	>20000	760	4500	39
□-Пинен	429	20	1600	>20000		1300	3,5
Анилин	457,4	360	970	>20000	2900	210	5,2
Нафталин	491,3	1500	21000	>20000	9200	33000	1000
Пентахлорфенол	583	78000	2 Ч 10 ⁶	>20000	10 ⁶	10 ⁷	43000

Как следует из табл. 1.68, лучшими сорбентами для улавливания из воздуха примесей ЛОС является Тенакс GC, обладающий хорошими сорбционными свойствами для широкого круга соединений и легко «отдающий» их при нагревании вплоть до 450°C (см. раздел 4.3.1), и Порапак Q (см. раздел 4.3.2). На этих сорбентах одинаково хорошо удерживаются ЛОС с различными т.кип. (за исключением полярных альдегидов и спиртов).

Цеолит 13X прочно удерживает альдегиды и спирты, но его применяют лишь для улавливания из воздуха альдегидов, которые хорошо извлекаются из такой ловушки ледяной водой (см. раздел 4.6). На оксиде алюминия хорошо удерживаются полярные спирты, а Карбопаки лучше всего использовать для извлечения из воздуха примесей высококипящих ЛОС.

6.1. Селективность сорбентов

Большинство сорбентов, используемых для пробоотбора загрязнений воздуха, не являются селективными для соединения определенных классов и лишь обладают некоторым сродством, например, к полярным соединениям (силикагель и оксид алюминия), к углеводородам (активный уголь), неорганическим газам (цеолиты) и др. Такая неизбирательность сорбентов затрудняет идентификацию примесей, особенно в сложных и многокомпонентных смесях загрязнений, поскольку на хроматограмме присутствуют все исходные соединения, а не только целевые компоненты.

Для некоторых соединений эти трудности можно преодолеть, используя хемо-

сорбенты, специфичные, например, для альдегидов (силикагель, обработанный 2,4-ДНФГ); аммиака и аминов (силикагель, обработанный серной кислотой) или диоксида азота (цеолит 5А, пропитанный триэтаноломином); фосфина (нитрат серебра на силикагеле) и др. Но таких сорбентов немного (см. раздел 4.10). Если же взять наиболее популярный из сорбентов — Тенакс GC, то из табл. I.69 видно, что за исключением низкокипящих ЛОС, полярных спиртов и низкомолекулярных альдегидов он одинаково хорошо сорбирует примеси всех других ЛОС.

С одной стороны, это хорошо (представительная проба), но с другой, такое представительство, как упоминалось выше, сильно затрудняет последующую идентификацию целевых компонентов на фоне многочисленных сопутствующих примесей, сконцентрированных в этой же самой ловушке [3].

Таблица I.69. Объемы до проскока*, л/г, некоторых приоритетных атмосферных загрязнений на тенаксе GC [341]

Химический класс	Соединения	Ткип, °С	Температура концентрационной трубки, °С		
			21,1	26,7	32,2
Углеводороды	н-Гексан	68,7	7,7	5,5	4,1
	н-Гептан	98,4	34,1	25,0	17,7
	Гептен-1	93,6	61,4	42,3	29,1
	Циклогексан	80,7	11,8	8,6	6,4
	Бензол	80,1	24,5	17,3	12,3
	Толуол	110,6	111,4	78,6	55,4
	Этилбензол	136,2	315,0	221,4	156,4
	Бифенил	256	14381,0	10228,0	7293,6
Галоидуглеводороды	Винилхлорид	13	0,57	0,45	0,36
	1,2-Дихлорпропан	95	52,3	36,8	26,4
	— 2,3-Дихлорпропан	94	69,1	47,3	32,3
	1,3-Дихлорпропан	121	83,6	60,9	44,1
	Бромбензол	155	490,0	347,0	246,0
Спирты	Метанол	64,7	0,36	0,27	0,18
	Пропанол	97,5	6,4	4,5	3,2
	Этиленгликоль	197	30,4	21,4	15,0
Амины	Диметиламин	7,4	1,8	1,4	0,91
	Пиридин	115,3	85,9	60,9	43,2
	Анилин	184	1724,0	1176,0	802,7
Альдегиды	Ацетальдегид	20	0,91	0,45	0,41
	Бензальдегид	179	1594,0	1083,0	737,3
Кетоны	Ацетон	56	5,4	3,6	2,7
	Метилэтилкетон	81	17,7	12,3	8,6
	Ацетофенон	202	1258,0	909,0	654,0
Эфиры	Этилацетат	77	32,7	21,8	14,5
	Метилакрилат	80	34,1	22,7	15,4
	Метилметакрилат	100	144,5	95,0	62,3

* Улавливание в трубке с 2,2 г (7,96 мл) тенакса.

* Теория сорбции примесей в применении к пробоотбору на сорбентах подробно изложена в монографиях [1, 2].

Одна из попыток классификации сорбентов для пробоотбора загрязнений воздуха была предпринята в работе [342], в которой были исследованы сорбционные характеристики около 70 сорбентов различной природы, используемых в практике пробоотбора для органических соединений. Оказалось, что для 29 проверенных авторами этой работы органических соединений различных классов лишь сорбенты на основе тефлона, в частности хромосорб Т, пригодные для концентрирования (обычно при низкой температуре) примесей реакционноспособных неорганических газов, обладают плохими сорбционными свойствами по отношению к органическим соединениям. Все другие сорбенты более или менее эффективно сорбируют примеси органических загрязнений воздуха и могут быть использованы для пробоотбора (табл. I.70).

Такая классификация вполне приемлема и согласуется с результатами проверки сорбции летучих органических соединений, полученными в других работах [24, 239, 310].

Из табл. I.69 и I.70 следует, что неполярные соединения хорошо удерживаются в ловушках с тенаксом и карбопаками, а для извлечения из воздуха полярных органических веществ (аминов, амидов, спиртов, альдегидов, кислот, фенолов и др.) пригодны концентраторы с силикагелем или сорбенты на основе силикагеля. Для полярных веществ еще более эффективны некоторые пористые полимерные сорбенты. Так, полярный хромосорб 103 (сшитый полистирол) — лучший сорбент для концентрирования аминов — хорошо удерживает и другие полярные органические соединения (амиды, спирты, альдегиды и кетоны). Высокополярный хромосорб 104 (сополимер акрилонитрила и дивинилбензола) хорошо сорбирует из воздуха реакционноспособные аммиак и оксиды азота, а также нитрилы и нитропарафины. Отечественные аналоги последних сорбентов (нитрополисорбы) незаменимы для извлечения примесей оксидов азота, аммиака и аминов, а макропористые сульфокатиониты на основе полисорба-1 можно использовать для селективного улавливания из воздуха аммиака, аминов и сероводорода (см. раздел 4.3).

Таблица I.70. Сорбенты, предпочтительно улавливающие из воздуха летучие органические соединения различных классов [342]

Сорбенты*	Характеристика удерживания органических соединений
Карбосивы, сферокарбы	Хорошо и очень хорошо сорбируют органические соединения различных классов
Амберлиты ХАД-2, ХАД-4 и ХАД-7, порпаки Q и R, хромосорб 106, цеолит 13 X и оксид алюминия	Хорошо сорбируют высококипящие органические соединения
Тенакс GC, карбопаки В и С, порпаки Р и S	Хорошо сорбируют неполярные высококипящие соединения

* Объем до проскока рассчитывали при 30°C (по хроматографическим данным).

Наибольшей селективности улавливания примесей загрязнений из воздуха можно добиться, используя ловушки с пористыми полимерными сорбентами,

содержащими различные функциональные группы. «Внедрение» таких групп в поверхностный слой пористого полимера (или сополимера) может в очень широких пределах изменить спектр химических и физических свойств сорбента. Очевидно, создание перспективных сорбентов для концентрирования загрязнений из воздуха пойдет именно в этом направлении [270, 271].

6.2. Возможные артефакты.

Реакционно-сорбционное концентрирование

Важной проблемой пробоотбора является реальная возможность изменения состава смесей загрязнений воздуха в процессе их концентрирования в ловушках с сорбентами. Это может приводить к различного рода артефактам, а иногда и к серьезным ошибкам в определении качественного состава загрязнений, что сводит на нет сами результаты определения. Последнее обстоятельство связано со следующими факторами, сопутствующими пробоотбору [3]:

- значительно (в сотни и тысячи раз) возрастает концентрация примесей;
- одновременно сорбируются соединения различной полярности и реакционной способности, подверженные окислению, гидролизу, полимеризации и другим превращениям;
- повышение концентрации примесей способствует возрастанию вероятности химических реакций в концентрате;
- активные центры высокоразвитой поверхности сорбента (а иногда и возможные примеси в сорбентах, например, металлы) действуют каталитически, усугубляя эти превращения;
- происходит взаимодействие сорбата и сорбента с образованием новых соединений, отсутствующих в воздухе;

Так, тенакс при улавливании из воздуха дымовых газов постепенно разлагается под действием оксидов азота и серы с образованием 2,6-дифенил-п-хинона, а на активном угле, силикагеле, флорисиле, оксиде алюминия и тенаксе при аспирировании через них воздуха, содержащего амины и оксиды азота, происходит образование нитрозаминов. При термодесорбции сконцентрированных на угле легких углеводородов при температуре выше 150°C некоторые из них изомеризуются с образованием новых соединений — цис-бутена-2 и цис-пентена-2 [3]. В практике аналитического контроля загрязнений воздуха подобного рода изменения состава пробы изучаются и учитываются крайне редко, хотя часто они могут иметь решающее значение при корректной оценке конечных результатов анализа в целом.

Одной из возможностей избежать такого рода артефактов (или свести их к минимуму) является использование приемов реакционно-сорбционного концентрирования примесей (РСК).

Сущность РСК заключается в получении концентрата контролируемых компонентов на сорбенте с отделением мешающих примесей в форколоне с сорбентами и химическими реагентами. Метод прост, не требует специальной аппаратуры и может быть реализован непосредственно на стадии пробоотбора (извлечения примесей из загрязненного воздуха). С этой целью воздух пропуска-

ют через последовательно соединенные форколону и концентратор с сорбентом (рис. 1.62). При этом форколону поглощает из анализируемого воздуха строго определенные летучие органические соединения (ЛОС) и неорганические газы и беспрепятственно пропускает в ловушку с сорбентом целевые компоненты*.

Использование приемов РСК позволяет повысить информативность качественного анализа, снизить C_H обнаружения загрязняющих веществ и устранить искажение результатов их определения, обусловленное протеканием химических реакций (термодеструкция, термоокислительная деструкция, каталитические реакции на поверхности сорбента и др.) или конкурентной сорбцией на стадии концентрирования примесей и их извлечения из ловушки с сорбентом [343].

Применение РСК позволяет избежать многочисленных артефактов, сопровождающих процедуру газохроматографического определения загрязнений воздуха, особенно на стадии пробоотбора. Кроме того, реакционно-сорбционное концентрирование дает возможность избежать грубых ошибок в идентификации контролируемых компонентов, которые возникают в результате аномальных изменений состава пробы (концентрата загрязняющих веществ в ловушке) и могут свести на нет результаты всего анализа.

Другим важным достоинством РСК является возможность значительного повышения информативности (надежности) идентификации целевых компонентов, что связано с программированным упрощением состава пробы на стадии пробоотбора, причем этот процесс строго контролируется выбором оптимального заполнения форколони [344].

Фракционирование загрязняющих воздух соединений с помощью форколони значительно повышает селективность и точность газохроматографического определения контролируемых компонентов. Методики с использованием РСК существенно упрощают процедуру хроматографического анализа сложных смесей загрязнений воздуха — как в случае газовой хроматографии, так и в случае использования ГХ/МС.

Применение РСК — новой группы гибридных методов, своеобразного «химического фильтра», заключается в последовательном контролируемом удалении из анализируемой смеси загрязнений химических соединений определенных классов, что существенно упрощает, облегчает и делает более информативной газохроматографическую идентификацию целевых компонентов [3].

Для оптимального функционирования системы РСК, состоящей из реактора-форколони с сорбентом и химическими реагентами и концентратора с адсорбентом, наиболее существенным является поведение примесей в реакторе при пропускании через него анализируемого воздуха. Целесообразно рассмотреть основные процессы, протекающие в форколоне.

При выборе насадки реактора-форколони исходят из следующих соображений [3]:

- поглощение примесей за счет химического взаимодействия и физической адсорбции должно быть эффективным (не менее 80—90%);
- форколону должна селективно задерживать сопутствующие примеси и беспрепятственно пропускать в концентратор контролируемые компоненты;
- химические и физические свойства используемых в форколоне сорбентов

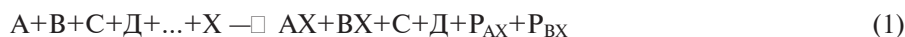
и химических реагентов должны быть хорошо известны;

- сорбенты и реагенты, применяемые в форколонке, должны быть доступными.

Исходя из этого, используют в основном хорошо известные реагенты и сорбенты с известными «реакционными» свойствами по отношению к контролируемым компонентам. Лучшим из проверенных сорбентов оказались молекулярные сита, так как именно цеолиты обладают уникальными свойствами селективного поглощения примесей химических соединений различных классов (см. раздел 4.6).

При выборе оптимальных условий аспирирования воздуха исходят из требований практического анализа (0,2–0,5 л/мин), лимитирующих время пробоотбора 15–30 мин. Наиболее удобной температурой форколонки является температура окружающего воздуха, т. е. примерно 15–30°C.

В общем случае, процессы в дохроматографическом реакторе-форколонке можно записать в виде уравнения, аналогичного уравнению образования новой фазы (например, нерастворимого осадка) в классическом анализе:



где: А, В, С, Д — компоненты анализируемой смеси; Х — специфический химический реагент; P_{AX} и P_{BX} — нелетучие продукты взаимодействия реагента Х с веществами А и В.

В методе РСК были использованы именно такие химические реакции, которые приводят к образованию нелетучих продуктов, необратимо задерживающихся форколонкой. Такой подход прост с точки зрения последующего анализа, так как не требует извлечения поглощенных форколонкой примесей.

Главным условием выбора сорбентов и химических реагентов форколонки и условий ее работы является селективное поглощение мешающих идентификации (определению) примесей и полная «инертность» насадки форколонки к контролируемым компонентам. Этого можно в большинстве случаев достичь с помощью различных комбинаций сорбентов и реагентов, некоторые из которых перечислены в таблице I.71. Из приведенных в ней реагентов особого внимания заслуживает литийалюминийгидрид — быстрый и сильный восстановитель (даже при низкой температуре). Он превращает кислородсодержащие соединения в спирты, галогенуглеводороды — в соответствующие углеводороды, серусодержащие органические соединения — в нелетучие и нерастворимые меркаптиды и т. д. При этом двойные и тройные связи в исходных соединениях не нарушаются. Важно и то, что этот реагент не затрагивает углеводороды, на чем основано использование его в схеме РСК для удаления из анализируемого воздуха всех (или большинства) соединений с функциональными группами, мешающими идентификации углеводородов [3, 344].

Таблица I.71. Реакторы для РСК-идентификации примесей органических соединений* [3]

№ реактора	Состав реагентов	Задерживаются в форколонке	Контролируемые компоненты	Сорбционно-десорбционная система	Детектор
------------	------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------------	----------

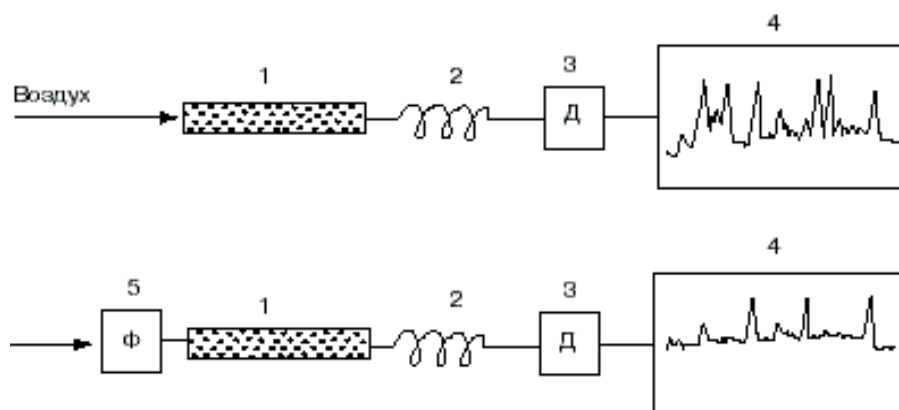


Рис. 1.62. Схема анализа загрязненного воздуха с использованием приемов РСК. 1 — концентратор с сорбентом; 2 — хроматографическая колонка; 3 — детектор; 4 — самописец; 5 — форколонка.

1	Алюмогидрид лития, фосфорные кислоты**, ацетат свинца. Версамид 900***	Соединения с функциональными группами	Углеводороды	Активный уголь (ацетон)	ПИД
2	Цеолит 5А, конц. серная кислота, ацетат свинца, фосфорные кислоты	Углеводороды, серу-, азот- и кислород-содержащие соединения	Хлоруглеводороды	Активный уголь (толуол или хлорбензол)	ПИД ЭЗД
3	Цеолит 5А, конц. серная кислота. Версамид 900	Углеводороды, соединения азота, кислорода и галогенов	Серусодержащие соединения	Полисорб-1 (ацетон)	ПФД ПИД
4	Цеолит 5А. Версамид 900	н-Углеводороды, хлоруглеводороды	Соединения азота	Силикагель (спирты)	ПИД
5	Нитрат серебра, фосфорные кислоты. Версамид 900, ацетат свинца	Соединения серы, азота и галогенов	Кислород-содержащие соединения	Силикагель (метанол, вода)	ПИД

* Исследованы органические соединения C_3-C_{12} с т. кип. до $250^{\circ}C$;

** H_3PO_3 и H_3PO_4 ;

*** Полиамидный эластомер.

В качестве примера приведем схему пробоотбора (РСК-идентификации) при определении углеводородов в воздухе (рис. 1.63).

После поглощения органических соединений с функциональными группами в ловушку с активным углем БАУ попадают лишь углеводороды, для идентификации которых достаточно использовать индексы удерживания.

Действие дохроматографического реактора-форколонки основано на том,

* Метод РСК в основном используют для идентификации и определения загрязнений воздуха.

что различные комбинации цеолита 5А с химическими реагентами позволяют по крайней мере на 70—80% удалять из анализируемого воздуха большинство сопутствующих примесей, пропуская неизменными в концентратор с адсорбентом контролируемые компоненты. При этом алюмогидрид лития восстанавливает соединения кислорода, серы и азота, благодаря чему в форколонке задерживаются альдегиды, спирты, кетоны, кислоты, нитросоединения, нитрилы и другие органические соединения. Смесь фосфорной и фосфористой кислот реагирует с аминами, третичными спиртами и эпоксидами, а ацетат свинца удаляет из анализируемой смеси примеси соединений серы (сульфиды, меркаптаны, дисульфиды и др.).

Благодаря Версамиду 900 в реакторе поглощаются соединения с активными атомами галогенов, а колонка с цеолитом 5А необратимо задерживает примеси углеводородов нормального строения (парафины, олефины, диены и ацетилены), а также нормальные спирты и альдегиды. Концентрированная серная кислота разрушает и задерживает в реакторе олефины, ароматические углеводороды и соединения кислорода.

Реактор-форколонка представляет собой стеклянную трубку (10—20 см Ч 4—6 мм), заполненную несколькими слоями реагентов и сорбентов, отделенными друг от друга тампонами из стекловолокна. Химические реагенты наносят на твердый диатомитовый носитель из расчета 20—60% по массе или смешивают с ним в отношении 1:1. Динамическое сопротивление такой колонки невелико и дает возможность пропускать воздух со скоростью 0,3—0,5 л/мин через последовательно соединенные реактор и концентратор с сорбентом (стеклянная трубка 10 см Ч 4 мм).

Все реакторы рассчитаны на эффективное поглощение примесей вредных веществ при температуре окружающего воздуха в течение времени, достаточного для накопления в концентраторе необходимого для хроматографического определения количества контролируемых компонентов [344].

Метод РСК позволяет избежать многих осложнений при извлечении примесей вредных веществ из воздуха, существенно уменьшить вероятность артефактов и повысить надежность результатов идентификации целевых компонентов в любых смесях загрязнений. Этот метод можно с успехом использовать также в анализе загрязнений воды и почвы [3, 343, 344].

6.3. Влияние условий пробоотбора на эффективность сорбции примесей

В практике анализа воздуха к теоретическим расчетам для выбора сорбентов обращаются пока еще сравнительно редко. Большинство исследователей, к сожалению, ограничивается лишь фактом наличия или отсутствия проскока в используемой сорбционной системе. Иногда прибегают к выбору условий пробоотбора на основании хроматографических измерений объемов удерживания концентрируемых примесей и построения линейных зависимостей хроматографических характеристик от температуры колонки ($\lg V_R - 1/T$). Нужные для практической работы значения V_R получают экстраполяцией до значений

объемов удерживания при обычной температуре (18—20°C). Однако такой подход к оценке сорбентов недостаточно корректен. При этом не учитывается влияние многочисленных внешних факторов (влажность воздуха, скорость потока, явления соадсорбции примесей и т. д.), а при экстраполяции данных, как уже отмечалось выше, точность определения сорбционной емкости адсорбента невысока. Метод компиляции литературных данных из существующей информации по вопросам пробоотбора также не может служить достаточно надежным средством для выбора селективного и эффективного сорбента, так как слишком многочисленны варианты влияния различных факторов на концентрирование непроверенных веществ и их смесей [345].

Для концентрирования примесей из воздуха необходимо учитывать все факторы, влияющие на эффективность отбора пробы, особенно при длительном отборе. С этой целью следует рассмотреть модель процесса отбора пробы на твердый сорбент в концентрационной трубке с двумя слоями сорбента, которую наиболее часто используют за рубежом при концентрировании примесей на активный уголь. Первая секция такой колонки (2/3 ее длины) содержит обычно 100 мг угля, а вторая (1/3 длины) служит для определения проскока и содержит 50 мг угля.

При аспирировании через такую колонку пробы воздуха с концентрацией анализируемого соединения c_0 в начальной стадии процесса сорбции соединение распределяется по первой секции сорбента, как показано на кривой распределения (кривая 1 на рис. 1.64). После продолжительной сорбции эта секция становится насыщенной, т. е. устанавливается равновесие и скорости сорбции и десорбции паров равны (кривая 2). Сорбционный фронт движения вдоль первой секции трубки и собирается во второй (задней) секции. Если концентрирование продолжительно во времени, то равновесная зона удлиняется и соединение начинает проскакивать через концентрационную трубку за время \square_n (кривая 3). Проскок (кривая 4) является причиной появления анализируемого соединения на выходе из концентратора, и когда весь сорбент насыщен, концентрация на выходе из трубки приближается к концентрации c_0 на входе в нее.

Проскок определяется по обнаружению анализируемого соединения на выходе из концентрационной трубки (в процентах от исходной концентрации c_0). В практике пробоотбора проскок, по данным NIOSH, обычно составляет около 5% [239]. Объем до проскока (в л) является произведением скорости отбора пробы \square на время отбора \square , его используют для более корректной оценки эффективности сорбции примесей. Существует примерное (приближенное) правило, согласно которому не происходит значительной потери анализируемого вещества, если в 1/3 задней секции трубки находится менее 10% общего количества сконцентрированного вещества. Если же это количество возрастает до 25%, то потери вещества при концентрировании считаются наиболее вероятными. Ниже обсуждаются факторы, влияющие на эффективность концентрирования примесей на твердых сорбентах. Вклад каждого фактора зависит от специфичности сорбента и сорбата [1].

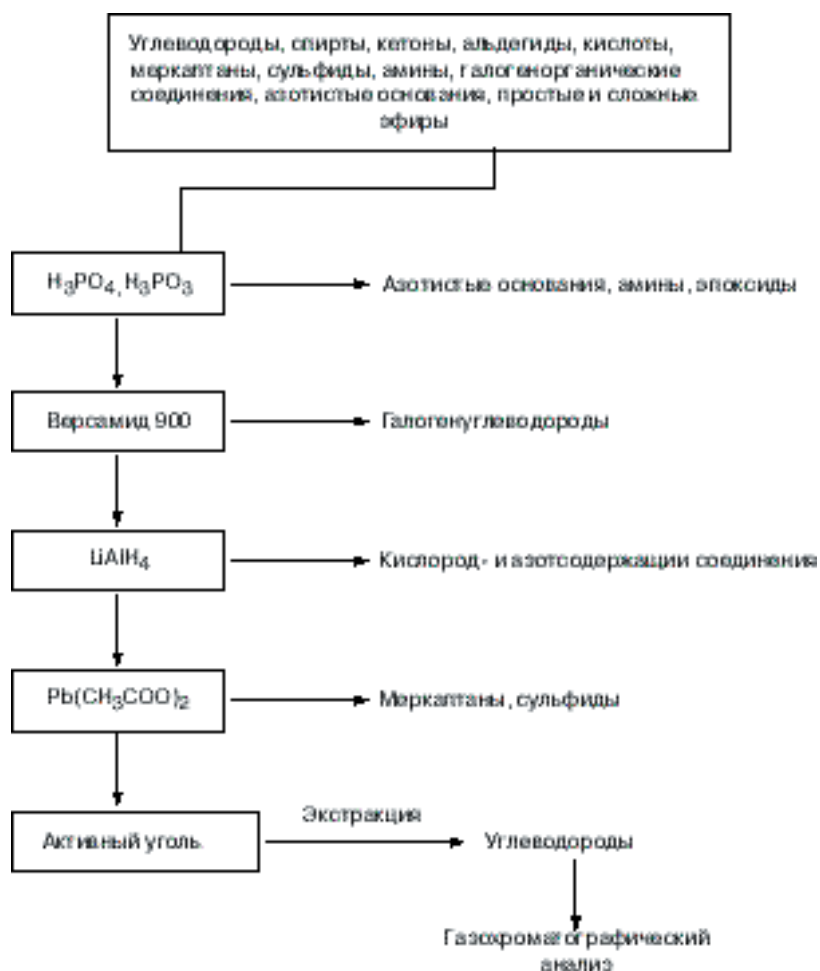


Рис. 1.63. Схема РСК-идентификации углеводородов в сложных смесях загрязнений воздуха [3].

6.3.1. Свойства соединения

Влияние свойств токсичных примесей на эффективность сорбции рассмотрено в работе [239]. Однако ясности в этом вопросе нет, существует мнение, что иногда легче получить экспериментальные данные о сорбируемых примесях, чем найти однозначные сведения в опубликованной литературе. Некоторое представление о влиянии природы анализируемых примесей на их сорбцию может дать графическая зависимость объема (или времени) до проскока от физических свойств соединений (рис. 1.65) полученная экспериментально или взятая из литературных данных. Как видно из рис. 1.65, вплоть до 120°C время до проскока

линейно растет с ростом температуры кипения сорбируемых на активном угле соединений. Пользуясь этой корреляцией, можно на основании температуры кипения неизвестных веществ сделать некоторые предположения о механизме их сорбции и времени до проскока, учитывая также влияние других факторов. Таблица 1.72. Сорбционно-десорбционные системы для анализа примесей [1]

Сорбент	Растворитель-экстрагент	Типы анализируемых соединений
Активный уголь	Сероуглерод, метилхлорид, эфир (иногда с добавкой 1% метанола или 5% изопропанола)	Наиболее широко используемый сорбент для смеси летучих органических соединений: метилхлорид, винилхлорид, алифатические и ароматические углеводороды, ацетаты, кетоны, спирты, хлорированные алифатические углеводороды и т. д.
Силикагель	Метанол, этанол, диэтиловый эфир, вода	Высококипящие и полярные соединения: спирты, фенолы, хлорфенолы, хлорбензолы, алифатические и ароматические амины, кислоты и др.
Активный оксид алюминия	Вода, диэтиловый эфир, метанол	Высококипящие и полярные соединения, которые трудно извлекаются из силикагеля: спирты, гликоли, кетоны, альдегиды, аминспирты, феноксиусные кислоты и т. д.
Пористые полимеры (амберлит ХАД-2, тенакс, хромосорбы 101, 102, 106, порпаки N и Q, полисорбы)	Эфир, гексан, дисульфид углерода, спирты	Широкий круг соединений: фенолы, кислые и основные органические вещества, многофункциональные органические соединения и др.
Карбонизированные резины (углеродсодержащие полимеры): саранский уголь, карбосивы В и S, амберсорбы ХЕ-340, ХЕ-347, ХЕ-348	Эфир, гексан	Высоколетучие соединения (часто лучше, чем активный уголь): метилхлорид, винилхлорид, хлороформ, диметиловый эфир, углеводороды C ₁ —C ₃ и др.
Химически связанные хроматографические насадки	Эфир, гексан, метанол	Высококипящие соединения, пестициды, гербициды, полиядерные ароматические соединения и др.
Импрегнированные сорбенты (сорбенты, покрытые химическими реагентами)	Термодесорбция	Соединения, содержащие функциональные группы, и соединения, обладающие специфическими химическими свойствами

Некоторые исследователи пытаются получить сведения о механизме и зна-

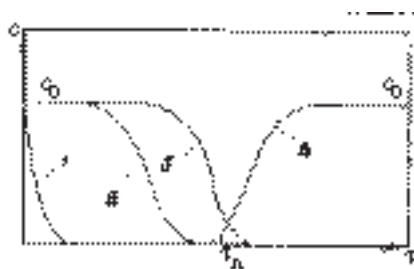


Рис. 1.64. Концентрационное распределение примесей в твердом сорбенте в процессе сорбции [345]. 1—3 — кривые распределения; 4 — кривая проскока.

чениях сорбции примесей на основании хроматографического определения удельного удерживаемого объема исследуемых веществ. Однако эти данные не являются надежными, поскольку у разных авторов они различаются иногда на 1—2 порядка [239]. Анализ значений сорбции примесей ловушками с полимерными сорбентами показал, что при концентрировании однотипных соединений (например, соединений гомологического ряда) наиболее летучие компоненты (дихлорметан, хлороформ, тетрахлорид углерода) имеют наименьший удерживаемый объем.

6.3.2. Природа сорбента

При рассмотрении селективности сорбента и ее влияния на эффективность концентрирования одновременно следует учитывать и степень десорбции примесей после концентрирования. Часто необходим компромисс для получения приемлемой сорбционной системы. Некоторые из таких систем перечислены в табл. 1.72.

Как видно из этой таблицы, некоторое перекрытие областей сорбции приведенных сорбентов делает возможным выбор наиболее подходящей системы пробоотбора при улавливании смесей веществ.

В известном приближении, время до проскока для примесей органических соединений на угле в значительной мере зависит от температуры кипения соединений, а на полярных сорбентах (силикагель и оксид алюминия) — от полярности концентрируемого соединения. При сорбции на пористых полимерах, таких, как тенакс и амберлит ХАД-2, наиболее важны температура кипения примесей и способность их молекул к поляризации. Следует помнить, что выбор сорбента является компромиссом между сорбционными и десорбционными свойствами данного химического соединения. Например, уголь является отличным сорбентом для многих соединений, в то время как десорбция с угля для большинства из них сильно затруднена.

Трудной задачей является выбор сорбента для улавливания из воздуха микропримесей такого токсичного вещества, как метанол. Для этой цели используют силикагель, концентрационные трубки с большим количеством активного угля (200—300 мг) или оказавшийся селективным по отношению к метанолу цеолит 3А. Однако ни один из этих сорбентов не является идеальным. Последнее обстоятельство объясняется, очевидно, строением и свойствами этого токсичного

химического соединения. Интересно, что из всех полимерных пористых сорбентов (ППС) метанол лучше всего удерживается полярными пораками Т и хромосорбом 107. Объемы до проскока MeOH на этих сорбентах равны 3,60 и 3,25 л/г, тогда как для других соединений (углеводородов, эфиров, альдегидов, аминов и хлоруглеводородов) они в 4—5 раз больше. Возможно, что для этой цели найдет применение новый углеродсодержащий адсорбент на основе тефлона [1].

Обладая высокой удельной поверхностью (около 800 м²/г) и значительной термостабильностью (верхний температурный предел использования 290°С), этот адсорбент пригоден для концентрирования из воздуха микропримесей полярных соединений (метанол и этанол) и углеводородов. Адсорбционная емкость адсорбента на основе тефлона по отношению к метанолу составляет 1,184 мг/г, а для этанола она лишь немногим меньше — 1,012 мг/г. Ловушка с таким наполнителем будет предпочтительнее сорбировать спирты, так как для n-парафиновых углеводородов ее сорбционная емкость не выше 0,6—0,69 мг/г. Сконцентрированные на тефлоновом сорбенте спирты можно вытеснить из концентрационной трубки нагреванием до 277°С. Этот адсорбент успешно применяют для определения микропримесей токсичных органических соединений (в числе которых метанол) в атмосфере экспериментальных биологических контейнеров.

Таким образом, разумный выбор подходящего сорбента для улавливания из загрязненного воздуха примесей токсичных соединений определяется множеством различных факторов, из которых, в первую очередь, важны свойства исследу-

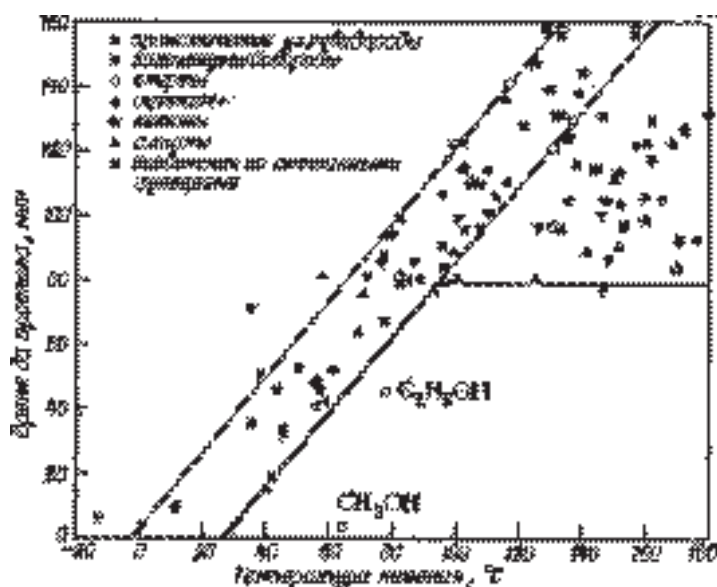


Рис. 1.65. Зависимость времени до проскока примесей органических соединений на активном угле от температуры кипения [345].

емых соединений, природа сорбента и возможность полного извлечения примесей из сорбента после концентрирования. Правда, при этом следует учитывать и такие уже упоминавшиеся факторы, как предварительная обработка (активация) сорбента и его количество. В общем случае, если количество сорбента увеличить вдвое, объем до проскока тоже удваивается. Этот прием иногда успешно используют при улавливании плохо сорбирующихся соединений, например метанола на активном угле. Активация сорбента очень сильно влияет на эффективность поглощения примесей. Например, по эффективности сорбции различаются не только активные угли, но и отдельные партии одного и того же угля [1].

Если исключить хемосорбенты, то селективность твердых сорбентов в общем случае невысока. Как правило, каждый из них способен сорбировать из воздуха довольно много примесей паров органических соединений и некоторые неорганические газы (см. раздел 6.1). И если для объяснения сродства силикагеля к полярным соединениям существует приемлемая теория (полярные силанольные группы на поверхности адсорбента), то механизм селективной сорбции примесей некоторых соединений на углеродсодержащих и полимерных сорбентах пока не ясен.

Трудно говорить о специфичности сорбентов при анализе многокомпонентных смесей токсичных соединений загрязненного воздуха, поскольку все они в большей или меньшей степени сорбируют органические соединения разных классов. Однако о некотором сродстве сорбентов к тем или иным соединениям можно судить на основании экспериментальных данных. Так, тенакс лучше других пористых полимеров улавливает хлоруглеводороды, фенолы и ароматические углеводороды, порapak N более эффективно задерживает примеси кислородсодержащих органических веществ и алифатические галогенуглеводороды, а полярные порapakи типа R используют для улавливания паров аминов и инсектицидов. Хромосорб 103 незаменим при улавливании из воздуха одорантов различной природы [1].

Интересные сведения о влиянии природы адсорбента на сорбцию примесей получены в работе [346], в которой обнаружена корреляция между объемом микропор угля и количеством адсорбированного стирола. Оказалось, что эффективность адсорбции не зависит от площади поверхности и структуры адсорбента, но обусловлена пространственным соответствием молекул стирола порам угля. Очевидно, подобный стерический эффект влияет на аномально большую емкость по отношению к метанолу активного угля, полученного восстановлением тефлона. Последний адсорбент (см. выше) с площадью удельной поверхности $800 \text{ м}^2/\text{г}$ во много раз превосходит по сорбционной емкости к метанолу все другие типы активных углей. С другой стороны, остается неясным механизм улавливания токсичных паров метанола цеолитом 3A, в то время как примеси других органических соединений вовсе не задерживаются этим адсорбентом.

При уменьшении размера частиц сорбента (при постоянной массе адсорбционной трубки) эффективность сорбции увеличивается, так как увеличивается площадь поверхности. Степень извлечения примесей токсичных веществ из воздуха на основании результатов, полученных разными исследователями, иллюстрируется данными табл. I.73 и I.74.

Таблица I.73. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений активным углем [239]

Соединение	Эффективность, сорбции, %	Соединение	Эффективность сорбции, %
Бензол	89—102	Этилметилкетон	67—82
Толуол	74—105	Диоксан	99
м-Ксилол	95—96	Дихлорметан	89—97
Этанол	90	Хлороформ	100—103
н-Бутанол	66—100	Тетрахлорид углерода	95—109
Ацетон	80	Дихлорэтилен	96—98
		Трихлорэтилен	96—106

Таблица I.74. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений активным силикагелем [239]

Соединение	Эффективность сорбции, %	Соединение	Эффективность сорбции, %
Бензол	95—100	Дихлорметан	100
Толуол	96—100	Хлороформ	82
м-Ксилол	95—104	Тетрахлорид углерода	85—100
н-Бутанол	97	Дихлорэтилен	100
Этилметилкетон	97	Трихлорэтилен	94—100
Этилацетат	92—93	Анилин	91
		Нитробензол	93

Углеродные молекулярные сита (карбосивы) эффективно улавливают углеводороды (в том числе и низкокипящие) и хлоруглеводороды, но они не эффективны для адсорбции более полярных соединений, например этанола и ацетона, степень поглощения которых не превышает 3—5%. Для пористых полимеров таких данных значительно меньше. Тенакс GC количественно поглощает бензол, толуол, этилацетат и н-бутанол, но улавливает лишь 68% ацетона, 80% диэтиламина и только 1% этанола, хотя для ацетона поглощение может достигать 97%, а окрезол и дифениламин улавливаются на 90—93%. Эффективность сорбции паров эпоксидов, β -лактонов, сульфонов, нитрозаминов, альдегидов, нитросоединений и хлоралкиловых эфиров на тенаксе и хромосорбе выше 90% и сохраняется неизменной даже при скорости аспирирования воздуха 9 л/мин [1].

Полихлорбифенилы извлекаются из воздуха амберлитом ХАД-2 на 83—97%, а степень сорбции пестицидов хромосорбом 102, тенаксом или пенополиуретаном достигает 78—100%. Предельная сорбционная емкость пористых полимерных сорбентов растет в ряду: ХАД-1 = тенакс GC < порapak P << ХАД-2 < порapak Q < ХАД-7 < ХАД-4. Недостатком почти всех твердых сорбентов, в том числе и полимерных является неполное улавливание низкокипящих соединений.

Проба может быть более представительной, если поместить в ловушку порapak или тенакс в комбинации с углеродсодержащим полимером амберсорб

ХЕ-340, который хорошо задерживает примеси легколетучих веществ. Ловушка для улавливания из воздуха смесей токсичных соединений неизвестного состава (см. также раздел 4.8) практически полностью поглощает из воздуха примеси органических соединений различной молекулярной массы в концентраторе с тенаксом GC, хромосорбом 106 и амберсорбом ХЕ-340. Такая ловушка минимально задерживает пары воды, азот, кислород и диоксид углерода. Эффективность улавливания пористыми полимерами микропримесей загрязнений демонстрируют данные табл. I.75.

Таблица I.75. Эффективность сорбции примесей паров органических соединений пористыми полимерами [1]

Сорбат	Концентрация (с $\square 10^{-4}$), %	Эффективность сорбции, %	Сорбент
Уксусная кислота	10	95—101	Порапак N
Бензол	10	99—105	Порапак N
Бензилхлорид	1	83—93	Порапак N
Бис(хлорэтиловый) эфир	5	98—106	Порапак N
n-Бутанол	50	100—102	Порапак N
Бутилбензилфталат	5	91—96	Тенакс GC
Диметилацетамид	10	102—104	Тенакс GC
Дихлорпропан	75	94—101	Порапак N
Дихлорпропен	75	88—89	Порапак N
m-Ксилол	100	101—102	Порапак N
Метиленхлорид	200	91—98	Порапак N
Монохлорбензол	75	102—104	Порапак N
n-Нитроанилин	1	93—96	Тенакс GC
ПХБ (Ароклор 1016)	5	91—114	Тенакс GC
Стирол	100	92—101	Тенакс GC
Толуол	100	100—101	Порапак N
Трихлорэтилен	100	93	Порапак N
Триэтиламин	25	98—101	Порапак N
Фенол	5	93—94	Тенакс GC

Таблица I.76. Объемы до проскока для различных соединений (в л/100 мг) [1]

Соединение	Активный уголь	Тенакс GC	Соединение	Активный уголь	Тенакс GC
Толуол	23,1		Тетрахлорэтилен	33,2	
Стирол	29,1		Хлорбензол		30
Этилметилкетон	8,2	2	Анилин		98
Метилхлороформ	5,8		Нитрометан		4
Трихлорэтилен	11,9	5			

Как видно из табл. I.75, пористые полимерные сорбенты практически полностью поглощают содержащиеся в воздухе пары кислород-, хлор- и азотсодержащих токсичных веществ, а также углеводороды и некоторые высококипящие соединения. Точность пробоотбора m-ксилола и фенола несколько выше для

пористых полимеров, чем для активного угля. В первом случае она составляет $\pm 25\%$ от истинной концентрации при 95% доверительной вероятности.

Существуют определенные корреляции между объемом до проскока и сорбционной емкостью ловушки с адсорбентом. В табл. I.76 представлены результаты измерения объемов до проскока на активном угле и тенаксе GC.

Для некоторых соединений наиболее часто отбираемый объем воздуха 10 л слишком велик для ловушки, содержащей лишь 100 мг адсорбента. Кроме того, замечено, что объем до проскока различных хлорсодержащих органических соединений меняется при использовании активного угля. Вместо объема до проскока иногда используют сорбционную емкость пробоотборника (сорбента), которая может служить своеобразным индикатором и показывать, происходит ли проскок, если количество сконцентрированного соединения приближается к емкости ловушки для данного вещества. Это положение подтверждается данными NIOSH, представленными в табл. I.77.

Таблица I.77. Сорбционная емкость пробоотборника с активным углем для улавливания паров органических соединений [239]

Соединение	Емкость сорбента, мг/г	Соединение	Емкость сорбента, мг/г
Бензол	60	Дихлорметан	45
Толуол	280	Тетрахлорэтан	210
Стирол	145	Метилхлороформ	110
Этилметилкетон	90	Трихлорэтилен	100

6.3.3. Скорость потока воздуха

Скорость анализируемого воздуха через трубку с сорбентом должна быть такой, чтобы необходимый для количественного определения объем воздуха отобрать эффективно и в оптимальное время. Если скорость слишком высока, возрастет сопротивление сорбента, и время нахождения примесей вредных веществ в трубке с сорбентом может быть слишком коротким для эффективной адсорбции. Обычно скорость пробоотбора устанавливают от 100 мл/мин до нескольких литров в 1 мин. Очень высокие скорости, например 800 л/мин, используют для аспирирования воздуха через блоки из полиуретановой пены при определении очень низких концентраций пестицидов в атмосферном воздухе.

Влияние скорости потока на эффективность сорбции примесей изменяется с сорбентом. Одна из важнейших характеристик концентрационной колонки — неэффективная высота колонки — возрастает с увеличением скорости потока воздуха через сорбент. Иногда при достижении оптимальной скорости отбора пробы не наблюдается увеличения объема до проскока с понижением скорости потока. В других случаях эффективность сорбции непрерывно возрастает, как показано на рис. I.66. Максимальная эффективность поглощения примесей для угля из кокосового ореха достигается при скорости 100 мл/мин, в то время как для саранского угля эффективность непрерывно растет. Весьма важным услови-

ем при сравнении результатов сорбции примесей, полученных на трубках различных размеров, является линейность скорости потока воздуха при прочих оптимальных условиях пробоотбора. В общем случае адсорбционная емкость трубки с углем увеличивается с уменьшением линейной скорости воздуха [1].

6.3.4. Объем отобранного воздуха

Адсорбционная колонка действует как хроматографическая колонка, и под влиянием потока воздуха примеси загрязнителей будут двигаться вдоль колонки. Объем воздуха, который пропущен через колонку, когда сорбируемые примеси начинают выходить из колонки, соответствует объему до проскока. Этот объем является функцией природы адсорбируемого соединения и адсорбента, и обычно летучие соединения имеют очень небольшой объем до проскока.

Для количественного анализа объем воздуха должен быть таким, чтобы обеспечить достаточное количество определяемого вещества для его надежного определения выбранным методом. Этот объем можно вычислить, например, по уравнению:

$$V = C/\text{ПДК} \quad (2)$$

где C — предел обнаружения вещества, мг; ПДК — максимально разовая предельно допустимая концентрация, мг/м³.

Однако объем пробы воздуха, вычисленный по этому уравнению, является необходимым, но часто далеко не оптимальным. Для получения оптимального значения следует учитывать множество факторов, влияющих на сорбцию примесей на сорбентах. Идеально объем отобранного воздуха должен быть меньше объема до проскока наиболее летучих соединений пробы. В тех случаях, когда это невозможно, можно внести поправку на основании предварительного определения эффективности адсорбции примесей. Объем пробы воздуха обычно составляет несколько литров, а чаще всего он равен примерно 10 л. При определении очень низких концентраций загрязнителей в атмосфере обычно отбирают гораздо большие объемы воздуха, чтобы накопить в ловушке достаточное для достоверного определения количество вещества.

6.3.5. Температура концентрирования

Хотя адсорбция возрастает при понижении температуры, на практике бывает неудобно применение низких температур непосредственно на месте отбора пробы, а часто возникает также опасность возможного замерзания паров воды и даже диоксида углерода. Последнее обстоятельство выводит из строя ловушку для улавливания примесей. Поэтому главные (целевые, наиболее токсичные) компоненты пробы, за исключением легколетучих соединений, должны сорбироваться с высокой эффективностью при температуре окружающей среды. Охлаждаемые ловушки с сорбентом применяют многие исследователи для улавливания низкокипящих соединений, причем степень охлаждения в зависимости от состава и температуры кипения примесей может сильно колебаться. Для извлечения из атмосферы низких концентраций углеводородов температура может колебаться

от -60 до -120°C .

При увеличении температуры уменьшается объем до проскока. Для активного угля на каждые 10°C возрастания температуры ловушки с сорбентом время до проскока будет уменьшаться примерно на $1-10\%$. Методы определения надежности адсорбента, а также данные о зависимости времени хранения пробы от температуры и влажности воздуха приведены в работах [239, 256, 345].

В процессе хранения пробы происходит миграция сорбированных соединений из фронтальной секции трубки в заднюю (см. рис. I.65). Для легколетучих соединений после установления равновесия в задней секции может находиться до 33% вещества пробы. Это количество может быть уменьшено охлаждением пробы или разделением задней и фронтальной секции [239].

6.3.5а. Влажность воздуха

Увеличение влажности приводит к уменьшению объема до проскока. Этот эффект обусловлен свойствами сорбента и сорбата. Уменьшение объема пропускаемого воздуха и скорости потока несколько уменьшают это влияние. Хотя на угле сорбируется лишь небольшое количество воды, высокое процентное отношение концентраций молекул воды и анализируемого вещества сильно влияет на равновесный процесс сорбции — десорбции примесей и иногда увеличивает проскок до 50% . Еще больший эффект наблюдается для очень низких концентраций сорбата при высокой влажности анализируемого воздуха. Полярные сорбенты, такие, как силикагель или оксид алюминия, адсорбируют пары воды гораздо сильнее, чем большинство органических соединений. Это не только непрерывно понижает эффективную длину сорбционной трубки, но и приводит к десорбции уже сорбированных соединений. Последний эффект следует рассматривать в зависимости от соадсорбции примесей [1].

6.3.6. Соадсорбция

Рассмотренные выше закономерности динамической сорбции примесей на твердых сорбентах были выведены для индивидуальных загрязнителей воздуха. Если же сорбируются два соединения или более, то соединения, удерживаемые сильнее будут замещать в сорбенте менее прочно удерживаемые на его поверхности вещества. Это приведет к уменьшению эффективной длины слоя сорбента (рис. I.67), т. е. к понижению сорбционной емкости ловушки.

Изменение объема до проскока из-за присутствия в анализируемой смеси других загрязнителей иллюстрируется рис. I.68 на котором изображен фронтальный анализ трех типичных для воздуха соединений. Эффект понижения активности сорбента наблюдается особенно сильно для соединения с «промежуточным» объемом до проскока (n -пентан) из-за конкурентной сорбции диэтилового эфира и n -гексана. Первое из этих двух соединений меньше влияет на изменение сорбции n -пентана, поскольку оно элюируется раньше, чем n -гексан. Для данных соединений при заданной концентрации можно вычислить содержание того или иного соединения на поверхности адсорбента, зная объемы до проскока индивидуальных веществ и объемы до проскока при сорбции смеси. Количество сорбиро-

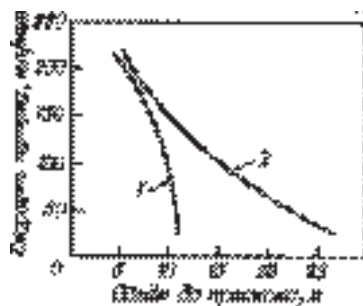


Рис. 1.66. Зависимость эффективности сорбции примесей винилхлорида на активном угле от скорости аспирирования воздуха [345]. 1 — уголь из кокосового ореха; 2 — саранский уголь.

ванного соединения соответствует площади между сплошной кривой и линией, проведенной через точки перегиба А, Б и В этой кривой.

На полярных сорбентах (силикагель, оксид алюминия) соединения с наибольшей диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом удерживаются наиболее сильно. Из неполярных соединений сильнее поглощаются сорбентом соединения с высокой температурой кипения или с большим молекулярным объемом.

6.3.7. Концентрация

Проскок происходит раньше при высоких концентрациях веществ. Для оценки времени до проскока в случае угля можно, очевидно, воспользоваться уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха [345]:

$$\lg \square = \lg a + b \lg c \quad (3)$$

где \square — время до проскока; c — концентрация сорбата; a и b — константы, зависящие от температуры.

Графическая форма уравнения Фрейндлиха представлена на рис. 1.69. Как видно из рисунка, существует линейная зависимость логарифма времени до проскока от логарифма концентрации сорбируемого соединения. Эта линия имеет наклон ($b = \text{tg } \square$), а $\lg a$ соответствует отрезку, отсекаемому этой линией на оси ординат (например, ОА). Кроме того (как следует из этого же рисунка), правая часть уравнения (3) уменьшается при увеличении влажности анализируемого воздуха в случае концентрирования микропримесей токсичных веществ. В результате уменьшается $\lg \square$, т. е. уменьшается объем до проскока и понижается эффективность сорбента.

Некоторые сведения о механизме сорбции примесей можно почерпнуть из зависимостей объема до проскока от концентрации загрязнений при постоянных (рис. 1.70) и изменяющихся условиях сорбции (рис. 1.71) на карбопаке В и тенаксе GC. Содержание рисунков подтверждает основные выводы проведенной выше дискуссии о влиянии различных факторов (концентрация, влажность, свойства сорбата и сорбента и др.) на сорбционную емкость трубки с сорбентом. Как видно из рис. 1.70, на карбопаке В лучше удерживаются соединения с высокой температурой кипения и большой молекулярной массой, например *n*-гептан, хуже всего удерживаются полярные вещества, например диэтиловый эфир. По мнению авторов

работы [347], влажность воздуха не влияет на эффективность сорбции примесей на гидрофобных сорбентах, и сорбционная емкость углеродсодержащих сорбентов значительно выше, чем у пористых полимеров. Последнее обстоятельство хорошо иллюстрируется рис. I.71. На тенаксе GC объем до проскока н-гексана примерно в 3,5 раза меньше, чем на карбопаке В. В то же время линейная зависимость объема до проскока н-гексана на карбопаке В от концентрации этого углеводорода в аспирируемом воздухе, как показано в работе [347], не изменяется при увеличении влажности исследуемого воздуха от 20 до 80%. Удерживание полярного сорбата, например ацетона, на пористых полимерных сорбентах сильнее всего на полярных полимерах (хромосорб 107, порапак N и T), а наименьший объем до проскока у ацетона наблюдается при концентрировании его на неполярных пористых полимерах порапак Q и хромосорбах 101 и 103 (рис. I.72).

6.4. Десорбция примесей из сорбента

Десорбция является наиболее важным моментом сорбционно-десорбционного процесса извлечения примесей из воздуха, определяющим достоинства пробоотбора. Существует по крайней мере пять методов десорбции примесей из адсорбционной трубки [1]: 1) экстракция растворителем; 2) экстракция в аппарате Сокслета; 3) термодесорбция; 4) вакуумная десорбция; 5) десорбция паром.

6.4.1. Экстракция растворителем

Этот метод очень прост по выполнению: адсорбент из трубки высыплют в измеренный объем растворителя и оставляют в закрытой колбе в течение времени, необходимого для полного извлечения примесей, после чего экстракт анализируют хроматографическим, спектральным или любым другим приемлемым методом. К недостаткам метода следует отнести разбавление пробы. Кроме того, теоретически эффективность десорбции не может быть 100%, хотя часто она приближается к этому значению [348].

Метод экстракции растворителем широко используют для извлечения из сорбентов примесей органических и неорганических соединений. В частности, метод экстракции рекомендован [239] для угля при газохроматографическом анализе примесей. В колбу с 0,5 мл сероуглерода вносят 100 мг адсорбента и оставляют на 30 мин. При использовании большей массы угля рекомендуют взбалтывать смесь 30 мин и оставлять ее на 3 ч для более полного извлечения примесей, хотя основная масса сконцентрированного вещества экстрагируется в первые 15 мин после добавления растворителя.

Чаще других экстрагентов, особенно за рубежом, используют сероуглерод, который извлекает из угля многие примеси органических соединений почти на 100% и не регистрируется ПИД. Серьезным недостатком этого растворителя является высокая токсичность. Еще более эффективна для экстракции примесей из сорбентов смесь сероуглерода и метанола (95 : 5), хотя обнаружено после анализа экстракта методом газовой хроматографии, что десорбция в течение 4 ч приводит к появлению в экстракте новых соединений (сульфиды, меркаптаны, полит-

иоэфиры), загрязняющих пробу [345].

Для экстракции примесей оказался эффективным и бензиловый спирт, извлекающий многие органические соединения практически на 100%. Однако этот растворитель трудно получить свободным от примесей даже после перегонки на эффективных колонках. Проблему очистки растворителей, используемых для экстракции примесей, удается решить далеко не всегда. Одним из главных требований к десорбентам является отсутствие примесей, мешающих анализу (газовая хроматография, ИК-спектроскопия и др.). Иногда даже после тщательной очистки растворители (циклогексан, метилхлорид, метанол и др.) содержат несколько десятков примесей, следовые количества которых (фталаты, алканы, хлоруглеводороды и др.) мешают анализу, например, при газохроматографическом определении пестицидов. Но некоторые из достаточно эффективных растворителей, например хлорбензол, можно очистить от примесей простой перегонкой с дефлегматором.

Институтом профессиональной гигиены США опубликован список растворителей-десорбентов (табл. I.78), которые более чем на 80% извлекают примеси

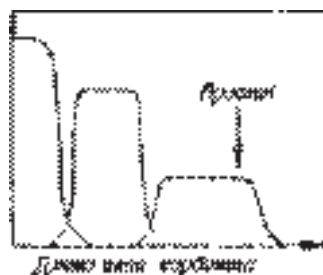


Рис. I.67. Зависимость эффективной длины слоя сорбента от сорбции [345].

органических соединений из угля (рекомендованный объем пробы воздуха — 10 л).

При выборе растворителя следует учитывать все перечисленные факторы, а также селективность растворителя и соответствие его той или иной сорбционно-десорбционной системе (см. табл. I.72).

Таблица I.78. Растворители-десорбенты для извлечения примесей органических соединений из активного угля (эффективность экстракции 80%) [1]

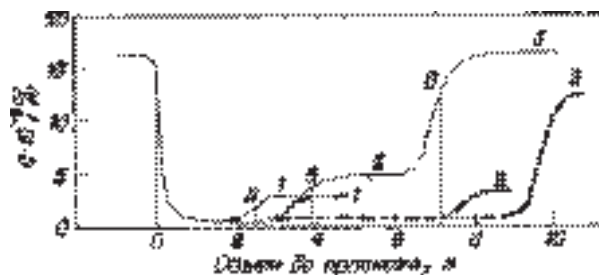


Рис. I.68. Фронтальный анализ трех типичных загрязнителей воздуха на колонке с Карбопаком В [1] (пунктирная линия — индивидуальные соединения, сплошная линия — смесь концентрируемых соединений): 1 — диэтиловый эфир; 2 — н-пентан; 3 — н-гексан.

Растворитель	Т. кип., °С	Растворитель	Т. кип., °С
Акрилонитрил	77,3	Метилметакрилат	100,6
Аллилглицидиловый эфир	153,9	Гексанон-2(метил-н-бутилкетон)	127,2
н-Амилацетат	149,2	□-Метилстирол	160,5
Бензол	80,1	н-Метилстирол	
н-Бутилацетат	126,3	Метилэтилкетон	79,6
н-Бутилглицидиловый эфир	166,4	н-Октан	125,7
н-Бутанол	117,5	Октанон-3(этиламилкетон)	161
н-Гексан	68,95	н-Пентан	36
н-Гептан	98,4	Пентанон-2 (метилпропилкетон)	101,7
N,N-Диметиланилин	194,15	□-Пинен	155—156
о-Дихлорбензол	180,3	н-Пропилацетат	101,6
п-Дихлорбензол	174	Тetraгидрофуран	65,7
Диэтиловый эфир	34,5	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	142
Изоамилацетат	142	Толуол	110,6
Изобутанол	108,5	Фурфурол	161,7
Изооктан	99,2	Хлорбензол	132
Изопропилацетат	89	Циклогексан	80,7
Изопропилглицидиловый эфир	132	Циклогексанон	155,6
Изофорон	215,2	Эпихлоргидрин	116,1
2,6-Лутидин	143	Этилацетат	77,2
Метилакрилат	80,2	Этилбензол	136,2
Метилацетат	57,2	Этилбутилкетон	148,5
Метиленхлорид	40,1	2-Этоксипропилацетат	156,3
Метилизобутилкетон	118		



Рис. I.69. Зависимость логарифма времени до проскока от логарифма концентрации примесей при различной влажности анализируемого воздуха [345]: 1 — относительная влажность 20%; 2 — относительная влажность 80%.

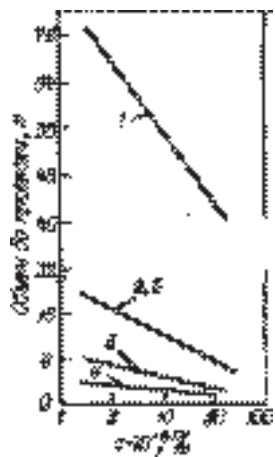


Рис. I.70. Зависимость объема до проскока на колонке длиной 50 см с карбопаком В от концентрации токсичных примесей в атмосфере при 20°C [347]: 1 — н-гептан; 2 — н-гексан; 3 — н-пентан; 4 — диэтиловый эфир; 5 — изобутан.

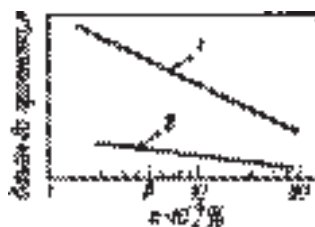


Рис. I.71. Зависимость объема до проскока от концентрации *n*-гексана на колонке длиной 50 см при 20°C (зернистые сорбента 0,84—0,42 мм) [347]: 1 — на карбопаке В; 2 — на тенаксе GC.

Фирма Супелко (США) производит целую серию стандартных пробоотборных трубок (для официальных методик EPA, ASTM и др.) с различными сорбентами (рис. I.73), предназначенных для пробоотбора с последующим извлечением сконцентрированных примесей загрязняющих воздух веществ методом десорбции (экстракции) растворителями [29].

Характеристики некоторых из этих трубок перечислены в табл. I.79.

Таблица I.79. Пробоотборные трубки ORBO для десорбции растворителями [29]

Адсорбент	Масса слоев (А и В)*, мг	Размеры (внешний диаметр X длина), мм
Активный силикагель	150/75	6 Ч 70
2,4-ДНФГ на силикагеле	350	11 Ч 74
Силикагель, обработанный серной кислотой	150/75	6 Ч 70
Тенакс	150/50	То же
Карбосив СИП	130/65	То же
Карбоксен 564	160/80	То же
НВг на Карбоксене 564	400/200	6 Ч 110
Карботрап	100/50	6 x 70
Пенополиуретан	—	7,6 см Ч 22 мм
Активный уголь	100/50	6 Ч 70
Активный уголь, обработанный щелочью	То же	То же
Амберлит ХАД-2	То же	То же

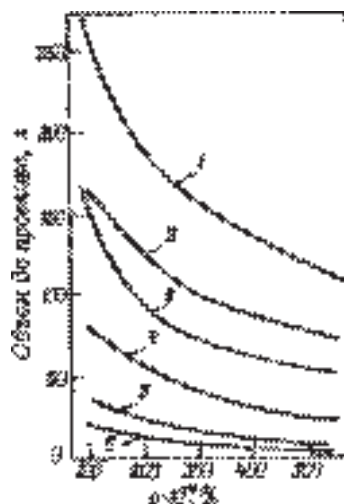


Рис. I.72. Зависимость объема до проскока от концентрации ацетона на пористых полимерных сорбентах [1]: 1 — хромосорб 107; 2 — порапак N; 3 — порапак Т; 4 — порапак Q; 5 — хромосорб 101; 6 — хромосорб 103.

Амберлит ХАД-7	То же	То же
Амберлит ХАД-7, обработанный фосфорной кислотой	80/40	То же
Хромосорб 102	100/50	8 Ч 100
Порапак Q	150/75	6 Ч 100
Порапак R	70/35	6 Ч 70

* См. рис. I.73.

Экстракцию растворителями используют и для пористых полимерных сорбентов. Так, ацетоном извлекают примеси из Газхрома G, метилхлоридом, гексаном, петролейным эфиром, диэтиловым эфиром и водным раствором КОН экстрагируют примеси из смолы ХАД-2, ксилолом экстрагируют примеси из тенакса, а полихлорбифенилы, нафталины и фенолы извлекают из амберлита ХАД-7 эфиром или сероуглеродом с применением ультразвука [1].

Воду часто используют для экстракции водорастворимых соединений из силикагеля или цеолитов, причем степень извлечения может достигать 97%. Для этой же цели применяют и другие полярные растворители или их смеси с водой, например диметилсульфоксид, ацетон, а также смеси сероуглерода и кумола с водой, растворы КОН, метанол, хлороформ и другие органические растворители (углеводороды, хлоруглеводороды и ароматические углеводороды). Экстракцию водой применяют также и при извлечении примесей, сконцентрированных на оксиде алюминия [239, 348].

6.4.2. Экстракция в аппарате Сокслета

Этот процесс является вариантом экстракции растворителем, его чаще всего применяют для извлечения примесей из сорбентов и фильтров, предназначенных для улавливания из воздуха аэрозоля, твердых частиц и паров высокомолекулярных и высококипящих токсичных веществ, таких, как ПАУ, ПХБ, пестициды и др. Этим способом извлекали пробу из хромосорба 102, пенополиуретана и из комбинированной ловушки из фильтра и трубки с активным углем [239, 256].

Недостатком метода является длительность процесса экстракции, необходимого для полного извлечения ПАУ из твердых частиц сажи или ПХБ из пенополиуретана и др. Процесс экстракции в аппарате Сокслета может длиться 10–15 ч и более. Минимальное время экстракции с помощью наиболее эффективных растворителей (бензол, метанол и сероуглерод), необходимое для последующего количественного определения большинства органических веществ, составляет около 8 ч. Метанол позволяет эффективно десорбировать из ловушки и с фильтров сложные эфиры фталевых кислот и соединения кислого характера; циклогексан и циклопентан применяют для извлечения алифатических углеводородов, а бензол, метанол и сероуглерод особенно эффективны при экстракции ПАУ. Для полного извлечения из концентратора с пенополиуретаном или смолой ХАД-2 гербицидов и ПХБ (эффективность улавливания 85–100%) применяют петролейный эфир (экстракция в течение 24 ч) или смесь ацетона и н-гексана. В первом случае можно добиться полноты экстракции пробы 99% [2].

Значительно ускоряется процесс экстракции пробы при использовании ультразвука, например, при извлечении ПХБ, фенолов и нафталинов из ловушки со

150 мг ХАД-2 или ХАД-7. При использовании в качестве растворителя 3 мл сероуглерода вся операция экстракции занимает около 30 мин. Еще более эффективен такой способ извлечения ПАУ из атмосферной пыли. Пробы (мелконарезанный фильтр Петрянова) помещают в стальной цилиндр вместимостью 100—150 мл и приливают бензол из расчета 25 мл на один перхлорвиниловый фильтр. Цилиндр помещают на вибрационный электродинамический стенд, работающий в интервале частот 8—12 Гц. Практически полное извлечение ПАУ (95—100%) достигается за 15—30 мин. Аналогичная установка может быть использована и для ускорения экстракции пестицидов и ПХБ из полиуретановой пены, амберлита или из комбинированной ловушки, состоящей из фильтра и полиуретана [1].

6.4.3. Термодесорбция

Преимущество термодесорбции перед экстракционным способом извлечения примесей из сорбента заключается в отсутствии разбавления пробы. Это позволяет повысить предел обнаружения примесей в воздухе почти в 200 раз по сравнению с таковым в методе экстракции пробы сероуглеродом, при котором из всего объема экстракта, равного 1 мл, берут для анализа аликвотную часть 5 мкл.

Типичная трубка для термодесорбции фирмы Супелко (США) изображена на рис. I.74. Она заполнена тремя слоями углеродсодержащих сорбентов: Карбопак В (слой 10 см), Карбоксен 1000 (слой 6 см) и Карбоксен 1001 (слой 1 см). Слои сорбентов отделены друг от друга силанизированным стекловолокном. Такая многослойная ловушка дает возможность (см. также раздел 4.8) извлекать из воздуха широкий круг ЛОС.

Для достижения наилучших результатов термодесорбции следует учитывать природу и свойства адсорбентов. Идеальная адсорбционная трубка будет улавливать и возвращать целевые компоненты (сконцентрированные за все время пробоотбора) без разложения (термодеструкции) пробы. Скорость термодесорбции должна быть достаточно высокой, чтобы минимизировать время анализа и получить по возможности наиболее эффективное разделение примесей, особенно если после термодесорбции целевые компоненты направляются в хроматографическую колонку при температуре окружающей среды. Следует также использовать термостабильные адсорбенты, что снижает фон загрязнений и предел детектирования [29].

Метод часто используют для извлечения примесей из ловушек с хроматографическими сорбентами и пористыми полимерами, но очень редко для извлечения примесей из угля и других адсорбентов с высокоразвитой поверхностью. В последнем случае термодесорбция сильно затруднена (нужна температура 100—450°C), а ее эффективность мала. Недостатком адсорбентов типа угля является плохая кинетика десорбции, а для всех углеродсодержащих адсорбентов (активные угли, графитированная сажа и углеродные молекулярные сита) характерна повышенная реакционная способность, особенно при повышенной температуре. Кроме того, при высокой температуре десорбции в значительной мере возрастает вероятность взаимодействия адсорбированных примесей не только с сорбентом, но и между собой (реакции разложения, полимеризации, конденсации и т. п.) с

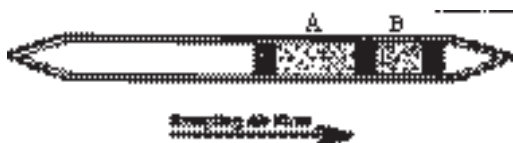


Рис. 1.73. Стандартные пробоотборные трубки с сорбентом для десорбции растворителями (фирма Супелко, США) [29].

образованием новых, отсутствующих в первоначальной пробе веществ, что искажает результаты анализа. Например, при термодесорбции углеводородов C_4 — C_5 некоторые из них изомеризуются при 250°C , образуя «ложные» производные — цис-бутен-2 и цис-пентен-2 [239].

Этого недостатка не имеет метод очень быстрой десорбции пробы с угля с помощью пиролизера по точкам Кюри. Эта техника пробоотбора заключается в уливливании примесей (углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, хлоруглеводороды) ловушкой-концентратором, представляющим собой металлическую проволоку (пиролизер) в виде петли с небольшим углублением для сорбента. В углубление помещают несколько гранул активного угля и выдерживают проволоку несколько минут в атмосфере исследуемого воздуха. Десорбцию сконцентрированных на угле паров проводят 1—10 с при температуре до 480°C . Установлено, что степень термодесорбции по точкам Кюри для всех органических соединений не менее 90%, а продуктов пиролиза не обнаружено. Метод рекомендуют для анализа веществ с большим давлением паров [1].

В некоторых работах используют термодесорбцию с силикагеля и цеолита 5A. Температурный предел десорбции при этом составляет от 100 до 450°C . Возможно, что десорбция из ловушки с молекулярными ситами 5A при пониженном давлении и температуре 250 — 300°C не приведет к разложению пробы, но даже кратковременный нагрев цеолита при нормальном давлении до 250°C или ловушки с силикагелем до 450°C крайне нежелателен. Термодесорбцию с силикагеля можно рекомендовать лишь для извлечения из адсорбента примесей легких углеводородов C_1 — C_3 при температуре не выше 100°C , когда побочные реакции маловероятны. С помощью термодесорбции можно получить хорошее извлечение легких примесей из угля — 93—100% для винилхлорида, 70—99% для метилхлорида и 95—100% для винилиденхлорида [1, 2].

Для извлечения примесей из ловушки с тенаксом ее нагревают до температуры 250 — 300°C при низкой скорости газа-носителя (азот или гелий) или используют для вытеснения примесей программированный нагрев. Термодесорбцию применяют и для извлечения соединений, сорбированных на порпаках P и Q, хромосорбе 101 и других полимерных сорбентах.

Эффективность десорбции органических соединений с хромосорба 101 и активного угля может достигать 85%, а для тенакса это величина превышает 90%. Установлено, что продолжительность нагрева зависит от типа сорбента и увеличивается в ряду: активный уголь < порасил с химически связанной стационарной фазой < хромосорб 104 < тенакс GC < хромосорб 101. При этом следует учитывать верхний температурный предел использования сорбентов, который для карбопака C, тенакса и порпаков Q и T соответственно равен 500 , 373 , 250 и 190°C [2, 29].

В последние годы для десорбции примесей из ловушек с сорбентом стали использовать микроволновой нагрев (МВ), см. также главу III. Так, при определении бензола, толуола и ксилолов в атмосфере помещений и внутри бензоцистерн [384] воздух в течение 20 мин пропускали (расход 40 мл/мин) через трубку с активным углем, а затем сконцентрированные примеси десорбировали в МВ-поле непосредственно в хроматограф. Десорбцию в МВ-поле использовали и при определении в воздухе паров и аэрозоля пестицидов (линдан, ацетамид и др.) [385]. Воздух пропускали через керамическую ловушку, заполненную 50 мг графитированной сажи, а собранный концентрат десорбировали с помощью микроволнового нагрева (220°C) в системе «on-line» в хроматограф с ПИД. Эффективность извлечения составила 80—84% при относительном стандартном отклонении 3—6%. При этом скорость извлечения целевых компонентов из ловушки возрастала с увеличением плотности набивки концентратора, а разложение пробы минимально.

Стандартные пробоотборные трубки (11,5 см Ч 6 мм) с различными сорбентами для улавливания загрязнений воздуха (воды и почвы) с последующей термодесорбцией выпускает ряд зарубежных фирм (см. рис. I.74). В табл. I.80 даны краткие характеристики термодесорбционных трубок фирмы Супелко (США) (см. также разделы 4.2 и 4.3.1).

Таблица I.80. Термодесорбционные трубки для улавливания загрязнений воздуха [29]

Сорбент	Применение
Карботрап В	Соединение C ₅ —C ₁₂ в воздухе
Стекланные шарики Карботрап С	Большие молекулы (ПХБ, алкилбензолы и др.) в воздухе в воде
Стекланные шарики Карботрап В Карбосив S-III	C ₂ —C ₁₄ в воздухе
Карботрап В Карбоксен 1000	Очень летучие и полуметучие соединения в воздухе
Карботрап С Карботрап В Карбосив S-III	C ₂ и более тяжелые соединения в воздухе
Карботрап С Карботрап В Карбосив S-III	Полуметучие (среднеметучие) соединения в воздухе
Карбопак С Карбопак В Карбоксен 1000	Летучие и полуметучие соединения в воздухе
Стекланные шарики Карботрап В Карбосив S-III	Полуметучие соединения в воздухе
Карбопак С Карбопак В Карбоксен 1001	Летучие соединения в воде

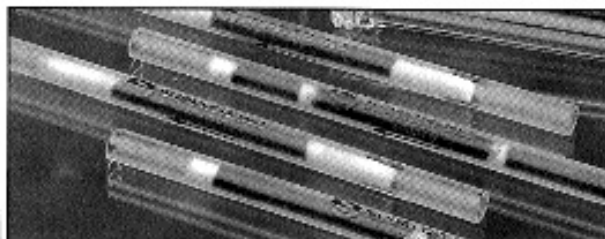
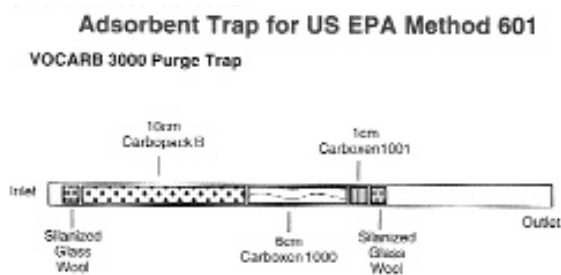


Рис. 1.74. Стандартная пробоотборная трубка VOCARB 3000 (фирма Супелко, США) — А и пробоотборные трубки фирмы Супелко с Карботрапами — В, предназначенные для термодесорбции [29]. Пояснения в тексте.

Карбопак F	Соединения C_5 — C_{30} (термодесорбция из твердых проб), концентрирование полелетучих соединений
Карбопак С	
Карбопак В	
Карботрап F	C_2 и более тяжелые соединения в воде
Карботрап С	
Карботрап В	
Карбоксен 569	
Тенакс ТА	Соединения C_5 — C_{12} в воздухе

Как видно из этой таблицы, в случае использования термодесорбции предпочтение отдается многослойным (комбинированным) ловушкам (см. также раздел 4.8), которые заполнены несколькими сорбентами и позволяют извлекать из воздуха (воды, почвы, твердых образцов) широкий круг ЛОС.

Основной сорбент в этих ловушках — Карботрапы (графитированные сажи). Они гидрофобны (см. раздел 4.2) и могут быть использованы для термодесорбции при высоких температурах без газовой выделений (потерь) из самого сорбента, которые приводят к загрязнению пробы. Эффективность термодесорбции при улавливании ЛОС составляет 100% [29].

После пробоотбора термодесорбционные трубки помещают в специальные автоматические термодесорберы (подобно описаны в главах II и III) или в испаритель газового хроматографа. Концентраторы можно встраивать в газовый хроматограф (рис. 1.75) и использовать такую систему для эффективного анализа.

Для концентрирования используют главным образом полимерные сорбенты (см. табл. 1.80) или силанизированные стеклянные шарики, охлаждаемые парами углекислоты или жидким азотом (метод EPA TO-14 для определения органических примесей в атмосферном воздухе). Использование встроенных систем

минимизирует количество точек конденсирования пробы и позволяет существенно снизить стоимость оборудования по сравнению с классическими внешними (расположенными отдельно от хроматографа) термодесорберами.

Аналогичные системы используются и в некоторых отечественных газовых хроматографах (см. раздел 4.3.5), например, в хроматографе АГК-111 с ФИД, в котором термодесорбционная трубка помещается непосредственно в канал предварительно нагретого до нужной температуры (150–250°C) испарителя, после чего сконцентрированные в ней примеси вытесняются током газа-носителя (переключение крана) в хроматографическую колонку. Эта техника оказалась эффективной, в частности, при извлечении из воздуха в ловушке с Полидифенилфталидом-1 ультрамалых концентраций меркаптанов C_1-C_5 , которые после термодесорбции определяли на уровне долей пикограммов [277].

Типичная схема термодесорбционного устройства, применяемого в газовой хроматографии, изображена на рис. 1.76.

6.5. Влияние условий экстракции на полноту извлечения примесей

Главной причиной низкого извлечения примесей часто служит невысокая эффективность десорбции сконцентрированных примесей из сорбента. Извлечение (recovery) и эффективность десорбции не всегда равны, так как многие факторы (влажность, температура, стабильность соединений к окислению и др.) могут понижать извлечение. В общем случае:

$$\text{извлечение} = \text{эффективность десорбции} \pm \text{другие факторы}$$

Когда эффективность десорбции определена, влияние других факторов может быть проверено лабораторным экспериментом и в производственных условиях.

Таблица 1.81. Эффективность десорбции органических соединений [345] (кокосовый уголь 0,5 г, экстрагент сероуглерод 0,5 мл, концентрация примесей 0,2–0,3 мг/5 мл)

Соединения	Эффективность десорбции, %		Соединения	Эффективность десорбции, %	
	после 1 ч	после 16 ч		после 1 ч	после 16 ч
Бензол	98	98	Дифенилметан	93	97
Толуол	98	98	p-Метилдифенил	76	80
Нафталин	43	40	m-Метилдифенил	81	86
Дифенил	55	53	o-Метилдифенил	84	91
Дифенилоксид	93	98			

Приблизительно предсказать эффективность десорбции и извлечения можно на основе литературных данных или результатов испытаний для соединений, подобных анализируемым. Однако до тех пор, пока механизм десорбции примесей и влияющие на него факторы не изучены досконально, в практике пробоотбора могут встречаться определенные трудности [1].

Извлечение нафталина и дифенила из угля на практике оказывается много ниже (табл. 1.81), чем предсказанное на основе данных извлечения примесей

других ароматических соединений. Более сильное притяжение молекул нафталина и дифенила к поверхности сорбента можно, очевидно, объяснить наличием стерических эффектов. Десорбция о-метилдифенила (84%) > м-метилдифенила (81%) > п-метилдифенила (76%) — подтверждает эту теорию. Из этой информации можно предположить, что извлечение бензола должно быть очень низким, чего не наблюдается в данном случае.

Наиболее общая техника определения эффективности десорбции примесей с сорбента сводится к введению исследуемого соединения или его раствора непосредственно в твердый сорбент [256]. Смесь оставляют на ночь, а затем десорбируют примеси и анализируют их. Этот способ неидеален. Более точные результаты можно получить, аспирируя исследуемый воздух с точно известной концентрацией токсичных веществ через сорбент с последующей десорбцией и анализом примесей. Газы и легколетучие вещества обычно вводят как смесь в воздухе или в азоте из пластикового мешка (пленка «Саран») или из другого контейнера. Извлечение (в %) определяют тем же способом, делая поправку на расход воздуха, аспирируемого через сорбент. Еще более точные данные получают при учете всех этих эффектов в воздухе рабочей зоны или атмосфере.

Эффективность десорбции представляет собой выраженное в процентах отношение количества десорбированного вещества к общему сконцентрированному количеству анализируемых примесей, когда нет проскока. Эффективность десорбции является наиболее важной характеристикой сорбционно-десорбционной системы. Некоторые из наиболее популярных систем такого рода приведены в табл. I.72.

Обычно эффективность десорбции трактуется эмпирически, но в работе [348] было показано, что для некоторых типов соединений, сорбированных на угле, система может быть рассмотрена как равновесная. Большинство химических соединений в замкнутой системе, состоящей из растворителя и твердого сорбента, при постоянной температуре находятся в динамическом равновесии между сорбентом и растворителем. Исключение составляют соединения, которые помимо взаимодействия с сорбентом, обусловленного физической адсорбцией, необратимо взаимодействуют с сорбентом или изменяют его поверхность. Предварительные данные этих же авторов показывают, что та же трактовка применима к силикагелю и пористым полимерам.

Изменение отношения растворитель—сорбент оказывает прямое влияние на эффективность десорбции. Это важное свойство сорбционно-десорбционных систем можно использовать для повышения степени извлечения примесей из сорбентов. Например, если эффективность десорбции 100 мг угля с помощью 0,5 мл сероуглерода составляет 50%, то при увеличении количества экстрагента до 5 мл можно повысить эффективность десорбции до 91% [239]. Но такой подход не всегда оправдан, так как одновременно происходит разбавление анализируемой пробы. В оптимальной десорбционной системе должно быть учтено как необходимое разбавление пробы, так и чувствительность аналитического метода [349].

Теория процесса десорбции, по которой эффективность зависит лишь от коэффициента распределения и отношения масс сорбента и растворителя и не зависит от концентрации адсорбата, была подтверждена экспериментально на



Рис. 1.75. Термодесорбционное устройство (концентратор), вмонтированное в газовый хроматограф фирмы Вариан [33].

таких соединениях, как пентан, этилметилкетон и 1,1,2-трихлорэтан [356, 348]. Аналогичные выводы сделали и другие исследователи, но позже оказалось, что для более полярных соединений эффективность десорбции становится зависимой от концентрации.

В общем случае модель фазового равновесия, на которой основана теория десорбции примесей, не должна изменяться с концентрацией примесей. Для большинства методов десорбции органических веществ с угля эта концепция выполняется в пределах $\pm 5\%$ для концентраций вредных веществ, представляющих интерес для промышленной гигиены [349]. Тем не менее некоторые соединения имеют тенденцию к более низкой десорбции, как это проиллюстрировано на примере мономера стирола (рис. 1.77). Как следует из этого рисунка, по мере уменьшения концентрации мономера наблюдается уменьшение эффективности десорбции этого соединения. Представляет интерес и тот факт, что факторы, влияющие на десорбцию примесей (температура, влажность, продолжительность десорбции и др.), имеют более существенное значение, т. е. сильнее влияют на десорбцию при низких концентрациях сорбата [345].

С точки зрения эффективности десорбции примесей представляет интерес экспериментальная работа датских химиков, которые использовали для десорбции полярных соединений N,N-диметилформамид [350]. Помимо высокой токсичности предложенный NIOSH (Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья, США) для целей экстракции примесей сероуглерод обладает довольно высоким давлением паров (37 кПа при 20°C) и низкой эффективностью при экстра-

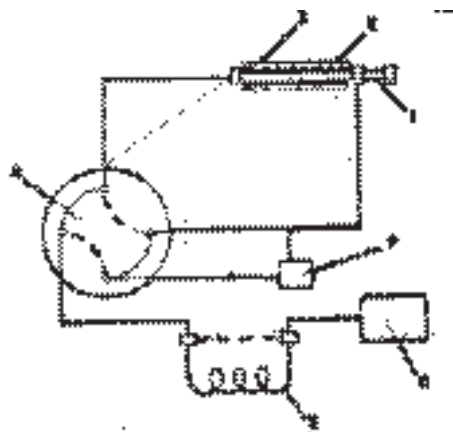


Рис. 1.76. Схематическая диаграмма установки для термодесорбции и хроматографического определения ЛОС после концентрирования на сорбентах [24]: 1 — инжектор; 2 — ловушка с сорбентом; 3 — нагрев; 4 — кран-переключатель потока газа-носителя; 5 — хроматографическая колонка; 6 — детектор; 7 — баллон с газом.

кции полярных примесей из твердых сорбентов. Кроме того, вследствие малого времени удерживания сероуглерод на большинстве хроматографических колонок (за исключением анализа с использованием ПИД) мешает анализу наиболее важных летучих соединений пробы. Хотя N,N-диметилформамид (ДМФ) тоже токсичен, он имеет на два порядка меньшее давление паров (0,35 кПа при 20°C) и большое время удерживания на полярных хроматографических колонках, т. е. ДМФ не мешает определению важнейших компонентов исследуемых загрязнений воздуха.

Для экспериментального подтверждения преимуществ ДМФ перед сероуглеродом был проведен газохроматографический анализ 25 используемых в промышленности органических соединений, причем всего было проанализировано 5 проб, каждая из которых содержала по 5 химических соединений одного из перечисленных ниже классов: спирты, эфиры, кетоны, ароматические углеводороды и хлорированные (и азотсодержащие) органические вещества. Из данных газохроматографического анализа примесей с учетом фазового равновесия в системах жидкость — твердое тело и твердое тело — жидкость была вычислена эффективность десорбции примесей ДМФ и сероуглеродом (табл. I.82).

Как видно из табл. I.82, эффективность десорбции полярных соединений с помощью ДМФ близка к 100%, тогда как сероуглерод значительно лучше извлекает из угля неполярные соединения. Пробы в ДМФ значительно лучше сохраняются, чем в сероуглероде.

Техника эффективной десорбции микропримесей токсичного стирола из трубки с активным углем описана в работе [351]. После улавливания жирных кислот C₂—C₄ на силикагеле они могут быть извлечены из ловушки для газохроматографического анализа с ПИД экстракцией водой, ацетоном или 1%-ным раствором муравьиной кислоты с эффективностью от 85 до 98% [352].

Температура. При высокой температуре на активной поверхности сорбента могут происходить разложение, полимеризация и другие химические реакции компонентов пробы. Обычным практическим приемом для предотвращения подобного эффекта является охлаждение растворителя перед десорбцией пробы, что понижает температурный эффект. Однако в этом случае константа равновесия будет изменяться с температурой, и конечная температура десорбции может быть критической. Например, эффективность десорбции метилэтилкетона изменялась от 89,5 до 66,8% при снижении температуры с 25 до 0°C [348]. Этот эффект зависит от природы анализируемого соединения. Так, винилхлорид не обнаруживает подобного эффекта при изменении температуры десорбции в таком интервале. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку винилхлорид очень летуч, и его анализ и все операции пробоотбора, десорбции и обработки пробы следует проводить при низкой температуре [2].

При проведении десорбции для повышения ее эффективности авторы работы [348] рекомендуют охлаждать экстрагент до температуры окружающего воздуха. С этой же целью для экстракции некоторых полярных соединений (например, спиртов), прочно удерживаемых сорбентом, следует применять смесь растворителей [239].

Влажность. Высокая влажность анализируемого воздуха в процессе концентрирования микропримесей может привести к низкой степени десорбции пробы

легкогидролизующихся и реакционноспособных соединений. Если на сорбенте скопилось большое количество воды, это может помешать хорошему контакту с неполярным растворителем-десорбентом или изменить сорбционное равновесие, если вода растворяется в десорбирующем растворителе. Этот эффект в большей степени выражен при экстракции примесей из полярных сорбентов [345].

Соадсорбция. На эффективность десорбции целевых компонентов пробы может также влиять и соадсорбция других соединений анализируемого воздуха. При выборе метода экстракции примесей из сорбента следует учесть химические свойства всех сорбируемых соединений и их возможное взаимное влияние друг на друга и условия сорбции. Последнее обстоятельство нужно проверять в лаборатории до выполнения анализов воздуха рабочей зоны промышленных предприятий или атмосферного воздуха.

Таблица 1.82. Эффективность десорбции органических соединений N,N-диметилформамидом и сероуглеродом, % [350]

Соединения	N,N-Диметилформамид			Сероуглерод		разность, %
	жидкость— твердое тело	твердое тело— жидкость	разность, %	жидкость— твердое тело	твердое тело жидкость	
Спирты						
2-метилпропанол-2	102,37	100,30	2,07	86,13	87,20	-1,1
пропанол-2	101,55	91,63	9,9	82,04	75,54	6,5
2-метилпропанол	101,14	93,82	7,3	82,54	77,74	4,8
2-этоксизэтанол	100,00	92,67	7,3	60,87	53,32	7,6
2-бутоксизэтанол	99,66	97,51	2,2	37,82	41,94	-4,1
Эфиры						
этилацетат	102,71	107,76	-5,0	99,26	103,92	-4,7
метилметакрилат	97,33	93,69	3,6	92,93	91,43	1,5
бутилацетат	99,61	90,23	9,4	98,34	90,66	7,7
гексилацетат	96,25	93,52	2,7	100,31	95,98	4,3
2-этоксизэтилацетат	101,12	98,05	3,1	98,37	91,82	6,6
Кетоны						
ацетон	100,91	94,42	6,5	94,51	93,75	1,0
бутанон	101,50	87,31	14,2	98,12	80,19	9,0
4-метилпентанон-2	100,57	94,84	5,7	93,49	88,02	5,5
4-метилпентен-3-он-2	95,00	79,87	15,1	81,34	72,00	9,3
циклогексанон	99,04	67,77	31,3	86,58	58,22	28,4
Углеводороды						
бензол	84,13	81,83	2,3	101,01	101,77	-0,7
толуол	76,15	74,59	1,6	99,60	95,20	4,4
этилбензол	97,98	85,44	2,5	97,84	93,69	4,2
стирол	52,45	49,28	3,2	84,87	82,13	2,7
инден	0,04	00,00	—	81,27	32,05	—
Хлорированные и нитро- соединения						
дихлорметан	99,78	91,26	8,5	100,74	102,25	-1,5
1,2-дихлорпропан	100,49	98,15	2,3	103,95	101,89	2,1
1,2-дихлорэтан	97,05	93,78	3,3	100,78	97,03	3,8
2-нитропропан	11,66	0,01	—	23,19	0,02	—
1,2,3-трихлорпропан	73,04	63,26	9,8	101,15	96,97	4,2

Время десорбции. Для полной десорбции примесей с сорбента обычно достаточно 30 мин при встряхивании десорбционного сосуда. Сокращение этого вре-

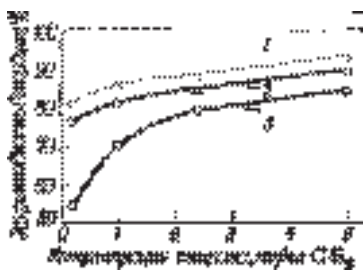


Рис. 1.77. Зависимость эффективности десорбции стирола сероуглеродом из активного угля от концентрации мономера при продолжительности десорбции 1 (1), 2 (2) и 16 ч (3) [345].

мени может привести к потере вещества пробы [349]. При оптимальных условиях десорбции система сорбент — растворитель — анализируемые примеси обычно стабильна. Однако могут быть и исключения. Так, рис. 1.77 иллюстрирует уменьшение степени десорбции стирола за 16 ч. Этот эффект более заметен при низких концентрациях мономера. В этом случае для получения корректных результатов экстракт лучше всего удалить из сорбента, если его нельзя анализировать после оптимального (небольшого) времени десорбции. Этот тип уменьшения десорбции наблюдается для нафталинов, бифенилов и некоторых других ароматических углеводородов [345].

Используемые для экстракции растворители и реагенты должны быть стабильны, чтобы избежать каталитических эффектов на активной поверхности сорбента. В некоторых методах анализа с использованием угля в качестве сорбента для увеличения эффективности десорбции полярных соединений к сероуглероду добавляют 1% метанола. Если такую систему оставить более чем на 4 ч, образуются новые соединения (сульфиды, меркаптаны, тиоэфиры), которые были обнаружены после хроматографирования экстракта. При замене метанола изопропанолом эти соединения не образуются [256].

Выбор растворителя. Различные растворители дают различное извлечение (эффективность десорбции, экстракции) примесей. Как правило, для выбора оптимальных растворителя и сорбента необходимо испытать различные комбинации сорбент — растворитель для конкретных соединений пробы.

Механизм десорбции пробы растворителем сводится к селективному перемещению (вытеснению) примесей из сорбента. Этот процесс может осуществляться как с помощью более полярного (чем вытесняемые примеси) растворителя, например с угля, так и с помощью более активного иона, которым замещают менее активные ионы, например, в случае ионообменных смол. Подходящий растворитель обычно выбирают с учетом полярности и растворимости пробы. Например, сероуглерод, чаще других используемый для извлечения органических соединений из активного угля, очень плохо вытесняет из этого адсорбента простые спирты. В этом случае для улучшения десорбции к сероуглероду необходимо добавлять 1—5% другого спирта.

Общие требования к растворителям-экстрагентам примесей токсичных соединений из твердых сорбентов можно сформулировать следующим образом [1, 2].

1. Растворитель должен соответствовать аналитической методике. Так, частое применение сероуглерода в газохроматографических методиках вполне оправдано, поскольку он дает очень слабый сигнал при использовании ПИД. Раствори-

тели, слабо поглощающие в УФ-области спектра, используют в высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. Этот же принцип положен в основу выбора растворителей для ИК-спектрофотометрии, в качестве которых обычно используют хлороформ, тетрахлорид углерода, метилхлорид и сероуглерод.

2. Растворитель не должен реагировать с анализируемой пробой. Например, такой популярный экстрагент примесей, как сероуглерод, нельзя использовать для десорбции аминов, поскольку при этом происходит химическая реакция.

3. Растворитель должен быть совместим с используемым сорбентом. Некоторые основания могут образовывать гелеподобные вещества при экстракции примесей с силикагеля, чего следует избегать. Необходимо учитывать и возможность растворения ППС в некоторых часто используемых растворителях, например в метилхлориде или сероуглероде. В последнем случае хорошие результаты дает применение неполярных углеводородных растворителей, например гексана или диэтилового эфира.

4. Растворитель по возможности должен быть нетоксичным. Поэтому нежелательно применение таких токсичных экстрагентов, как бензол, сероуглерод, тетрахлорид углерода и некоторые галогенуглеводороды.

При выборе растворителя необходимо предварительное испытание сорбционно-десорбционной системы, включающее определение эффективности десорбции анализируемых примесей. Извлечение вещества из сорбента должно быть по крайней мере 75%, хотя предпочтительнее эффективность десорбции 80–90%. Для проверки эффективности извлечения примесей токсичных химических соединений из воздуха и последующей проверки полноты десорбции их из сорбента можно воспользоваться данными NIOSH [1].

Следует иметь в виду, что объем до проскока при отборе пробы воздуха на твердые сорбенты должен быть по крайней мере в 1,5 раза меньше рекомендованного объема воздуха, необходимого при определении ПДК при 80%-ной относительной влажности [256]. Это требование необходимо для того, чтобы сорбционная трубка с сорбентом имела достаточный запас емкости для устранения мешающего влияния сопутствующих примесей, присутствующих в анализируемом воздухе наряду с целевыми компонентами пробы.

Стабильность пробы при хранении должна быть такова, чтобы за 7 дней она изменялась не более чем на 10%. Это условие обеспечивает достаточное время для доставки пробы от места отбора в лабораторию. Иногда пробу тотчас же извлекают из сорбента и хранят в виде раствора до анализа. Выбор способа консервирования и сохранности пробы зависит от конкретного состава исследуемого воздуха.

Таблица I.83. Эффективность десорбции органических соединений с активного угля [2, 239]

Соединение	Растворители-экстрагенты			
	сероуглерод	хлорбензол	н-бутилацетат	хлороформ
Циклогексан	100		93	
Бензол	96–100	90	95	
Толуол	92–98	90	93	

Ксилол	95—98	86	90	
Стирол	80—87		83	
Метанол	21	86	93	80
Этанол	54—67	80	95	Плохо
n-Бутанол	70—91	86	95	
Ацетон	86			
Этилметилкетон	62—96			
Этилацетат	89		95	
Диоксан	88—91		90	
Дихлорметан	95			
Дихлорэтан		88	93	
Хлороформ	96—100	88		
Метиленхлорид	98			91
Тетрахлорид углерода	97—101	86		
Трихлорэтилен	96—100	88		68
Тетрахлорэтилен	96	86		
Винилхлорид	90	87—88		

Существуют многочисленные данные об эффективности экстракции примесей активного угля с помощью сероуглерода. Данные табл. I.83 демонстрируют хорошую извлекаемость этим экстрагентом органических соединений, за исключением некоторых полярных веществ, и особенно метанола. Для его извлечения можно воспользоваться хлороформом (эффективность десорбции 80%) или хлорбензолом (эффективность десорбции 86%). Для повышения селективности и эффективности экстракции спиртов можно к сероуглероду добавлять около 1% изобутанола или изопропанола или проводить экстракцию водой, что позволяет одновременно отделять примеси спиртов $C_1—C_4$ от сопутствующих им углеводородов. Способ применялся при определении низких концентраций метанола в продуктах испарения бензинометанольного топлива [353]. Существует мнение, что экстракцию сероуглеродом лучше проводить при охлаждении сорбента и растворителя [1].

Практически полного (93—100%) извлечения примесей токсичных веществ из силикагеля можно добиться экстракцией полярными растворителями, например диметилсульфоксидом, спиртами, водой или водными растворами. От 83 до 93% аминов извлекают из силикагеля серной кислотой, а очень токсичный диметилсульфат после улавливания на силикагеле десорбируют ацетоном на 90—95% [1].

Сероуглеродом извлекают из угля около 90% очень летучего винилхлорида. Однако практически с такой же эффективностью можно осуществить экстракцию этого канцерогенного вещества хлорбензолом при охлаждении сорбента льдом [354].

6.6. Повышение эффективности десорбции

Одним из путей повышения эффективности десорбции является увеличение соотношения растворитель: сорбент, о чем уже упоминалось выше при рассмотрении фазового равновесия в сорбционно-десорбционной системе. Два других подхода состоят в использовании смеси растворителей или двухфазной системы растворителей.

Смесь растворителей. Полярные соединения извлекаются из угля хуже непо-

лярных. При добавлении к сероуглероду полярного растворителя (несколько процентов) можно улучшить извлечение сконцентрированных на угле примесей на 10—20% [256]. Такой прием эффективен, если он не мешает газохроматографическому определению примесей, которые могут быть и в добавляемом растворителе. Если используют систему метанол — сероуглерод, сорбент обрабатывают не позже, чем через 4 ч после десорбции, так как метанол в присутствии угля реагирует с сероуглеродом [345]. В некоторых случаях для повышения эффективности десорбции к сероуглероду добавляют этанол, бутанол, изопропанол или ацетон. Для увеличения извлечения из угля ацетонитрила к сероуглероду добавляют 1—2% ацетона. Количество ацетона может быть и значительно больше, если это требуется при экстракции сконцентрированной пробы других соединений, так как ацетон смешивается с сероуглеродом в любых соотношениях. Хорошим десорбентом для извлечения из угля сконцентрированных на нем углеводов различных классов является смесь (4:1) *n*-декана и 1,3,5-триметилбензола. Первый из растворителей хорошо извлекает примеси парафинов, олефинов, нафтеннов, а второй эффективен при экстракции содержащихся в пробе ароматических углеводов, причем общее извлечение углеводов не ниже 80% [355].

Оригинальная техника элюирования адсорбированных в ловушке с графитированной термической сажей примесей хлорсодержащих пестицидов и ПХБ использована в работе [356]. Десорбция этих соединений 2—4 мл смеси метанола и эфира, применяемых последовательно, позволяет уже в первой фракции элюата (метанол) извлечь из ловушки остаточную воду, после чего эффективность десорбции примесей эфиром значительно возрастает. Это дает возможность сократить объем растворителя до 1—2 мл вместо ранее применяемого 50 мл, что увеличивает чувствительность последующего газохроматографического анализа пестицидов и полихлорбифенилов на стеклянных капиллярных колонках с ЭЗД.

Двухфазная десорбционная система. Применение смешанных растворителей ограничено, особенно при пробоотборе и последующей десорбции проб, состоящих из многочисленных примесей различной химической природы. Сильно проявляется мешающее влияние растворителей в случае газохроматографического анализа (добавление полярных растворителей, добавление примесей, уже имеющихся в исследуемой пробе и т. д.), обладающего очень высокой чувствительностью. В то же время при использовании двухфазных систем растворителей становится возможным исследование обеих — полярной и неполярной фракций (компонентов) примесей органических веществ, присутствующих одновременно в воздухе рабочей зоны. В этом случае, например, сконцентрированные в пробоотборных трубках с углем примеси десорбируют смесью (50:50) сероуглерода и воды. После десорбции водный и органический слой экстрагента расслаиваются, и их анализируют отдельно. По существу, этот метод является приложением хромато-распределительного метода, разработанного применительно к газохроматографическому анализу примесей Панковым и Березкиным с соавт. [357]. Высокая степень извлечения полярных соединений обусловлена большим значением константы распределения в системе вода — сероуглерод, что приводит к значительному обогащению водной фазы примесями полярных соединений после десорбции пробы из угля сероуглеродом. В табл. I.84 приведены данные об эффективности извлечения примесей для 15 часто

используемых в анализе воздуха растворителей.

Таблица I.84. Эффективность извлечения некоторых растворителей при двухфазной десорбции (вода — сероуглерод) [2]

Соединение	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Время удерживания, мин	Коэффициент распределения в водной фазе, %	Извлечение, %
Этанол	46	0,801	1,83	100	97
Ацетон	58	0,791	2,41	74	100
Пропанол-2	60	0,782	3,20	96	95
Пропанол-1	60	0,804	4,06	85	94
Метилэтилкетон	72	0,805	5,21	47	83
Этилацетат	88	0,902	6,10	16	92
1-Этоксизтанол	70	0,965	6,33	100	95
Бутанол-1	74	0,810	7,70	71	91
изо-Пропилацетат	102	0,872	8,85	5	97
2-Этоксизтанол	90	0,980	9,23	100	95
н-Гексан	86	0,660	9,33	0	99
н-Пропилацетат	102	0,888	10,10	4	92
Метилизобутилкетон	100	0,801	11,90	3	91
н-Гептан	100	0,684	13,60	0	100
Толуол	92	0,865	13,70	0	102

Распределение анализируемых примесей между плохо смешивающимися растворителями исключает мешающее влияние некоторых полярных и неполярных комбинаций исследуемых соединений, а коэффициенты распределения дают дополнительную количественную информацию, которая с успехом используется для достоверной идентификации сложных смесей загрязнений воздуха [3, 357].

В других модификациях метода используют кислые или основные растворители или несмешивающиеся растворители, такие, как сероуглерод — метанол. Если необходимо, после десорбции соединений из сорбента перед анализом пробы может быть использована и более сложная экстракционная разделительная схема [256].

Практический выбор растворителя-десорбента первоначально проводят на основе литературных данных с учетом природы анализируемых примесей и эффективности предполагаемой сорбционно-десорбционной системы. Однако для осуществления корректных определений необходимо последующее более тщательное исследование условий извлечения целевых компонентов, например с помощью кривых экстракции, с учетом всех вышеперечисленных факторов [1, 2].

Существенным моментом при выборе способа экстракции является отсутствие в растворителе примесей, мешающих последующему анализу, доступность растворителя и возможность его очистки обычными способами непосредственно в лаборатории. К сожалению, часто именно эти обстоятельства лимитируют или делают невозможным применение эффективных экстрагентов, удобных для использования в реальных условиях при анализе сложных композиций загрязнителей воздуха.

6.7. Выбор способа пробоотбора

Разработку приемлемого в данных условиях аналитического метода определения микропримесей токсичных химических соединений в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий (или в атмосфере) начинают обычно со сбора информации о физических и химических свойствах исследуемых веществ, о методах пробоотбора и анализа, с токсикологических данных, об источниках эмиссии и распространении загрязнений.

С точки зрения селективности сорбента для улавливания анализируемых примесей токсичных веществ, наиболее важными факторами при разработке аналитического метода следует считать совместимость сорбент — растворитель и предел детектирования примесей. Выбор способа пробоотбора обычно наиболее длительный процесс при разработке аналитического метода. Сначала исследуют различные комбинации сорбционно-десорбционных систем. При этом уголь исследуют первым из всех имеющихся в наличии сорбентов, поскольку он доступен и обладает хорошими сорбционными характеристиками. Если уголь или синтетический уголь неприемлемы, следует испытать силикагель или ППС. Если же ППС не дают удовлетворительных результатов при извлечении анализируемых примесей из воздуха, можно рассмотреть возможность применения импрегнированных сорбентов, позволяющих анализировать производные соединений пробы.

В том случае, когда сорбент оказывается перспективным для анализа примесей, необходимо проверить стабильность сконцентрированной пробы при хранении ее до анализа, а также установить объем до проскока в анализируемой атмосфере загрязнений воздуха.

После разработки пробоотборной и аналитической методик должны быть проведены испытательные (проверочные) тесты, которые выполняют с помощью модельной атмосферы, содержащей известные концентрации исследуемых соединений. Подробные критерии приемлемости методики пробоотбора обсуждаются ниже и приведены в работе [256]. Из модельной атмосферы отбирают несколько серий проб для определения токсичности и воспроизводимости метода и определения стабильности соединений пробы при хранении. Если на какой-либо стадии испытания и проверки метода получают неудовлетворительные результаты, разработку метода следует начинать с более ранних стадий.

В работе [358] дан пример разработки методики пробоотбора и анализа примесей на основе бифенила. Физические и химические свойства этого токсичного вещества следующие: молекулярная масса 154,20, температура кипения 255,9°C, температура плавления 71°C, давление насыщенных паров 0,14 кПа при 70,6°C, 0,70 кПа при 101,8°C, 1,40 кПа при 117,0°C.

Авторы работ [256, 358] установили, что при 25°C, т. е. при наиболее оптимальной температуре пробоотбора давление насыщенных паров бифенила составляет 0,007 кПа, что соответствует примерной концентрации этого вещества в воздухе на уровне 70 мг/м³. Бифенил растворим в этаноле, эфире, тетрахлориде углерода, бензоле, сероуглероде и метаноле и нерастворим в воде. Его используют в качестве теплоносителя. Предельно допустимая концентрация* (США) — около 0,2

мг/м³.

Химически бифенил является относительно нереакционноспособным соединением, не подвергающимся гидролизу и относительно нелетучим. Однако эти характеристики не исключают применения каких-либо особых сорбентов, например, для селективного улавливания этого соединения. По поводу возможных мешающих анализу бифенила и сопутствующих ему в воздухе рабочей зоны примесей других токсичных веществ нельзя в общем случае сказать ничего определенного, так как это соединение широко распространено, а сопутствующие примеси могут изменяться по качественному и количественному составу в довольно широком интервале. В состав мешающих анализу примесей, очевидно, могут входить примеси ароматических углеводородов различной молекулярной массы. Поскольку ПДК бифенила мала, очевидно, что мешающие анализу примеси могут сопутствовать бифенилу в значительно больших концентрациях. Из этого следует, что сопутствующие примеси могут в значительной мере влиять на емкость сорбента, что должно быть учтено при оценке способа пробоотбора.

Таблица I.85. Извлечение примесей бифенила из угля [256]

Растворитель	Взято, мкг	Извлечение, %	Растворитель	Взято, мкг	Извлечение, %
Сероуглерод	60,2	35,7	Бензол	60,2	52,0
	30,1	32,8		Метилхлорид	60,2
	15,1	29,1			

Ранее было установлено, что примеми бифенила не следует концентрировать на активный кокосовый уголь, поскольку он очень прочно удерживает это соединение (табл. I.85).

В работе [358] для концентрирования этого вещества из воздуха было рекомендовано использовать менее активный уголь. Обзор литературы показал, что пока нет сорбента для успешного пробоотбора примесей бифенила. Из имеющейся небольшой информации авторы статьи выбрали для испытания в качестве сорбентов для извлечения примесей бифенила из воздуха нефтяной уголь и три ППС. Выбранный уголь был значительно менее активен, чем кокосовый, а все ППС были полимерами на основе ароматических соединений и потенциально могли служить хорошими коллекторами для неполярных ароматических веществ.

Небольшие порции растворов, содержащие 113 мкг бифенила, вводили непосредственно в трубку с сорбентами, после чего пробы были десорбированы различными растворителями (табл. I.86).

Таблица I.86. Эффективность десорбции бифенила [256]

Сорбенты	Растворители-экстрагенты	Извлечение, %
Уголь 104 (нефтяная основа), 100 мг	Метанол	0
	Сероуглерод	52
	Бензол	65
	Тетрахлорид углерода	2
	Этиловый эфир	0
	Ацетон	2
Порапак Q, 50 мг	Метанол	53

	Сероуглерод	104
	Бензол	108
	Тетрахлорид углерода	93
	Этиловый эфир	92
	Ацетон	93
Тенакс GC, 35 мг	Метанол	83
	Сероуглерод	64
	Бензол	79
	Тетрахлорид углерода	99
	Этиловый эфир	93
	Ацетон	92
ХАД-2, 30 мг	Тетрахлорид углерода	94
	Ацетон	89

Как следует из данных табл. I.86, некоторые комбинации сорбент — растворитель дают извлечение больше 90%. На основании этих предварительных результатов для концентрирования примесей бифенила была выбрана комбинация тенакс GC — тетрахлорид углерода, так как она дает хорошее извлечение, а предварительные опыты с тенаксом GC обнаружили лучшую воспроизводимость результатов десорбции от партии к партии этого ППС, чем для всех других сорбентов. Тетрахлорид углерода выбрали потому, что он дает очень слабый сигнал на ПИД и имеет хорошие характеристики для использования в газохроматографическом анализе. Оценивали и проверяли сорбционную емкость тенакса по отношению к парам бифенила, стабильность сконцентрированных проб при хранении, извлечение, точность и воспроизводимость, которые оказались приемлемыми.

Пример выбора сорбента для концентрирования из воздуха примесей метанола в присутствии других спиртов и различных углеводов дан в работе [353]. С учетом всех обстоятельств определения авторы статьи рекомендуют применять для улавливания из воздуха паров метанола концентрационные трубки с большим количеством активного угля БАУ, хотя в принципе активный уголь не является лучшим адсорбентом для подобной цели.

Очень важным моментом при выборе методики пробоотбора (см. также раздел 4) является совместимость ее с применяемым методом анализа примесей. Ретроспективное рассмотрение всех компонентов аналитической процедуры — от пробоотбора до детектирования примесей — показывает, что метод улавливания токсичных соединений из воздуха, материал пробоотборника, способы десорбции сконцентрированных примесей и применяемые растворители-экстрагенты — все это надо учитывать заранее при выборе соответствующей аналитической методики конечного определения вещества. Так, применяемый десорбент примесей из ловушки должен соответствовать растворителю, используемому в качестве ПФ в жидкостной хроматографии, при определении примесей методом ИК-спектроскопии особенно важно экстрагировать пробу растворителем, плохо поглощающим излучение в этой области спектра, при использовании очень чувствительных и селективных газохроматографических детекторов экстрагент не должен сильно влиять на сигнал детектора (например, ЭЗД) и т. д.

Попытка разработать универсальное пробоотборное устройство для пестицидов [256] показала, что наиболее приемлемой системой является комбинация

фильтра на основе метиловых эфиров целлюлозы (МЭЦ) и трубки с полимерным сорбентом хромосорб 102 или ХАД-2. После улавливания аэрозоля и паров пестицидов их извлекали толуолом и анализировали методом газовой хроматографии с ЭЗД или с пламенно-фотометрическим детектором. Метод дал хорошие результаты для эндрина, хлордана, роннеля, фосдрин, гептахлора, диметона и некоторых других хлор- и фосфорсодержащих токсичных соединений.

Отмечено, что при анализе методом жидкостной хроматографии выбор методики пробоотбора и обработки пробы пестицидов сильно влияет на элюент, используемый в жидкостной хроматографии. Подобные методы проверены при анализе таких пестицидов, как пиретрум, ротенон, тирам, варфарин, 2,4-Д, 2,4,5-Т и др. В случае неприменимости фильтров МЭЦ или при невозможности использовать для экстракции пробы метанол или ацетонитрил применяли для пробоотбора пестицидов тефлоновые или стекловолоконистые фильтры (см. также раздел 4.11).

При выборе способа улавливания и последующего метода анализа альдегидов (ацетальдегид, хлорацетальдегид, формальдегид, фурфурол, кротоновый альдегид и акролеин) учитывали нестабильность этих соединений, которые желательно анализировать в виде соответствующих производных, образующихся уже в процессе пробоотбора. Хороший результат дало поглощение ацетальдегида, формальдегида и фурфуrolа реактивом Жирара Т (хлорметилат гидразида диметиламиноуксусной кислоты) при контролируемом рН раствора. Образующиеся производные хорошо поглощают УФ-излучение и могут быть разделены методом ионной хроматографии.

Для производных формальдегида и кротонового альдегида были разработаны полярографические методы, а для более корректного определения индивидуальных альдегидов, особенно в присутствии мешающих анализу примесей, наиболее подходящим оказался метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), например, для ацетальдегида и фурфуrolа. Метод ВЭЖХ приемлем для определения в воздухе микропримесей формальдегида, пропионового альдегида и бензальдегида после получения производных этих соединений по реакции с реактивом Жирара Т; аналогичные производные хлорацетальдегида, кротонового альдегида и акролеина оказались нестабильными. Альтернативные методы были разработаны на основе получения производных, образованных реакцией кротонового альдегида с гидроксилмином, и реакции образования гидроксида хлорацетальдегида [1, 2].

Хорошие результаты для определения в воздухе микроконцентраций тетраэтил- и тетраметилсвинца дает сочетание способа улавливания этих чрезвычайно токсичных соединений в трубке с полимером ХАД-2, экстракции примесей н-пентаном и газохроматографического анализа полученного раствора с использованием фотоионизационного детектора (ФИД). В этом случае необходимо большое количество сорбента для полного улавливания более летучего тетраметилсвинца и примесей тетраэтилсвинца [2].

Значительные трудности встречает разработка методов определения в возду-

* В России ПДК для бифенила в воздухе рабочей зоны не установлена.

хе микропримесей таких токсичных веществ, как меркаптаны, амины, аминокспирты и нитроалканы. Так, для аминов различного строения и аминокспиртов не удастся применить единую поглотительную среду. Для этой цели применяли силикагель; силикагель, обработанный серной кислотой; и ППС с последующей термодесорбцией сконцентрированных примесей аминов. Предпочтительным оказался пробоотбор на силикагель с последующей обработкой пробы разбавленным раствором HCl сразу же после улавливания аминов. Этот метод успешно применяют для улавливания примесей аммиака и большинства алифатических аминов.

Для определения в воздухе метиламина после описанной процедуры его концентрирования можно использовать ионную хроматографию, так же, как и для анализа других алифатических аминов. Другой подходящей для аминов способ анализа заключается в концентрировании примесей на ППС с последующим газохроматографическим анализом после их термодесорбции. Подобный метод, основанный на применении ловушки с хромосорбом 104 и газохроматографического окончания определения, был разработан и испытан для *n*-бутилмеркаптана, причем сорбент не должен иметь адекватной емкости по отношению к метил- или этилмеркаптану. В то же время нитроалканы после улавливания их микропримесей с помощью твердых сорбентов не дают воспроизводимых результатов стабильности при хранении пробы [1–3].

6.8. Метрологическая оценка результатов измерений в анализе загрязненного воздуха

Метрологические основы количественных измерений разработаны давно, достаточно подробно и изложены в многочисленных монографиях и отдельных публикациях*. В частности, метрологические аспекты газохроматографических измерений обсуждаются в монографиях [2, 359].

В 50–70-е годы для характеристики точности аналитических методик достаточно было указать относительную погрешность измерения в процентах. Позднее (80–90-е годы) требования к метрологии количественного анализа стали более строгими, и оценка погрешности производилась с применением элементов математической статистики [359, 395]. При этом необходимо было учитывать влияние на точность измерений случайной и систематической погрешности, что в общем случае характеризует воспроизводимость и правильность анализа.

Сначала следует рассмотреть систематическую погрешность определения, которая вносится в результаты аналитических определений при использовании пробоотборной системы. Несмотря на точность и определенность аналитического окончания, результаты могут быть как правильными, так и неправильными в зависимости от правильной или ошибочной системы пробоотбора. В этой ситуации не помогает и статистика, которую широко используют для характеристики аналитических методов.

Возникновение ошибок в процессе пробоотбора и их влияние на точность всей аналитической операции анализа загрязненного воздуха можно проиллюстрировать следующими примерами [168].

Пример 1. Результаты определения концентраций диоксида серы в воздухе, полученные различными исследователями, применявшими сравнимые методы отбора проб воздуха и одинаковое аналитическое окончание операции (отбор на аэрозольный фильтр и жидкостный поглотитель с тетрахлормеркуратом), показали, что значительная разница в полученных данных объясняется изменением скорости потока анализируемого воздуха (0,4—1,0 м³ в день). Затем для определения серы в одном и том же поглотительном растворе были использованы разные методы. Один из них был селективным для диоксида серы; другой (метод изотопного разбавления) позволял обнаружить общее содержание серы в виде сульфата. Оказалось, что только часть общей серы, присутствующей в поглотителе, была найдена первым методом. Это свидетельствует о том, что значительное количество SO₂ во время прохождения через фильтр превращается в высокоокисленное состояние. При этом одна часть вновь образовавшегося (превращенного) продукта задерживается фильтром, а другая проходит в жидкостный поглотитель.

Вероятность такого превращения (окисления) может быть низкой (высокой) при кратковременном (длительном) пребывании диоксида серы на фильтре, т. е. при высоких (низких) скоростях пробоотбора. И действительно, наиболее высокие концентрации серы (в виде сульфата) были найдены при наиболее высоких скоростях отбираемого для анализа загрязненного воздуха. Правда, трудно предположить, что аналогичным образом будут вести себя в процессе просасывания воздуха через аэрозольный фильтр и другие реакционноспособные газы (аммиак, сероводород, фтороводород, озон), однако для некоторых пар веществ существуют способы отделения газообразной пробы от твердых частиц с использованием жидкостных поглотителей и аэрозольных или импрегнированных фильтров [2, 3].

Примером может служить уже упоминавшаяся пара диоксид серы/сульфаты, а также аммиак/соли аммония и диоксид азота/азотистая кислота.

Пример 2. Он касается пробоотбора следовых количеств соединений, присутствующих в атмосфере в виде газа и твердых частиц (например, пестициды и ароматические углеводороды). В последние годы в атмосфере определяли лишь фракции твердых частиц подобных веществ, которые отбирали на тонковолокнистые стеклянные фильтры, экстрагировали ограниченным растворителем и анализировали методом газовой хроматографии. Однако результаты, полученные этим методом, значительно ниже результатов, полученных при улавливании в патроне с фильтром и стальными ситами, покрытыми полиэтиленгликолем 400. При этом твердые частицы задерживаются на фильтре, а газы диффундируют через сита и растворяются в полиэтиленгликоле. После отбора стеклянный фильтр и сита обрабатывают органическим растворителем, и раствор анализируют методом газовой хроматографии [1].

Как следует из табл. 1.87, лишь небольшая фракция инсектицидов присутствует в воздухе в виде аэрозоля. Эти вещества встречаются главным образом в виде газов, и поэтому их определение только в виде твердых частиц (аэрозоля) дает большую отрицательную систематическую погрешность в соответствии с общей концентрацией инсектицидов в атмосфере.

Использование техники отбора с помощью импрегнированных фильтров, задерживающих газы так же хорошо, как и твердые частицы, позволяет лучше понять источник систематических погрешностей, возникающих в процессе пробоотбора.

Таблица I.87. Аэрозольная и газообразная фракции инсектицидов в воздухе [168]

Инсектицид	Общая концен-трация, нг/м ³	Аэрозоль, %	Газовая фаза, %	Инсектицид	Общая концен-трация, нг/м ³	Аэрозоль, %	Газовая фаза, %
Линдан	7	0	100	ДДД	75	12	88
	4	25	75		185	8	92
	2	15	85		60	3	97
Диэльдрин	38	0	100	ДДТ	193	1	99
	11	0	100		220	32	68
	20	1	99		61	5	95

Воспроизводимость, характеризующая случайную погрешность, рассчитывается сравнительно просто. Для этого достаточно провести серию экспериментов с пробами загрязненного воздуха, отличающимися по концентрации, и на основе n параллельных определений для каждой концентрации оценить стандартное отклонение единичного определения S или относительное стандартное отклонение $S_r = S/C$, где C — найденное содержание контролируемого компонента в данной серии проб [2]. В результате получают набор значений S_r для каждого установленного C . Графическую зависимость $S_r = f(C)$ можно описать кривой, приведенной на рис. I.78.

Значение C_H (нижняя граница определяемых содержаний) целиком определяется заданным значением S_r . Для следового анализа (он наиболее характерен для газохроматографического анализа газов) на C_H обычно принимают содержания, соответствующие $S_r = 0,33$ (см. рис. I.78).

В отличие от случайной систематическая погрешность не может быть уменьшена путем увеличения числа параллельных определений. Выявление источника систематической погрешности практически всегда сопряжено с постадийным исследованием аналитического процесса и оцениванием максимально возможного смещения результата анализа от истинного содержания компонента в различных матрицах для каждой стадии аналитической процедуры газохроматографического определения вредных веществ [2].

Каковы же допустимые различия между найденным (C) и истинным (C_T) содержаниями определяемого компонента, позволяющими считать результат анализа правильным? Для этого необходимо установить соотношение между случайной и систематической погрешности результатов анализа. В том случае, если разность $\square = C - C_T$ находится в пределах доверительного интервала ($C \pm \square$), выявить систематическую погрешность на фоне случайных колебаний результатов анализа не представляется возможным.

В таких случаях принято говорить о статической незначимости систематической погрешности. Таким образом, условием принятия заключения о правильности результатов анализа является выполнение соотношения:

$(C - C_r) \pm \Delta$, где Δ — граница доверительного интервала.

Исходя из сказанного и в соответствии с рекомендациями по метрологической оценке результатов аналитических определений (измерений) [360], воспроизводимость и правильность анализа по конкретным методикам представляют следующим образом. В табл. I.88 приведена оценка воспроизводимости (S_r) определения содержаний газообразных фторидов в воздухе литейного цеха. В табл. I.89 и I.90 приводятся результаты проверки правильности анализа при определении винилхлорида в воздухе рабочей зоны и оксида азота (II) в выхлопных газах дизельных двигателей. В первом случае проверка правильности анализа проводилась методом добавок (табл. I.89), во втором — сравнением результатов анализа, полученных различными (независимыми) методами (табл. I.90).

Таблица I.88. Содержания фторидов в воздухе литейного цеха [361]

Контролируемые компоненты	Диапазон найденных содержаний, мг/м ³	S_r для нижней границы диапазона
Гексафторид серы	82,0	0,12
Тетрафторид серы	0,10	0,22
Фтороводород	0,15	0,25
Тионилфторид	0,25	0,22
Сульфурилфторид	0,60	0,25

Таблица I.89. Правильность результатов анализа (метод добавок) при определении винилхлорида в газовой выделении из ПВХ [361]

Концентрация винилхлорида, мг/м ³	Введено винилхлорида, мг/м ³	S_r	$C \pm \Delta$ ($P = 0,95$)
1,00	1,10	0,13	1,08±0,18
0,53	0,50	0,14	0,52±0,10
0,12	0,12	0,24	0,11±0,02

Как следует из табл. I.90, при определении NO традиционным (прямым) газохроматографическим методом доверительный интервал (при $P = 0,95$) гораздо «шире» (например, $11,2 \pm 3,7$ мг/м³), чем при измерениях содержаний оксида азота (II) в отработавших газах дизельных двигателей ($n = 6$; $P = 0,95$) [361]

Концентрация оксида азота, мг/м ³	Газовая хроматография		Реакционная газовая хроматография	
	S_r	$C \pm \Delta$	S_r	$C \pm \Delta$
15,0	0,32	11,2±3,7	0,23	13,6±3,2
15,0	0,32	10,8±3,6	0,22	13,8±3,2

* По этой причине в данной монографии эти вопросы подробно не рассматриваются. Тем не менее мы приводим результаты оценки систематической и случайной погрешностей конкретных экоаналитических методик (особенно на стадии пробоподготовки), что крайне редко встречается в опубликованной литературе.

15,5	0,31	12,1±3,9	0,23	15,2±3,5
------	------	----------	------	----------

NO методом руакиционной газовой хроматографии — РГХ ($13,6 \pm 3,2$ мг/м³). В первом случае граница доверительного интервала (\square) составляет $\pm 33\%$, а во втором $\pm 23,5\%$. Если учесть, что в санитарно-химическом анализе для определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны допустимая погрешность равна $\pm 25\%$ относ., то ясно, что анализ можно считать «правильным» лишь во втором случае (РГХ), так как $23,5 < 25\%$. Добиться удовлетворительной точности (общей погрешности) определения в данном конкретном случае позволяет то обстоятельство, что был использован прием реакционно-сорбционного концентрирования (РСК) — мешающие определению NO примеси NO₂ были в процессе пробоотбора удалены из анализируемой смеси газов с помощью форколонки с цеолитом 13X, который поглощает все оксиды азота, кроме NO.

Аналогичным образом можно оценить и правильность анализа при определении винилхлорида (обладает выраженной канцерогенной активностью) в воздухе рабочей зоны при производстве ПВХ. Проверка проводилась методом добавок (табл. I.89). Как следует из этой таблицы, доверительный интервал для низких содержаний винилхлорида ($0,12$ мг/м³ ПДК= $0,1$ мг/м³) равен $0,11 \pm 0,02$ мг/м³, т. е. граница доверительного интервала $\square = 0,02$ мг/м³ и составляет 18% от среднего значения измеряемой величины ($C = 0,11$ мг/м³). Следовательно, \square меньше, чем $\pm 25\%$, и анализ можно считать правильным. Те же самые закономерности можно увидеть и в табл. I.91 (определение диэтиленгликоля в атмосферном воздухе, см. раздел 4.1.1).

Таблица I.91. Проверка правильности анализа при определении содержания диэтиленгликоля (мкг/л) в атмосферном воздухе (метод добавок): n=5; P=0,95 [335]

Концентрация диэтиленгликоля, c_1 , мкг/л	Найдено, c_1	Введено диэтиленгликоля, мкг/л	Суммарная концентрация, c_2 , мкг/л	s_1	s_2	\square_c	$\square_c \pm \square_{c_2}$
0,11	0,11	0,35	0,50	0,02	0,06	0,39	$0,39 \pm 0,08$
0,32	0,35	0,69	1,10	0,09	0,30	0,75	$0,75 \pm 0,22$
0,51	0,53	1,20	1,68	0,09	0,11	1,15	$1,15 \pm 0,15$
1,18	1,29	2,04	3,16	0,21	0,45	1,87	$1,87 \pm 0,62$

При этом следует иметь в виду, что чем меньше содержания контролируемых компонентов, тем больше может быть допустимая погрешность. Так, при определении нефтепродуктов в природных и сточных водах общая погрешность (согласно ГОСТ 27384) не должна превышать в указанных диапазонах концентраций: до $0,1$ мг/л $\pm 75\%$; от $0,1$ до $0,5$ мг/л $\pm 50\%$ и от $0,5$ до 50 мг/л $\pm 25\%$.

Точно такие же метрологические характеристики существуют и для методик определения суммарного содержания нефтепродуктов в почвах: общая погрешность может быть тем больше, чем меньше определяемые содержания нефтепродуктов — от $\pm 25\%$ до $\pm 75\%$.

При представлении результатов анализа следует указывать величину S_H (нижняя граница определяемых содержаний) при соответствующем значении относительного стандартного отклонения S_r , при котором значение S_H было найдено из

графика (см. рис. I.78). Например, при определении HF в воздухе литейного цеха (см. табл. I.88) величина C_H равна $0,15 \text{ мг/м}_3$ при $S_r=0,25$.

Проблемы метрологического обеспечения экологического контроля объектов окружающей среды, в том числе и техника аттестации методик количественного химического анализа объектов окружающей среды, разбираются в работе [362].

Все операции по отбору воздуха (улавливание и концентрирование примесей токсичных веществ, десорбция примесей и др.) должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ [363]. Тщательные исследования по метрологической оценке результатов сорбции и последующего извлечения токсичных примесей из ловушки с сорбентом, проведенные в работе [345], позволили установить семь критериев успешного пробоотбора.

1. Точность и воспроизводимость комбинаций аналитической и пробоотборной процедур для токсичных веществ с концентрацией от 0,1 до 2 ПДК должна составлять $\pm 16\%$ (отн.) при доверительной вероятности 95%.

2. Эффективность извлечения примесей из воздуха должна быть не ниже 75%.

3. Расхождение между эффективностью сорбции примесей из воздуха и степенью извлечения их из сорбента не должно превышать $\pm 10\%$ (отн.).

4. Представительная проба должна быть получена в течение 10—15 мин.

5. Для выявления среднесменных концентраций время отбора пробы должно быть не менее 1 ч, предпочтительнее — 4—8 ч.

6. Сохранность пробы после 14 дней должна быть не менее $\pm 10\%$ (отн.) по отношению к первоначальному количеству вещества.

7. Скорость пробоотбора должна быть известна с точностью $\pm 5\%$.

Последнее условие является очень важным, так как неправильно измеренная скорость аспирирования приводит к существенным погрешностям определения из-за невозможности точно учесть объем пропущенного воздуха.

Точность определения микропримесей вредных веществ в воздухе зависит и от правильности измерения фактического расхода пропускаемого через пробоотборное устройство воздуха, объем которого должен быть приведен к нормаль-

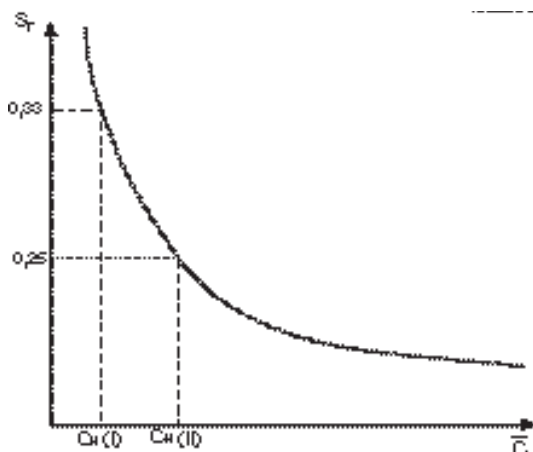


Рис. I.78. Зависимость показателя случайной погрешности (S_r) от определяемого содержания (C) токсичного вещества в любой матрице [2]. Определение C_H при $S_r = 0,33$ и $S_r = 0,25$.

ным условиям. При отборе проб загрязненного воздуха следует учитывать также влажность, температуру и турбулентность потоков воздуха, влияющие на состав улавливаемых из него веществ.

При анализе воздуха производственных помещений, в котором встречаются более сложные композиции загрязнителей, чем в атмосфере, отбор проб воздуха имеет свои особенности. Для улавливания токсичных примесей из воздуха в количестве, достаточном для последующего определения, подбирают по возможности наиболее эффективные условия ее поглощения из воздуха, исходя из физико-химических свойств анализируемого вещества и его концентрации. Если отбор проб любого индивидуального вещества требует рационального выбора поглотительной среды и оптимальной скорости просасывания воздуха, то в случае более сложной системы, когда воздух загрязнен смесью токсичных веществ, необходимо учитывать возможные взаимодействия компонентов анализируемой смеси веществ. Немаловажным является и характер источника выделения вредных примесей — мгновенный или непрерывнодействующий, с постоянной или изменяющейся производительностью.

В современной промышленности применяют множество веществ, которые претерпевают в воздухе мгновенные химические превращения, приводящие к образованию новых токсичных соединений. Под действием атмосферной влаги легко гидролизуются многие галогениды металлов и неметаллов. Так, тетрахлорид титана гидролизует с образованием хлороводорода, а трифториды бора и сурьмы превращаются в еще более токсичный фтороводород. Попадая в воздух, токсичные примеси могут подвергаться одновременно гидролизу и окислению кислородом воздуха.

Легко окисляется и гидролизует в воздухе большинство гидридов. Из летучих гидридов сравнительно медленно разлагаются водой лишь гидриды, германия, олова, фосфора, мышьяка и сурьмы. Особенно неустойчивы и чрезвычайно легко разлагаются влагой воздуха бороводороды. Сложные превращения претерпевают во влажном воздухе оксиды азота, а также многие галогены и их производные, которые как и все агрессивные соединения, могут кроме того взаимодействовать между собой и с присутствующими в воздухе неорганическими и органическими соединениями. Чрезвычайно реакционноспособно большинство металлорганических соединений, разлагающихся кислородом и влагой воздуха [1].

Правильность отбора пробы воздуха определяется не только тщательность технического выполнения операции. Необходимо учитывать и такие важные факторы, как агрегатное состояние вещества в момент отбора пробы, физико-химические свойства улавливаемой примеси (летучесть, давление пара и химическая устойчивость вещества), соответствия скорости и отбираемого объема воздуха составу поглотительного раствора (природе сорбента) и чувствительности применяемого метода анализа.

От продолжительности отбора пробы зависит вывод о степени опасности изучаемого производства, так как воздушная среда является крайне подвижной системы, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и монотонно. При длительном отборе пробы, характерном для мониторинга,

результат получается усредненным за данный отрезок времени и концентрационные пики сглаженными. При кратковременном отборе пробы эти пики выявляются, однако, для исключения случайностей требуются повторные исследования, по существу динамический отбор проб. С этим положением непосредственно связана практика гигиенического нормирования вредных примесей в воздухе (ПДК), учитывающая дозы и характер их поступления в организм работающих [168].

При исследовании атмосферного воздуха установлено, что наиболее достоверные данные содержания в воздухе примесей вредных веществ получаются при непродолжительном отборе пробы. В этом случае фиксируются с достаточной точностью максимальные концентрации, представляющие наибольший интерес с гигиенической точки зрения. Несмотря на то, что длительность отбора проб для большинства вредных веществ установлена в пределах 20—30 мин [363], согласно имеющимся наблюдениям, концентрация вредного вещества при такой экспозиции получается усредненной и в три раза ниже действительной максимальной, если пробы воздуха отбирать в течение 2—5 мин. Поэтому при исследовании атмосферного воздуха на расстоянии до 3 км от источника загрязнения пробу рекомендуется отбирать (при использовании жидкостного поглотителя Рыхтера модели 7Р) в течение 4—5 мин со скоростью аспирации 20 л/мин, на расстоянии до 10 км — в течение 2—3 мин поглотительным прибором 10Р со скоростью аспирации 50 л/мин [168].

Санитарно-химический контроль атмосферного воздуха предусматривает отбор разовых и среднесуточных проб, что находит отражение как в способах отбора, так и в применяемой для этой цели аппаратуре. Отбор проб предполагает как можно более полное улавливание анализируемого вещества из воздуха, причем количество этого вещества должно быть достаточным для его надежного определения принятым методом анализа.

Минимальная концентрация вещества, поддающаяся четкому и надежному определению, зависит от количества воздуха, пропущенного при отборе проб через поглотительную систему. Аспирация излишних объемов воздуха приводит к неоправданному усреднению результатов, при недостаточном объеме воздуха снижается точность анализов, а иногда вообще оказывается невозможным проведение количественных определений. Оптимальный объем воздуха, необходимый для определения токсичной примеси, можно легко рассчитывать по формуле [27]:

$$V_0 = aV/C_0V_1$$

где V_0 — объем воздуха при 20°C и атмосферном давлении, м³; a — чувствительность определения, мг вещества в анализируемом объеме пробы; V — общий объем пробы, мл; C_0 — предельно допустимая концентрация анализируемого вещества, мг/м³; V_1 — объем пробы, взятый для анализа, мл.

Поскольку анализируемый воздух отбирают в различных условиях (температура, давление, влажность), замеренный при отборе объем воздуха необходимо привести к нормальным условиям (20°C и давление 101,33 кПа). Это можно сделать,

используя следующую формулу [27]:

$$V_{20} = V_t \frac{293P}{(273+t)101,33}$$

V_t — объем исследуемого воздуха, л; P — барометрическое давление во время отбора пробы, кПа; t — температура воздуха во время отбора пробы, °С.

Литература (глава I)

1. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. — Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984, с. 384.
2. Berezkin V. G., Drugov Yu. S. — Gas chromatography in air Pollution analysis/ Amsterdam e.a.: Elsevier, 1991, p. 211.
3. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 1999, с. 624.
4. Анваер Б. И., Другов Ю. С. — Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976, с. 240.
Другов Ю.С., Конопелько Л.А. — Газохроматографический анализ газов. М.: МОИМПЕКС, 1995, с. 464.
5. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографический анализ газов. Санкт-Петербург: Анатолия, 2001, с. 426.
6. Другов Ю. С., Родин А. А. — Экологическая аналитическая химия. Санкт-Петербург: Анатолия, 2001, с. 465.
7. Chromatographic analysis of the environment. Second Edition, revised and expanded. Ed. P. L. Grob, 1983, p. 736.
8. Chromatographic analysis of environment and food toxicants. Ed. T. Shibamoto. 1998, p. 344.
9. Keith L. H. — Environmental sampling and analysis: a practical guide. Lewis Publ. Inc., 1991, p. 120.
10. Compilation of EPA sampling and analysis methods, Ed. Keith L. H., Lewis Publ. Inc., 1991, p. 803.
11. Winegar E., Keith L. — Sampling and analysis airborne pollutants. Lewis Publ. Inc., 1993, p. 364.
12. Environmental sampling for trace analysis: Ed. Market B., London: VCH, 1994, p. 524.
13. Bertsch W. — Sampling of organic volatiles. Heidelberg: Huthig, 1983, p. 220.
14. Environmental sampling and analysis. Lab. Manual. Ed. Cruses M., Boca Raton. Lewis, F. L., 1997.
15. Kebbekus B. B., Mitra S. — Environmental chemical analysis. London: Blackie, U. K., 1998.
16. Handbook of environmental analysis. Chemical pollutants in air, water, solid and solid water. Ed. Patnaik P., Boca Raton: CRC, F. L., 1997.
17. Air pollution IV: monitoring, simulation and control. Eds. Caussade e.a., Comput Mesh., Southampton, U. K., 1996.
18. Einax J. W. e.a. — Chemometrics in environmental analysis. Wienhaim (Germany): VCH, 1997.
19. Другов Ю. С. — Журн. аналит. химии, 1994, т. 49, № 12, с. 1252—1278.
20. Cao Xu-Liang, Hewitt C.A. — J. Chromatogr. (A), 1995, v. 710, № 1, p. 39—50.
21. Wardenski W. — J. Chromatogr., 1998, v. 793, № 1, p. 1—19.
22. Draper W. M. e.a. — Anal. Chem., 1999, v. 71, № 12, p. 33—60.
23. Clement R. E. e.a. — Так же, p. 257—292.
24. Namiesnik J. — Talanta, 1988, v. 35, № 7, p. 567—587.
25. Каталог средств измерений, приборов и оборудования, применяемых в промышленной санитарии, медицине и экологии. ЗАО «Химко» (НПО «Химавтоматика»), М.: 2000, с. 19.
26. Муравьева С. И., Казнина Н. И., Прохорова Е. К. — Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988, с. 320.
27. Муравьева С. И. и др. — Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991, с. 368.
28. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. — Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989, с. 368.
29. SUPELCO Chromatography Products, 1996, p. 355—426. SUPELCO. Хроматографические продукты, 2001, с. 608.
30. Alltech Chromatography. Catalog 400, 1997, p. 313—385.
31. CHROMPACK Chromatography Catalog, 1984, p. 177; 1994, p. 180, 192—194; 1997, p. 121—123.
32. HEWLETT PACKARD Chemical Analysis Consumables and Accessories Catalog, 1998/1999, p. 101—107, 174—239; Agilent Technologies Consumables and Accessories Catalog, 2000/2001, p. 596.
33. VARIAN Chromatography and Spectroscopy Supplies. Catalog, 2000, p. 9—168; 2000/2001, p. 655.
34. Devai L., De Laune R. D. — Anal. Lett., 1994, v. 27, № 12, p. 2403—2411.

35. Tshihide O. — *MOL*, 1998, v. 26, p. 72.
36. Kowalski J. D. e.a. — *Proc. 78 APCA annu. Meet. Detroit, Mich.*, 1985, vol. 2, Pittsburgh, 1985, p. 17.
37. Bansang B., Lambert G. — *J. Atmos. Chem.*, 1985, v. 2, p. 257.
38. Rasmussen R. A. e.a. — *Geophys. Res. Lett.*, 1983, v. 10, p. 144.
39. Ayers G. P., Gillet R. W. — *J. Atmos. Chem.*, 1988, v. 7, p. 177.
40. Golgeck J., Harrison M. R. — *Atmos. Environ.*, 1985, v. 19, p. 1899.
41. Lamb B. e.a. — *Atmos. Environ.*, 1986, v. 20, p. 1.
42. Аракелян В. Г. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 10, с. 1676—1681.
43. Приборы и оборудование для хроматографии. Рекл. проспект НТЦ «ЛЕНХРОМ», Санкт-Петербург, 2001, с. 128.
44. АО «ЭКРОС». Лаборатория XXI века. Рекл. проспект, Санкт-Петербург, 2001, с. 25.
45. Agilent Technologies. *Consumables and Accessories Catalog. 2000/2001*, p. 391—549.
46. Drouin J. E. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1989, v. 12, № 2, p. 123—125.
47. Shearer R. L. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Spectrosc.*, New Orleans, 1995, p. 456.
48. Chughtai M. e.a. — *Anal. Commun.*, 1998, v. 35, № 3, p. 109—111.
49. Растянинников Е. Г., Другов Ю. С. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 9, с. 1429—1434.
50. Hewlett Packard ПЕАК, 1997, № 3, p. 2—4.
51. U.S. EPA Compendium Method TO-14A. Determination of VOC in ambient air using special prepared canisters with subsequent analysis by GC (1997).
52. U. S. EPA Method IP-1A, Determination VOC in indoor air (1989).
53. Clean air act amendments of 1990. United State gode, Title III — Hazardous air pollutants.
54. ASTM Method D 5466-93, Standart test menhod for determination of VOC in atmospheres (Canister Sampling methodology). *Annual book of ASTM standards. Vol. 11.03*, p. 404 (1995).
55. D. M. n. 159, 25 Nov. 1994. G. U. Suppl. Ord. n. 290 del 13 Dic. (1994).
56. U. S. EPA Compendium Method TO-15. Determination of VOC in air collected in specially prepared conisters and analyzed by GC/MS (1997).
57. Ма С. У. е.а. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1996, p. 349 P.
58. Daniels D., Glisson F. — Там же, New Orleans, 1995, p. 366 P.
59. Арабаджи В. Н. и др. — *Зав. лаборатория*, 1994, т. 60, № 1, с. 15—17.
60. Буковский М. И. и др. — *Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны*. 2. М.: Химия, 1993, с. 416.
61. Gronberg L. e.a. — *18th Int. Symp. Chromatogr.*, Amsterdam 1990, vol. 1, Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 103.
62. Luceri F., Monefi G. — *HP Peak*, 1993, № 1, p. 2—4.
63. Schanche G. W., Herrmann E. E. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1974, v. 35, № 1, p. 47.
64. Другов Ю. С. — *Журн. аналит. химии*, 1994, т. 49, № 12, с. 1252—1278.
65. Andrawes F. F. — *J. Chomatogr. Sci.*, 1984, v. 22, № 11, p. 506—508.
66. Troost J. R. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1995, p. 1132.
67. Kerwin R. A. e.a. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, № 5, p. 899—903.
68. Benmei C. e.a. — *Analisis*, 1992, v. 20, № 5, p. 291—293.
69. Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. МУК 4.1.591-96 — 4.1.645-96; 4.1.662-97, 4.1.666-97. Издание официальное. М.: Минздрав России, 1997.
70. Москвин Л. Н., Родинков О. В., Сеницына Т. В. — *Зав. лаборатория*, 1998, т. 64, № 5, с. 3—5.
71. Cisper M. E. e.a. — *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, № 8, p. 1413—1417.
72. Березкин В. Г., Бочков А. С. — *Количественная тонкослойная хроматография*. М.: Наука, 1980, с. 183.
73. Гейсс Ф. — *Основы тонкослойной хроматографии*. Пер. с англ./ред. Березкин В. Г., том I с. 405 и II с. 348, М.: 1999.
74. Сакодынский К. И. и др. — *Аналитическая хроматография*. М.: Химия, 1993, с. 464.
75. Стыскин Е. Л., Ишиксон Л. Б., Брауде Е. В. — *Практическая ВЭЖХ*. М.: Химия, 1986, с. 288.
76. Столяров Б. В. и др. — *Практическая газовая и жидкостная хроматография*, Санкт-Петербург: Изд. СПб ун-та, 1998, с. 610.

77. Руководство по современной ТСХ. Ред. Ларионов О. Г., М.: 1994, с. 311.
78. Vovk I., Prosek M. — *J. Chromatogr.*, 1997, v. 768, № 2, p. 329—333.
79. Samsen G. W. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 703, № 1—2, p. 613.
80. Nishikawa H. e.a. — *Jap. Anal.*, 1987, v. 36, № 6, p. 381—385.
81. Levine S. P. e.a. — *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, № 6, p. 805—809.
82. Hoshika Y. — *Gas and Liquid Chem. Abstr.* 1981, v. 24, № 1, p. 34.
83. Miyake T., Shibamoto T. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 693, № 2, p. 376—381.
84. Kataoka H. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1998, v. 358, № 3, p. 269—275.
85. Дмитриев М. Т. и др. — *Гигиена и санитария*, 1988, № 3, с. 54—57.
86. Береснев А. Н. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 3, с. 309—329.
87. Sesana G. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1991, v. 339, № 7, p. 485—487.
88. Binding M., Witting H. — *Там же*, № 4, p. 218—222.
89. Dumas T. — *J. Chromatogr.*, 1982, v. 247, № 2, p. 289—295.
90. Шрайнер Р. и др. — *Идентификация органических соединений. Пер. с англ./ред. Руденко Б. А., М.: Мир*, 1983, с. 185—209.
91. Becker J. H. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlantic City, N-Y, 1986, p. 194.
92. Nishikawa H. e.a. — *Analyst*, 1987, v. 112, № 6, p. 859—862.
93. Ляпкин А. А. и др. — *Патент России № 1709208 (1992)*.
94. Nishikawa H. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1986, v. 370, № 2, p. 327—332.
95. Magin D. F. — *J. Chromatogr.*, 1980, v. 202, № 2, p. 255—261.
96. Ollett D. G., Morgan E. D. — *Microchem. J.*, 1987, v. 35, № 3, p. 296—304.
97. Перцовский А. Л., Кремко Л. М. — *Журн. аналит. химии*, 1981, т. 36, № 6, с. 1115—1117.
98. Smith R. A., Drummond I. — *Analyst*, 1979, v. 104, № 1242, p. 875—877.
99. Карцова Л. А., Столяров Б. В. — *Тез. докл. Межд. симпоз. «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды»*, Санкт-Петербург, 1994, с. 82; *Журн. аналит. химии*, 1997, т. 52, № 4, с. 380—383.
100. Столяров Б. В. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1984, т. 39, № 9, с. 1674—1680.
101. Kijima K. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1996, v. 738, № 1, p. 83—90.
102. Langvardt P. W., Melcher R. G. — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, № 4, p. 669—671.
103. Skarping G. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1986, v. 370, № 2, p. 245—258.
104. Rosenberg C. — *Analyst*, 1984, v. 107, № 7, p. 859—866.
105. Gaind V. S. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1992, v. 342, № 7, p. 591—596.
106. Billets S. J. *Environ. Pathol. and Toxicol.*, 1979, v. 2, № 5, p. 349—350.
107. Roper M., Heyns K. — *J. Chromatogr.*, 1980, v. 193, № 3, p. 381—386.
108. Жукова Г. Ф. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1980, т. 35, № 1, с. 136—140.
109. Skarping G. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1984, v. 303, № 1, p. 89—98.
110. Li Yuangian e.a. — *J. West. China Univ. Med. Sci.*, 1993, v. 24, № 2, p. 209—212.
111. Перцовский А. Л., Немыцкий А. С. — *Авт. свид. СССР № 1154612 (1984)*.
112. Перцовский А. Л., Немыцкий А. С. — *Авт. свид. СССР № 1275286 (1986)*.
113. Renman L. e.a. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1986, v. 47, № 10, p. 621—628.
114. Scarping G. I.a. — *J. Chromatogr.*, 1988, v. 435, № 3, p. 453—468.
115. Esposito G. G., Dolzine T. W. — *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, № 9, p. 1572—1575.
116. Fukabori S., Nakaoki K. — *J. Sci. Labour*, 1986, v. 62, № 12, p. 591—610.
117. Holtzclaw J. W. e.a. — *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 14, p. 2952—2956.
118. Butte W. — *Z. anal. Chem.*, 1987, v. 327, № 1, p. 33—34.
119. Maseda C. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1989, v. 490, № 2, p. 319—327.
120. Присмотров Ю. А. и др. — *Тез. докл. 15 Межд. съезда по общей и прикладной химии. Минск*, 1993, с. 81—82.
121. Aoyama T., Yashiro T. — *J. Chromatogr.*, 1983, v. 265, № 1, p. 57—68.
122. Williams K. E., Mazur J. E. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, v. 41, № 1, p. 1—4.
123. Bhatt A., Gurra V. K. — *Analyst*, 1983, v. 108, № 1284, p. 374—379.
124. Ксандров Н. В., Никандров И. С. — *В сб. Минеральные удобрения. Новые исследования и разработки. Л.: 1987, с. 148—154.*
125. Родько И. Я. — *Авт. свид. СССР № 1666940 (1991). Бюлл. изобр. № 28 (1991).*

126. Fowler N. K. — SRI-APC-1023-6840-8, Souther Research Inst., 1990.
127. Станьков И. Н. и др. — Журн. аналит. химии, 1996, т. 51, № 5, с. 528—532.
128. Станьков И. Н. и др. — Журн. аналит. химии, 2000, т. 55, № 2, с. 170—179.
129. Новицкий В. Ф., Перцовский А. Л. — Гигиена и санитария, 1985, № 6, с. 45—46.
130. Zehari D., Sieber J. N. — Anal. Chem., 1996, v. 68, № 19, p. 3450—3459.
131. Re Mariarosa A., Cellerino G. — Anal. chim. (Ital.), 1976, v. 66, № 5—6, p. 325—327.
132. Hanika G. — Z. gesamte Hyg., 1980, v. 26, № 3, p. 218—219.
133. Mori H. e.a. — J. Jap. Soc. Air Pollut., 1988, v. 23, № 1, p. 1—5.
134. Gaiind V. S. e.a. — J. High Res. Chromatogr., 1992, v. 15, № 12, p. 840—842.
135. Cheplen J. M. e.a. — Anal. Chem. 1984, v. 56, № 7, p. 1194—1196.
136. Lepsi P. — Chem. prim., 1977, v. 27, № 8, p. 411—412.
137. Lovelock J. E. — LC and GC, 1990, v. 8, № 11, p. 854—860.
138. Pryor W. A., Collars R. S. — J. Environ. Sci. and Health, 1981, v. A16, № 1, p. 73—86.
139. Бузубов А. А., Пирогова Г. А., Лагуткина О. И., Другов Ю. С. — Зав. лаборатория, 1993, т. 59, № 2, с. 1—3.
140. Mortimore J. C. e.a. — J. Chromatogr., 1979, v. 172, № 1, p. 249—260.
141. Aoyama T., Yashiro T. — J. Chromatogr., 1983, v. 265, № 1, p. 69—78.
142. Mitra G. D., Ghosh S. K. — J. High Res. Chromatogr., 1985, v. 8, № 3, p. 150—151.
143. Tesch J. W., Rehg W. R., Sievers R. E. — J. Chromagr., 1976, v. 126, № 2, p. 743—755.
144. Всемирнова Е. А., Другов Ю. С., Тульчинский В. М. — Зав. лаборатория, 1985, т. 51, № 11, с. 8—10.
145. Fujiwara Y. a.e. — Mem. Hokkaido Inst. Technol., 1996, v. 24, p. 69—76.
146. Исидоров В. А. — Органическая химия атмосферы. Изд. 2, перераб. и дополн., Санкт-Петербург: Химия, 1992.
147. Rudolph J., Enhalt D. H., Khedim A. // J. Chromatogr. 1981. V. 217. P. 301.
148. Netravakler A. J., Mohan Rao A. M. // Chromatographia. 1986. V. 22. P. 183.
149. Hoshika Y., Muto G. // J. High Res. Chromatogr. 1991. V. 14. P. 330.
150. Hoshika Y. // Japan Anal. 1981. V. 30. P. 15.
151. Thornton D. C., Driedger A. R., Bandy A. R. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2688.
152. Driedger A. R., Thornton D. C., Lavelic M., Bandy A. R. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 1196.
153. Haunold W., Ockelmann G., Georgii H. W. // Staub-Reinhalt. Luft. 1989. B. 49. S. 191.
154. Tangerman A. // J. Chromatography. 1986. V. 336. P. 205.
155. Leck C., Bagander L. E. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1680.
156. Goldberg A. B., Maroulis P. J., Wilner R. A., Bandy A. R. // Atmos. Environ. 1981. V. 15. P. 11.
157. Almasi E. L., Kirschen No. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, 1994, p. 541.
158. Jao Y. e.a. — J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art., 1995, v. 194, № 2, p. 411—417.
159. Карлин И. П. и др. — Зав. лаборатория, 1979, т. 45, № 2, с. 107.
160. Другов Ю. С., Горячев Н. С. — Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, № 2, с. 371—389.
161. Tanaka J. e.a. — J. Jap. Soc. Air Pollut., 1980, v. 15, № 8, p. 313—315.
162. Farwell S. O. e.a. — Anal. Chem., 1979, v. 51, № 6, p. 609.
163. Tyson B. J. e.a. — Geophys. Res. Lett., 1978, v. 5, № 5, p. 369.
164. De Jonghe W. R. e.a. — Anal. Chem., 1980, v. 52, № 12, p. 1974.
165. Fukudo N. e.a. — Jap. Anal., 1979, v. 28, № 9, p. 569.
166. Radzin B. e.a. — Anal. chim. acta, 1979, v. 105, № 2, p. 255.
167. Popp P., Oppermann G. — J. Chromatogr., 1978, v. 148, № 1, p. 265—268.
168. Другов Ю. С., Березкин В. Г. — Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981, с. 255.
169. Smith D. F. e.a. — Int. J. Environ. Anal. Chem., 1994, v. 54, № 4, p. 265—281.
170. Ryan J. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta, 1993, p. 1357.
171. Schnute W. C. e.a. — Там же, Chicago, 1994, p. 332.
172. Isao I., Takahiro Y. — Jap. Patent № 53-26152 (1978).
173. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. — Синтетические и природные цеолиты. М.: Химия, 1990.

174. Березкин В. Г. — Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980, с. 256.
175. Roy S. S., Singh K. — *Z. anal. Chem.*, 1978, v. 292, № 3, p. 240.
176. Waldman M., Vanecek M. — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1978, v. 43, № 10, p. 2905.
177. Березкин В. Г., Другов Ю. С., Горячев Н. С. — *Журн. аналит. химии*, 1982, т. 37, № 2, с. 319—321.
178. Vanecek M., Waldman M. — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1979, v. 44, № 2, p. 519—532.
179. Pleil J. D. e.a. — *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 1987, v. 37, p. 244.
180. Olive A. — *Int. Labmate*, 1994, v. 19, № 2, p. 33—35.
181. Sundin N. e.a. — *Spectrochim. acta*, 1995, v. 50, № 4—7, p. 369—375.
182. Overton E. B. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem., and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1988, p. 454.
183. Крылов А. И. и др. — *Ж. Экол. химии*, 1992, № 2, с. 124—134.
184. Noy T. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1987, v. 393, № 3, p. 343—356.
185. Kowalski J. D. e.a. — *Proc. 78 APCA Annu. Meet.*, Detroit, Mich., 1985, Pittsburgh, 1985, p. 17.1.
186. Другов Ю. С. — *Зав. лаборатория*, 1993, т. 59, № 3, с. 8—16.
187. Kirschner P., Ballschmiter K. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1983, v. 14, p. 275—284.
188. Kirschen N. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1996, p. 407 P.
189. Bachman K., Polzer J. — *J. Chromatogr.*, 1989, v. 481, № 1, p. 373—379.
190. Curtis B. M. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New-York, 1990, p. 291.
191. Kohno T., Kuwata K. — *J. Chromatogr.*, 1991, v. 587, № 1, p. 338—343.
192. Stendler P. A., Kijowski W. — *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 8, p. 1432—1436.
193. Yokouchi Y. a.e. — *Anal. Sci.*, 1986, v. 2, № 6, p. 571—575.
194. Wood A. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1084.
195. Andrawes F., Greenhousa S. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1988, v. 26, № 4, p. 153.
196. Ghosh A. K. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1976, v. 117, № 1, p. 29.
197. Dumas T., Bond J. E. — *J. Chromatogr.*, 1981, v. 206, № 2, p. 384—386.
198. Преображенская Л. В. и др. — *Зав. лаборатория*, 1980, т. 46, № 9, с. 797—799.
199. Persson C., Leck C. — *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, № 7, p. 983—987.
200. Shearer R. L. a.e. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1167.
201. Dossi C., Fusi A. — *Anal. chim. acta*, 1989, v. 217, № 1, p. 197—199.
202. Осипова О. А. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1995, т. 50, № 8, с. 851—854.
203. Rudolph J. e.a. — *J. Geophys. Res.*, 1981, v. C86, № 8, p. 7267—7272.
204. Rudolph J. a.e. — *J. Chromatogr.*, 1981, v. 217, p. 301—310.
205. Crescentini G. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1981, v. 204, № 1, p. 445—451.
206. Kirshen N., Almasi E. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1991, v. 14, № 7, p. 484—489.
207. Fujita M. — *Там же*, № 2, p. 83—90.
208. Eiceman G. A. — *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, № 12, p. 321—339.
209. Zweidinger R. A. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1993, p. 243.
210. *Handbook of derivatives for chromatography (2nd Edition)*. Ed. Blan K., Halket J. M., N-Y: Wiley, 1993, p. 369.
211. Henry J. G., Gehr R. — *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 1980, v. 52, № 10, p. 2523—2537.
212. Wardenski W. — *Chem. anal. (пол.)*, 1998, v. 43, № 4, p. 513—528.
213. Гугля Е. Б. — *Журн. аналит. химии*, 2000, т. 55, № 6, с. 556—590.
214. Han Ju. — *Heibe J. Ind. Sci. and Technol. (кит.)*, 1999, v. 16, № 2, p. 82—84.
215. Zhang Q. e.a. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1998, v. 36, № 12, p. 605—611.
216. Helming D., Greenberg J. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1995, v. 18, № 1, p. 15—18.
217. Buldt A., Karst U. — *Pittsburg Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1174.
218. Cao Xu-Liand, Hewitt C. N. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 710, № 1, p. 39—50.
219. Fox L. — *Air Pollution, Anal. Chem.*, 1999, v. 71, № 12, p. 109—119.
220. Snow N. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Orlando, 1999, p. 1213.
221. Burger B. V. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1991, v. 552, p. 137—151.
222. Grob K. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1990, v. 13, p. 257—260.
223. Frank W., Frank H. — *Chromatographia*, 1990, v. 29, № 11—12, p. 571—574.

224. Roeraade J., Blomberg S. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1989, v. 12, p. 138.
225. Almasi E. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1992, p. 860.
226. Peters A., Sacks R. — Там же, p. 211.
227. Chai M. — *Analyst*, 1993, v. 118, № 12, p. 1501—1505.
228. Bassford M. R. e.a. — *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, № 5, p. 958—965.
229. Simmonds P. G. e.a. — *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, № 4, p. 717—723.
230. Lovelock J. E. — *LC and GC*, 1990, v. 8, № 11, p. 854—860.
231. *J. High Res. Chromatogr.*, 1992, v. 15, № 6, p. 373—376.
232. Borgerding A. J., Wilkerson C. W. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, № 4, p. 701—707.
233. Grob K., Neukom H. P. — *J. Chromatogr.*, 1984, v. 295, № 1, p. 49—54.
234. Koziel J. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1999, v. 400, p. 153—162.
235. Klark T. J., Bunch J. E. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1996, v. 34, № 6, p. 272—275.
236. Watson C. H., Ashley D. L. — *J. Chromatogr. Sci.*, 2000, v. 38, № 4, p. 137—144.
237. Grote Ch., Pawliszyn J. — *Anal. Chem.*, 1997, v. 69, № 4, p. 587—596.
238. Kochanowski B. K., Morgan S. L. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 396.
239. Crisp S. — *Ann. Occup. Hyg.*, 1980, v. 23, № 5, p. 47—76.
240. Peltonen K. — *J. Chromatogr.*, 1989, v. 464, № 2, p. 422—427.
241. Dietz E. A., Hoffman V. J. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1984, v. 45, № 6, p. 382—385.
242. Hasegawa A., Yajima I. — *Jap. Anal.*, 1991, v. 40, № 9, p. 489—494.
243. Faust M. A. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1992, p. 306.
244. Faust M. A. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1992, v. 17, № 12, p. 820—821.
245. SUPELCO Chromatography Supplies. Supelco Inc., Bellefonte. Catalog № 23, 1985, p. 9, 22—24.
246. Каспура В. — *Pr. Cent. inst. ochr. pr.*, 1984, v. 34, № 123, p. 243—250.
247. Beim H. Y. e.a. — *J. Geophys. Res.*, 1996, v. 101, № 7, p. 12613—12619.
248. Wu Weh S., Fung P. K. — *Analyst*, 1995, v. 120, № 4, p. 1159—1162.
249. Searle E. — *Analyst*, 1989, v. 114, № 1, p. 113—114.
250. Dockey P. V. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1996, v. 738, № 1, p. 73—81.
251. Bandy A. R. e.a. — *Anal. Chem.*, 1985, v. 57, № 7, p. 1310—1314.
252. Butrym E. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1703 P.
253. Denha A. M. e.a. — *Anal. Proc.*, 1994, v. 31, № 11, p. 329—331.
254. Devai I., De Laune R. D. — *Anal. Lett.*, 1997, v. 30, № 1, p. 187—198.
255. Mc Clenny W. A., Colon M. — *J. Chromatogr. (A)*, 1998, v. 813, № 1, p. 101—111.
256. *Chemical Hazards in the Workplace. Measurement and Control. (ASS Symp. Ser. 149). Ed. C. Gangadhar, Washington, 1981.*
257. Сакодынский К. И., Панина Л. И. — *Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии.* М.: Наука, 1977, с. 167.
258. Fung Ying Sing, Wu Zuchang — *Analyst*, 1996, v. 121, № 1, p. 73—81.
259. Zhong Jin-Xian — *Chem. J. Chem. Univ. (кит.)*, 1999, v. 20, p. 241.
260. Schmidbauer N., Dehne M. — *Z. anal. Chem.*, 1988, v. 331, № 1, p. 14—19.
261. Gries C. e.a. — *The handbook of environmental chemistry. Air pollution, vol. 4, Heilderberg: Springer Verlag, 1996, p. 185.*
262. Clarkson P., Cooke M. — *Anal. chim. acta*, 1996, v. 335, № 3, p. 253—259.
263. Patil S.F. — *J. Chromatogr.*, 1992, v. 600, № 2, p. 344—351.
264. Luxenhofer O., Ballschmiter K. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1994, v. 350, № 6, p. 384—392.
265. Figge K. e.a. — *Z. anal. Chem.*, 1987, v. 327, № 3—4, p. 279—292.
266. Helmig D., Vierling L. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1995, p. 1135.
267. Fung Ying Sing, Wu Zuchang — *Analyst*, 1996, v. 121, № 12, p. 1955—1961.
268. Hollis O. L. — *Anal. Chem.*, 1966, v. 38, p. 309.
269. Другов Ю. С., Муравьева Г. В., Шляхов А. Ф. — *Журн. аналит. химии*, 1991, т. 46, № 8, с. 1589—1594.
270. Панина Л. И. — *Пористые полимерные сорбенты в газовой хроматографии. Автореф. докт. дисс. ИРЕА, Москва, 1992.*

271. Сакодынский К. И., Панина Л. И. — Тез. докл. Межд. симпозиума «Хроматография и спектроскопия в анализе объектов окружающей среды и токсикологии». Россия. Санкт-Петербург, 1996, с. 284.
272. Степанов А. И., Исидоров В. А. — Там же, с. 257—258.
273. Tsurupa M. R., Davankov V. A. e.a. — *React polymers*, 1995, v. 25, p. 69—78.
274. Цюрупа М. П. и др. — *ЖФХ*, 1997, т. 71, № 8, с. 1488—1491.
275. Белякова Л. Д. и др. — *ЖФХ*, 1996, т. 70, № 8, с. 1476—1481.
276. Stein V. B., Narang R. S. — *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, № 6, p. 991—992.
277. Другов Ю. С., Сотников Е. Е., Беззубов А. А. — *Журн. аналит. химии*, 1996, т. 51, № 6, с. 647—653.
278. Seeber G. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1998, v. 809, № 1—2, p. 121—129.
279. Torres L. e.a. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1983, v. 13, p. 155.
280. Przyjazny A. — *J. Chromatogr.*, 1985, v. 333, № 2, p. 327—329.
281. Jonsson B. A. e.a. — *Analyst*, 1996, v. 121, № 9, p. 1285—1290, 1279—1284.
282. Galand V. S. e.a. — *Analyst*, 1992, v. 117, № 2, p. 161—164.
283. Булычева З. Ю., Руденко Б. А., Панина Л. И. — *Журн. аналит. химии*, 1995, т. 50, № 1, с. 48—50.
284. Maeorg U. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1994, v. 659, № 1, p. 213—216.
285. Yamamoto N. e.a. — *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, № 5, p. 756—760.
286. Березкин В. Г., Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — *Зав. лаборатория*, 1981, т. 47, № 8, с. 18—19.
287. Gold A. e.a. — *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, № 13, p. 1839—1841.
288. Yokouchi Y. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1979, v. 180, № 1, p. 133—138.
289. Wardenski W. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1991, v. 255, № 1, p. 1—13; *Chem. anal. (пол.)*, 1980, v. 25, № 5, p. 841.
290. Willey M. A. e.a. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1977, v. 38, № 8, p. 358.
291. Black M. S. e.a. — *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, № 7, p. 848—851.
292. Банах О. С. и др. — *Гигиена и санитария*, 1978, № 11, с. 75—77.
293. Vasireddy S. e.a. — *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, № 6, p. 868—873.
294. Langvardt P. W., Melcher R. G. — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, № 4, p. 669.
295. Neubur E. e.a. — *Mikrochimica acta*, 1979, v. 2, № 1—2, p. 131.
296. Cox R. D. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlantic City, 1982, p. 545.
297. Schroeder W. H., Jascson R. A. — *Heavy metals environ. Int. Conf.*, Heidelberg, 1983, Edinburg, 1983, v. 1, p. 94.
298. Другов Ю. С., Ягодовский В. Д. — В сб. *Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии*. т. X. Ред. Кузьмин Н. М., М.: Наука, 1990, с. 113.
299. Исидоров В. А., Гордилло П. Л. — *Вестник ЛГУ*, 1987, № 1, с. 59.
300. Ciccioilli P. e.a. — *13th Int. Symp on capillar gas chromatography*, v. 1, Riva del Garda (Italy), 1991, Heidelberg: Huethig, 1991, p. 633.
301. Levin E. E. e.a. — *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 9, p. 1296—1301.
302. Tanada S. e.a. — *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1982, v. 29, № 5, p. 624—629.
303. Begerov J. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1995, v. 351, № 6, p. 549—554.
304. West P. W. — *Amer. Lab.*, 1980, v. 12, № 7, p. 35.
305. Rose V. E., Perkins J. L. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1982, v. 43, № 8, p. 605.
306. Braun T., Farag A. B. — *Anal. chim. acta*, 1978, v. 99, № 1, p. 1.
307. Вольберг Н. Ш., Тульчинская З. Г. — В сб. *Комплексный и глобальный мониторинг загрязнений окружающей природной среды*. Тр. межд. симпоз., г. Рига, 1978, Гидрометеоздат, 1980, с. 227.
308. Saito T., Shirari T. — *Bunseki*, 1987, № 6, p. 397—402.
309. Munuta-Kunuant Ch., Hardy J. K. — *Talanta*, 1991, v. 38, № 12, p. 1381—1386.
310. Rudolph J. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1990, v. 236, № 1, p. 197—211.
311. *Diffusive sampling. An Alternative Approach to workplace Air Monitoring*. Eds. Berlin A., Brown R. H., Sounders K. J., London: Royal Society of Chemistry. 1987, p. 484.
312. Coutant R. W. e.a. — *Anal. Chem.*, 1985, v. 57, p. 219.
313. Pater K. e.a. — *Chem. Eng. Res. and Dec.*, 1987, v. 65, p. 326.
314. Mulik J. D. e.a. — *Anal. Chem.*, 1989, v. 61, p. 187.

315. Lewis R. G. e.a. — *Anal. Chem.*, 1985, v. 57, p. 214.
316. Kurtis B. M. e.a. — *Pittsburg Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New-York, 1990, p. 291.
317. Binding M., Witting H. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1991, v. 339, p. 218.
318. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. 9, М.: Минздрав СССР, 1986, с. 85; Вып. 22, 1988, с. 36; Вып. 25, 1989.
319. Там же, ч. I и II, М.: Минздрав России, Вып. 29, 1992, с. 37 и 392; Вып. 28, 1992.
320. Методы контроля. Химические факторы 4.1. Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. 38, М.: Минздрав России, 2001.
321. Maida T. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 710, № 1, p. 51—59.
322. Graind V. S. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1992, v. 342, 7, p. 591—596.
323. Makoto N. — *Jap. Anal.*, 1980, v. 29, p. 293.
324. Guenier J. P. e.a. — *Chromatographia*, 1984, v. 18, p. 137.
325. Kennedy E. R. e.a. — *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 12, p. 2120—2123.
326. Lefevre C. e.a. — *Chromatographia*, 1986, v. 21, № 5, p. 269—273.
327. Hendershott J. R. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1986, v. 47, № 12, p. 742—746.
328. Shoene K. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1993, v. 345, № 11, p. 688—694.
329. Hermann B. W., Selber J. N. — *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1077.
330. Hoshika Y., Muto G. — *Jap. Anal.*, 1991, v. 40, № 11, p. 661—666.
331. Grosjean E., Grosjean D. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1996, v. 62, № 4, p. 311—321.
332. Al Amin I., Nieslochowski A. — *Pr. Inst. techn. bud. (пол.)*, 1987, v. 16, № 1, p. 62—67.
333. Jonsson B. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1991, v. 558, № 1, p. 247—256.
334. Skarping G. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1986, v. 370, № 2, p. 245—248.
335. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — *Журн. аналит. химии*, 1995, т. 50, № 9, с. 983—986.
336. Gholson A. R. e.a. — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1987, v. 70, № 5, p. 897—902.
337. Kim Man Goa e.a. — *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 1991, v. 20, p. 263—273.
338. Kaipainen A. J., Kostiainen O. — *Kemia — Kemi (фин.)*, 1987, v. 14, p. 1024.
339. Campbell R. M., Grimsrud E. P. — *J. Chromatogr.*, 1984, v. 284, № 1, p. 27—32.
340. Patton G. W. e.a. — *Anal. Chem.*, 1992, v. 64, № 22, p. 2858—2861.
341. Poole C. F., Schuette S. A. — *Contemporary practice of chromatography*. Amsterdam: Elsevier, 1984, p. 708.
342. Figge K. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1987, v. 327, № 3—4, p. 261—278.
343. Другов Ю. С., Березкин В. Г. — *Успехи химии*, 1986, т. 55, № 6, с. 999—1022.
344. Другов Ю. С. — *Зав. лаборатория*, 1999, т. 65, № 7, с. 2—9.
345. Melcher R. G. e.a. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, № 5, p. 349—359.
346. Baki K. e.a. — *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1980, v. 24, № 2, p. 185.
347. Bertoni G. e.a. — *J. Chromatogr.*, 1981, v. 203, № 1, p. 263.
348. Dommer R. A., Melcher R. G. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, № 3, p. 240.
349. Posner J. C., Wendeloc J. F. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, v. 42, № 9, p. 643.
350. Johansen I., Wendeloc J. F. — *In.: Advances in chromatography*, Ed. Zlatkis A., Amsterdam e.a.: Elsevier, 1981, p. 307.
351. Evans P. R. — *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, v. 42, № 6, p. 471.
352. Gilland J. C. e.a. — Там же, № 8, p. 630.
353. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — *Журн. аналит. химии*, 1982, т. 37, № 7, с. 1302—1309.
354. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. — *Журн. аналит. химии*, 1980, т. 35, № 7, с. 1319—1325.
355. Другов Ю. С., Горячев Н. С. — *Журн. аналит. химии*, 1982, т. 37, № 4, с. 691—697.
356. Peppy R. L. — *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, № 9, p. 1548—1551.
357. Березкин В. Г., Лошилова В. Д., Панков А. Г., Ягодовский В. Д. — *Хромато-распределительный метод*. М.: Наука, 1976, с. 112.
358. NIOSH Manual of Analytical Methods. Ed. Taylor D. C., v. 2—5, Cincinnati, Ohio, 1979.
359. Коган Л. А. — *Количественная газовая хроматография*. М.: Химия, 1975, с. 153—178.
360. Нейман Е. Я., Каплан Б. Я. — *Журн. аналит. химии*, 1978, т. 33, № 3, с. 607—609.
361. Другов Ю. С. — Автореферат докт. дисс., М.: Гиредмет, 1987.
362. Нежиховский Г. Р. и др. — Тез. докл. IV Всеросс. конф. с межд. участием «ЭКОАНАЛИТИКА-2000»,

- Краснодар, Кубанский гос. ун-т, 2000, с. 210—211.
363. ГОСТ 8.010-90. Методики выполнения измерений.
364. Quevauviller P. e.a. — TRAC: Trends Anal. Chem., 2000, v. 19, № 2—3, p. 195—199.
365. Pozzi A. e.a. — Ann. chim. (Italy), 2000, v. 90, № 7—8, p. 413—421.
366. Nerin C. e.a. — Analyst, 1995, v. 120, № 3, p. 751—754.
367. Kato T. e.a. — J. Anal. Atom. Spectrom., 1992, v. 7, № 1, p. 15—18.
368. Kelly G. W. e.a. — Anal. Proc., 1992, v. 29, № 8, p. 344.
369. Galceran M. T. e.a. — J. Chromatogr. (A), 1995, v. 710, № 1, p. 139—147.
370. Plebani C. e.a. — Talanta, 1999, v. 50, № 2, p. 409—412.
371. Masclet P. e.a. — Analisis, 1998, v. 26, № 9, p. M17—M21.
372. Karandashev V. K. — ICP Inf. Newslett, 1999, v. 25, № 7, p. 525.
373. Theisen M., Niessner R. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1999, v. 365, № 4, p. 332—337.
374. Самсонов Д. П. и др. — Журн. аналит. химии, 1993, т. 48, № 9, с. 1476—1483.
375. Nerin C. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1996, v. 354, № 1, p. 61—65.
376. Pendergrass S. M., Belinky B. R. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago III, 1994, p. 927.
377. Otson R. e.a. — Anal. Chem., 1987, v. 59, № 13, p. 1701—1705.
378. Kawata K. e.a. — J. Chromatogr. (A), 1995, v. 710, № 1, p. 243—250.
379. Eskinja I. e.a. — Int. J. Environ. Anal. Chem., 1996, v. 63, № 4, p. 251—258.
380. Ostman C., Nillsson U. — J. High Res. Chromatogr., 1992, v. 15, № 11, p. 745—750.
381. Kloster G. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1992, v. 342, № 4—5, p. 405—408.
382. Noto H. e.a. — Analyst, 1996, v. 121, № 9, p. 1191—1196.
383. Анохин С. В., Винников Ю. Я. — Журн. аналит. химии, 1988, т. 43, № 5, с. 889—893.
384. Roberg H. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1995, p. 1306.
385. Scharf J., Sarabin R. — J. High Res. Chromatogr., 1995, v. 18, № 4, p. 253—258.
386. Nguyen H. e.a. — Anal. chim. acta, 1999, v. 402, № 1—2, p. 233—239.
387. Harper M. e.a. — Analyst, 1996, v. 121, № 9, p. 1265—1268.
388. Motohashi N. e.a. — J. Chromatogr. (A), 1995, v. 710, № 1, p. 117—128.
389. Huang L. Q. e.a. — Anal. Chem., 1992, v. 64, № 9, p. 1034—1040.
390. Windal I. e.a. — Anal. Chem., 2000, v. 72, № 16, p. 3916—3921.
391. Jacob J. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1990, v. 337, № 1, p. 73.
392. Yang Y. e.a. — Anal. Chem., 1995, v. 67, № 3, p. 641—646.
393. Classens H. A. e.a. — Chromatographia, 1991, v. 31, № 11—12, p. 569—574.
394. Bartalt R. J., Zilkowski B. W. — Anal. Chem., 2000, v. 72, № 16, p. 3949—3955.
395. Вершинин В. И. — Лекции по планированию и математической обработке результатов химического эксперимента. Учебное пособие. Омск: Изд-во Омского гос. ун-та, 1999, с. 142.
396. Miao Zhuang e.a. — J. Chromatogr. Sci., 1995, v. 33, № 9, p. 493—499.
397. Olivas Riansares Minoz e.a. — Anal. chim. acta, 1999, v. 286, № 3, p. 357—370.

Глава II. Вода

Одним из самых замечательных и драгоценных ресурсов на нашей планете, несомненно, является естественный водный цикл, благословляемый и почитаемый во все века и признанный ныне регулятором различных энергетических процессов, важных для существования всего человечества. Антропогенное загрязнение озер, рек и морей началось еще в давние времена в Месопотамии и постоянно возрастало до настоящего времени, когда оно достигло планетарных масштабов. В прошлом это было, в основном, микробное загрязнение, но в последнее время индустриализация и интенсивное использование сельскохозяйственных химикатов привели к непредвиденному и прогрессирующему ухудшению качества вод, причем загрязнение иногда сохраняется на долгие годы уже после того как источник его был обнаружен и ликвидирован. Например, триазины (до недавнего времени широко и энергично используемые как гербициды при производстве кукурузы) можно еще сегодня обнаружить в почве, в поверхностных и питьевых водах [1].

«Источники питьевой воды необходимо предварительно исследовать и убедиться в их пригодности... прежде чем начать пользоваться водой из ключей, бьющих на поверхности земли, наблюдайте за местными жителями, и если они имеют крепкое телосложение, свежий цвет лица, твердую походку и ясные глаза, вода из этих ключей годна к употреблению. Если источник только что выкопали в земле, воду нужно собрать в коринфскую вазу или какой-нибудь другой сосуд из высококачественной бронзы и затем слить или прокипятить воду в бронзовом котелке и оставить на некоторое время и тоже слить. Если на поверхности бронзы не остается пятен, а на дне котелка песчинок или грязи, то воду можно считать хорошей». Рекомендации, приведенные в этой цитате, служили критериями пригодности воды для питья во времена Юлия Цезаря [2].

Современные методы определения чистоты воды и стандартные тесты для определения ее пригодности для питья более совершенны, однако внимание, уделяемое этой проблеме, осталось тем же.

1. Проблемы аналитического контроля загрязнений воды

Растущая осведомленность имела следствием усиление обеспокоенности в обществе относительно состояния окружающей среды, и в особенности качества воды. Более столетия индустриальные районы, такие как Северная Америка,

Западная Европа и Япония, успешно справлялись со значительными источниками микробиологического загрязнения, но позднее столкнулись с проблемами эвтрофикации, закисления и нитратного загрязнения. В последнее десятилетие было достигнуто единое мнение также относительно опасности органических загрязнителей, и многие крупные специалисты сейчас заняты решением данной проблемы. В 1982 г. Европейское Сообщество (ЕС) приняло Список приоритетных загрязнителей (его часто называют «черным списком»), случайно содержащий то же число соединений, что и список приоритетных загрязнителей Агентства по охране окружающей среды США, насчитывающий 129 веществ. Позднее к списку ЕС в разное время были добавлены еще три вещества [1].

В отличие от американского Агентства по охране окружающей среды (EPA), ЕС не регламентировало аналитические методы для определения опасных загрязнителей в различных матрицах, полагая, что для этих целей может быть использован любой подходящий метод. В некоторых случаях были установлены максимально допустимые концентрации, например, для пестицидов и полиядерных ароматических углеводородов они составили 0,1 мкг/л или 0.1 ppb (Нормы для питьевой воды Европейского Сообщества, 15 июля 1980 г.).

Отсутствие в ЕС единых подходов к проблемам окружающей среды делает теперешнюю ситуацию для стран-членов Сообщества несколько затруднительной. Неоспоримо, однако, что многочисленные директивы и местное законодательство по данному вопросу имели следствием более пристальное внимание к среде нашего обитания. Было установлено, что любые действия должны предприниматься только после тщательных измерений и анализа. Однако изначальная готовность к выполнению норм и установлений часто наталкивается на отсутствие официальных методик, ясных директив и недостаток знаний о специфике анализа природных объектов.

Список приоритетных для ЕС загрязнителей воды приведен в табл. П.1-А. Список был разделен на группы, для которых были описаны аналитические процедуры*. Выбор метода анализа часто диктовался доступностью специального оборудования и инструментария для пробоподготовки и очистки. Табл. П.1-А, таким образом, содержит различные варианты решения частных проблем. Например, полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ, в табл. П.1-А значатся под номером 99) в воде могут быть сконцентрированы жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракцией; в некоторых случаях возможен даже прямой анализ воды. Хроматографический анализ ПАУ может быть осуществлен на высокоэффективном жидкостном хроматографе с флуоресцентным детектором, хромато-масс-спектрометрически в режиме селективного детектирования ионов, или методом ВЭЖХ с детектором на диодной матрице. В число рассматриваемых

* В России такого списка пока нет.

35	4-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
36	Хлоропрен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
37	3-Хлоропрен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
38	2-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
39	3-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЭПД
40	4-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
41	2-Хлор-п-толуидин	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ТФЭ	
42	Хлортолуидины	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ТФЭ	
43	Кумафос	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ГИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ИФЭ	
44	2,4,5-Трихлор-1,3,4-триазин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ТФЭ	ЖЖЭ	
45	2,4-Д	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
46	ДЦТ	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
47	Диметон	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ГИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
48	1,2-Дибромэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
49	Дихлорид дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФА
50	Оксид дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФЭ
51	Соли дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФЭ
52	Дихлоранилины	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ГИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
53	1,2-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
54	1,3-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
55	1,4-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
56	Дихлорбензидины	БД	ВЭЖХ/ЭХД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
57	Дихлордизопропилловый эфир	ХЭ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ПУ	ПФА	ЗПД
58	1,1-Дихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
59	1,2-Дихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
60	1,1-Дихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
61	1,2-Дихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
62	Дихлорметан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
63	Дихлорнитробензолы	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
64	2,4-Дихлорфенол	ХФ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
65	1,2-Дихлорпропан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
66	1,3-Дихлорпропен-2-ол	ГГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	
67	1,3-Дихлорпропен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА

Продолжение табл. П.1-А на след. стр.

99	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
100	Парапцион	КГХ/МС	КГХ/ЛИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
101	ПХБ	КГХ/ЭЗД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
102	Пентахлорфенол	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
03	Фоксим	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	
104	Пропанил	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ТФЭ	ЖЖЭ	
105	Пиразон	ДОР	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	
106	Симазин	ТРИА	КГХ/МС	КГХ/АЭЛ	ТФЭ	ЖЖЭ	
107	2,4,5-Т	ФУП	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
108	Тетрабутиллово	ООС	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ДЕР	ЖЖЭ	
109	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
110	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
111	Тетрахлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
112	Толуол	ЛА	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
113	Триазофос	ФОС	КГХ/МС	ЖЖЭ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
114	Трибутилфосфат	ДОР	КГХ/ЛИД	КГХ/АЭЛ	ЖЖЭ	ТФЭ	
115	Окись трибутиллово	ООС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
116	Трихлорофон	ФОС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
117	1,3,5-Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
118	1,2,4-Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
119	1,1,1-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
120	1,1,2-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
121	Трихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ПУ	ЖЖЭ	ДЕР
122	Трихлорфенол	ХФ	КГХ/МС	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
123	1,1,2-Трихлорфторэтан	ЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	
124	Трифлуралин	ДОР	КГХ/ЛИД	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
125	Алетат трифениллово	ООС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
126	Хлорид трифениллово	ООС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
127	Гидроксид трифениллово	ООС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
128	Винилхлорид	ЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
129	Ксилолы	ЛА	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ПФА	ПФА
130	Изодрин	ХОП	КГХ/МС	КГХ/АЭЛ	ПУ	ТФЭ	
131	Агразин	ТРИА	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
132	Бентазон	ДОР	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР

Продолжение табл. П.1-А на след. стр.

Сокращения, используемые в таблице для обозначения класса соединений, методов пробоподготовки и анализа:

ХОП	Хлогорганические пестициды
ХФ	Хлорфенолы
ПАУ	Полиядерные ароматические углеводороды
НРГ	Неорганические вещества
ФОС	Фосфорорганические пестициды
ЛА	Летучие ароматические вещества
АА	Ароматические амины
ЛГС	Летучие галогенорганические соединения
ГГС	Галогенорганические гидроксилсодержащие соединения
ГКС	Галогенорганические соединения
ХА	Хлоранилины
НХБ	Хлорнитробензолы
СЛГС	Среднелетучие галогенорганические соединения
НХТ	Хлорнитротолуолы
ХТ	Хлортолуидины
ТРИА	Триазины
ФУП	Пестициды на основе феноксиуксусных кислот
ООС	Оловоорганические соединения
БД	Бензидины
ХЭ	Хлорированные эфиры
А	Амины
ФМ	Фенилуретаны
ДОП	Другие соединения
КГХ	Капиллярная газовая хроматография
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ПИД	Пламенно-ионизационное детектирование
ЭХ	Эксклюзивная хроматография
ИФС	Инфракрасная спектрометрия (ИК-Фурье)
СКХ	Сверхкритическая хроматография
ЭЗД	Электронно-захватный детектор
ТИД	Термоионный (азотно-фосфорный) детектор
ФИД	Фотоионизационный детектор
АЭД	Атомно-эмиссионный детектор
МС	Масс-спектрометрический детектор
ДМД	Детектирование с использованием диодной матрицы
ФЛД (ХЛД)	Флуоресцентный детектор
ЭХД	Электрохимический детектор (Холла)
ЭПД (ЭДХ)	Электролитической проводимости (детектор Холла)
ЖЖЭ	Жидкостно-жидкостная экстракция
ТФЭ	Твердо-фазная экстракция
ДЕР	Дериватизация
ПРВ	Прямой ввод образцов воды
ПУ	Продувка с последующим улавливанием
ЗПД	Десорбция через замкнутую петлю
ПФА	Парофозный анализ

включены также некоторые вещества, не входящие в список ЕС, но являющиеся предметом интереса в странах Европы. Установленные для некоторых соединений предельные содержания близки к пределам детектирования (до 0,1 мкг/л), поэтому их определение требует использования новейшего аналитиче-

ского оборудования. К счастью, появление новых аналитических подходов, базирующихся на сочетании различных методов хроматографического разделения и детектирования на основе гибридных методов (ГХ/МС, ГХ/ИК-Фурье, ГХ/МС/АЭД, ГХ/МС/ВЭЖХ, и др.) помогает решать проблемы, связанные с анализом органических загрязнителей [4–6].

Пробоподготовка и очистка являются «узким местом» для большинства лабораторий, занимающихся химико-аналитическим контролем объектов окружающей среды; к тому же они относятся к процедурам, относительно которых имеется минимум технической информации.

Основная задача мониторинга водных проб на содержание в них органических микропримесей состоит в обнаружении ожидаемых компонентов, подтверждении их идентичности и измерении концентрации. На практике решение этих задач требует применения пробоподготовки, базирующейся на использовании сложной аналитической техники. Растущая осведомленность населения, жесткие законодательные требования и возрастающее количество загрязнителей определили существенный рост числа проводимых анализов. Лабораториям, занимающимся анализом загрязнителей окружающей среды, приходится иметь дело с гораздо более широким кругом веществ, чем те, которые включены в Список приоритетных загрязнителей для стран ЕС или перечень ЕРА США. Производительность, рациональная организация работы и экономичность являются главными критериями при управлении такими лабораториями, определяющими выбор аналитических методик и аппаратуры. Повсеместная разработка автоматизированных, высокопроизводительных интегрированных систем пробоподготовки и анализа является наглядной иллюстрацией этой тенденции.

При анализе воды первой проблемой, с которой приходится сталкиваться, является подготовка пробы. Слишком разбавленные или многокомпонентные образцы зачастую необходимо подвергать ряду специфических процедур для того, чтобы сделать возможным их исследование на имеющейся аналитической аппаратуре и достичь эффективного разделения и детектирования. Кроме того, возможные источники ошибок должны распознаваться и устраняться так, чтобы результаты анализа отражали ситуацию на месте и в момент отбора пробы [7–9].

Процедура очистки, направленной на повышение эффективности колонки и увеличение срока ее службы, повышение чувствительности и степени разделения хроматографических пиков, обычно утомительна, требует большого времени и часто является основным источником экспериментальных ошибок. Хотя высказывание «лучшая пробоподготовка — это отсутствие всякой подготовки» относится также и к анализу воды, тем не менее прямой ввод образца применим только в некоторых исключительных случаях, например, при определении трагалометанов в питьевой воде методом капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным детектором или при определении ПАУ в питьевой воде методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием. Для обогащения и фракционирования органических загрязнителей могут быть применены различные методики, наиболее важные из которых обсуждаются ниже (см. раздел 2).

Процесс пробоподготовки всегда является наиболее трудоемкой и сложной

стадией анализа реальных образцов воды. Статистические опросы показали [3], что этот процесс занимает в среднем около 61% суммарного времени исследования и является источником более 45% погрешностей при количественном определении аналитов в пробах (рис. II.1).

Основные методы извлечения (как правило, с одновременным концентрированием) следов органических соединений из воды — экстракция с последующим удалением растворителя; сорбция на гидрофобных сорбентах; газовая экстракция, когда ЛОС выдувают из воды инертным газом. При концентрировании ЛОС используют также мембранные методы, твердофазную микроэкстракцию и дериватизацию [1, 4]. Выбор метода обусловлен свойствами компонента (летучесть, молекулярная масса, химическая природа и др.), ожидаемыми содержаниями целевых компонентов в пробе и величиной C_H [5].

При систематическом исследовании состава вод используют и комбинации различных методов концентрирования [6–9]. Так, при анализе питьевой воды ЛОС выдувают в трубку с сорбентом инертным газом, менее летучие соединения экстрагируют при различных рН. Применяют также непрерывную экстракцию органическими растворителями и сорбцию на амберлитах типа ХАД. Для биотестирования ЛОС извлекают газовой экстракцией и сорбцией на ХАД-4 при разных рН; при контроле эффективности очистки сточных вод ЛОС извлекают инертным газом, пестициды и ПХБ — смесью эфира и гексана [5, 9].

Главный проблемы пробоподготовки и определения следов загрязняющих веществ в воде подробно обсуждаются в монографиях [4–6, 9] и обзорах [7, 8].

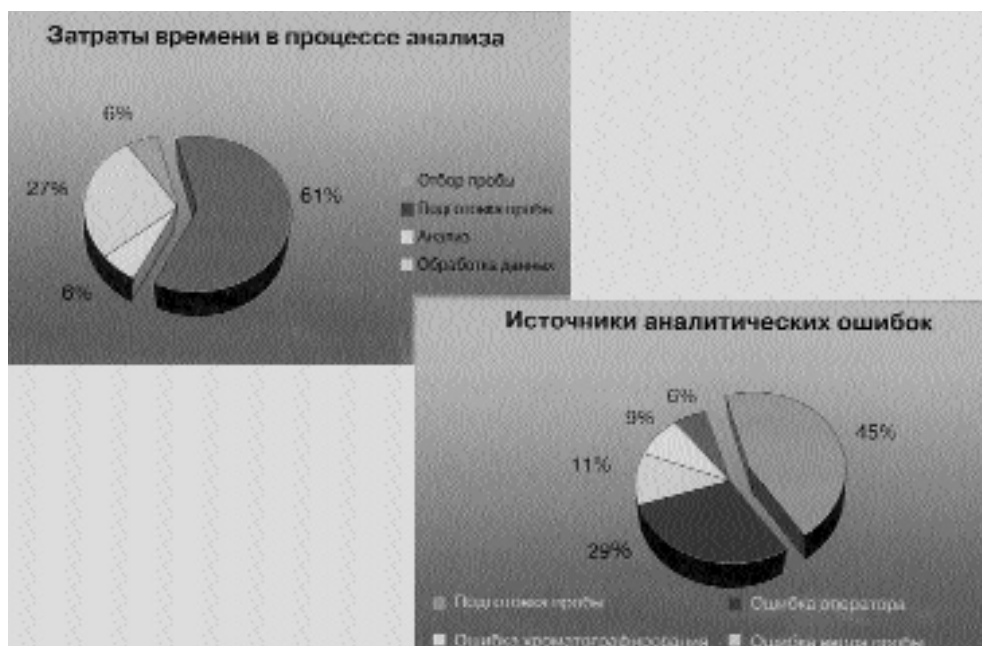


Рис. II.1. Основные источники погрешностей в процессе пробоподготовки и определения загрязняющих веществ в воде [3].

Как и в случае анализа загрязнений воздуха и почвы, основные артефакты [4] могут возникать при извлечении токсичных примесей из воды в процессе пробоотбора. В остальных случаях (извлечение примесей из ловушки с адсорбентом, хроматографирование и др.) возможны те же изменения состава пробы, что и при анализе воздуха (см. главу I).

Важные артефакты при всех методах извлечения из воды загрязняющих веществ — потери микроколичеств контролируемых компонентов, возможность их химических превращений, загрязнение проб воды примесями, содержащимися в растворителях и сорбентах. Наибольшие потери ЛОС происходят при испарении из растворов в органических растворителях (экстракты, элюаты) при концентрировании на сорбентах, а величина этих потерь зависит от летучести и полярности ЛОС, способа испарения, конструкции экстракторов и конечного объема концентрата [1, 5, 9]. Более подробно возможные артефакты рассмотрены при описании соответствующих методов пробоподготовки (см. раздел 2).

2. Методы извлечения загрязняющих веществ из воды

Долгое время основными методами извлечения из воды примесей токсичных химических соединений оставались жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и концентрирование примесей на твердых сорбентах [5]. Сейчас арсенал методов пробоподготовки существенно пополнился — это автоматический вариант ЖЖЭ и новые сорбенты для твердофазной экстракции (ТФЭ), а также разработанный в последние годы эффективный способ улавливания загрязнений на кварцевом волокне, покрытом НЖФ — твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [3, 4, 6, 10–14].

Для этой цели также используют различные варианты газовой экстракции (выдувание и улавливание примесей на сорбентах), сорбцию загрязняющих веществ на мембранных дисках (вариант ТФЭ), разбрызгивание образца воды (спрей-экстракция), статический и динамический парофазный анализ (ПФА) и приемы дериватизации контролируемых компонентов в процессе пробоотбора [1, 4, 8]. Новейшие методы пробоподготовки рассмотрены в обзоре [8] и проспектах некоторых зарубежных фирм [3, 10–14].

Тем не менее актуальным остается и способ анализа, основанный на прямой инъекции аликватной части образца воды непосредственно в испаритель хроматографа [1, 14]. Ниже рассмотрены основные методы пробоподготовки в анализе загрязненной воды.

2.1. Прямая инъекция

Прямой ввод образца в испаритель хроматографа (или в аналогичное устройство спектрометра) применим только в некоторых исключительных случаях, когда концентрация в воде целевых компонентов достаточна для их обнаружения с помощью чувствительных хроматографических или спектральных (в случае металлов) детекторов [4, 14].

Этот способ прост, и при его реализации практически не возникает артефак-

тов. Погрешность определения при прямом вводе пробы воды может быть связана лишь с недостаточной воспроизводимостью дозирования (микрошприц) и является весьма незначительной, или с возможным изменением состава образца за счет термодеструкции при высокой температуре испарителя (выше 200°C).

2.1.1. Хроматографические методы

Концентрация обычно присутствующих в воде загрязнителей лежит в интервале от 1 мкг/л (1 ppb) до 1 нг/л (1 ppt). Для их определения требуется наивысшая чувствительность детекторов, поскольку пределы обнаружения большинства методик близки к значениям ПДК. При определении загрязнений воды используют те же газохроматографические детекторы, что и в анализе воздуха (табл. II.1).

Таблица II.1. Характеристики общепотребительных газохроматографических детекторов [1]

Обозначение	Тип	Селективность	Минимально детектируемое количество	Линейный диапазон
ПИД	Универсальный	—	10 пгС/с*	10 ⁷
ЭЗД	Селективный	Вещества, содержащие атомы галогенов	0,2 пгCl/с	10 ⁴
ТИД	Селективный	Азот- и фосфорсодержащие соединения	1 пгN/с, 5 пгP/с	10 ⁴
ФИД	Селективный	Ароматические углеводороды		10 ⁷
ЭПД**	Селективный	Соединения, содержащие атомы галогенов, серы и азота	1 пгCl/с, 5пгS/с	10 ⁴
МС	Универсальный	Характеристические ионы	1 нг в режиме сканирования, 1 пг в режиме масс-фрагментографии	10 ⁵
АЭД	Универсальный	Любые вещества	0,2–50 пг/с в зависимости от элемента	10 ⁴
ИФС***	Универсальный	Любые вещества, имеющие в ИК-спектре сильные полосы поглощения	1 нг	10 ³

* 1 пг = 0,1 пг/с; ** Детектор Холла; *** ИК-Фурье.

Универсальность пламенно-ионизационного детектора может оказаться недостатком при проведении анализа определенного соединения в сложной матрице. В этом случае может потребоваться более селективный детектор для уменьшения числа пиков мешающих компонентов. Важно также помнить, что ПИД дает сравнительно слабый отклик на вещества с малым содержанием углерода, особенно имеющие в молекуле гетероатомы (например, тригалометаны).

Электрозахватный детектор чаще всего используют для определения галогеносодержащих ЛОС, таких как хлороорганические пестициды, ПХБ, полихлориро-

ванные дибензо-п-диоксины и дибензофураны, тригалометаны и др. Этот детектор очень хорошо зарекомендовал себя при прямых анализах «чистых» образцов — питьевых и подземных вод. Однако в случае поверхностных и сточных вод, содержащих множество ЛОС различных классов, при использовании ЭЗД возникают трудности, что связано с неадекватной (часто неизвестной) реакцией этого детектора на многие соединения [1, 4, 6, 7]. Правильная пробоподготовка в данном случае имеет чрезвычайно важное значение [4,5].

Термоионный (азот-фосфорный) детектор является модификацией ПИД, в которой используется таблетка или шарик из рубидиевого стекла, вызывающая при нагревании в пламени селективное повышение эффективности ионизации ЛОС, содержащих атомы азота и фосфора. В их число входит множество гербицидов, инсектицидов и фунгицидов.

Последовательное соединение ФИД и ЭПД (детектор Холла) рекомендуется ЕРА для анализа ароматических и галогенсодержащих ЛОС [1]. При детектировании галогенсодержащих углеводородов посредством ЭПД выходящее из колонки вещество восстанавливается водородом в никелевой реакционной трубке при 85°С с образованием газообразного галогенводорода, который в свою очередь растворяется в н-пропанол. Изменение проводимости растворителя преобразуется в сигнал детектора. Хотя эта комбинация является вполне дееспособной, сотрудники европейских лабораторий предпочитают при проведении подобных работ использовать селективный масс-спектрометрический детектор.

К сожалению, селективные детекторы могут давать ложную информацию о природе элюируемого вещества, и очень часто положительный отклик ЭЗД ошибочно интерпретируется как признак наличия в образце пестицидов, ПХБ, хлорфенолов и др. По этой причине при работе с селективными детекторами рекомендуются двухколоночные схемы анализа, чтобы исключить получение ложного положительного ответа [1, 4].

Масс-селективный детектор представляет собой очень популярную настольную модель квадрупольного масс-спектрометра. Он может рассматриваться как особая разновидность ионизационного детектора для газовой хроматографии. С помощью современных систем ГХ/МС при работе в режиме селективного детектирования ионов (масс-фрагментография) легко регистрируются пикограммовые уровни содержаний. Интересной особенностью такого режима является возможность использования внутреннего стандарта со свойствами очень близкими химическим, физическим и хроматографическим свойствам целевого компонента. Например, в случае анализа ПАУ лучшим внутренним стандартом будут меченные дейтерием полиядерные ароматические углеводороды.

Сравнительно новый атомно-эмиссионный детектор сконструирован специально для нужд капиллярной газовой хроматографии. При использовании элементспецифичного АЭД возможно достижение пределов детектирования на уровне 0,1 пг/с для металлоорганических соединений и 0,2 пг/с для углеводородов; 1 пг/с для серу- и 15 пг/с для азотсодержащих компонентов [4]. Достоинство этого метода в его чрезвычайно высокой селективности по отношению ко всем элементам.

В отличие от ЭЗД, атомно-эмиссионный детектор позволяет аналитику раз-

личать галогенорганические соединения, например, фтор-, хлор- и броморганические ЛОС, или осуществлять многоэлементные анализы, просто задавая предварительно, какие атомы будут детектироваться. В АЭД выходящие из колонки вещества атомизируются в высокоэнергетическом источнике; образовавшиеся возбужденные атомы излучают свет при возвращении в основное состояние. Излучаемый свет с различными длинами волн диспергируется в спектрометре и измеряется посредством диодной матрицы. Каждый химический элемент имеет свой собственный типичный эмиссионный спектр, в котором эмиссионные линии обычно образуют кластеры с постоянным соотношением интенсивностей внутри кластера [1].

Введение диодно-матричной технологии сделало возможным многоволновое детектирование, положенное в основу метода [15]. Количественная обработка полученных при многоэлементном анализе данных позволяет вычислить эмпирическую формулу, давая информацию, дополняющую результаты масс-спектральной идентификации.

Количественное определение с помощью АЭД существенно упрощается, поскольку калибровка больше не зависит от типа определяемого соединения; нетоксичные вещества можно использовать в качестве эталона для количественного определения токсичных компонентов.

В случае комбинированной системы, состоящей из газовой хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии, ИК-спектры элюируемых компонентов регистрируются последовательно по мере их выхода из колонки. Элюат поступает в световую трубку, в которой молекулы поглощают излучение с точно определенной частотой. Чувствительность детектирования зависит от наличия в составе молекулы тех или иных функциональных групп. Если молекула сильно поглощает ИК-излучение, хорошие спектры можно получить при поступлении в детектор всего лишь 1 нг вещества. Современные компьютеризированные ИК-спектрометры с преобразованием Фурье дают возможность сравнивать полученные спектры с библиотечными, помогая таким образом идентификации веществ, в то время как наблюдение за специфичными длинами волн позволяет определить, к какому классу ЛОС они принадлежат, и идентифицировать таким образом альдегиды и кетоны, спирты и др. [4].

ИК-спектры естественным образом дополняют масс-спектры, особенно при необходимости определения изомеров (например, дихлорбензолов, динитротолуолов и др.), масс-спектры которых очень близки и поэтому неинформативны. Комбинация ГХ/МС с ГХ/ИК-Фурье является очень мощным инструментом для идентификации неизвестных соединений.

Комбинированные системы подобного рода (ГХ/МС, ГХ/ИК-Фурье и ГХ/АЭД) являются наиболее эффективными из доступных приборов. Наряду с высокой чувствительностью они обеспечивают высокую селективность, базирующуюся на структурном анализе неизвестных компонентов [16].

Возможности такого рода аналитических систем были существенно улучшены при использовании полых кварцевых капиллярных колонок с привитой фазой, поскольку малый расход газа-носителя позволил обходиться без специальных интерфейсов: капиллярные колонки можно «напрямую» присоединять

к различным спектрометрам. Использование в экоаналитике капиллярных колонок (чаще всего с силиконовыми НЖФ) является оптимальным вариантом, так как сложные смеси загрязнений воздуха, воды и почвы состоят из сотен компонентов. Наилучшие результаты при анализе загрязнений окружающей среды достигнуты при применении коммерчески доступных кварцевых капилляров с различной толщиной пленки стационарной фазы из метилсиликонов и метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50% [1, 17]

Системы ГХ/МС и ГХ/ИК-Фурье и ГХ/АЭД обычно работают в качестве отдельных приборов, однако неразрушающий способ работы ИК-спектрометра делает сочетание ГХ/ИК/МС заманчивой комбинацией, лишь недавно ставшей коммерчески доступной. Соответствующее программное обеспечение позволяет одновременно регистрировать ИК- и масс-спектры элюируемых из колонки веществ. В принципе возможно также применение сочетания ГХ/ИК-Фурье/МС/АЭД при использовании интерфейса с постоянным делением потока выходящего из колонки газа на части — для системы ИК/МС и для атомно-эмиссионного детектора [4].

Приведем несколько примеров прямого анализа летучих органических соединений (ЛОС) в питьевой и природной водах методом газовой хроматографии.

Вода давно уже стала главным объектом для аналитиков во многих странах, и для ее анализа используют все основные методы экологической аналитической химии, в том числе и гибридные. Тем не менее газовая хроматография остается главным методом определения в воде примесей токсичных химических соединений.

Проблема водоснабжения городов и качество питьевой (водопроводной) воды сейчас уже вышли на первый план при решении социальных, экономических и экологических проблем мегаполисов. Московскому водопроводу 220 лет — его строительство начато в 1778 г. по указу императрицы Елизаветы II. Сейчас Москва потребляет более 6 млн. м³ питьевой воды в день, а ее качество проверя-

с	Краткая характеристика сорбента		а	н	Основные области применения
	ДИАПАК	Гидрофильный слабокислотный сорбент			
да	Силикагель	Т			И
					ДИПАК С1
					ДИАПАК С8
					ДИАПАК С16
	Адсорбционная ТФЭ		о	с	ДИПАК Фенил
					в о

Название патрона

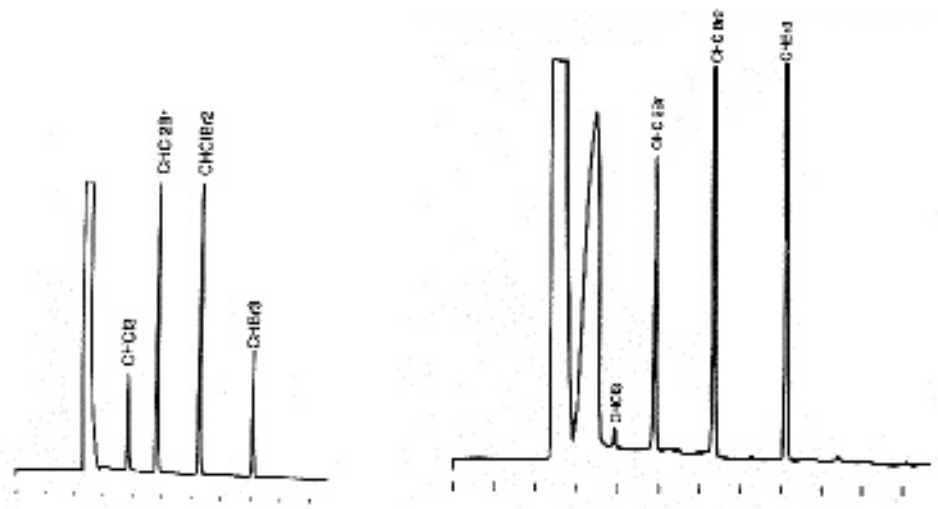


Рис. II.2. Хроматограмма тригалометанов, растворенных в питьевой воде [14]. Пояснения даны в тексте. А — стандартная смесь тригалометанов (количество каждого компонента 60 мкг). В — компоненты реальной пробы питьевой воды (общая концентрация около 105 мкг/л).

Гидрофобные сорбенты с привитыми метильными (С1), отильными (С8), и гексадецильными (С16) группами с увеличивающейся гидрофобностью

Обращенно-фазовая ТФЭ органических соединений

Гидрофобный сорбент с привитыми фенильными группами

Д О

ДИАПАК Диол

Гидрофильный нейтральный сорбент с привитыми диольными группами

К а Н а

л а

Нормально-фазовая ТФЭ органических соединений и эксклюзионная ТФЭ высокомолекулярных соединений

ДИАПАК Амин

Слабоосновный анионообменник с привитыми NH₂-группами

П е д

Нормально-фазовая и анионообменная ТФЭ органических соединений

ДИАПАК ДЕАЕ

В а

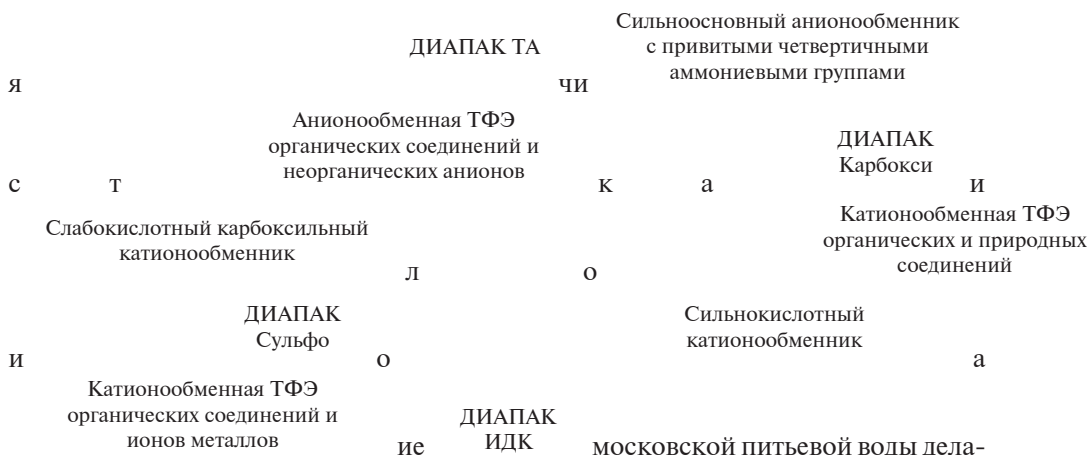
и

е л

Слабоосновный анионообменник с привитыми третичными аминогруппами

Анионообменная ТФЭ органических и природных соединений

Н



московской питьевой воды делают ее в принципе безопасной для человека, хотя состав и качество ее несколько ухудшается во время паводков, когда с полей Подмосковья в реки и водоемы попадает навоз и удобрения с полей.

Контроль качества питьевой воды придают большое значение во многих странах. В США и Европе (ЕС) разработан целый ряд стандартов (стандартные методики EPA и ЕС), регламентирующих содержание в воде пестицидов, ПАУ, фенолов, диоксинов, металлов, металлорганических соединений и ЛОС [1, 6].

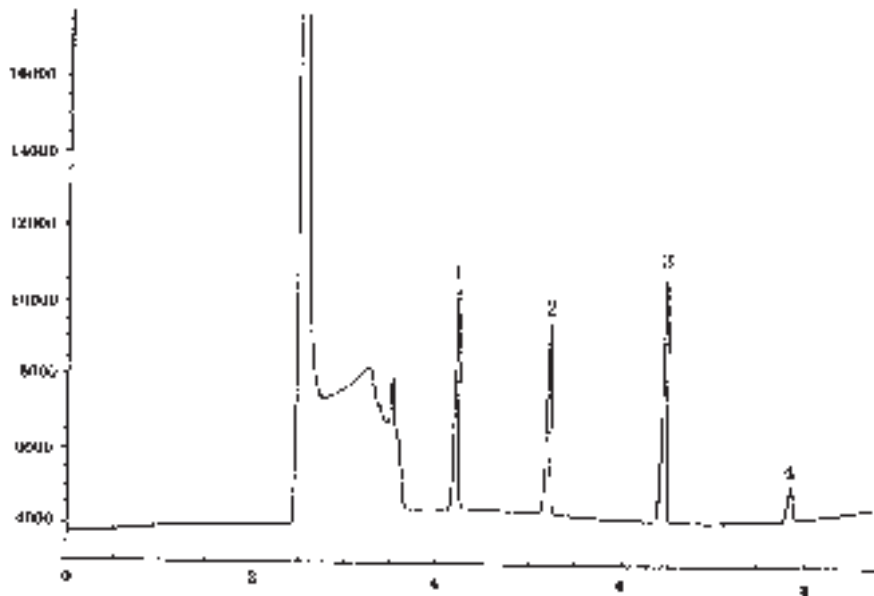


Рис. П.3. Прямой ввод и анализ с масс-спектральным детектором пробы чистой воды с добавкой тригалометанов. 1 — Хлороформ (150ppb), 2 — дихлорбромметан (50 ppb), 3 — дибромхлорметан (120 ppb), 4 — бромформ (30 ppb) [1].

Аналогичные стандарты существуют в России [2, 4, 90, 135].

На рис. II.2 приведена хроматограмма, иллюстрирующая скрининг галометанов, растворенных в хлорированной питьевой воде [4]. Она получена прямой инъекцией пробы в испаритель хроматографа с ЭЗД и кварцевой капиллярной колонкой (30 м Ч 0,32 мм, пленка 1,8 мкм) с DB-624 при программировании температуры в интервале 104–150°C со скоростью 10°C/мин. Перед разделительной колонкой помещался короткий кварцевый капилляр (4 м Ч 0,32 мм) — форколонка (см. ниже). Температура испарителя также программированно повышалась (быстрый нагрев) от 30°C (2,4 с) до 250°C со скоростью 180°C/мин. Линейная скорость газа-носителя (He) 20 см/с.

Как следует из хроматограмм А и В на рис. II.2, в этих условиях получено полное разделение всех тригалометанов — хлороформа, дихлорбромметана и трибромметана. При этом хорошее разделение получено не только для стандартных соединений (А), но и для компонентов реального образца воды (В). Кроме того, при использовании ЭЗД отмечен значительный сигнал детектора на хлор в реальной пробе уже после элюирования самой воды (В).

На этих принципах основана стандартная газохроматографическая методика Европейского сообщества (ЕС) для определения галометанов в «чистых» водах (питьевая и природные воды), которая использует прямой ввод пробы воды в хроматограф [1]:

Пробоподготовка Для отбора проб воды используют стеклянные емкости с завинчивающимися крышками (40–120 мл). Емкости должны быть заполнены полностью, чтобы избежать испарения летучих соединений в газовую фазу над пробой. Пробы могут храниться максимум двое суток при температуре 4°C. Пробы вносят во флаконы без предварительной пробоподготовки.

Анализ Пробу воды (1 мкл) анализируют на хроматографе с ЭЗД (300°C) и кварцевой капиллярной колонкой (30 м Ч 0,53 мм) с толстой (1 мкм) пленкой стационарной фазы — силиконом НР-1 и дезактивированной капиллярной форколонкой (5 м Ч 0,53 мм) при программировании температуры в интервале 50–200°C (скорость 10°C/мин).

Газ-носитель водород. Расход газа для ЭЗД (аргон/метан) составляет 60 мл/мин. Хроматограф оснащен автоматическим дозатором проб воды и системой ввода (дозирования) — холодный прямой ввод в капиллярную колонку.

На рис. II.3 представлена хроматограмма, полученная методом ГХ/МС (для более надежной идентификации целевых компонентов) при прямом вводе пробы воды с добавкой тригалометанов (концентрация их в растворе 30–150 ppb). При прямом дозировании воды получены симметричные пики галогенметанов. Однако, чтобы избежать уширения пиков, надо обязательно применять форколонки (см. выше). При прямом вводе воды они должны иметь внутреннюю поверхность, покрытую полиэтиленгликолем или другой фазой средней полярности. Капилляр из плавленого кварца с диметилсиликоновой фазой или с силанизированной внутренней поверхностью для этой цели не подходит.

Следует также отметить, что калибровочные растворы, полученные введением тригалометанов в пробы чистой воды, нестабильны и должны готовиться заново для каждой серии анализов.

А

В

Рис. П.4. Хроматограммы пестицидов в природных водах, полученные при прямом вводе пробы [14]. Пояснения в тексте. Концентрация каждого компонента 1 нг/мл. А — стационарная фаза RT-5; В — фаза RT-1701.

Этот метод можно использовать только для анализа сравнительно чистых образцов, не содержащих загрязняющих форколонку нелетучих компонентов.

Странная форма пика воды, выходящей из колонки первой, очень типична для такого анализа. Задний фронт этого пика не должен быть слишком размытым (см. рис. П.3), и вода должна выходить до появления хлороформа. Если пики воды и хлороформа перекрываются, следует сменить форколонку.

Применяя ЭЗД, можно прямым вводом определять пестициды и хлоруглево-

А

В

Рис. II.5. Хроматограммы хлоруглеводородов в природных водах [14]. Пояснения в тексте. А — капиллярная колонка с RT-35; В — с RT-5.

дороды в природных водах [14]. Пестициды (проба воды 0,1 мкл) разделяли на кварцевой капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм, пленка 0,5 мкм) с RT-5 (фенилметилсиликон) — А или RT-1701 (цианпропилфенилметилсиликон) — В при программировании температуры колонки в интервале 150–275°C со скоростью 4–6°C/мин. Газ-носитель водород (40 см/с), температура испарителя 250–300°C.

Полученные в этих условиях хроматограммы приведены на рис. II.4. Из рисунка следует, что контролируемые компоненты (пестициды) элюируются из колонок с неполярной (А) и полярной (В) стационарными фазами по-разному, что может послужить дополнительной основой для их более надежной идентификации (подробно об этом приеме — в монографии [4]).

Прямая инъекция анализируемой воды позволяет определять следовые количества тяжелых хлоруглеводородов в природных водах (метод EPA 612) [14].

Пробу воды (0,2 мкл) вводили в испаритель хроматографа (200/300°C) с ЭЗД и кварцевой капиллярной колонкой (30 м x 0,53 мм, пленка 0,5 мкм) с RT-35 (диметилдифенилполисилоксан) — А и RT-5 (фенилметилсиликон) — В при программировании температуры в пределах 40—280°C со скоростью 8°C/мин. Газ носитель He (20 см/с, 2,6 мл/мин). Хроматограммы хлоруглеводородов изображены на рис. П.5.

Как следует из рис. П.2 — П.5, использование ЭЗД, селективного по отношению к галогенсодержащим ЛОС и обладающего феноменальной чувствительностью (на уровне фемтограммов) к этим приоритетным загрязнениям воды [4], позволяет определять целевые компоненты на уровне ppb без предварительного концентрирования. При этом возможность образования артефактов минимальна, а использование ЭЗД и хроматографирования пробы воды на двух параллельных колонках с НЖФ различной полярности дает возможность значительного повышения надежности идентификации контролируемых компонентов по сравнению с традиционными методами.

Высокой чувствительностью по отношению к галогенсодержащим ЛОС обладает и гелиевый ионизационный детектор (ГИД). Это позволяет использовать его для прямого (без предварительного концентрирования компонентов) обнаружения в питьевой воде очень низких (ppb) содержаний хлоруглеводородов, образовавшихся при хлорировании воды [18].

Прямой ввод образца используют и при определении в воде катионов и анионов методом капиллярного электрофореза. Анализ выполнялся на серийных отечественных приборах КАПЕЛЬ (модель 103Р, 104 и 104Т), оснащенных фотометрическим детектором (254 нм) и кварцевым капилляром (30—100 см x 25—100 мкм). Действие прибора фирма ЛЮМЕКС основано на миграции и разделении растворенных в воде ионов под действием электрического поля. КАПЕЛЬ позволяет за один прямой ввод пробы идентифицировать и количественно определить несколько компонентов растворенной в воде смеси солей металлов (табл. П.2).

Метод капиллярного электрофореза характеризуется очень высокой эффективностью (сотни тысяч т.т.), что служит в известной мере залогом успешной идентификации целевых компонентов, и простой пробоподготовкой (в основном лишь фильтрация и дегазирование).

Для исследования глобальных биогеохимических циклов была разработана методика ГХ/МС/ИНП многоэлементного детектирования газов в водных растворах с одновременным анализом соответствующих стабильных изотопов [9]. Для летучих соединений селена, ртути, олова и свинца C_H составляет 0,4—10 фМ/л. Эту технику можно использовать и для изучения обмена следов элементов в газовой фазе окружающей среды. Обсуждаются возможности корректного определения в сточных водах ЛОС различных классов методом ГХ/ИК-Фурье [20].

2.1.2. Спектральные методы

Прямая инъекция является основным методом ввода водных проб в спектрометры, что делает пробоподготовку минимальной или не требует ее вовсе.

Портативный отечественный атомно-абсорбционный спектрометрический

анализатор ртути РА-915 (фирма ЛЮМЕКС, Санкт-Петербург) функционирует на основе явления резонансного поглощения излучения (254 нм) атомами ртути с использованием Зеемановской коррекции неселективного поглощения. Анализатор позволяет определять ртуть в образцах воды сложного состава без пробоподготовки и без ее предварительного накопления на золотом сорбенте.

Таблица II.2. Контроль качества вод и напитков методом капиллярного электрофореза

Компоненты	Диапазон концентраций, мг/л	Уровень аттестации
Катионы		
Аммоний	0,5—25	УНИИМ
Литий	0,01—10	01.11.004/2000
Натрий	1—50	
Калий	0,5—50	
Цезий	0,5—5	
Магний	0,5—50	
Кальций	1—50	
Стронций	0,5—20	
Барий	0,05—10	
Анионы		
Нитриты	0,5—50	ПНДФ
Нитраты	0,5—50	14.1:2:4.157-99
Фосфаты	0,5—50	
Сульфаты	0,5—50	
Фториды	0,25—25	
Хлориды	0,5—50	
Консерванты		
Аскорбиновая кислота	1—50	УНИИМ П 99/99
Сорбиновая кислота	1—50	
Бензойная кислота	1—50	
Кофеин	1—50	

Метод характеризуется ультрамалыми C_H для воды, воздуха, почвы и биосред (табл. II.3) и широким динамическим диапазоном измерений (более трех порядков). Этот прибор, работающий без пробоподготовки, эффективно используется в полевых условиях (от встроенной батареи аккумуляторов), а результаты измерений обчислываются на входящем в комплект анализатора компьютере.

Таблица II.3. Определение ртути на портативном атомно-абсорбционном анализаторе

Объекты анализа	Диапазон измерений	Объем проб	Уровень аттестации
Природная, питьевая и сточная вода	0,05—10 мкг/л	10 мл	ПНД Ф 14:1:2:4. 160-2000
Фильтраты смывов с поверхностей	0,0005—25 мкг/м ²	5 мл	ВНИИМ № 2420/394-96/0396
Атмосферный воздух, воздух жилых и производственных помещений	20—20000 нг/м ³		ВНИИМ № 2420/808-97/0808
Почвы и грунты (массовая доля)	5—10000 мкг/кг	50 мг	ВНИИМ № 2420/25-2000

общей ртути)

Кровь	50—1000 мкг/л	20 мкл	ВНИИМ № 2420/310-97/0310
Моча	0,2—2000 мкг/л	5 мл	ВНИИМ № 2420/395-96/0397
Волосы	300—20000 мкг/кг	10 мг	ВНИИМ № 2420/309-97/0309

Определение ртути: в воздухе — в режиме реального времени (РА-915⁺),
в воде — методом «холодного пара» (РА-915⁺ + РП-91),
в порошковых пробах — методом пиролиза (РА-915⁺ + РП-91С).

Таблица П.4. Атомно-абсорбционное определение элементов в воде при прямом вводе образца

Элемент	Возможность определения					Абсолютный предел обнаружения, пг	Концентрационный предел обнаружения, мкг/л (V=40 мкл)
	Питьевая вода	Сточная вода	Природная вода	Воздух	Зерно, мука, хлеб, овощи, фрукты		
Ag	+					0,5	0,012
Al	+	*				3	0,07
As	+					15	0,4/0,004**
Be	+	*				2,5	0,06
Cd	+	+	+	+	+	0,1	0,0025
Co	+	+	+	+		6	0,15
Cr	+	*		+		1,5	0,04
Cu	+	+	+	+	+	4	0,1
Fe	+	+	+	+		4	0,1
Mn	+	+	+	+		0,9	0,02
Mo	+	*				13	0,35
Ni	+	+	+	+		10	0,25
Pb	+	+	+	+	+	5	0,13
Sb	+					10	0,25
Se	+					20	0,5/0,005**
Sn	+					1,5	0,25
Sr	+	*				1,5	0,04
V	+					20	0,5
Zn	+	+		+	+	0,05	0,001

+ аттестованные методики, разработанные НПФ АП «ЛЮМЭКС»

* методики в процессе аттестации

** с ртутно-гидридной приставкой

Эта же фирма выпускает ААС-спектрометр МГА-915, действие которого основано на использовании нового высокоселективного метода ААС-анализа — Зеемановский модуляционной поляризованной спектроскопии. Полностью автоматизированный и оснащенный персональным компьютером прибор требует лишь минимальной пробоподготовки образцов воды и позволяет в условиях электротермической атомизации определять следовые количества различных элементов (табл. П.4.).

Этот спектрометр используют для прямого анализа питьевых, сточных и морских вод и биологических жидкостей с очень высокой селективностью (табл. П.4.). Спектральный диапазон ААС 195-550 нм, а спектральное разрешение 2 нм.

Практически без какой-либо пробоподготовки может обходиться и атомно-эмиссионный спектрометр с индукционно связанной плазмой (АЭМС/ИСП). Отечественный спектрометр такого типа ЭРИДАН-500 [21] предназначен для одновременного элементного анализа практически любых веществ, в том числе экологических проб и биологических препаратов. Прибор обеспечивает одновременное определение нескольких десятков элементов при чрезвычайно малом (по сравнению с существующими аналогами) расходе аргона (5–6 л/мин). Оснащенный компьютером, спектрометр дает возможность определять до 100 элементов в течение 1 ч. В табл. II.5 представлены результаты измерений содержаний металлов в сточных водах при прямом введении проб.

Таблица II.5. Пределы обнаружения элементов в сточных водах, мкг/л [21]

<1	B	Ba	Ca	Dy	Mg	Mn	Os	Sr	Ti	V	Zn	Er	Ln	Yb	Y
1–5	Ag	Cd	Cr	Cu	Eu	Fe	La	Li	Mo	Pd	Zr	Ho	Tm	Si	Be
5–10	Al	Au	Bi	Co	Gd	Hf	Hg	Re	Ru	Th	Ir	Nd	Tb	Sm	Pr
10–20	As	K	Nb	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	W				
20–50	C	Ce	Ga	Ge	In	Na	Pt	Rh	Ta	Te	Tl				
50–100	U														

Метод АЭМС/ИСП можно использовать и в комбинации с ИОХ, например, для определения кадмия в сточных водах [22]. Хроматографическая колонка со специально обработанным асфальтитом способна селективно выделять этот токсичный металл (в виде солей) из сточных вод, после чего его содержание измеряется спектральным методом.

АЭМС/ИСП-спектрометр Vista CCD (фирма VARIAN) способен за короткое время анализировать самые сложные пробы воды. Например, для определения 73 элементов требуется всего 35 с. Спектральный диапазон прибора 167–785 нм. Возможности этого спектрометра видны из табл. II.6.

При использовании АЭМС/ИСП для прямого определения в воде алюминия (167,016 нм), фосфора (177,432 нм) и серы (181,971 нм) пределы детектирования

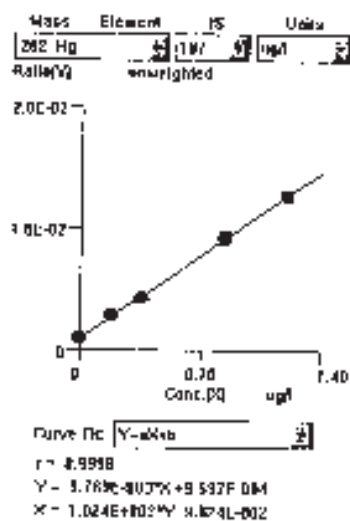


Рис. II.6. Градуировочный график для ИСП-масс-спектрометра при определении в воде низких концентраций ртути [2].

составляют 0,5; 4 и 7 мкг/л соответственно [3].

Еще большими возможностями в определении элементов в сложных пробах воды обладает ИСП-масс-спектрометрия. Одна из последних моделей ИСП-масс-спектрометра ELAN 6100 (фирма Перкин-Эльмер, США) может быть использована для ультраследового анализа.

Таблица П.6. Пределы определения элементов в воде методом АЭМС/ИСП [3]

Элемент	Длина волны, нм	Измеряемые содержания, мкг/л	Доверительный интервал
Ag	328,068	2,3	2,2±0,3
As	188,979	83,5	82,1±1,2
Ba	233,527	46,6	49,6±3,1
Be	265,045	23,1	23,1±2,2
Cd	226,502	12,1	12,2±1,0
Co	228,616	21,5	23,5±0,8
Mn	257,610	35,7	35,1±2,2
Mo	202,030	100,0	104,3±1,0
Ni	231,604	58,0	60,6±7,3
Pb	220,353	32,7	35,3±0,9
V	292,402	28,1	31,4±2,8

Это полностью автоматизированная система, позволяющая проводить круглосуточные измерения в условиях аналитической лаборатории. Прибор предназначен для определения элементов (уран, свинец, бериллий, индий, кобальт, родий, магний и др.), оксидов металлов и изотопного состава элементов. Предел обнаружения для урана составляет 0,5 нг/л. Анализ московской водопроводной воды на аналогичном приборе в 1999 г. показал, что содержания тяжелых металлов в ней не превышают ПДК [23].

Особенно эффективной для экологических анализов является мультианалитическая система (комплексная спектральная аналитическая лаборатория), включающая несколько аналитических приборов (фирма Хьюлетт-Паккард, 1999 г.). Комплекс состоит из ИСП-спектрометра; гидридного анализатора — для превращения (с последующим анализом) в летучие гидриды таких элементов, как ртуть, мышьяк, селен и сурьма; ААС, ИСП-масс-спектрометра и компьютера.

Такая техника позволяет осуществлять мониторинг за содержанием тяжелых металлов в воде, причем только в питьевой воде можно одновременно определять 21 металл (постоянно загрязняют воду): В, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb; а также 6 элементов которые периодически могут попадать в питьевую воду — Li, Si, Y, Co, Sr и Sn. Нижний предел определения (C_H некоторых токсичных металлов с помощью такого аналитического комплекса лежит на уровне нг/л. Об этом свидетельствует градуировочный график для низких содержаний ртути в питьевой воде (рис. П.6).

Применение метода МС/ИСП, а также его комбинации с газовой хроматографией дает возможность определять содержания соединений мышьяка в природных водах [191], в водах горячих источников, а также в газах, выделяющихся из этих вод [24]. Отечественный Фурье-спектрометр ФСМ-1201 может быть использован для прямого экспресс-определения содержаний нефтепродуктов в воде. Эти анализы не требуют специальной пробоподготовки, а инструменталь-

ное время измерения не превышает 1 мин [21].

2.1.3. Электрохимические методы

Метод полярографии в санитарно-химическом анализе в СССР успешно использовали для определения металлов в воздухе, воде и почве [25]. За последние годы в России создан ряд совершенных вольтамперометрических анализаторов, позволяющих прямым методом определять содержания токсичных тяжелых металлов на уровне ПДК в питьевых, природных и сточных водах.

Многие методики на основе инверсионной вольтамперометрии прошли аттестацию в Госстандарте РФ и рекомендованы для экологического контроля. В табл. II.7 приведены метрологические характеристики некоторых аттестованных методик.

Таблица II.7. Методики инверсионной вольтамперометрии, рекомендованные для экологического контроля вод [2]

Определяемый элемент	Интервал концентраций, мг/л	Погрешность определения, %	Объект анализа
Вi	0,0001–0,10	±25	Природные и сточные воды
Cd	0,0002–0,01	±35	
Cu	0,01–0,05	±24	Питьевые и природные воды
Pb	0,05–0,10	±14	
Cd	0,0005–0,03	±39	Сточные воды
Cu	0,03–0,08	±23	
Pb	0,08–1,0	±14	
Zn	0,01–1,0	±25	
Pb	0,0001–1,0		Питьевые и природные воды
Cd	0,001–1,0		
Cu	0,001–1,0		
Zn	0,01–1,0		
Pb	0,0001–1,0		Очищенные сточные воды
Cd	0,001–1,0		
Cu	0,001–1,0		
Mo	0,2–10 мкг/л	±25	
As	0,01–0,02	±25	Природные и очищенные сточные воды
	0,02–0,1	±25	

Вольтамперометрические методы эффективны при определении как низких, так и высоких содержаний тяжелых металлов в природных («чистых») и сточных («грязных») водах, причем результаты идентификации и определения металлов этим методом достаточно надежны.

Несколько фирм в России производят вольтамперометрические анализаторы, выполненные на современной микропрессорной базе и позволяющие определять всю гамму тяжелых металлов в объектах окружающей среды, в том числе в питьевой и сточных водах и водах атомных электростанций. В первую очередь, это полярограф (вольтамперометрический анализатор) ПЛС-2А (000 «Инфратрон», Россия), являющийся наиболее мощным и чувствительным прибором для микроанализа, обеспечивающим работу на всех режимах вольтамперометрии. С помощью прибора ПЛС-2А можно прямым методом определять в воде тяжелые металлы в интервале содержаний 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а с предварительным накоплением

— 10^{-9} моль/л.

Целый ряд современных приборов для экологического анализа выпускает НТФ «Вольта» (Санкт-Петербург) и НПП «Эконикс-эксперт» (Москва). Эти малогабаритные переносные приборы предназначены для анализа экологических проб в полевых условиях. Электрохимический датчик (модуль ЕМ-04, НТФ «Вольта»), работающий совместно с полярографами различных модификаций (ПН-1, ПЛС-1, ПЛС-2А) в режиме инверсионной вольтамперометрии, обеспечивает высокую чувствительность, селективность и точность анализа.

Наряду с одновременно определяемыми металлами (Cu, Pb, Cd, Zn и др.) последовательным анализом определяются ионы Hg, Ni и Bi. Предел обнаружения при прямом анализе воды (проба 20 мл) без концентрирования пробы составляет соответственно для кадмия и свинца (0,1 мкг/л), меди (0,5 мкг/л), висмута (1 мкг/л), никеля (10 мкг/л) и ртути (0,15 мкг/л). Причем время получения единичной вольтамперометрической кривой не превышает 3 мин.

Таким образом, можно констатировать, что с помощью инверсионной вольтамперометрии или спектральными методами (например, АЭМС/ИСП или МС/ИСП) можно (см. также раздел 2.1.2) определять тяжелые металлы в воде на уровне ПДК даже при прямом вводе проб в анализаторы. В случае же газохроматографического определения ЛОС такой ввод применяют лишь в исключительных случаях (см. раздел 2.1.1), например, при определении тригалометанов в питьевой воде методом капиллярной газовой хроматографии с ЭЗД или при определении ПАУ в питьевой воде методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием. В подобных случаях хватает чувствительности детекторов, что бывает далеко не всегда, и пробы воды перед анализом обогащают целевыми компонентами с помощью различных приемов (сорбция, выпаривание, экстракция и пр.).

В 1999 г. НТФ «Вольта» разработала и приступила к серийному изготовлению нового прибора - вольтамперометрического анализатора АВС-1.1, который предназначен как для выполнения рутинных анализов, так и для проведения научных исследований. На этом приборе можно определять в водах прямым методом целый ряд элементов (металлов): медь, свинец, кадмий, цинк, висмут, ртуть, никель и др. с погрешностью 20% относительных для диапазона содержаний (кадмий) от 0,1 до 500 мкг/л [26].

2.2. Жидкостно-жидкостная экстракция

Это наиболее распространенный способ извлечения (концентрирования) примесей при анализе вод [5-8]. Экстрагенты, применяемые для этих целей, должны удовлетворять довольно жестким требованиям: хорошо извлекать контролируемые компоненты или группу веществ, обладать малой растворимостью в воде, иметь достаточно высокую (не ниже 50°C) температуру кипения. Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности исследуемого раствора; он не должен реагировать с целевыми компонентами пробы.

Особенно важным является чистота или возможность сравнительно простой очистки экстрагента до необходимой степени (промывкой, перегонкой, сорбцией и др.). Какой-либо однократной операцией достичь необходимой степени

очистки не удается. В частности, широко применяемый в качестве экстрагента при анализе вод гексан марки «аналитически чистый» содержит насыщенные углеводороды C_{18} – C_{30} , метиловые эфиры тяжелых жирных кислот, фталаты (диэтил-, дибутил-, ди(2-этилгексил)- и диоктил-) и требует довольно сложной очистки (промывка 90%-ной и конц. H_2SO_4 , раствором $KMnO_4$, выдерживание над очищенным Na_2CO_3 , кипячение над $Na_2CO_3 + Ag_2SO_4$ и медленная перегонка в аппарате Шнайдера) [5].

Особенно трудно избежать артефактов, связанных с загрязнением пробы примесями из растворителя, при работе на следовом уровне. В этом случае специальной очистки от органических примесей должны подвергаться не только растворители, но и все реактивы, используемые в процессе пробоподготовки и концентрирования [4, 5].

Экстракция используется для выделения из воды и концентрирования неполярных, малополярных и слабодиссоциирующих соединений (табл. II.8). Лишь немногие из приоритетных загрязняющих веществ имеют большие коэффициенты распределения, обеспечивающие их количественное извлечение из воды. Оптимальные условия экстракции создают выбором pH, температуры, времени контакта между фазами, введением высаливателей и сольватропных реагентов, переводением их в хорошо экстрагирующиеся соединения. Органические растворители должны обеспечивать необходимую степень обогащения (коэффициенты концентрирования) и не перекрывать пики целевых компонентов при хроматографировании концентрата.

Обычно ЛОС концентрируют из 0,5–1,0 л воды несколькими порциями растворителя, конечный объем которого составляет 50–200 мл; при этом коэффициент концентрирования равен 3–10 и лишь в отдельных случаях 100. Далее экстракт упаривают до 0,5–1,0 мл, что нередко приводит к артефактам, обусловленным значительными потерями летучих компонентов. В связи с этим перспективна однократная экстракция относительно малым объемом растворителя из 5–10 мл воды (микроэкстракция). Особенно эффективна микроэкстракция при извлечении из питьевой воды тригалогенметана (5–100 мл воды, 2–5 мл пентана или гексана), летучих нефтепродуктов (1 л воды, 2 мл гексана), зарина (1,5 мл воды, 100 мкл хлороформа). Экстракционное извлечение загрязнений из больших объемов воды проводят в экстракторах непрерывного действия [5].

Таблица II.8. Экстракционное концентрирование в анализе вод [5]

Определяемые соединения	Условия экстракционного выделения
-------------------------	-----------------------------------

Жидкостная экстракция является основным методом извлечения из воды и концентрирования низких содержаний фенолов (а также хлор- и нитропроизводных фенолов), ПАУ, многих пестицидов и нефтепродуктов. Концентрирование неполярных хлороорганических пестицидов проводят n-гексаном или петролейным эфиром. Трехкратной экстракции растворителем порциями 75, 50 и 50 мл достаточно для количественного извлечения пестицидов из 1–3 л воды [5].

Тригалогенметаны	V=100 мл; гексан+диизопропиловый эфир; 2 мин V=60 мл; пентан, 5 мл V=150 мл; н-пентан, 2мл
Фенол	V=100 мл; гексан, 10 мкл; дистилляция, 3 мин
Фенолы хлорид	V=500 мл; CH ₂ Cl ₂ , 50 мл Ч 4; pH 14; тетрабутиламмоний
Нитрофенол Фенол, хлорфенолы	V=500 мл; CH ₂ Cl ₂ , 25 мл Ч 4 V=1,5 л; pH 2; 3 М Na ₂ SO ₄ ; бутилацетат, трибутилфосфат, 10 мл Ч 10
Аминофенолы	V=200 мл; CHCl ₃ — изоаминофенолы, 12 мл; NaCl, pH 7–8 V=100 мл; дериватизация уксусным ангидридом; CH ₂ Cl ₂
Фенолы (фенол, крезол, п-крезол, о-нитрофенол)	Непрерывная дистилляция и миграция в микро- дистиллятор; V=150 мл; диэтиловый эфир, 3 мл; NaCl; 1,5 ч
ПАУ (бензпирен, бензперилен)	V=2 л; циклогексан, 100 мл
ПАУ	V=2 л; непрерывная дистилляция-экстракция; цикло- гексан, 150 мл; 50 ч
Хлорорганические пестициды, полихлордифенилы	V=1 л; CH ₂ Cl ₂ , 60 мл Ч 3
Хлорорганические пестициды	V=6 л; пентан, 100 мл Ч 3 V=100 л; эфир, 250 мл; pH 1; реэкстракция V=8 л; гексан, 350 мл Ч 3 V=0,5 л; CHCl ₃ , 50 мл Ч 3
Пестициды — замещенные фенил- мочевины	V=200 мл; CH ₂ Cl ₂ , 200 мл Ч 3
Алдикарб и продукты разложения Алдикарб, карбофуран	V=1 л; Na ₂ SO ₄ ; CH ₂ Cl ₂ , 200 мл Ч 3
Пестициды — производные триазина (прометрин, пропазин, атразин)	V=1000 мл; CH ₂ Cl ₂ , 75 мл; pH 7–9; NaCl
Полихлордифенилы	V=500 мл; гексан, 25 мл Ч 2
Нефтепродукты	V=4 л; CCl ₄ , 10 мл Ч 4; 1 мин
Анионные ПАВ	V=100 мл; этилвиолет; бензол, 5 мл

Природа растворителя в значительной мере определяет эффективность извлечения и фосфорорганических пестицидов. Так, алифатические углеводороды извлекают амиды фосфорной кислоты не более, чем на 35%. Растворители, способные образовывать π -комплексы (диэтиловый эфир), увеличивают извлечение до 50%, а экстракция такими растворителями, как хлороформ и метилхлорид, обеспечивает извлечение 80–95% пестицидов. В то же время извлечение гидрофильных метаболитов пестицидов этими растворителями не превышает 2–5% [4].

Обработка экстракта, степень-извлечения (R)	Метод разделения и детектирования	Предел обнаружения, мкг/л
R=92–97%	ГХ–ЭЗД	0,2
—	ГХ-детектор Холла	5
—	ГХ–ЭЗД	0,5
Бромирование и затем экстракция	ГХ–ЭЗД	0,1
Испарение досуха; R=90% (для фенола 75%)	ВЭЖХ–УФ	1
Испарение досуха	ВЭЖХ–УФ	1
Испарение до 15 мл; реэкстракция	Фотометрия с диазотированной сульфаниловой кислотой-	1мл/л
—	ТСХ	500
Дериватизация; R=100%	ГХ–ЭЗД	0,1–1
R=81–96%	ГХ–ПИД	10 мкг/л
Испарение досуха, растворение в ацетоне	ВЭЖХ–ФлД	0,5 нг/л 0,07–0,014 нг/л
Испарение досуха, растворение в тетрагидрофуране; фракционирование ТСХ	ВЭЖХ–ФлД	0,1 нг/л
Испарение до 1 мл;	ГХ–МС	1

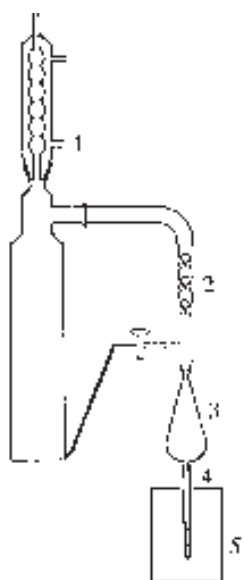


Рис. II.7. Непрерывный жидкостно-жидкостный экстрактор с колбой Кудерна-Даниш [1, 11] — А и общий вид экстрактора — В: 1 — обратный холодильник; 2 — колонка Снайдера; 3 — колба Кудерна-Даниш; 4 — приемник; 5 — нагреватель.

R=90–100%

Испарение до 5 мл; гексан	ГХ–ЭЗД	1
Испарение до 0,5 мл	ТСХ	1
Испарение до 1 мл	ГХ–ЭЗД	1–2 нг/л
Испарение до 2 мл	ГХ и ТСХ	0,05–0,1 мг/л
Очистка на Na ₂ SO ₄ испарение до 0,5 мл	ВЭЖХ–МС	1
Испарение, фракционирование	ВЭЖХ–УФД	0,1
Испарение до 0,5 мл; очистка на Al ₂ O ₃	ГХ с N/P-детектором	0,1
Испарение до 1 мл	ГХ–МС	0,1
Испарение при 20°C в вакууме до 10–20 мкл; R=90%	ГХ–ПИД	0,05
—	Фотометрия (□=615 нм, □=10°)	2

С одной стороны, такая большая разница в извлечении из воды целевых компонентов растворителями различной природы может привести к потере («маскировке») некоторых из них на фоне других пестицидов, извлечение которых данным растворителем высокое (80–90%). Такого рода артефакты могут существенно повлиять на результаты идентификации пестицидов (или других ЛОС в пробах воды), даже если используются высокочувствительные ионизационные детекторы (ЭЗД, ТИД, ПФД, АЭД, детектор Холла и др.). С другой стороны, этот же эффект неполноты извлечения можно использовать для повышения надежности идентификации за счет последовательного фракционирования проб воды, в которой растворены пестициды и другие органические соединения различных классов [27].

Наиболее часто применяемая при анализе воды жидкостно-жидкостная экстракция может быть проведена вручную, встряхиванием анализируемого образца с органическим растворителем в делительной воронке, или автоматически, при использовании экстракта непрерывного действия. Рекомендуются ЕРА США для выделения малолетучих веществ (основанных и нейтральных, а также извлекаемых из подкисленных растворов соединений) жидкостно-жидкостный экстрактор изображен на рис. II.7. В зависимости от используемых условий, экстракты могут содержать малолетучие загрязнители средней и малой полярности (универсальная экстракция малолетучих веществ), кислоты или основания (селективная экстракция при соответствующих значениях pH).

Жидкостно-жидкостная экстракция может отнимать много времени и зачастую требует использования токсичных растворителей. Более того, разделение органической и водной фаз часто затруднено образованием устойчивой эмульсии. Особенно это относится к ручной экстракции. Когда это происходит, использование непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции или экстракционных колонок Extube [1] или Chem Elut [3] (см. раздел 2.23) обеспечивает значительно лучший результат. Обычно объем экстракта слишком велик для прямого введения в хроматограф, поэтому для достижения высокой чувствительности анализа необходима дополнительная операция — выпаривание и концентрирование (предпочтительно, в аппарате Кудерна—Даниш). Особое внимание при экстракции растворителем и концентрировании необходимо уделять тому, чтобы избежать загрязнения пробы.

В настоящее время автоматизированные установки для жидкостно-жидкостной экстракции не столь доступны, поскольку автоматизация этой процедуры слишком сложна. Однако методика по схеме «непрерывная микродистилляция в потоке — непрерывная жидкостно-жидкостная экстракция» является весьма подходящей для обогащения проб воды при их анализе на содержание ультрамалых примесей (на уровне ppt) хлорорганических пестицидов и ПХБ.

Относительно малолетучие органические соединения образуют чрезвычайно разнородную группу приоритетных загрязнителей, включающую галоидированные эфиры, галогенуглеводороды, нитрозамины, фталаты, ПАУ, нитроароматические соединения, бензидины, ПХБ, хлорорганические пестициды, триазины, фенолы и некоторые другие производимые промышленностью вещества. Фактически, отнесение тех или иных соединений к этой группе довольно произвольное

и основывается на газохроматографических данных. На практике, вещества считаются летучими, если их можно анализировать методом стриппинга с промежуточным концентрированием в ловушке. Вещества причисляют к группе соединений средней летучести, если продувка менее эффективна вследствие низкого давления их паров, однако анализ посредством КГХ еще возможен. В основном, это соединения с молекулярными массами от 100 до 300 дальтон, обычно элюируемые из стандартных капиллярных колонок в температурном интервале между 80°C (после декана) и 320°C [1].

Предписания ЕРА включают методы мониторинга таких органических соединений в пробах воды с использованием капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрического детектирования (КГХ/МС). Метод 525 ЕРА включает пробоподготовку с использованием твердофазной экстракции и применим к анализу питьевой воды. Он предназначен для определения 43 веществ, включающих некоторые ПАУ и ПХБ, хлорорганические пестициды, триазины, фталаты и пентахлорфенол. Пробы сточных вод можно анализировать после жидкостно-жидкостной экстракции (методом ЕРА 625) на содержание ПАУ, ПХБ, ряда галогенуглеводородов, хлорорганических пестицидов, фталатов, нитрозаминов, бензидинов и фенолов (всего 73 соединения).

Вещества, которые могут быть проанализированы по крайней мере одним из этих методов, перечислены ниже (табл. П.9); упомянутые методики пробоподготовки также описаны детально в данном разделе. Поскольку эти методики могут быть приложимы и к другим загрязнителям малой и средней полярности, они часто используются в качестве основных скрининговых методик.

Таблица П.9. Перечень относительно малолетучих соединений, определяемых методами ЕРА 525 и 625 [1]

Вещество	ЕРА 525	ЕРА 625
Галоидные эфиры	ТФЭ	ЖЖЭ
Бис-2-хлорэтиловый эфир	–	+
Бис-2-хлоризопропиловый эфир (ЕС)	–	+
Бис-2-хлорэтоксиметан	–	+
4-Хлорбифениловый эфир	–	+
4-Бромбифениловый эфир	–	+
Галогенуглеводороды		
1,3-Дихлорбензол (ЕС)	–	+
1,4-Дихлорбензол (ЕС)	–	+
1,2-Дихлорбензол (ЕС)	–	+
Гексахлорэтан (ЕС)	–	+
1,2,4,-Трихлорбензол (ЕС)	–	+
Гексахлорбутадиеп (ЕС)	–	+
Гексахлорциклопентан	+	+
2-Хлорнафталин (ЕС)	–	+
Гексахлорбензол (ЕС)	+	+
Нитрозамины		
N-нитрозодиметиламин	–	+
N-нитрозоди-n-пропиламин	–	+
N-нитрозодифениламин	–	+
Сложные эфиры		
Диметилфталат	+	+

Диэтилфталат		+	+
Ди-н-бутилфталат		+	+
Бутилбензилфталат		+	+
Бис-(2-этилгексил)фталат		+	+
Ди-н-октилфталат		-	+
Бис-(2-этилгексил)адипат		+	-
ПАУ			
Нафталин	(ЕС)	-	+
Аценафтилен	(ЕС)	+	+
Аценафтен	(ЕС)	-	+
Флуорен	(ЕС)	+	+
Фенантрен	(ЕС)	+	+
Антрацен	(ЕС)	+	+
Флуорантен	(ЕС)	-	+
Пирен	(ЕС)	+	+
Бенз(а)антрацен	(ЕС)	+	+
Хризен	(ЕС)	+	+
Бенз(б)флуорантен	(ЕС)	+	+
Бенз(к)флуорантен	(ЕС)	+	+
Бенз(а)пирен	(ЕС)	+	+
Индено(1,2,3-сd)пирен	(ЕС)	+	+
Дибенз(аh)антрацен	(ЕС)	+	+
Бенз(ghi)перилен	(ЕС)	+	+
Нитроароматические соединения			
Нитробензол		-	+
2,6-Динитротолуол		-	+
2,4-Динитротолуол		-	+
Бензидины			
Бензидин	(ЕС)	-	+
3,3'-Дихлорбензидин	(ЕС)	-	+

Таблица II.9. (Продолжение)

Вещество		EPA 525	EPA 625
Полихлорированные бифенилы			
2-Хлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,3'-Дихлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,4,5-Трихлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,2',3,4,6-Пентахлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,2',4,4',5,6-Гексахлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил	(ЕС)	+	-
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил	(ЕС)	+	-
Смесь арохлоров		-	+
Хлорорганические пестициды			
Линдан (□-ГХЦГ)	(ЕС)	+	+
Гептахлор	(ЕС)	+	+
Алахлор		+	-
Эльдрин	(ЕС)	+	+
Гептахлорэпоксид		+	+

* Токсичные соединения олова попадают в воду из краски, которая защищает днища морских судов от коррозии.

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| EPA-625 Acid Extract | 6. 4-Chloro-m-cresol |
| 1. Phenol | 7. 2,4,6-Trichlorophenol |
| 2. 2-Chlorophenol | 8. 2,4-Dinitrophenol |
| 3. 2-Nitrophenol | 9. 4-Nitrophenol |
| 4. 2,4-Dimethylphenol | 10. 4,6-Dinitro-o-cresol |
| 5. 2,4-Dichlorophenol | 11. Pentachlorophenol |

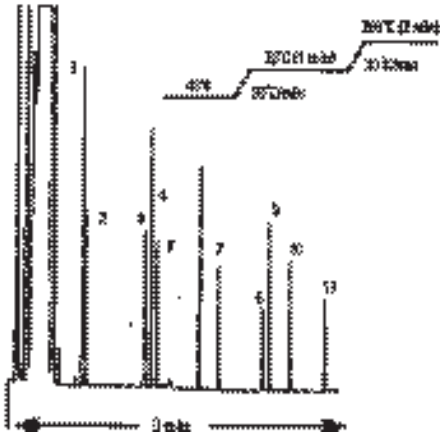


Рис. П.8. Хроматограмма фенолов, полученная после их извлечения из воды ЖЖ-экстракцией (метод EPA-625) [32]. Пояснения в тексте.

□-Хлордан	(EC)	+	-
□-Хлордан	(EC)	+	-
транс-Нонахлор		+	-
Эндрин	(EC)	+	+
Метоксихлор		+	-
Токсафен		+	-
□-ГХЦГ		-	+
□-ГХЦГ		-	+
□-ГХЦГ		-	+
Эндосульфан	(EC)	-	+
п,п'-ДДЕ		-	+
п,п'-ДДД		-	+
п,п'-ДДТ	(EC)	-	+
Диэldrин	(EC)	-	+
Эндосульфана сульфат		-	+
Триазины			
Симазин	(EC)	+	+
Атразин		+	+
Фенолы			
Фенол		-	+
2-Хлорфенол	(EC)	-	+
2-Нитрофенол		-	+
2,4-Диметилфенол		-	+
2,4-Дихлорфенол	(EC)	-	+
4-Метил-3-хлорфенол	(EC)	-	+
2,4,6-Трихлорфенол		-	+
2,4-Динитрофенол		-	+
4-Нитрофенол		-	+
2-Метил-4,6-Динитрофенол		-	+
Пентахлорфенол	(EC)	+	+
Промышленные продукты			

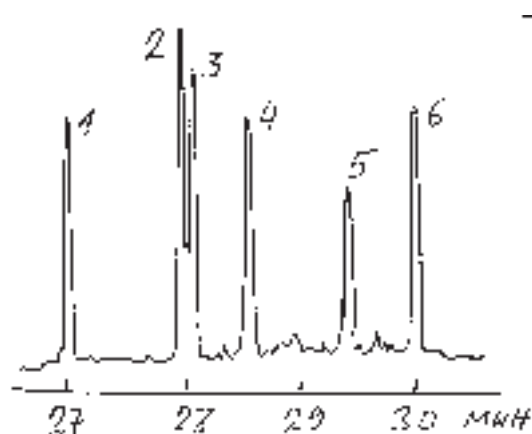


Рис. II.8-А. Хроматограмма экстракта ПАУ, выделенного из снега [151]. Проба 1 мкл. Пик № 3 — бенз(а)пирен.

Изофорон	-	+
Азобензол	-	+

Жидкостную экстракцию (с последующим метилированием) применяли для определения дибутилдитиофосфата в сточных водах производства цветных металлов [28]. Полученные производные (метилловые эфиры) определяли методом ГХ/ПИД. При газохроматографическом определении следовых количеств тетрахлорида углерода, три- и тетрачлорэтилена в пробах озерной воды, льда и снега, собранных в Антарктиде (1991—1993 гг.), целевые компоненты извлекали из воды экстракцией *n*-гексаном (0,5 мл) в течение 15 мин [29]. Анализ проводили на капиллярной колонке (25 м Ч 0,2 мм) с силиконом НР-5 при использовании ЭЗД.

Хлорсодержание ЛОС определяли в воде (C_H на уровне 0,01 пг — 1 фг) с помощью комбинации ВЭЖХ и газовой хроматографии [30]. На примере анализа воды, содержащей гексахлорбензол, разработаны оптимальные условия фракционного элюирования аналита из жидкостного хроматографа в газовый хроматограф с капиллярной колонкой. Хлоруглеводороды извлекали из воды с помощью ЖЖ-микроэкстракции. Этот же вариант жидкостной экстракции применяли для быстрого скрининга проб воды на содержание следовых количеств диоксинов в присутствии хлорорганических пестицидов и ПХБ [31]. Весь полученный экстракт анализировали методом ГХ/МС в режиме химической ионизации. Методика позволяет повысить производительность рутинных анализов с одновременным снижением C_H по сравнению с общепринятыми методами. В традиционном варианте ЖЖ-экстракции [192] диоксины извлекают из 20 л воды 1 л органического растворителя, и полученный экстракт упаривают до объема 5 мл в ротормном испарителе. Аликвотную часть концентрата анализируют методом ГХ/МС (см. главу III). Предел обнаружения диоксинов на уровне ПДК (20 пг/л).

Жидкофазная микроэкстракция [149] основана на принципах классической жидкостной экстракции, но требует гораздо меньшего количества растворителя

— менее 2 мл (наименьший объем является каплей). Объем воды может меняться в широких пределах - от миллилитров до литров. Метод часто применяют для определения в воде ЛОС различных классов.

ЖЖ-экстракция эффективна при кислотном извлечении из воды таких приоритетных загрязнителей воды, как фенолы (метод ЕРА-625) [32]. Полученный экстракт (1 мкл) анализировали на кварцевой капиллярной колонке (25 м x 0,32 мм, пленка 0,52 мкм) с Ultra 2 (поперечно-сшитый 5% фенилметилсиликон) при программировании температуры и использовании ПИД (газ-носитель He). Полученная в этих условиях хроматограмма изображена на рис. П.8.

Методом ЖЖ-экстракции можно извлекать из воды, донных осадков и почвы металлы и металлорганические соединения (МОС) [33]. Для определения алкильных соединений олова в гаванях Китая* применяли экстракцию проб воды дихлорметаном с одновременным гидрированием целевых компонентов в реакторе с NaBH_4 . Полученные производные анализировали методом ГХ/ПФД [34]. Предел обнаружения для три- и дибутилолова составил 0,1 и 0,4 ppb. Для определения органических соединений ртути в образцах морского происхождения [35] пробу воды подкисляли, экстрагировали толуолом, очищали экстракт с применением гель-проникающей хроматографии и анализировали полученный раствор методом ГХ/АЭД на капиллярной колонке с DB-1701.

Для определения контролируемых компонентов после их извлечения из воды методом ЖЖ-экстракции помимо газовой хроматографии (летучие органические соединения) используют ВЭЖХ (органические соединения средней летучести, см. табл. П.9), флуоресцентный анализ (ПАУ и нефтепродукты), а также спектральные методы — для определения металлов и МОС (ААС, АЭМС/ИСП и МС/ИСП) [4].

Пробоподготовка на основе жидкостной экстракции применялась для определения бенз(а)пирена в снежном покрове и талой воде [151]. Снег таял при комнатной температуре, воду фильтровали через бумажный фильтр в 5 л бутылку, куда добавляли 15 г NaCl и помещали бутылку в холодильник, где она хранилась не более суток.

Бенз(а)пирен экстрагировали диэтиловым эфиром, упаривали экстракт на роторном испарителе до удаления эфира и растворяли сухой остаток в 2 мл бензола. Предварительное фракционирование (скрининг) фракций ПАУ и других органических соединений проводили методом ТСХ на пластинках Силуфол со смесью циклогексана и гексана (16:1) в качестве подвижной фазы. Количественное определение целевого компонента в выделенной фракции ПАУ осуществляли методом ГХ/ПИД после разделения компонентов смеси ПАУ на капиллярной колонке (25 м x 0,32 мм) с силиконом OV-101 при программировании температуры в интервале 200–310°C со скоростью 4°C/мин. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. П.8-А.

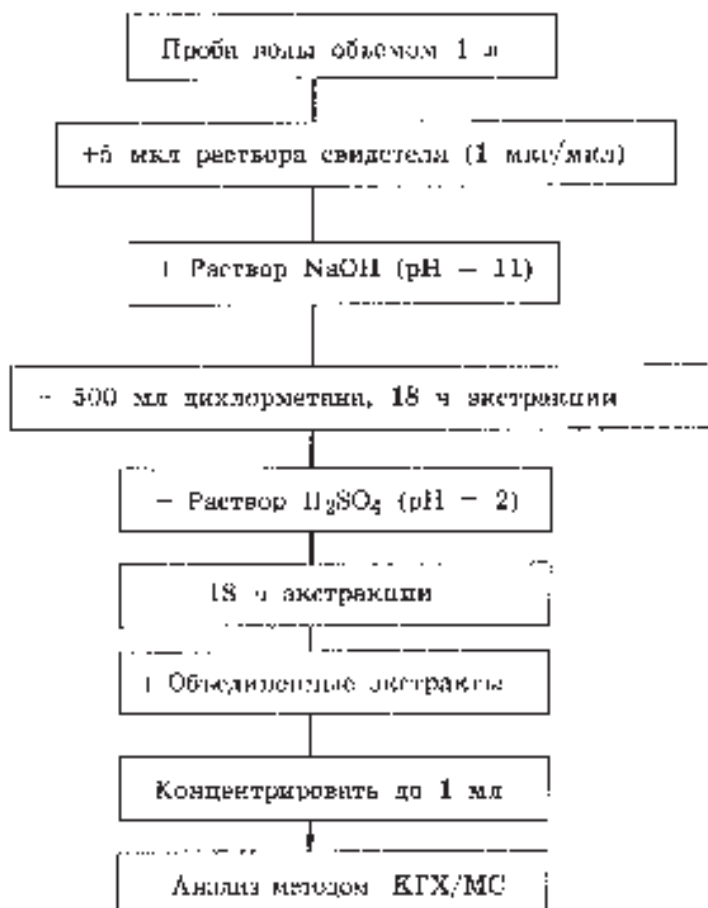
Результаты проверки правильности анализа представлены в табл. П.9-А. Как видно из этой таблицы, методика обладает высокой точностью, а эффективность извлечения бенз(а)пирена из снега (талой воды) лежит в интервале 91–95%.

Таблица П.9-А. Проверка правильности анализа при определении бенз(а)пирена в снежном покрове

[151]

Концентрация бенз(а)пирена, нг/л		S _r	Степень извлечения, %
Введено	Найдено		
15,7	14,96±0,02	0,02	95
6,3	5,92±0,16	0,01	94
3,1	2,82±0,15	0,02	91

Схема проведения анализа



Один из новых отечественных приборов - ФЛЮОРАТ-АЕ-2 (фирма ЛЮМЕКС, Санкт-Петербург) применяется для автоматического (в режиме «on-line») определения нефтепродуктов в воде (люминесцентный анализ) в диа-

пазоне содержаний 0,1–100 ppm. Нефтепродукты извлекают из воды ЖЖ-экстракцией. Этот прибор, оснащенный микропроцессором, удобен для суммарного определения нефтяных углеводородов в любых водных объектах.

2.2.1. Стандартные зарубежные методики

В течение 80–90-х годов в США и странах ЕС было разработано несколько сот стандартных официальных методик определения загрязняющих веществ в разных средах, в том числе - и в воде, причем первоначально большинство последних методик использовало экстракционный способ выделения токсичных примесей из воды. Многие из этих методик функционируют и в настоящее время. Приведем несколько примеров.

2.2.1.1. Среднелетучие органические соединения

Этот метод EPA 625 основан на непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции примесей из воды с последующим анализом экстракта на капиллярном газовом хроматографе с масс-селективным детектором [1].

Круг анализируемых соединений очень широк (табл. П.9) — галоидные эфиры, галогенуглеводороды, нитрозамины, фталаты, ПАУ, нитроароматические соединения, бензидины, ПХБ, хлорорганические пестициды, фенолы и триазины.

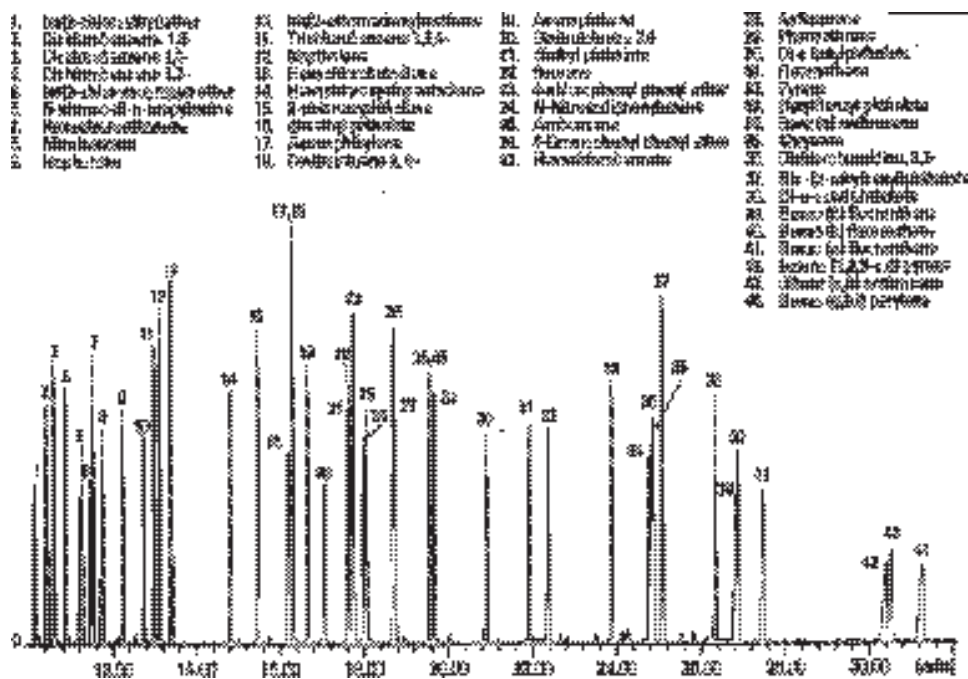


Рис. П.9. Анализ методом КГХ/МС экстракта искусственной смеси, содержащей «основно-нейтральные» приоритетные загрязнители, перечисленные в методе EPA 625 [32].

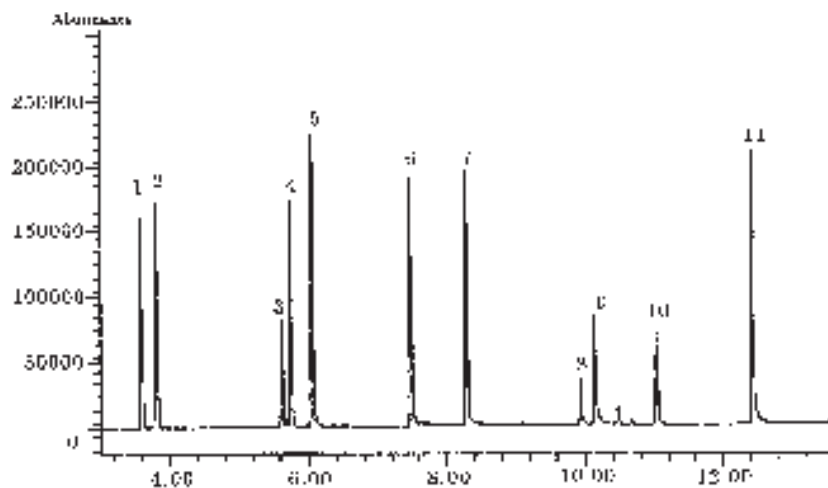


Рис. II.10. КГХ/МС анализ экстракта искусственной смеси, содержащей кислые приоритетные загрязнители, перечисленные в методе 625 EPA.

Пробоподготовка

- Для отбора проб воды используют стеклянные бутылки, предварительно промытые метанолом и ацетоном.

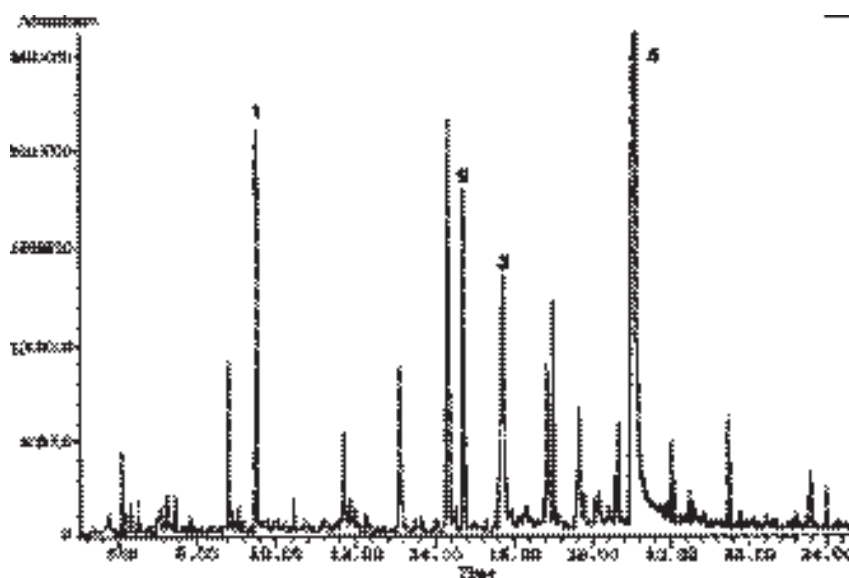


Рис. II.11. Хроматограмма по полному ионному току при анализе экстракта сточной воды. Идентификация пиков: 1 — бензотиазол; 2 — 2-метилтиобензотиазол; 3 — 2-(3H)-бензотиазол; 4 — 2-меркаптобензотиазол.

- Пробы стабилизируют добавлением 80 мг тиосульфата натрия на 1 л воды. Пробы могут храниться перед экстракцией в течение 7 суток при 4°C.
- В пробу воды объемом 1 л добавляют 5 мкл раствора свидетеля, и переносят ее в экстрактор непрерывного действия (клапан на переходнике между экстрактором и приемным сосудом должен быть перекрыт).
- Бутыль из-под пробы споласкивают небольшим количеством дихлорметана.
- Пробу подщелачивают до $\text{pH} > 11$ добавлением раствора гидроксида натрия.
- В экстрактор вносят 500 мл дихлорметана.
- Кран на переходнике открывают, причем часть дихлорметана переливается

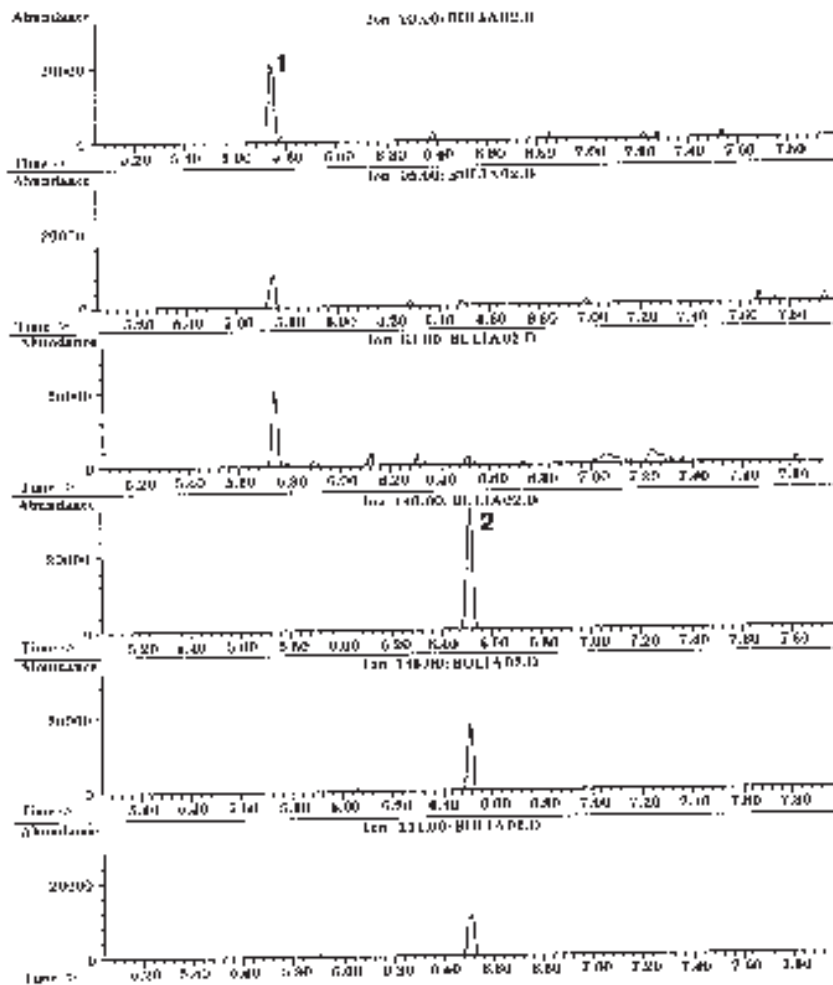


Рис. П.12. Выборочные ионные хроматограммы при анализе экстракта сточной воды. Идентификация пиков: 1 — бис-2-хлорэтиловый эфир; 2 — 1,3-дихлорбензол.

в приемный сосуд.

- Приемный сосуд нагревают.
- Пробу непрерывно экстрагируют в течение 18 ч.
- После экстракции органическая фракция содержит основные и нейтральные вещества. Если экстрактор и концентратор Кудерна-Даниш используют по отдельности, экстракцию прекращают, экстракт отделяют, сушат сульфатом натрия и концентрируют в установке Кудерна-Даниш до объема 1 мл.
- Добавлением раствора серной кислоты пробу подкисляют до $\text{pH} < 2$.
- В экстрактор добавляют свежий дихлорметан и вновь повторяют извлечение в течение 18 ч.
- После завершения операции экстракт отделяют, сушат сульфатом натрия и концентрируют в устройстве Кудерна–Даниш до объема 1 мл.
- Если используют комбинацию экстрактор-концентратор, то первый экстракт («основно-нейтральный») не отделяют; пробу лишь подкисляют до $\text{pH} < 2$, и продолжают экстракцию. После завершения операции кран между экстрактором и приемным сосудом перекрывают и экстракт концентрируют до объема 1 мл по той же процедуре.
- В каждый из экстрактов (отдельно в «основно-нейтральный» и «кислый») или в объединенный экстракт добавляют по 2,5 мкл раствора внутреннего стандарта.

Условия проведения анализа

Капиллярная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Установочные данные

- Конфигурация установки

– Газовый хроматограф	HP 5890, серия II
– Автоматический пробоотборник	HP 7673
– Детектор	HP 5971A МСД
- Параметры газохроматографического анализа

– Система ввода пробы	без деления или холодный прямой ввод в колонку
– Дозируемый объем	1 мкл
– Колонка	30 м x 250 мкм x 0,25 мкм HP5-MS
– Расход газа-носителя	гелий, 1 мл/мин
– Режим программирования температуры термостата	80°C в течение 4 мин; нагрев до 310°C с градиентом 7°C/мин, колонка
	310°C в течение 5 мин
– Температура переходника	280°C
- Параметры масс-спектрометрического анализа

– Ионизация	электронный удар
– Режим	сканирование
– Диапазон	35–500 а.е.м.
– Порог	500

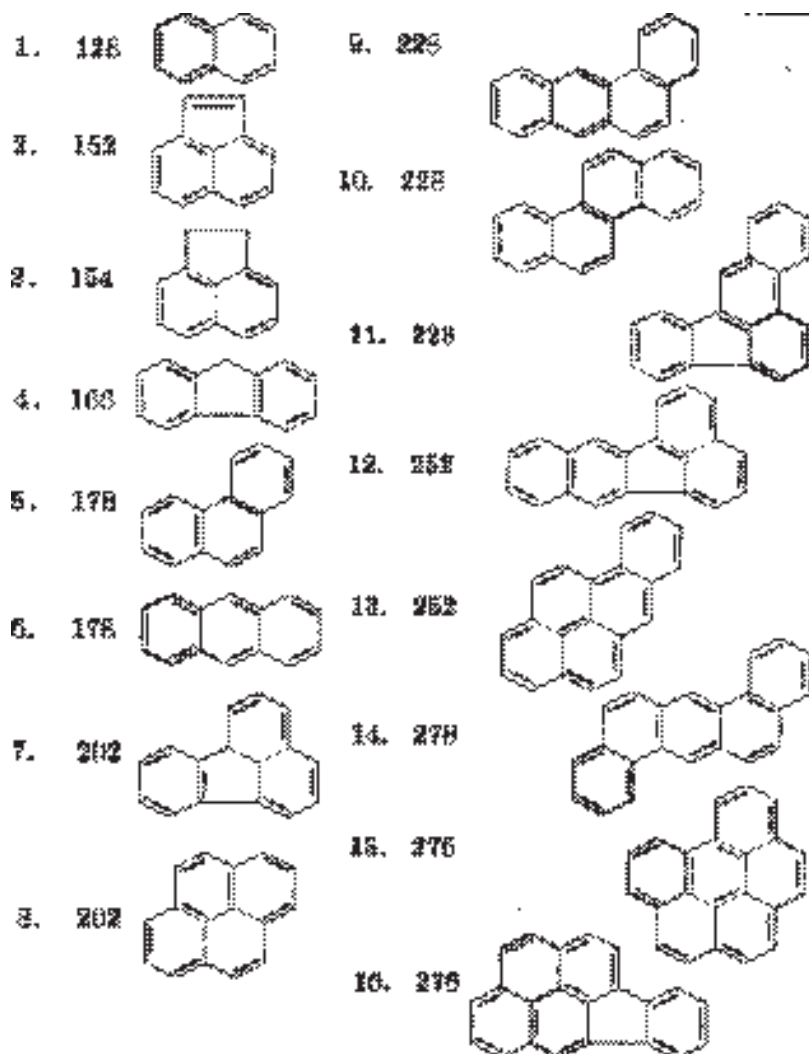


Рис. П.13. Молекулярные массы и структурные формулы приоритетных загрязнителей группы ПАУ [1].

1. Нафталин. 2. Аценафтилен. 3. Аценафтен. 4. Флуорен. 5. Фенантрен. 6. Антрацен. 7. Флуорантен. 8. Пирен. 9. Бенз(а)антрацен. 10. Хризен. 11. Бенз(б)флуорантен. 12. Бенз(к)флуорантен. 13. Бенз(а)пирен. 14. Дибенз(а,н)антрацен. 15. Бенз(г,н,и)перилен. 16. Индено(1,2,3-сд)пирен.

— Задержка на выход растворителя 3 мин

Результаты

Пики всех компонентов «основно-нейтральной» фракции, как это можно видеть из рис. П.9 имеют хорошую форму. Неизбежное образование «хвостов»

наблюдается на хроматограмме «кислотной» фракции искусственной смеси, содержащей фенолы (рис. II.10), что ясно демонстрирует трудности анализа этих компонентов. При определении очень малых количеств фенолов рекомендуется прибегать к их дериватизации (см. раздел 2.2.4).

На рис. II.11 приведена хроматограмма, полученная при анализе экстракта промышленных стоков, приготовленного методом непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции, сложность которого иллюстрирует количество различных органических соединений, содержащихся в такой пробе. Хотя большинство этих соединений (например, производные бензотиазола) не включено в приоритетный список, они все же рассматриваются в качестве важных загрязнителей. Присутствие в высоких концентрациях 2-меркаптобензотиазола (пик 4) представляет особый интерес, поскольку это вещество используется для ускорения вулканизации резины, в то время как его соли применяют в качестве фунгицидов (коммерческие названия Каптакс и Дермацид).

Тот же экстракт анализировали на предмет присутствия приоритетных загрязнителей из списка, приведенного в методе 625 EPA. Поскольку состав экстракта очень сложен, для каждого анализируемого вещества были записаны ионные хроматограммы с четко определенными временными окнами, как для качественного, так и для количественного анализа. Это позволило идентифицировать бис-2-хлорэтиловый эфир (m/z 93, 95 и 63) и 1,2-дихлорбензол (m/z 146, 148 и 111).

Ионные хроматограммы этих соединений (рис. II.12) показывают, что пики избранных ионов имеют то же самое время удерживания, что и вещества градуировочной смеси, и это является достаточным критерием для положительной идентификации. Пример ясно демонстрирует полезность метода как для общего скрининга образца, так и для детектирования искомым соединений при использовании ионных хроматограмм.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта по площадям пиков ионных хроматограмм. Предел определения 0,1–1 ppb.

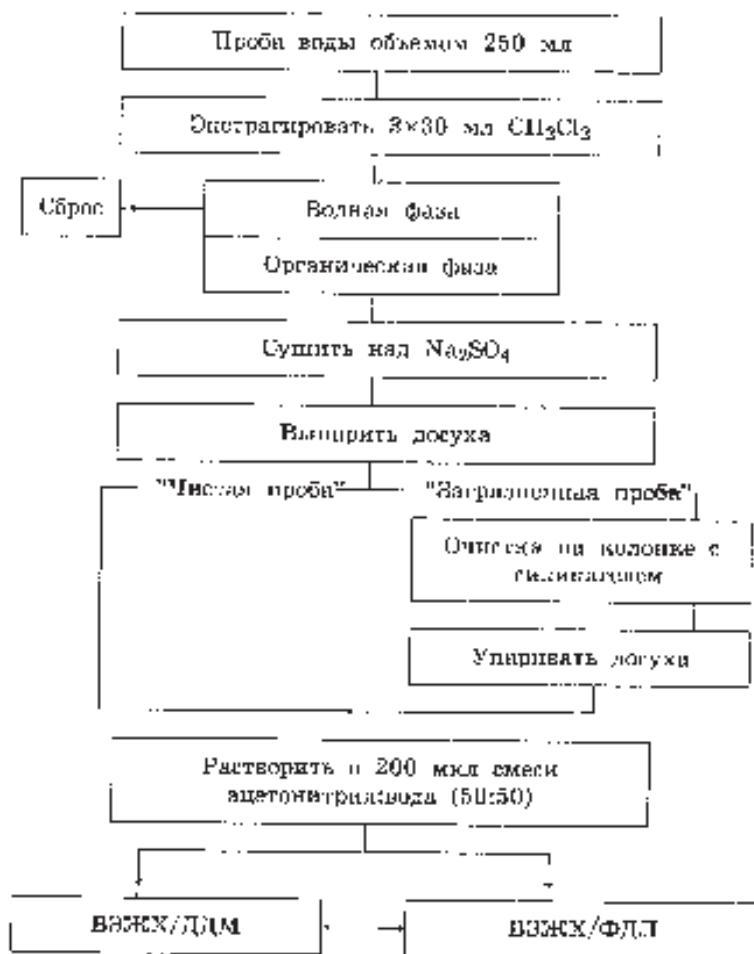
2.2.1.2. Полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды образуются при неполном сгорании органических веществ. Будучи широко распространенными в окружающей среде, ПАУ являются приоритетными загрязнителями как в списке ЕС, так и в списке EPA. Некоторые ПАУ обладают канцерогенными свойствами, поэтому требуются чувствительные и селективные методы для их определения. Считается, что в питьевой, поверхностной и сточных водах необходимо определять главным образом 16 соединений, входящих в эту группу. Для этого обычно используют следующие методы: КГХ/МС, ВЭЖХ/УФ с детектором на диодной матрице, ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием, а также ВЭЖХ/УФ с детектором на диодной матрице и флуоресцентным детектором, соединенными последовательно.

Вещества. Названия веществ, молекулярные массы и структурные формулы ПАУ приведены на рис. II.13.

Принцип метода. Из водных проб ПАУ извлекают либо посредством твердофазной экстракции (ТФЭ), либо методом жидкостно-жидкостной экстракции.

Схема проведения анализа



Полученные экстракты очищают с использованием препаративной хроматографии на силикагеле. Анализ экстрактов может выполняться методом КГХ/МС в режиме селективного детектирования ионов (СДИ) или с помощью ВЭЖХ. При анализе методом ВЭЖХ УФ-детектор позволяет проводить детектирование на нанограммовом уровне; детектор на диодной матрице дает дополнительную качественную информацию. Флуоресцентный детектор более специфичен и примерно в 100 раз более чувствителен чем ультрафиолетовый, что позволяет определять ПАУ на пикограммовом уровне ($<0,1$ ppb в рутинных анализах).

Методика 1. Определение ПАУ при использовании ВЭЖХ [1]

Материалы

- Химикаты:

- гексан, чистый для анализа пестицидов;
 - дихлорметан, чистый для анализа пестицидов;
 - сульфат натрия, безводный, ч.д.а.;
 - силикагель, 3% H₂O (силикагель 100/200 меш нагревают в течение 16 ч при 130°C и затем добавляют 3% H₂O).
 - вода, чистая для ВЭЖХ;
 - ацетонитрил, чистый для УФ;
 - смесь, содержащая 16 ПАУ в ацетонитриле в концентрациях 10 нг/мкл каждый (Dr. Ehrenstorfen GmbH, Аусбург, Германия);
 - стандартная смесь ПАУ (610 М, Supelco Inc. № 4-8743), содержащая компоненты 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13 и 16 в концентрациях 100 мкг/мл, компоненты 4, 7, 11, 14 и 15 в концентрациях 200 мкг/мл, компоненты 1 и 3 в концентрациях 1000 мкг/мл и аценафтилен в концентрации 2000 мкг/мл (нумерация приведена в соответствии с рис. II.13).
- Растворы:
 - рабочий раствор готовят разведением 10 мкл смеси ПАУ (610 М Supelco Inc. № 4-8743) в 6 мл смеси ацетонитрил: вода (50:50);
 - из стандартной смеси ПАУ фирмы Dr. Ehrenstorfen GmbH готовят три рабочих раствора (500, 50 и 5 пг/мкл) разведением в смеси ацетонитрил: вода (50:50).
 - Инструменты:
 - делительная воронка емкостью 1 л с тефлоновым запорным краном;
 - хроматографическая колонка (400 x 10 мм) с грубым стеклянным фильтром в форме диска;
 - набор стеклянной посуды.
 - Приборы:
 - высокоэффективный жидкостный хроматограф с градиентной системой элюирования, снабженный детектором на диодной матрице и/или флуоресцентным детектором;
 - колонки для ВЭЖХ, пригодные для разделения перечисленных на рис. II.13 ПАУ.

Пробоподготовка

- Пробу воды объемом 250 мл переносят в делительную воронку на 1 л.
- Пробу экстрагируют три раза порциями по 30 мл дихлорметана.
- Объединенные экстракты высушивают безводным сульфатом натрия.
- Дихлорметан упаривают до объема 10 мл при пониженном давлении при 40°C на ротационном испарителе и далее полностью отгоняют в токе азота.
- Для относительно чистых проб (питьевая вода) никакой дополнительной очистки не требуется. Остаток вновь растворяют, добавляя 200 мкл смеси ацетонитрил:вода (50:50).

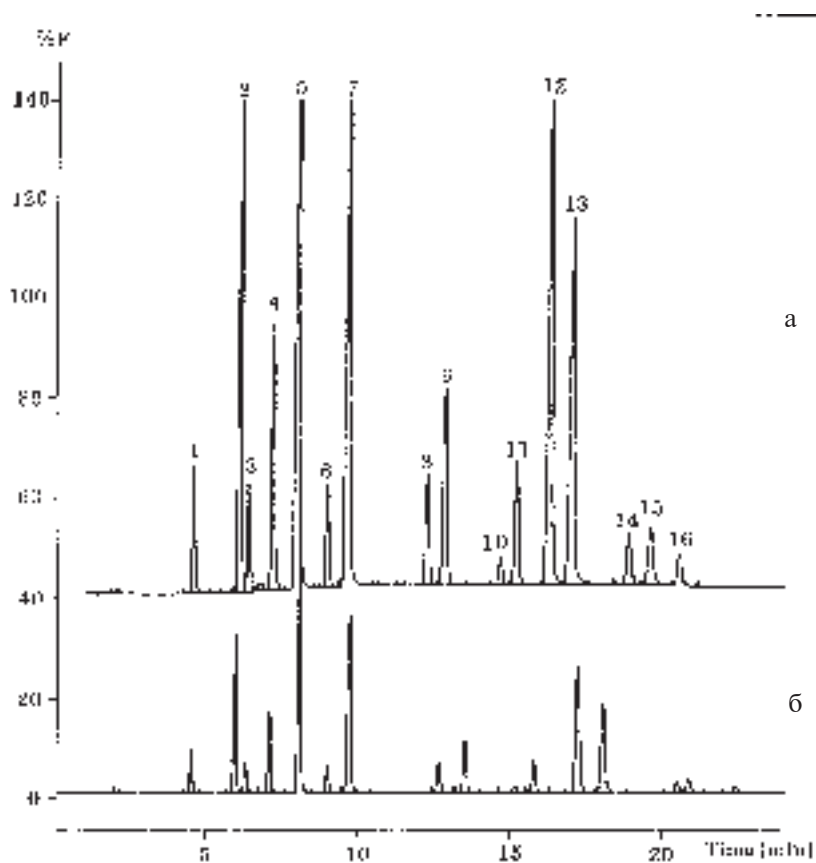


Рис. П.14. Разделение стандартной смеси ПАУ при анализе ВЭЖХ/ФЛД; (а) колонка 4,6 мм; (б) колонка 2,1 мм (нумерация пиков соответствует приведенной на рис. П.13).

- Для сильно загрязненных проб требуется дополнительная очистка. Пробу растворяют в 2 мл гексана.
 - Хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 мм наполняют 10 г густой суспензии активированного силикагеля в гексане. Сверху над силикагелем помещают слой из 2 г Na_2SO_4 . Экстракт вносят в колонку и элюируют неполярные примеси 40 мл гексана. ПАУ элюируют 120 мл смеси гексан:дихлорметан (80:20). Экстракт упаривают до объема 10 мл в ротационном испарителе и далее до сухого остатка в токе азота.
 - Сухой остаток растворяют в 200 мкл смеси ацетонитрил:вода (50:50).
- ВЭЖХ с детектором на диодной матрице и флуоресцентным детектором

- Установочные данные
 - Конфигурация установки:

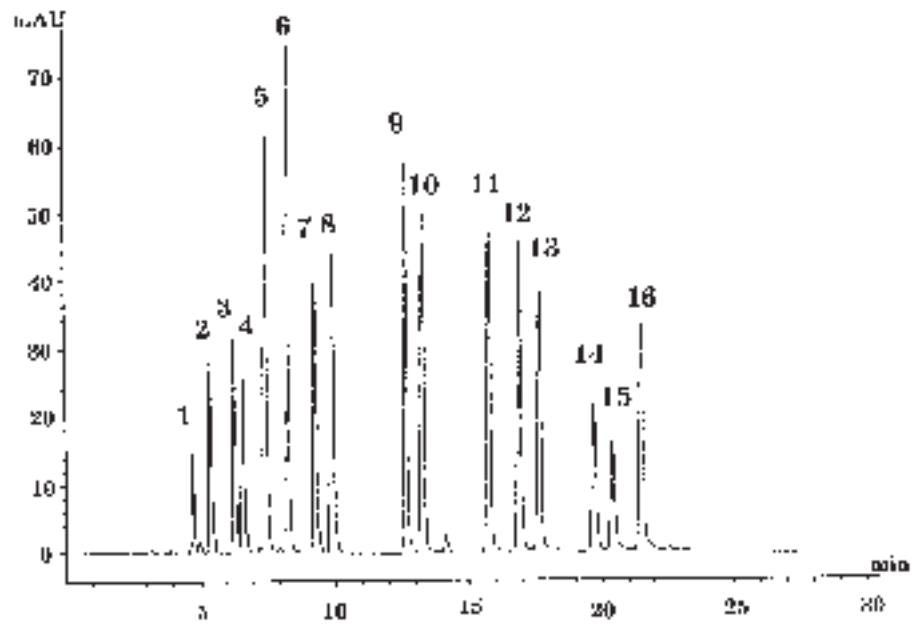


Рис. II.15. Хроматограмма, полученная при анализе стандартной смеси ПАУ при использовании УФ-детектора (ВЭЖХ/ДДМ).

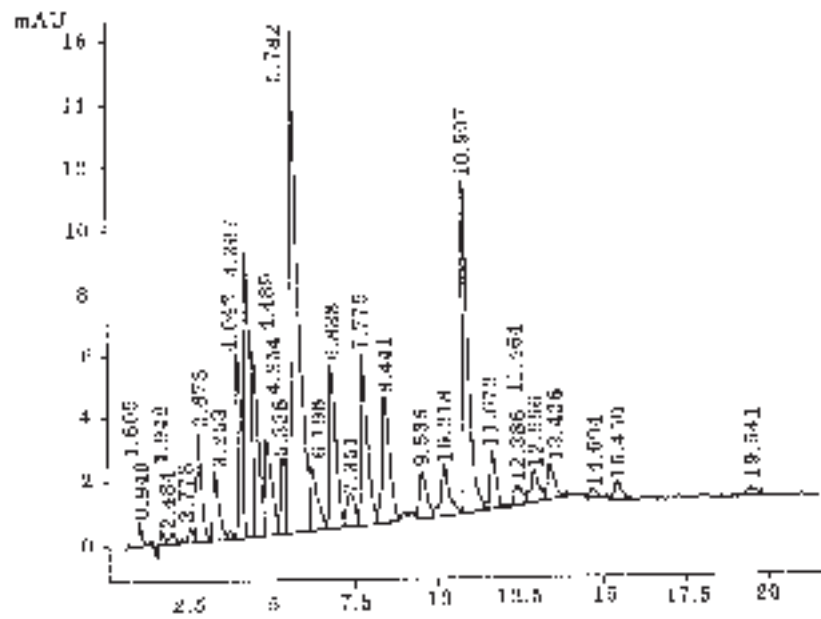


Рис. II.16. Анализ водного экстракта методом ВЭЖХ/ДДМ.

– ВЭЖХ	НР 1090 М
– Детекторы	Детектор на диодной матрице НР 1046А, программируемый по времени Флуоресцентный детектор
• Параметры ВЭЖХ	
– Колонка	25 см х 4,6 мм, заполненная сорбентом Vydac 201ТР-С18 (5 мкм), или 25 см х 2,1 мм, заполненная Vydac 201ТР-С18
– Дозатор	автоматический с изменяющимся объемом
– Объем пробы	20 мкл
– Расход растворителя	1,5 мл/мин для колонки 4,6 мм; 0,46 мл/мин для колонки 2,1 мм.
– Режим элюирования	50% ацетонитрила-50% воды 3 мин, линей- ный градиент до 100% ацетонитрила в тече- ние 10 мин, 100% ацетонитрила в течение 20 мин
– Температура печи	27°С

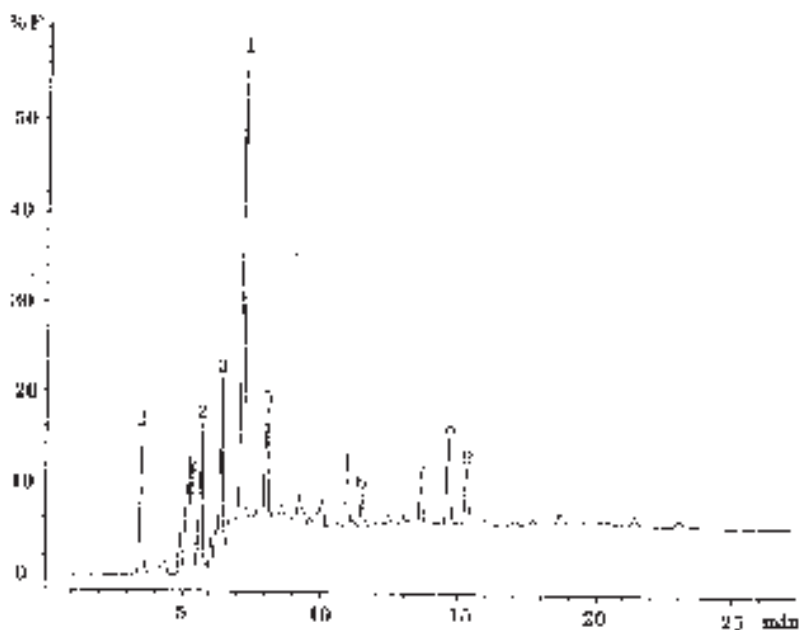


Рис. П.17. Анализ экстракта сточной воды при использовании ВЭЖХ/ФЛД. Идентифицированные компоненты: 1 — нафталин, 2 — фенантрен, 3 — антрацен, 4 — флуорантен, 5 — пирен, 6 — хризен, 7 — бенз(б)флуорантен, 8 — бенз(к)флуорантан, 9 — бенз(а)пирен.

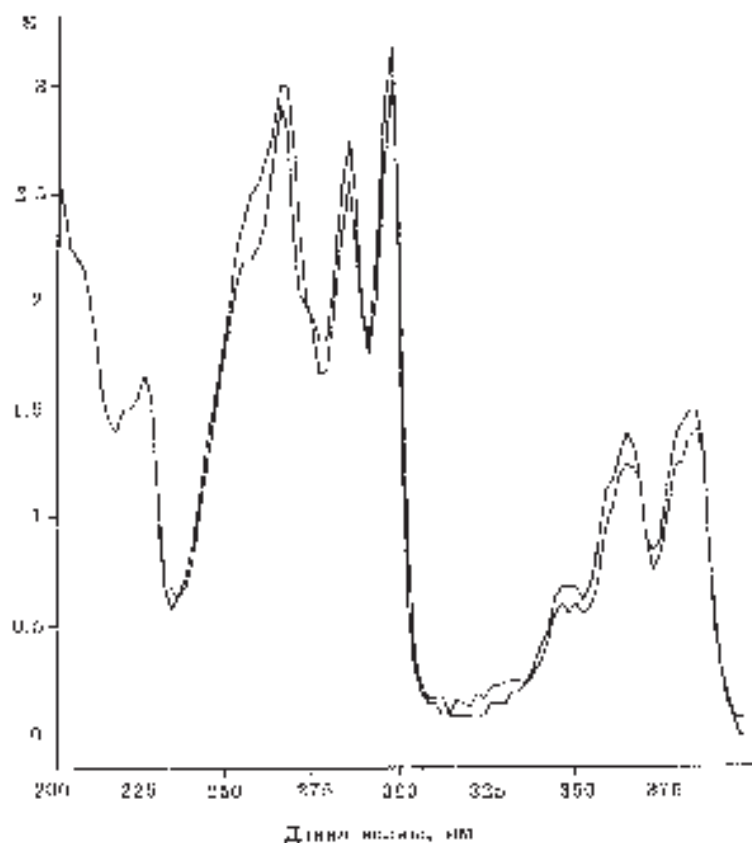


Рис. 11.18. Подтверждение присутствия бенз(а)пирена в пробах сточной воды при сравнении зарегистрированного спектра со спектром эталона.

- Параметры детекторов

- ДДМ

спектры снимают в интервале 200–400 нм (с шагом 2 нм); при количественном определении сигнал регистрируют на 250 и 340 нм с шириной полосы 30 нм;

- Флуоресцентный

программируемый по времени (см. табл. II.10); ширина полосы возбуждения и излучения 25 и 50 нм соответственно

Результаты анализа

Стандартную смесь полициклических углеводородов (ПАУ, смесь 610-М, Supelco Inc.) анализировали методом ВЭЖХ с флуоресцентным и УФ детектором на диодной матрице, соединенными последовательно. Полученные хроматограммы пока-

заны на рис. П.14 и П.15.

Таблица П.10. Режим программирования при использовании флуоресцентного детектора [1]

Время (мин)	Длина волны возбуждения (нм)	Длина волны излучения (нм)	Усиление ФЭУ	Определяемые ПАУ
0,0	230	330	12	1
5,0	225	314	12	3, 4
6,7	250	368	12	5, 6
8,5	237	440	12	7, 8
10,4	277	376	12	9, 10
14,2	255	420	12	11, 12, 13
18,7	230	400	12	14, 15
21,3	250	495	12	16

Как видно, получено превосходное разделение всех 16 ПАУ на обеих колонках, заполненных сорбентом Vydac 201 TP-C18 зернением 5 мкм. Эти колонки специально предназначены для анализа ПАУ. Однако использование микронасадочной колонки обеспечивает более высокую чувствительность (примерно в 5 раз выше, чем в случае колонки с внутренним диаметром 4,6 мм). Анализ этой смеси на стандартной колонке ODS не обеспечивает полного разделения некоторых пар, например, индено(1,2,3-cd) пирена и бенз(ghi)перилена.

Сравнение рис. П.14 и П.15 показывает, что при последовательном (on-line) соединении детекторов ДДМ и ФЛД не происходит ухудшения разделения.

Для всех компонентов, исключая аценафтилен, более высокая чувствительность (лучшее соотношение сигнал/шум) получена при использовании флуоресцентного детектора.

Сочетание флуоресцентного детектора и УФ/ДДМ было применено также при анализе экстракта сточной воды. Хроматограмма экстракта при использовании УФ-детектора на диодной матрице показана на рис. П.16, а на рис. П.17 приведена хроматограмма, полученная с помощью флуоресцентного детектора.

Таблица П.11. Результат качественного и количественного анализа.

Время удерживания, мин	Библиотечное время удерживания, мин	Калибровочная таблица времени удерживания	Концентрация, мг/мл	Фактор индигуальности	Соответствие библиотеке	Название компонента
3,25	3,162	3,22	0,56	998	982	Нафталин
4,85	4,760	4,77	0,83	583	955	Флуорен
5,78	5,625	5,69	2,51	859	994	Фенантрен
6,84	6,699	6,67	0,47	985	987	Антрацен
7,77	7,783	7,64	1,18	998	986	Флуорантен
8,44	8,561	8,42	0,91	988	987	Пирен
11,67	11,827	11,75	0,32	—	995	Хризен
12,97	13,035	13,08	0,47	—	805x	Бенз(е)пирен
13,44	13,401	13,51	0,43	—	957	Бенз(б)флуорантен

После каждого анализа система с помощью специального программного обеспечения автоматически идентифицирует вещества, выполнив библиотечный поиск, а перед количественным определением она проверяет «чистоту» пика. В табл. II.11 образец отчета о количественном анализе пробы сточной воды.

Из хроматограммы ясно, что флуоресцентный детектор более чувствителен и селективен по отношению к ПАУ, нежели УФ-детектор. С другой стороны, ДДМ позволяет записывать электронные спектры и сравнивать их с библиотечными.

Это иллюстрируется рисунком II.18, на котором приведен УФ-спектр пика, имеющего время удерживания 15.450 мин (рис. II.16), и наиболее хорошо совпадающий библиотечный спектр. Таким образом было подтверждено присутствие в сточной воде бенз(а)пирена.

Количественное определение ПАУ проводили методом внешнего стандарта. Для этой цели может быть использован сигнал как флуоресцентного, так и УФ-детектора. Измерение УФ-поглощения проводили при 250 нм для всех ПАУ, кроме флуорантена и пирена, которые определяли при длине волны 340 нм. Было найдено, что отклик флуоресцентного детектора линеен в диапазоне от 0,1 до 10 нг на каждое вещество. Это позволяет обходиться калибровкой по одной точке при работе в данном диапазоне концентраций.

Коэффициент чувствительности рассчитывается по хроматограмме эталонной смеси следующим образом:

$$RF = \frac{\text{Концентрация (нг/мкл)}}{\text{Площадь пика}}$$

После этого вычисляют концентрацию (мкл/л):

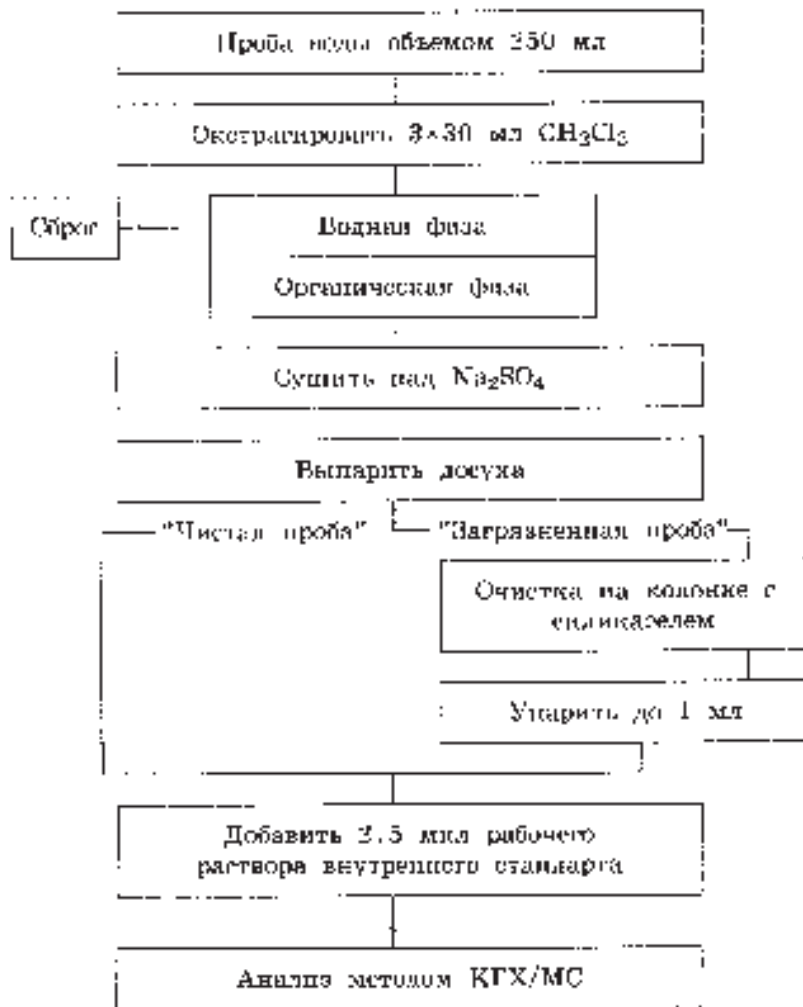
$$C = RF \cdot \text{Площадь} \cdot V/Q,$$

где V — объем растворителя (мкл), в котором растворяли пробу перед введением в колонку хроматографа (200 мкл); Q — объем исходной пробы воды (250 мл).

Примечания

1. Необходимо соблюдать осторожность при выпаривании экстракта на ротационном испарителе или в токе азота, поскольку могут возникнуть потери легких ПАУ.
2. Эффективность экстракции для «чистых» образцов выше 90%. В случае проб, требующих дополнительной очистки, необходимо оценивать возможные потери компонентов путем введения в матрицу эталонов.
3. Весьма рекомендуется установка форколоники перед аналитической колонкой. Для этой цели используют картриджи (2,5 см Ч 4,6 мм) из того же материала, что и аналитические колонки. Также рекомендуется фильтрование «грязных» проб через сменные фильтры с порами 0,45 мкм.
4. В случае проб, содержащих большие количества ПАУ, рекомендуется вновь растворять готовую пробу не в 200 мкл, а в 1–5 мл подвижной фазы.
5. Твердофазная экстракция является интересной альтернативой жидкостно-

Схема проведения анализа



жидкостной экстракции водных проб. Она подходит, однако, только для «относительно чистых» проб; для сложных матриц выход непредсказуем. Методы твердофазной экстракции с использованием ODS описаны Кисински и соавторами в методе 550.1 EPA.

- Предел детектирования ПАУ в чистых водных пробах при использовании описанной выше процедуры в случае флуоресцентного детектора составляет 0,005 ppb (5 нг/л). В варианте анализа ВЭЖХ/ДДМ предел детектирования в 100 раз выше (500 нг/л) при том же методе пробоподготовки.
- При флуоресцентном детектировании важно проводить дегазирование пробы, чтобы избежать гасящего эффекта растворенного кислорода.

Методика 2. Определение ПАУ методом КГХ/МС [1]

Материалы

• Химикаты:

- стандартная смесь ПАУ (Supelco Inc. № 4-8905), содержащая по 200 мкг/мл перечисленных в табл. II.11 компонентов, разбавленная смесью дихлорметан:бензол (50:50);
- смесь дейтерированных внутренних стандартов (Supelco Inc. № 4-8902), содержащая 2000 мкг/мл каждого из следующих компонентов в дихлорметане;
 - ВСТ 1 — дихлорбензол-d4
 - ВСТ 2 — нафталин-d6
 - ВСТ 3 — аценафтен-d10
 - ВСТ 4 — фенантрен-d10
 - ВСТ 5 — хризен-d12
 - ВСТ 6 — перилен-d12
- гексан, чистый для анализа пестицидов;
- дихлорметан, чистый для анализа пестицидов;
- сульфат натрия безводный;
- силикагель (силикагель зернением 100/200 меш нагревают 16 час при 130°С и затем добавляют 3% H₂O).

• Растворы:

- рабочий стандарт из смеси ПАУ, полученный разбавлением в десять раз стандарта ПАУ в дихлорметане (конечная концентрация 200 нг/мкл);
- рабочий раствор смеси внутреннего стандарта в дихлорметане, приготовленный таким же образом из смеси внутренних стандартов (конечная концентрация 200 нг/мкл); из рабочих растворов готовят три калибровочные смеси:

высокий уровень:	5,0 нг/мкл для каждого ПАУ + 0,5 нг/мкл ВСТ в хлористом метилене;
средний уровень:	0,5 нг/мкл для каждого ПАУ + 0,5 нг/мкл ВСТ в хлористом метилене;
низкий уровень:	0,1 нг/мкл для каждого ПАУ + 0,5 нг/мкл ВСТ в хлористом метилене

• Инструменты:

- делительная воронка на 1 л с тефлоновым запорным краном;
- хроматографические колонки (400 x 10 мм) с грубым стеклянным фильтром в форме диска;
- набор стеклянной посуды.

• Приборы:

- капиллярный газовый хроматограф с масс-спектральным детектором;

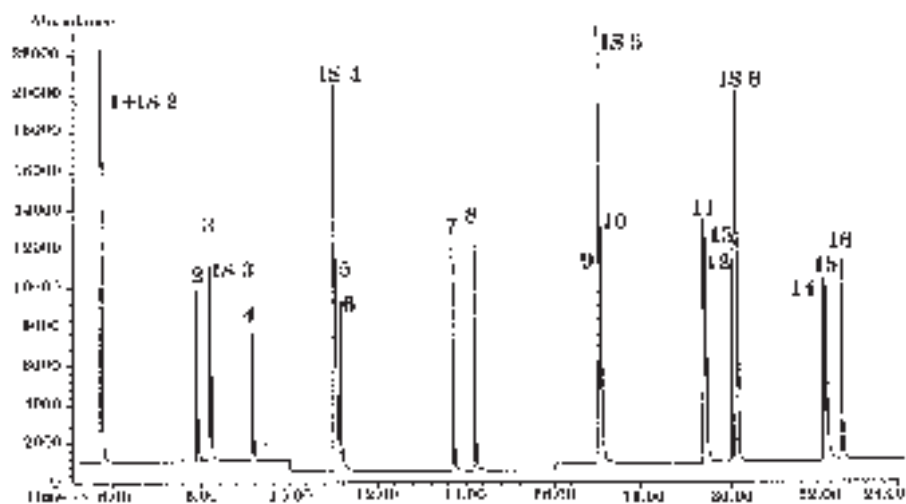


Рис. П.19. Хромограмма по полному ионному току (режим мониторинга ионов) калибровочной смеси ПАУ (0,5 нг/мкл + 0,5 нг/мкл ВСТ) при использовании колонки HP-5MS (30 м x 250 мкм x 0,25 мкм).

- система прямого ввода в колонку или ввода без деления потока;
- капиллярная колонка с неполярной или слабополярной стационарной фазой.

Пробоподготовка

- Пробу воды объемом 250 мл переносят в делительную воронку на 1 л.
- Пробу экстрагируют трижды порциями по 30 мл дихлорметана.
- Объединенные экстракты высушивают безводным сульфатом натрия и упаривают до объема 10 мл в вакууме водоструйного насоса при 40°C на ротационном испарителе и далее до объема 1 мл в токе азота.
- Для относительно чистых проб (питьевая вода) никакой дополнительной очистки не требуется. Перед вводом пробы добавляют 1,5 мкл рабочего раствора (200 нг/мкл) внутреннего стандарта (конечная концентрация 500 нг/мкл).
- Для сильно загрязненных проб требуется дополнительная очистка. Пробу выпаривают досуха в токе азота и вновь растворяют в 2 мл гексана.
- Хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 мм наполняют 10 г кашицеобразной смеси активированного силикагеля в гексане. Сверху на силикагель наносят слой из 2 г Na_2SO_4 . Экстракт вносят в колонку и посторонние примеси элюируют 40 мл гексана. ПАУ элюируют 120 мл смеси гексан:дихлорметан (80:20). Экстракт концентрируют до объема 10 мл на ротационном испарителе и далее до 1 мл в токе азота. Перед вводом в хроматограф добавляют 2,5 мкл рабочего раствора (200 нг/мкл) внутреннего стандарта.

Условия проведения анализа

Капиллярная газовая хроматография с масс-спектральным детектором [1]

• Установочные данные

- Конфигурация установки:
 - Газовый хроматограф HP 5890, серия II
 - Детектор HP 5972 МСД
- Параметры газохроматографического анализа
 - Испаритель прямой ввод в колонку или без деления потока
 - Колонка 30 м x 250 мкм x 0,25 мкм HP 5-MS (или HP 50+)
 - Режим программирования температуры термостата колонки 40°C — 1 мин, 25°C/мин — 140°C, 10°C/мин — 320°C, 2 мин
 - Расход газа-носителя гелий, 1 мл/мин
 - Объем пробы 1 мкл
- Параметры масс-спектрометрического анализа
 - Режим Селективное детектирование ионов
 - Детектируемые ионы ПАУ детектируют по трем группам молекулярных ионов. Временные окна для каждой группы определяют из предварительно проведенных анализов в режиме сканирования. Вещества и ионы, используемые при количественном определении, приведены в табл. II.11.
 - Время детектирования одного иона 100 мс/ион
 - Время задержки на выход растворителя 5 мин

Результаты анализа

ПАУ можно анализировать на неполярных колонках. Хроматограмма стандартной смеси ПАУ на колонке HP-5 показана на рис. II.19; пики большинства компонентов хорошо разрешены. Хуже всего делятся следующие пары: бенз(а)антрацен и хризен (пики 9 и 10), бенз(б)флуорантен и бенз(к)флуорантен (пики 11 и 12), дибенз(а, h)антрацен и индено(1,2,3-сd)пирен (пики 14 и 15). Дейтерированные внутренние стандарты не отделяются от соответствующих ПАУ, но тем не менее они могут быть легко различимы на ионных хроматограммах. Например, площадь пика интегрируют по иону с m/z 128, в то время как d8-нафталин (ВСТ 1) интегрируется по иону с m/z 136.

Более полярная стационарная фаза, например, содержащая 50% фенильных

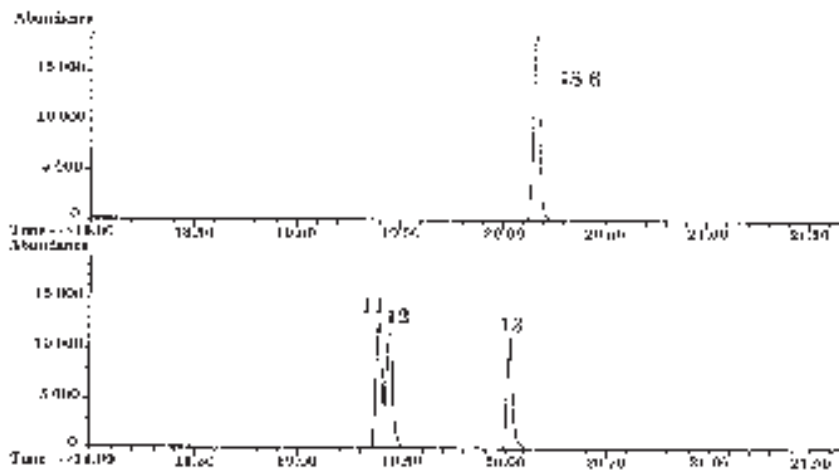


Рис. П.20. Ионные хроматограммы перилена-d₁₂ (ВСТ 6) (m/z 264), а также бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена и бенз(a)пирена, (m/z 252), полученные при анализе калибровочной смеси средней концентрации.

группировок (НР 50+), дает лучшее разрешение пар бенз(a)антрацен/хризен и бенз(b)флуорантен/бенз(k)флуорантен, однако пара фенантрен/антрацен и триплет индено-(1,2,3-cd)пирен/дибенз(a,h)антрацен/бенз(g,h,i)перилен при этом не делятся.

Положительная идентификация ПАУ в пробах неизвестного состава требует совпадения как времен удерживания, так и характеристичных ионов эталона и неизвестного вещества. В практике, однако, в загрязненных пробах редко присутствуют одиночные ПАУ, а в сильно загрязненных пробах вероятно одновре-

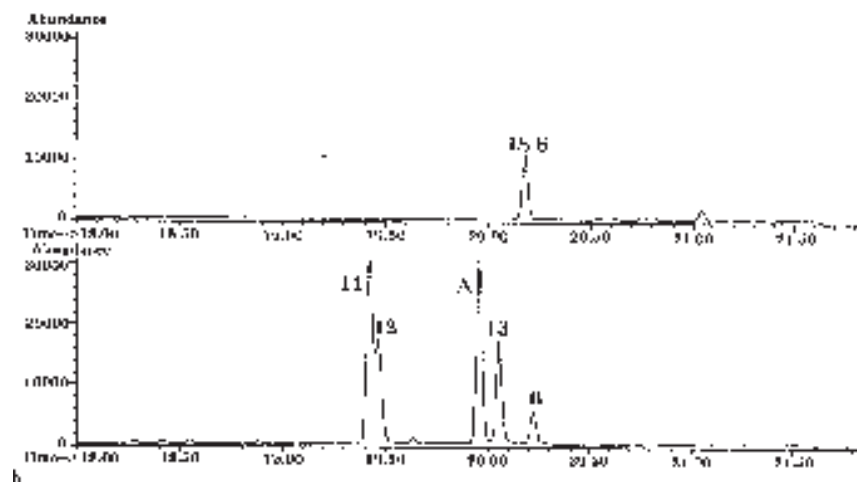


Рис. П.21. Ионные хроматограммы перилена-d₁₂ (m/z 264), а также бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена и бенз(a)пирена, (m/z 252), полученные при анализе экстракта сточной воды.

менное присутствие многих представителей этого класса. Обычно в наибольших концентрациях присутствуют флуорантен и пирен.

Количественное определение ПАУ производят методом внутреннего стандарта. Для каждого вещества осуществляют интегрирование ионной хроматограммы по иону, выбранному для количественного определения. При этом используют внутренний стандарт, выходящий ближе всего к определяемому компоненту. Соответствующие внутренние стандарты перечислены в табл. II.12.

Таблица II.12. Условия КГХ/МС анализа ПАУ в режиме СДИ

Группа (время начала выхода из колонки)	Вещество	Ион, используемый для количественного определения
Группа 1 =====	ВСТ 1-Дихлорбензол-d4	152
	ВСТ 2-Нафталин-d6	136
	1-Нафталин	128
	2-Аценафтилен	152
	ВСТ 3-аценафтен-d10	164
	3-Аценафтен	154
Группа 2 =====	4-Флуорен	166
	ВСТ 4-Фенантрен-d10	188
	5-Фенантрен	178
	6-Антрацен	178
	7-Флуорантен	202
Группа 3 =====	8-Пирен	202
	9-Бенз(а)антрацен	228
	ВСТ 5-Хризен-d12	240
	10-Хризен	228
	11-Бенз(б)флуорантен	252
	12-Бенз(к)флуорантен	252

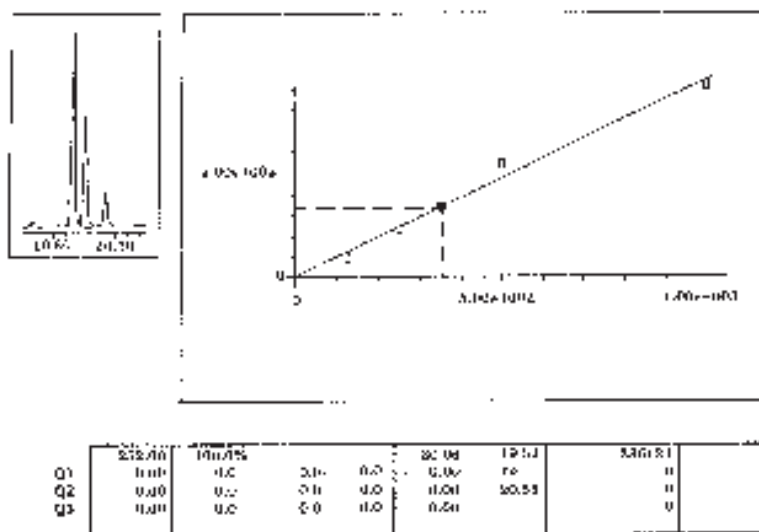


Рис. II.22. Отчет ЭВМ о результате количественного определения бенз(а)пирена в экстракте сточной воды.

13-Бенз(а)пирен	252
ВСТ 6-Перилен-d12	264
14-Дибенз(а,һ)антрацен	276
15-Бенз(ɡ,һ,і)перилен	278
16-Индено(1,2,3-сd)пирен	276

Аналізу подвергают три калибровочные смеси и по его результатам строят калибровочный график. Коэффициенты чувствительности вычисляют по формуле:

$$RF = \frac{S_{\text{вст}}}{S_x} \square \frac{C_x}{C_{\text{вст}}}$$

где $S_{\text{вст}}$ — площадь пика ВСТ в калибровочной смеси; S_x — площадь пика стандарта ПАУ; $C_{\text{вст}}$ — концентрация ВСТ в калибровочной смеси (0,5 нг/мкл); C_x — концентрация стандарта ПАУ в калибровочной смеси (5, 0,5 или 0,1 нг/мкл).

Концентрацию ПАУ мкл/л в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$C_y \text{ (мкл/л)} = \frac{S_y}{S_{\text{вст}}} \square C_{\text{вст}} \square RF \square \frac{V}{Q}$$

где $S_{\text{вст}}$ — площадь пика ВСТ в калибровочной смеси; S_y — площадь пика определяемого ПАУ; $C_{\text{вст}}$ — концентрация ВСТ в пробе (0,5 нг/мкл); RF — коэффициент чувствительности; V — объем растворителя (мкл), в котором проба разбавлялась перед дозированием в колонку; Q — объем исходной пробы воды (250 мл).

Принцип количественного определения проиллюстрирован рис. П.20 и П.21. На рис. П.20 показаны ионные хроматограммы перилена-d₁₂ (ВСТ 6) (m/z 264), а также бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(а)пирена (m/z 252), полученные при анализе калибровочной смеси средней концентрации. Эти ионные хроматограммы используют для определения относительных площадей пиков и для построения калибровочных графиков для каждого ПАУ. По этим графикам

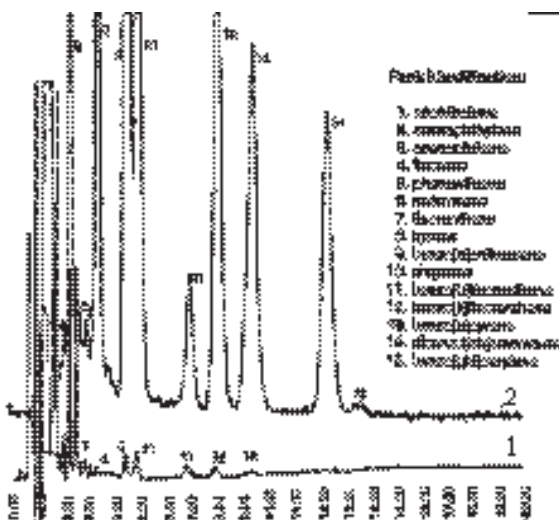


Рис. П.23. Хроматограмма ПАУ в речной воде [36]. Концентрация каждого компонента около 1 ррб. Пояснения в тексте. 1 — УФ-детектор; 2 — флуоресцентный детектор.

определяют коэффициенты чувствительности. На рис. П.21 показаны ионные хроматограммы перилена-d12 (ВСТ 6), а также бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(а)пирена, полученные при анализе экстракта сточной воды.

Используя предварительно рассчитанные коэффициенты чувствительности и измеренные площади пиков, можно определить концентрации анализируемых компонентов.

Это может быть сделано полностью автоматически при помощи программного обеспечения МСД. На рис. П.22 приведен пример отчета ЭВМ о результатах такого количественного определения. Прежде всего дается название вещества, время удерживания и концентрация, ниже приводится ионная хроматограмма по иону с m/z 252. Одностраничное сообщение содержит данные калибровки в форме интерполяционного графика, что позволяет проверить, попадает ли концентрация вещества в калибровочный диапазон.

Из рис. П.21 видно, что проба содержит также ряд других веществ, которые на основании относительных времен удерживания могут быть идентифицированы как бенз(е)пирен (пик А) и перилен (пик В).

Примечания

1. Предел детектирования при рутинном определении ПАУ методом КГХ/МС составляет 0,1 ppb (100 нг/мкл) для пробы объемом 250 мл, сконцентрированной до 1 мл, при введении в колонку 1 мкл раствора (25 пг вещества). Снижение предела детектирования возможно в случае, если экстрагируется проба большего объема, в большей степени концентрируется экстракт, или если в хроматограф вводится проба большего объема (5 мкл).
2. Концентрация на уровне 0,5 нг/мл может быть определена методом КГХ/МС в режиме полного ионного сканирования. Режим СДИ, однако, предпочтительнее для селективного детектирования и количественного определения ПАУ.

Методика 3. Определение ПАУ методом ВЭЖХ с двумя детекторами

Эта методика (ЕРА-610, США) позволяет в автоматическом режиме очищать пробу воды, проводить предварительное концентрирование целевых компонентов и анализировать широкий круг образцов (в том числе определять ПАУ в твердых образцах).

В система ВЭЖХ используются высококачественные модули, такие как градиентный насос, автоматический ввод пробы, нагрев и переключение колонок и тандем детектором — УФД и ФЛД.

Экстракт ПАУ вводится в жидкостный хроматограф и концентрируется на высокоселективной форколонке, которую затем промывают органическим растворителем для удаления матричных компонентов. ПАУ десорбируют промывкой форколонки растворителем, после чего целевые компоненты разделяют на короткой колонке с высокоселективным сорбентом — Хромосфер ПАУ. Можно осуществлять также прямой ввод проб (до 1 мл) и других жидких матриц.

Такая хроматографическая система позволяет очищать пробы и определять все 16 приоритетных ПАУ менее, чем за 30 мин. Извлечение и воспроизводимость существенно улучшаются по сравнению с традиционными методами, так

как проба очищается в режиме «on-line». Тандем детекторов УФД и ФЛД обеспечивает достаточно высокую селективность и чувствительность при определении ПАУ.

После ЖЖ-экстракции водных проб ПАУ они очищаются от сопутствующих примесей других органических соединений методом ВЭЖХ в режиме «on-line» в токе растворителя — 2-пропанол — вода (1:1) в течение 60 с (расход растворителя 0,5 мл/мин). Полученный раствор (250 мкл) анализируют на жидкостном хроматографе одновременно с двумя детекторами. Это позволяет надежно идентифицировать целевые компоненты в сложных матрицах.

Полученная в этих условиях хроматограмма ПАУ приведена на рис. П.23.

2.2.1.3. Фенолы

Экологические аспекты применения фенольных соединений стали особенно важными в последнее время, потому как ЕРА США, так и ЕС включили фенолы в списки приоритетных загрязнителей. Фенолы в воде обычно определяют либо при использовании ВЭЖХ, либо сочетанием КГХ/МС [1].

Вещества

- | | |
|----------------------------|------|
| 1. 2-Хлорфенол | (ЕС) |
| 2. 3-Хлорфенол | (ЕС) |
| 3. 4-Хлорфенол | (ЕС) |
| 4. 2,3-Дихлорфенол | |
| 5. 2,4-Дихлорфенол | |
| 6. 2,6-Дихлорфенол | |
| 7. 3,4-Дихлорфенол | |
| 8. 3,5-Дихлорфенол | |
| 9. 2,3,4-Трихлорфенол | (ЕС) |
| 10. 2,3,5-Трихлорфенол | (ЕС) |
| 11. 2,3,6-Трихлорфенол | (ЕС) |
| 12. 2,4,5-Трихлорфенол | (ЕС) |
| 13. 2,4,6-Трихлорфенол | (ЕС) |
| 14. 4,6-Дихлоррезорцин | |
| 15. 2,3,4,5-Тетрахлорфенол | |
| 16. Пентахлорфенол | (ЕС) |
| 17. 2-Этилфенол | |
| 18. 3-Этилфенол | |
| 19. 2,3-Диметилфенол | |
| 20. 2,5-Диметилфенол | |
| 21. 2,6-Диметилфенол | |
| 22. 3,4-Диметилфенол | |
| 23. 3,5-Диметилфенол | |
| 24. 2-Хлор-5-метилфенол | |
| 25. 4-Хлор-2-метилфенол | |
| 26. 4-Хлор-3-метилфенол | (ЕС) |
| 27. 2,4-Дибромфенол | |

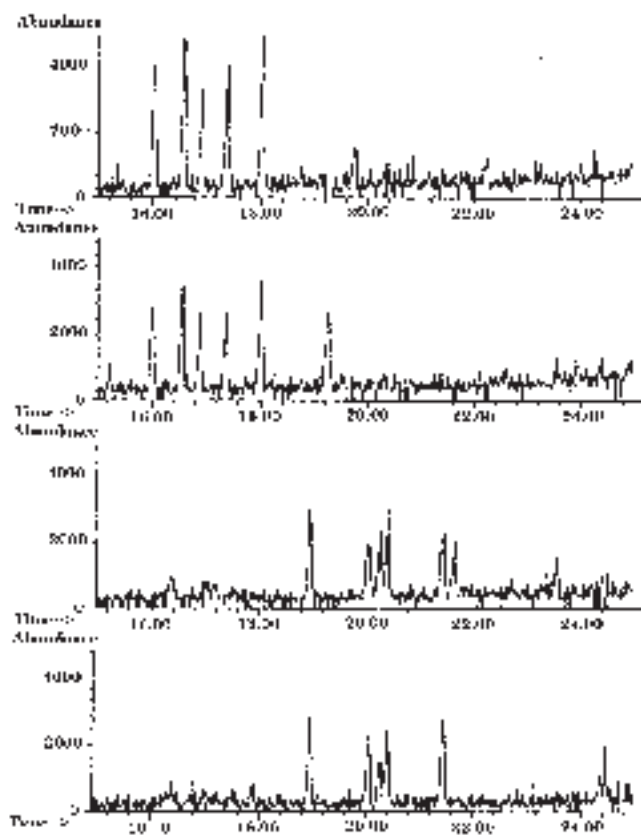


Рис. II.24. Ионные хроматограммы, демонстрирующие наличие дихлорфенолов и трихлорфенолов в экстракте поверхностной воды.

- 28. 2,6-Дибромфенол
- 29. 2,4,6-Трибромфенол
- 30. 2,3,5,6-Тетрахлорфенол

(ЕС) — включен в список приоритетных загрязнителей Европейского Сообщества.

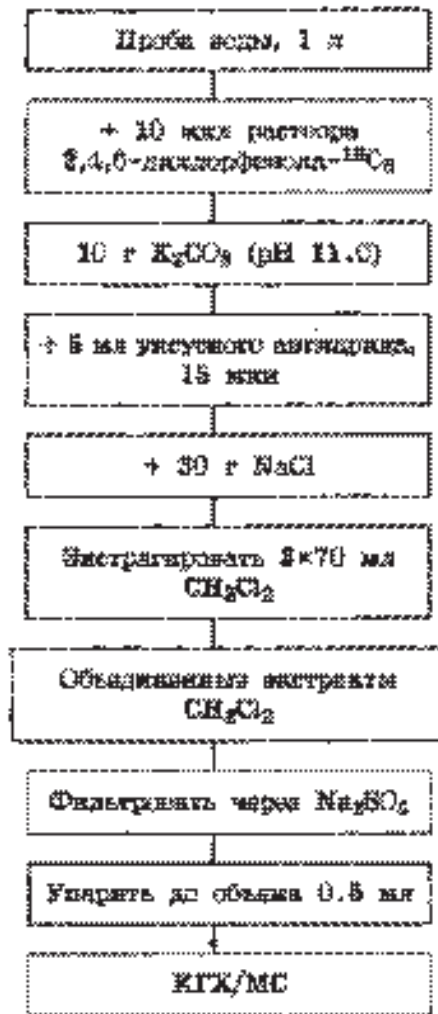
Принцип метода

Фенолы экстрагируют посредством жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракции после перевода их в ацетаты и анализируют методом КГХ/МС. Альтернативным способом является экстракция без предварительной дериватизации и анализ методом ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице [1].

Чувствительность

5-20 ppt при рутинном анализе методом КГХ/МС;

Схема проведения анализа



□ 1 ppb при анализе методом ВЭЖХ.

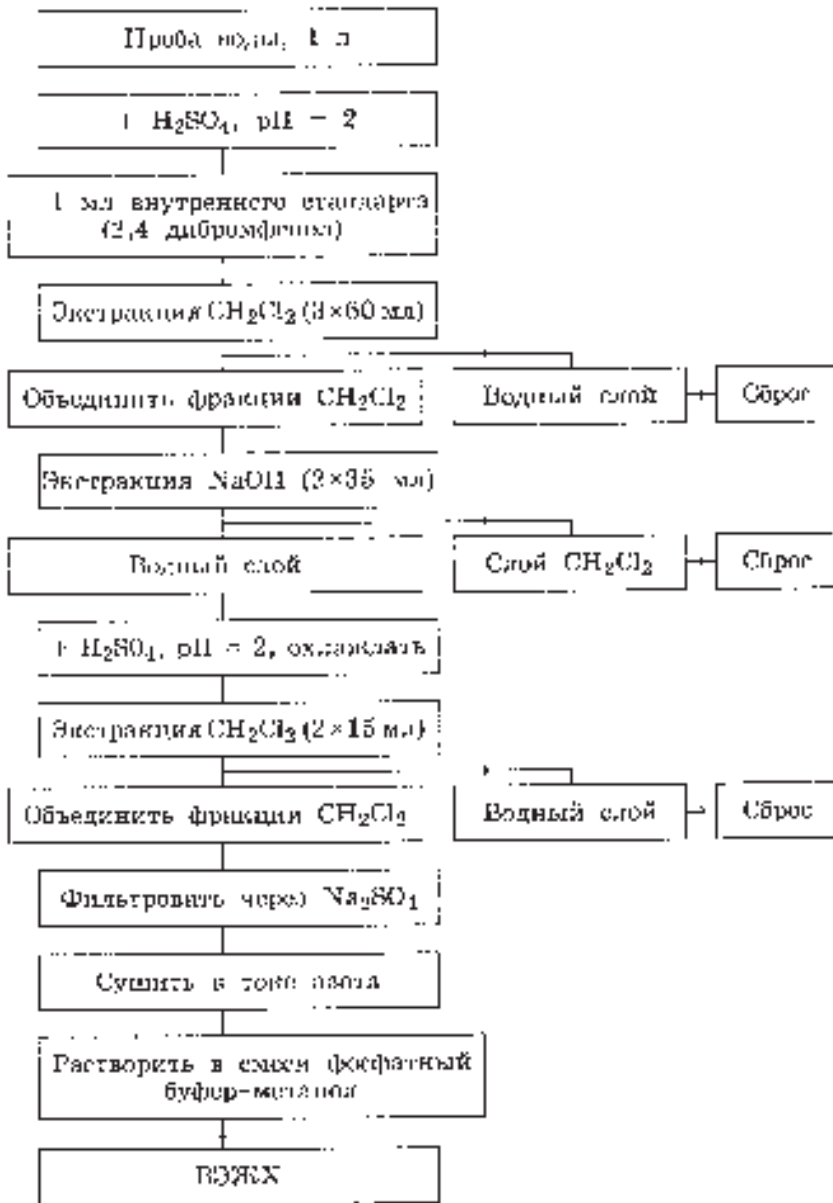
Методика 1. Жидкостно-жидкостная экстракция с последующим анализом методом КГХ/МС

Материалы

- Химикаты
 - эталоны фенолов;
 - 2,4,6-трихлорфенол-¹³C₆;
 - уксусный ангидрид, 99%;

- карбонат калия, ч.д.а.;
 - хлорид натрия;
 - сульфат натрия, безводный (прокаленный в течение 5 час при 400°C);
 - пентагидрат тиосульфата натрия, ч.д.а.;
 - ацетон, ч.д.а.;
 - метанол, ч.д.а.;
 - дихлорметан, ч.д.а.;
 - вода, чистая для ВЭЖХ.
- Растворы
 - пентагидрат тиосульфата натрия в воде (50 г/л);
 - исходный раствор эталонных веществ (по 20 мг) каждого компонента в 50 мл ацетона);
 - рабочие растворы I и II с концентрацией фенолов 10 и 1 мг/мл, соответственно, готовят разведением исходного раствора в ацетоне;
 - раствор внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол-¹³C₆) в ацетоне с концентрацией 1 мг/л.
 - Инструменты
 - складчатые фильтры диаметром 25 см;
 - делительная воронка на 2 л;
 - химическая воронка диаметром 15 см;
 - круглодонная колба на 250 мл.
 - Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с автосамплером и масс-селективным детектором;
 - капиллярные колонки с неполярной (НР-5) и полярной (например, OV-1701) стационарной фазой.
 - Пробоподготовка
 - Пробы воды (5 л) отбирают в стеклянные бутылки, предварительно промытые метанолом и ацетоном.
 - Пробы стабилизируют добавлением 10 мл раствора тиосульфата натрия на 5 л воды.
 - Пробы можно хранить не более двух суток при температуре 4°C.
 - В пробу объемом 1 л вносят 10 мкл раствора внутреннего стандарта.
 - Добавляют 10 г K₂CO₃.
 - Фенолы переводят в производные добавлением 5 мл уксусного ангидрида и перемешиванием в течение 15 мин.
 - К полученному раствору добавляют 30 г NaCl.
 - Пробу экстрагируют трижды порциями по 70 мл дихлорметана.
 - Объединенные экстракты фильтруют через 20 г безводного сульфата натрия, и осушитель промывают дважды порциями по 10 мл дихлорметана. Смывы присоединяют к экстракту.

Схема проведения анализа



– Экстракт концентрируют до объема 0,5 мл.

– Стандартные растворы готовят разбавлением рабочих растворов.

Анализ проводили методом ГХ/МС (см. раздел 2.3.3.3 и рис. П.24).

Методика 2. Жидкостно-жидкостная экстракция и анализ методом ВЭЖХ с

детектором на диодной матрице [1]

Материалы

- Химикаты:
 - серная кислота;
 - дихлорметан, ч.д.а.;
 - безводный сульфат натрия;
 - гидроксид натрия.
- Растворы:
 - гидроксид натрия, 0,2 М;
 - серная кислота (1,84 г/мл), один объем концентрированной серной кислоты осторожно добавляют к трем объемам воды;
- Инструменты:
 - делительные воронки на 250 мл и 2 л;
 - складчатые фильтры;
 - воронка;

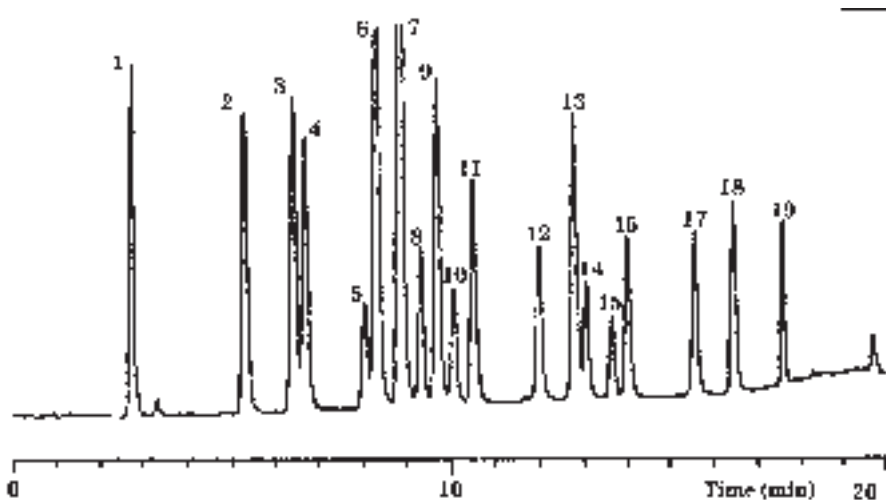


Рис. II.25. Разделение фенолов методом ВЭЖХ с детектированием поглощения на длине волны 260 нм.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| (1) — Фенол | (11) — 3,4-Дихлорфенол |
| (2) — о-Хлорфенол | (12) — 3,5-Дихлорфенол |
| (3) — п-Хлорфенол | (13) — 2,4,6-Трихлорфенол |
| (4) — м-Хлорфенол | (14) — 2,3,4-Трихлорфенол |
| (5) — 2,6-Дихлорфенол | (15) — 2,4,5-Трихлорфенол |
| (6) — 4-Хлор-2-нитрофенол | (16) — 2,3,5-Трихлорфенол |
| (7) — 1-Хлор-2-нитробензол | (17) — 2,3,5,6-Тетрахлорфенол |
| (8) — 2,3-Дихлорфенол | (18) — 2,3,4,5-Тетрахлорфенол |
| (9) — 2,5-Дихлорфенол | (19) — Пентахлорфенол |
| (10) — 2,4-Дихлорфенол | |

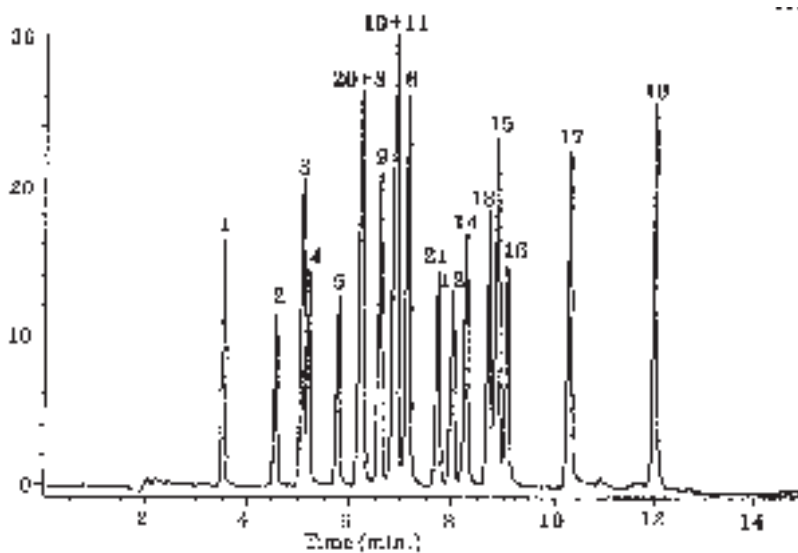


Рис. П.26. Разделение фенолов методом ВЭЖХ при использовании растворов фосфорной кислоты в качестве элюента. Нумерация пиков соответствует приведенной на рис. П.25; пики NN 20 и 21 относятся к 4-хлор-3-метилфенолу и 2,3,6-триметилфенолу.

- ротационный испаритель и водная баня на 40°C;
- круглодонная колба.
- Приборы:
 - ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДМД).

Пробоподготовка

- Пробу воды объемом 1 л подкисляют серной кислотой до pH<2.
- Пробу трижды экстрагируют порциями по 60 мл CH₂Cl₂.
- Объединенные экстракты вновь экстрагируют дважды порциями по 35 мл 0,2 М раствором гидроксида натрия. Объединенные водные слои подкисляют 2 мл раствора серной кислоты.
- Подкисленный водный раствор экстрагируют дважды по 15 мл дихлорметана.
- Экстракт фильтруют через 10 г безводного сульфата натрия, и осушитель дважды промывают порциями по 10 мл дихлорметана. Смывы объединяют с экстрактом.
- Полученный раствор остатка растворителя удаляют испарением в токе азота, концентрируют до объема 2 мл в ротационном испарителе.
- Остаток вновь растворяют в смеси фосфатного буфера и метанола (80:20 об.).

ВЭЖХ с детектором на диодной матрице

- Установочные данные

• Конфигурация установки		
– Жидкостный хроматограф		НР 1090
– Детектор		ДМД
• Параметры ВЭЖХ		
– Колонка		НР 79916, OD-554 100 x 4,6 мм, 5 мкм, Гиперсил
– Температура колонки		50°С
– Объем пробы		5 мкл
– Подвижная фаза, растворитель А		0,005 М КН ₂ РО ₄ , подкисленный Н ₂ SO ₄ до рН 2,5
	растворитель Б	метанол
– Градиент		от 20 до 60% в течение 15 мин, за- тем до 90% в течение 3 мин
– Расход		1,5 мл/мин
• Параметры детектирования		
– Длина волны		260 нм
– Ширина полосы		8 нм

Результаты

Пример разделения 19 фенольных соединений приведен на рис. П.25. Пики в пробах неизвестного состава идентифицируют путем сравнения времен удерживания и УФ-спектров с аналогичными характеристиками эталонных веществ.

Примечания

1. Некоторые из авторов добивались большей стабильности колонки, используя различные подвижные фазы, содержащие в качестве растворителя А 0,5% раствор фосфорной кислоты в воде и в качестве растворителя В 0,5% раствор фосфорной кислоты в метаноле. На рис. П.26 представлена хроматограмма фенольных соединений, полученная на колонке 250 x 4,6 мм с Адсорбосфером С₁₈, 5 мкм, (фирма Alltech).
2. Предел детектирования может быть снижен путем применения автоматического переключения длины волны во время анализа; использование микронасадочных колонок также обеспечивает повышение чувствительности.

2.2.2. Стандартные российские методики

Многие стандартные российские методики, традиционно используемые для определения загрязняющих веществ в природных и сточных водах, основаны на ЖЖ-экстракции. Этот способ пробоподготовки применяют для контроля за содержанием в воде нефтепродуктов, фенолов, пестицидов, тяжелых металлов и других приоритетных загрязнителей [37–39]. Приведем некоторые из этих методик, в которых для извлечения целевых компонентов из водных матриц используют метод жидкостно-жидкостной экстракции.

2.2.2.1. Хлорированные углеводороды [37]

Хлорированные углеводороды (хлорорганические пестициды — ХОП и поли-

хлорбифенилы — ПХБ) являются одними из наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду. Они попадают в морскую среду с промышленными и сельскохозяйственными стоками. Значительное количество этих соединений попадает в морскую среду из атмосферы.

Согласно данным комиссии по охране окружающей среды Балтийского моря, в середине 70-х годов во всем мире резко сократилось производство и применение ХОП и ПХБ. Содержание их в морской воде не превышает в настоящее время, как правило, десятых и сотых долей микрограмма в литре. Однако, являясь гидрофобными соединениями, хлорированные углеводороды преимущественно адсорбируются на взвешенных частицах, а также оседают на дно; кроме того, принимая во внимание их способность накапливаться в объектах морской среды (вода — донные отложения — планктон — рыбы — птицы), необходимо осуществлять контроль за фоновыми концентрациями этих соединений в морской воде (0,5-5,0 нг/л).

Сущность метода анализа

Метод основан на извлечении хлорированных углеводородов органическим растворителем, очистке экстракта серной кислотой от мешающего влияния коэкстрагирующихся веществ и последующем детектировании ХОП в сконцентрированном экстракте на газовом хроматографе, снабженном детектором электронного захвата.

Идентификацию проводят по времени удерживания в сравнении с контрольными образцами ХОП и ПХБ. Количественный расчет проводят методом соотношения с градуировочными растворами ХОП и ПХБ по высотам пиков на хроматограммах. Показатели погрешности измерений рассчитаны для α -ГХЦГ в диапазоне концентраций от 0,5 до 50,0 нг/л, для β -ГХЦГ — от 0,4 до 20,0 нг/л, для ДДТ — от 3,0 до 200,0 нг/л, для ДДД — от 3,0 до 24,0 нг/л, для ДДЭ — от 2,0 до 150,0 нг/л.

Отбор проб

Для отбора проб воды с горизонта 0 м при высоте волны до 1,5 м необходимо использовать узкогорлую бутылку с укрепленным на дне грузом. Если высота волны больше 1,5 м, для отбора проб с горизонта 0 м можно использовать батометр или ведро. С нижележащих горизонтов пробы отбирают стеклянным, металлическим или, в крайнем случае, пластмассовым батометром.

Консервации и хранению пробы не подлежат. В течение двух часов после отбора необходимо проэкстрагировать их *n*-гексаном с целью перевода ХОП и ПХБ в органическую фазу. Экстракты помещают в склянки с притертыми пробками, которые сверху дополнительно обертывают алюминиевой фольгой. Склянки помещают в ящики для экспедиционных грузов, прокладывают полиуретановыми прокладками и в таком виде транспортируют без дополнительного охлаждения.

Газохроматографический анализ экстрактов производят не позднее чем через 3 мес после отбора пробы.

Подготовка к анализу

Методы приготовления реактивов для проведения анализа

Безводный сульфат натрия для осушения экстрактов прокаливают в сушильном шкафу 6–8 ч при температуре 200–220°C. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения не ограничен.

1%-ный раствор бикарбоната натрия готовят растворением 2 г кристаллического бикарбоната натрия в 200 мл дистиллированной воды. Срок хранения раствора — 1 год.

Силикагель L прокаливают при температуре 320–350°C в течение 25–30 ч. Хранят в эксикаторе с хлористым кальцием.

Кальций хлористый прокаливают при температуре 220–250°C в течение 6–8 ч.

Гексан перед использованием перегоняют на приборе с дефлегматором, отбрасывая первую порцию в 75–80 мл, собирают фракцию с температурой кипения 67–69°C и пропускают через колонку с 5 г активированного силикагеля.

Этиловый спирт перед использованием перегоряют на приборе с дефлегматором при температуре 78°C и пропускают через колонку с 5 г силикагеля.

Раствор детергентов готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

Подготовка посуды

Стеклоянная и фарфоровая посуда промывается горячим раствором детергентов либо соды (на 1 л воды 10 г любого вещества), водопроводной водой, дистиллированной водой, ацетоном, гексаном. После промывания посуда сушится при температуре 130–140°C в течение 4 ч и хранится завернутой в алюминиевую фольгу.

Экстракция

Из пробоотборника пробу морской воды объемом 4 л помещают в бутылку для экстракции объемом 5 л и экстрагируют 2 раза по 10 мин порциями по 100 мл перегнанного н-гексана. Экстракт отделяют в делительной воронке на 2 л, пропускают через стеклянный фильтр с 20 г безводного сульфата натрия в склянку для экстракта. Двумя порциями по 25 мл н-гексана обмывают делительную воронку и бутылку для экстракции, сливают в ту же склянку. Затем небольшими количествами (5 мл) н-гексана два раза промывают осушитель, слив присоединяют к экстракту.

Концентрирование и очистка экстрактов

Полученный экстракт упаривается до объема примерно 10 мл на ротационном испарителе или приборе для отгонки растворителя с вакуумом при температуре до 40°C. Концентрат переливают в делительную воронку на 50 мл, добавляют

* Стадия дегидрохлорирования может быть опущена, если в анализе использовать капиллярные колонки, обладающие значительно лучшими параметрами разделения.

6–8 мл серной кислоты. Аккуратно переворачивают (но не встряхивают) воронку 15–20 раз, отбрасывают сернокислотный слой, а к органическому приливают еще 6–8 мл кислоты и переворачивают воронку 10–15 раз. Обработку серной кислотой проводят до тех пор, пока сернокислотный слой не будет оставаться бесцветным. Добавляют к очищенному экстракту 8–10 мл 1%-ного раствора бикарбоната, встряхивают, отбрасывают водный слой. Обработку бикарбонатом проводят до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. Органический слой пропускают через слой осушителя 5 г в мерную пробирку на 25 мл, осушитель промывают два раза *n*-гексаном порциями по 2 мл, слив присоединяют к экстракту.

Очищенный и осушенный экстракт упаривают до объема примерно 1 мл (объем записывают с точностью до 0,1 мл) под струей воздуха или при слабом нагревании пробирки на водяной бане при температуре не выше 40°C.

Дегидрохлорирование*

В случае одновременного присутствия в пробе морской воды ХОП и ПХБ, эти группы необходимо разделить химически с помощью спиртового дегидрохлорирования. Для этого к концентрату (после того как из него отобраны 3 мкл и введены в хроматограф, который зафиксировал наличие ПХБ) приливают 1 мл этанола, добавляют одну гранулу гидроксида калия, закрывают пробирку стеклянной пробкой, тщательно размешивают и помещают в водяную баню при температуре 55–60°C (не выше) на 30 мин. Затем пробирку охлаждают под струей водопроводной воды, добавляют к содержимому 3 мл дистиллированной воды, очень энергично встряхивают и дают отстояться в течение 5 мин до четкого разделения слоев (при возможности разделение слоев следует проводить в лабораторной центрифуге в течение 3 мин при 1500 об/мин). Из верхнего гексанового слоя отбирают аликвоту и вводят в хроматограф.

Схема проведения анализа

Отбирают 3 мкл экстракта из 1 мл концентрата (см. выше), вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. После выхода пика ДДТ, имеющего наибольшее время удерживания, оставляют прибор в холостом режиме работы на 15–20 мин во избежание оседания на колонке органических высокомолекулярных примесей, которые могут содержаться в морской воде. В случае присутствия в пробе морской воды ПХБ, что выражается в появлении на хроматограмме большого числа пиков, по времени удерживания не совпадающих с пиками известных пестицидов, необходимо отобрать 3 мкл из верхнего гексанового слоя, полученного при дегидрохлорировании, и ввести в хроматограф.

Проведение холостого определения

Перед тем как приступить к анализу проб морской воды, нужно проделать холостой опыт, чтобы убедиться в чистоте используемых реактивов. Для этого 200 мл перегнанного *n*-гексана концентрируют, обрабатывают серной кислотой,

готовят к ГЖХ-определению и 3 мкл вводят в хроматограф. В дальнейшем такой холостой опыт нужно проводить с каждой новой партией гексана и кислоты.

При обнаружении загрязняющих веществ реактивы и посуду подвергают дополнительной очистке.

Перед анализом каждой пробы проверяют чистоту микрошприца, используемого для ввода экстракта проб. Для этого набирают 3 мкл чистого гексана и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) дополнительно промывают шприц гексаном и вновь проверяют на чистоту.

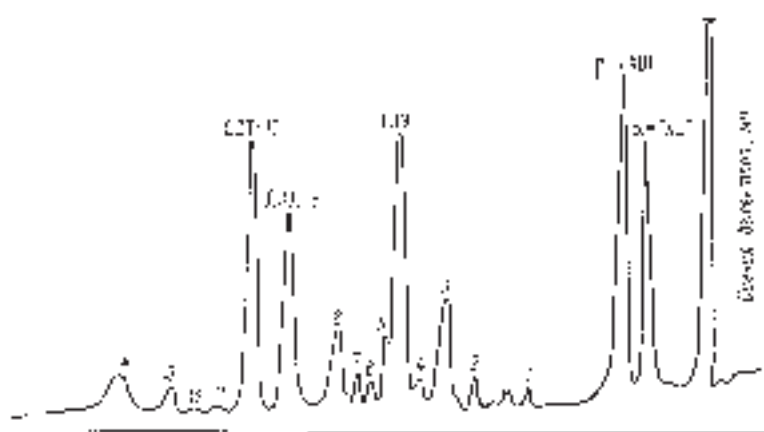


Рис. II.27-А. Хроматограмма 1 на колонке с SE-30: смесь ХОП и ПХБ до дегидрохлорирования.

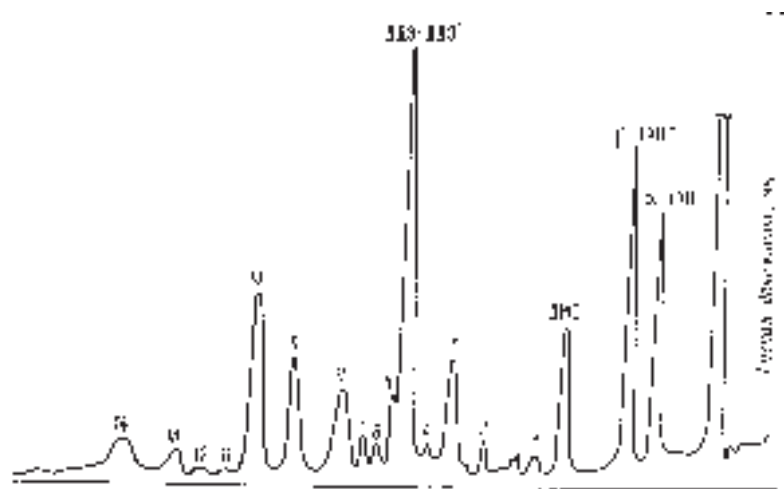


Рис. II.27-Б. Хроматограмма 2 на колонке с SE-30: смесь ХОП и ПХБ после дегидрохлорирования.

Способ приготовления стандартных растворов ХОП

Для приготовления стандартного раствора ХОП растворяют по 10 мг линдана и □-ГХЦГ и 80 мг ДДД в 100 мл перегнанного гексана, тщательно перемешивают, отбирают 0,5 мл полученной смеси, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют туда же 2,5 мл ГСО ДДЭ и 5 мл ГСО ДДТ и доводят объем гексаном до метки. Отбирают из полученного раствора 1 мл, переносят в мерную пробирку на 10 мл и доводят объем гексаном до 10 мл.

Концентрации ХОП в растворе следующие: линдана — 50 нг/мл; □-ГХЦГ — 50 нг/мл; ДДЭ — 250 нг/мл; ДДД — 400 нг/мл; ДДТ — 500 нг/мл.

Способ приготовления стандартного раствора ПХБ

Для приготовления стандартного раствора ПХБ растворяют приблизительно 10 мг соединения хлофен А-50 в 100 мл гексана.

Полученный раствор тщательно перемешивают, отбирают 0,5 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем гексаном до метки. Концентрация ПХБ в полученном растворе составляет приблизительно 500 нг/мл (рассчитывается с точностью до единиц нг/мл).

Способ приготовления смешанного стандартного раствора ХОП и ПХБ

Для приготовления стандартного раствора смеси ХОП и ПХБ смешивают равные объемы стандартных растворов ХОП и ПХБ.

Концентрации отдельных компонентов ХОП и ПХБ в полученном растворе следующие: линдана — 25 нг/мл; □-ГХЦГ — 25 нг/мл; ДДЭ — 125 нг/мл; ДДД — 200 нг/мл; ДДТ — 250 нг/мл; ПХБ — 250 нг/мл.

Установление градуировочных характеристик метода определения ХОП

В хроматограф при выбранных условиях (табл. П.13) вводят по 3 мкл стандартного раствора ХОП 3-5 раз. По результатам индивидуальных дозирований определяют среднюю высоту каждого пика и времена удерживания отдельных ХОП. Разбавляют раствор гексаном в 2; 4; 8 раз и записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку полученных хроматограмм. Градуировочный график строят в координатах «высота пика — масса компонента». Убеждаются в его линейности для данного диапазона концентраций.

Установление градуировочных характеристик метода определения ПХБ

В испаритель хроматографа при выбранных условиях (табл. П.13) вводят несколько раз по 3 мкл стандартного раствора ПХБ — хлофена А-50. На полученной хроматограмме определяют времена удерживания и среднюю высоту каждого из 14 самых высоких пиков отдельных компонентов хлофена А-50.

Разбавляют стандартный раствор ПХБ в 2; 4; 8 раз и записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку всех полученных хроматограмм. Градуировочный график строят в координатах «сумма высот

* ДМЭ — 4,4,-дихлордифенилхлорэтен.

самых интенсивных пиков ПХБ на хроматограммах стандартных растворов — масса хлофена А-50».

Установление градуировочных характеристик метода определения ХОП и ПХБ при их совместном присутствии

В испаритель хроматографа при выбранных условиях (табл. II.13) вводят несколько раз по 3 мкл стандартной смеси ХОП и ПХБ. На полученной хроматограмме 1 (рис. II.27-А) по результатам единичных вкалываний определяют среднюю высоту каждого пика. Затем берут 1 мл этой же смеси и проводят реакцию дегидрохлорирования (см. выше). Из верхнего гексанового слоя отбирают 3 мкл и вводят в хроматограф несколько раз при тех же условиях. Записывают хроматограмму 2 (рис. II.27-Б).

В результате дегидрохлорирования на хроматограмме 2 два пика (ДДТ и ДДД) исчезают, пик ДДЭ возрастает за счет ДДТ, появляется новый пик ДМЭ* (производное ДДД). Пики ПХБ при этом остаются прежней высоты.

Разбавляют смешанный стандартный раствор ХОП и ПХБ гексаном в 2; 4; 8 раз. Эти растворы также проводят через реакцию дегидрохлорирования и записывают их хроматограммы.

Градуировочный график в координатах «высота пика — концентрация ХОП (нг/мл)», для □-, □-ГХЦГ и ДДЭ строят, измеряя высоту пика на хроматограмме 1, полученной до дегидрохлорирования. Высота пика ДДТ подсчитывается как разность высот пиков, имеющих соответствующее время удерживания на хроматограммах 1 и 2 (т. е. До и после дегидрохлорирования). Аналогично рассчитывается высота пика ДДТ.

Для построения градуировочного графика ПХБ сравнивают высоты отдельных пиков ПХБ на хроматограммах 2 (после дегидрохлорирования) и стандартных растворов ПХБ. График строится в координатах «сумма высот отдельных пиков ПХБ — содержание ПХБ (нг/мл)».

Подготовка хроматографической колонки

Стекланную колонку длиной 2 м (промытую последовательно бензолом и ацетоном) заполняют хроматоном N-AW-DMCS с НЖФ SE-30 (5%) или DC-200 (3%) следующим образом: закрывают один конец колонки стеклянной ватой, устанавливают марлевую прокладку и подсоединяют к водоструйному насосу, в другой конец колонки через воронку засыпают насадку; во время всей операции колонку аккуратно простукивают. После заполнения колонки закрывают свободный ее конец тампоном из стеклянной ваты. Колонку устанавливают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору электронного захвата, и кондиционируют в токе азота (30 мл/мин) при температуре 220°C в течение 5-6 ч.

* При использовании капиллярных колонок, как указано выше, дегидрохлорирование не проводят.

Подготовка газового хроматографа к работе

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. С помощью пенного расходомера устанавливают расход азота через колонку 25–30 мл/мин, через детектор 120–130 мл/мин. Оптимальный расход азота через колонку и на поддув детектора ДЭЗ определяется качеством получаемых хроматограмм. Подсоединяют колонку к детектору и проверяют герметичность соединений при помощи мыльной пены. Измеряют суммарный расход азота на выходе прибора. Эту величину контролируют ежедневно перед началом работ. Устанавливают температуру термостата колонок 205–210°C, детектора 215–220°C, испарителя 225°C, рабочий диапазон шкалы электрометра 10 Ч 10⁻¹²–50 Ч 10⁻¹² А, скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

Критерием полноты кондиционирования газохроматографической колонки является соответствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии паспортными данными прибора. После выхода прибора на режим для насыщения колонки вводят несколько раз по 3 мкл стандартного раствора смеси ХОП.

Определение характеристик линейности

Для определения характеристик линейности диапазона детектирования готовят растворы стандартных смесей ХОП и ПХБ шести концентраций, различающихся не более чем в два раза. В испаритель хроматографа вводят по 3 мкл полученных растворов и записывают хроматограммы на рабочей шкале электрометра. Измеряют высоты пиков на полученных хроматограммах и определяют отношения концентраций C некоторых компонентов смеси ХОП и ПХБ к высотам пиков h :

$$K = C/h.$$

Линейность детектирования сохраняется для концентраций, при которых значения K отличаются не более чем на 5%:

$$\frac{K_2 - K_1}{K_2} 100\% \leq 5\%.$$

В случае отсутствия по какой-либо причине линейности детектирования следует построить градуировочный график для всех используемых диапазонов.

Выполнение определений

В испаритель хроматографа с ЭЗД вводят микрошприцем 3 мкл стандартного раствора ХОП и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять перед началом определений после выхода прибора на режим.

Те же операции выполняются со стандартным раствором ПХБ и стандартной смесью ХОП и ПХБ.

Затем вводят в испаритель хроматографа 3 мкл экстракта пробы. Отдельные компоненты ХОП идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивиду-

альных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответствующими пиками на хроматограмме смеси стандартных веществ ХОП.

В том случае если на хроматограмме экстракта пробы морской воды детектируются пики как ХОП, так и ПХБ, экстракт подвергают дегидрохлорированию (см. выше)*, отбирают 3 мкл и вводят в хроматограф.

Дегидрохлорирование следует проводить и в том случае, если идентификация ХОП по одной хроматограмме не может быть проведена однозначно. Превращение ДДТ → ДДЭ, ДДД → ДМЭ является достаточно надежным критерием идентификации.

Условия хроматографирования ХОП и ПХБ на отечественном приборе «Цвет-100» мод. 110 приведены в табл. II.13.

Таблица II.13. Условия хроматографирования ХОП и ПХБ на SE-30

Параметры	Значение
Рабочие шкалы электрометра, А	10 Ч 10 ⁻¹² 20 Ч 10 ⁻¹² 50 Ч 10 ⁻¹²
Скорость протяжки ленты, мм/ч	240
Расход азота, см ³ /мин	
в колонке	25–30
в детекторе	120–130
Температурный режим, °С	
колонки	205–210
испарителя	225
детектора	215–220

Таблица II.14. Времена удерживания ХОП (относительно ДДЭ) на SE-30*

ХОП	Относительное время удерживания
□-ГХЦГ	0,18–0,20
□-ГХЦГ	0,25–0,27
n, n'-ДДЭ	1,00
n, n'-ДДД	1,34–1,36
n, n'-ДДТ	1,53–1,55

* Параметры колонки см. табл. II.13.

Типичные хроматограммы смеси ХОП и ПХБ представлены на рис. II.27. Относительные времена удерживания ХОП по отношению к ДДЭ приведены в табл. II.14 (хроматограф «Цвет-100», мод. 110).

Времена удерживания ДДТ и ДДД на рекомендуемой колонке совпадают с временами удерживания отдельных пиков ПХБ, поэтому в случае их одновременного присутствия в пробах морской воды необходимо провести дегидрохлорирование. В результате дегидрохлорирования пики ДДТ и ДДД исчезают, пик ДДД возрастает за счет ДДТ, появляется новый пик ДМЭ (за счет ДДД). Пики ПХБ при этом остаются прежней высоты.

Математическая обработка результатов при регистрации в пробе только ХОП

Содержание ХОП в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} h_x V_э}{h_{ст} V_{м.в}}, \quad (1)$$

где C_x — концентрация соответствующего ХОП в пробе, нг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего ХОП в стандартном растворе, нг/мл; h_x — высота пика соответствующего ХОП на хроматограмме пробы морской воды, мм; $h_{ст}$ — высота пика соответствующего ХОП в стандартном растворе, мм; $V_э$ — объем концентрата, проба которого берется для газохроматографического определения, мл; $V_{м.в}$ — объем пробы морской воды, взятой для анализа, л.

Обработка результатов при наличии в пробе ХОП и ПХБ

Расчет содержания ХОП производится по формуле (1), при этом высоты пиков \square -, \square -ГХЦГ и ДДЭ измеряют по хроматограмме 1, полученной до дегидрохлорирования, так как мешающее влияние других соединений незначительно.

Высота пика ДДТ в исследуемом растворе подсчитывается как разность высот пиков, имеющих соответствующее время удерживания на хроматограммах 1 и 2 (т. е. до и после дегидрохлорирования).

Аналогично рассчитывается высота пика ДДД в исследуемом растворе.

Расчет ПХБ проводится по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \square h_x V_э}{\square h_{ст} V_{м.в}}, \quad (2)$$

где C_x , $C_{ст}$, $V_э$, $V_{м.в}$ — см. экспликацию к формуле (1); $\square h_x$ — сумма высот пиков, соответствующих компонентам ПХБ в исследуемом растворе, мм; $\square h_{ст}$ — сумма высот пиков компонентов ПХБ в стандартном растворе хлорфена А-50, мм.

2.2.2.2. Нефтепродукты

Практически все методики суммарного определения нефтепродуктов в воде, основанные на гравиметрии, ИК-спектрофотометрии, люминесценции или хроматографии (ГХ, ВЭЖХ, ТСХ), включают в качестве главной стадии пробоподготовки отделение собственно нефтепродуктов (неполярные и малополярные углеводороды, растворимые в гексане и не сорбирующиеся оксидом алюминия) от полярных органических соединений в короткой колонке с Al_2O_3 [39]. Остальные этапы пробоподготовки зависят от конкретных аналитических методик, сложности матрицы и концентрации целевых компонентов и мешающих примесей.

Лучшей из подобных методик, на наш взгляд, является газохроматографическое определение суммарного содержания нефтепродуктов в природных и сточных водах [40, 41], включающее экстракцию контролируемых компонентов гексаном, отделение полярных соединений на колонке с оксидом алюминия, кон-

центрирование и анализ полученного экстракта на газовом хроматографе с ПИД при программировании температуры разделительной колонки.

Главная ценность такой методики (в отличие, например, от методик на основе ИК-спектрофотометрии) состоит в возможности детального исследования состава нефтяных углеводородов, что позволяет очень точно определить тип нефтепродуктов и обнаружить источник загрязнения. Немаловажен и тот факт, что в данной методике для ЖЖ-экстракции используется н-гексан (или гексадекан), а не тетрахлорид углерода (как в большинстве методик на основе ИК-спектрофотометрии), производство которого прекращено в России с конца 1999 г. как озоноразрушающего вещества.

Эта методика была разработана и успешно применялась в системе контрольных лабораторий Мосводоканала в 1985–1995 гг. [40]. В настоящее время она аттестована Госстандартом РФ [41] и является наиболее надежной и информативной методикой для определения НП в любых природных и сточных водах, а также в питьевой (водопроводной) воде. Ниже приводится текст методики и комментарии к ее применению на практике.

Ход анализа. Образец воды (250 мл) подкисляли 1,5 мл серной кислоты (1:1) и дважды экстрагировали н-гексаном (по 25 мл) в стеклянной делительной воронке емкостью 1 л в течение 5 мин при периодическом встряхивании содержимого воронки.

После расслаивания жидкостей слой н-гексана, содержащий извлеченные НП, отделяли от водного слоя и пропускали через стеклянную колонку (15 см x 1 см) с оттянутым нижним концом, заполненную оксидом алюминия, для отделения полярных соединений.

Оксид алюминия (2-й степени активности «для хроматографии») прокачивали в муфельной печи в течение 3-х ч при 600°C и после охлаждения помещали в стеклянную колбу с притертой пробкой, добавляли дистиллированную воду в количестве 4% от массы адсорбента и встряхивали в течение 1–2 мин. Использовали через сутки.

Полученный экстракт сушили прокаленным сульфатом натрия и удаляли избыток растворителя упариванием в фарфоровой чашке при комнатной температуре. Затем в этих же условиях упаривали экстракт до объема 1 мл.

Аликвотную часть сконцентрированного экстракта (40 мкл) вводили микрошприцем в нагретый до 350°C испаритель газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Разделение углеводородов осуществляли на хроматографической колонке из нержавеющей стали (1,8 м Ч 3 мм), заполненной насадкой, содержащей 3% Дексила 300 GC на хромосорбе WAW (зернение 60/80 меш). Температура колонки программировалась от 110 до 330°C (скорость подъема температуры 6°C/мин). Температура ПИД 350°C. Расход газа-носителя (гелий) 20 мл/мин.

Идентификацию углеводородов нефти, соответствующих пикам на хроматограмме, осуществляли методом «отпечатков пальцев», сравнивая искомую хроматограмму с хроматографическими спектрами нефтепродуктов различных типов (см. ниже), которые были заранее получены и расшифрованы по индексам удерживания Ковача и методом хромато-масс-спектрометрии.

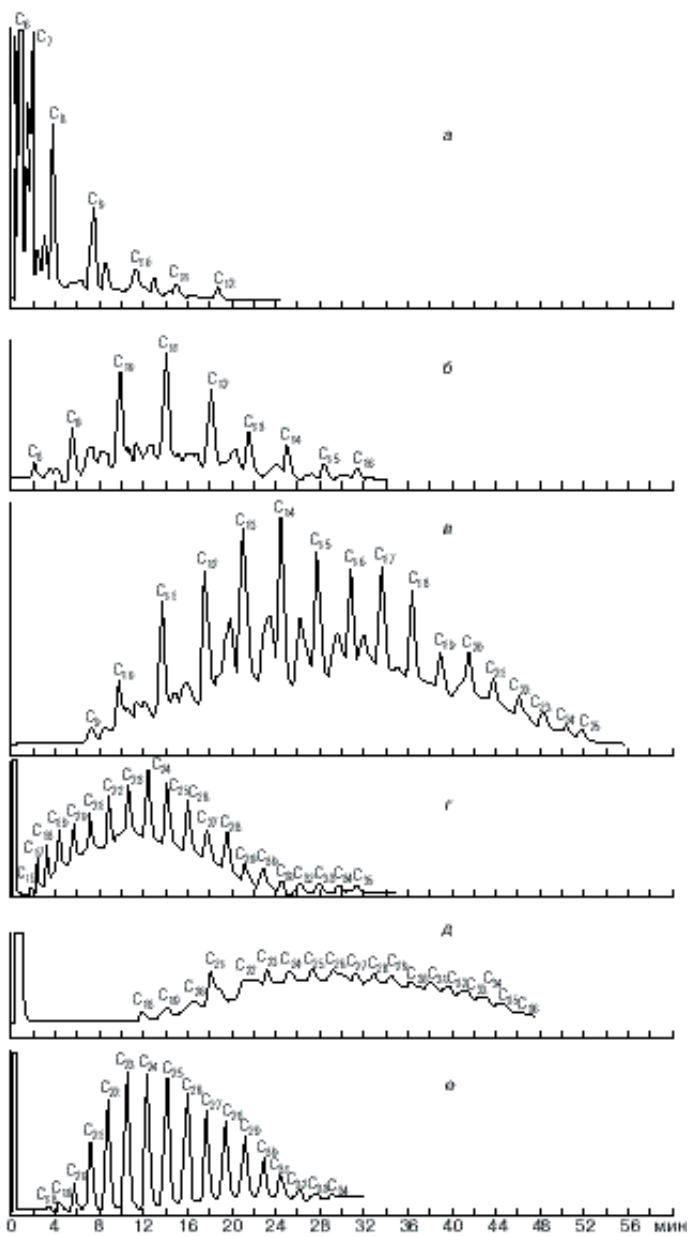


Рис. П.28. Хроматограммы стандартных образцов различных типов нефтепродуктов. Колонка из нержавеющей стали (1,8 Ч 3 мм), заполненная хромосорбом W-AW с 3% Дексила 400. Пределы программирования температуры колонки: а — Бензин А-76, 45–150°С; б — керосин осветительный, 60–200°С; в — дизельное топливо «Л», 60–250°С; г — консистентная смазка, 200–330°С; д — топочный мазут марки «40», 150–330°С; е — технический парафин, 200–330°С. Скорость подъема температуры — 4 град/мин.

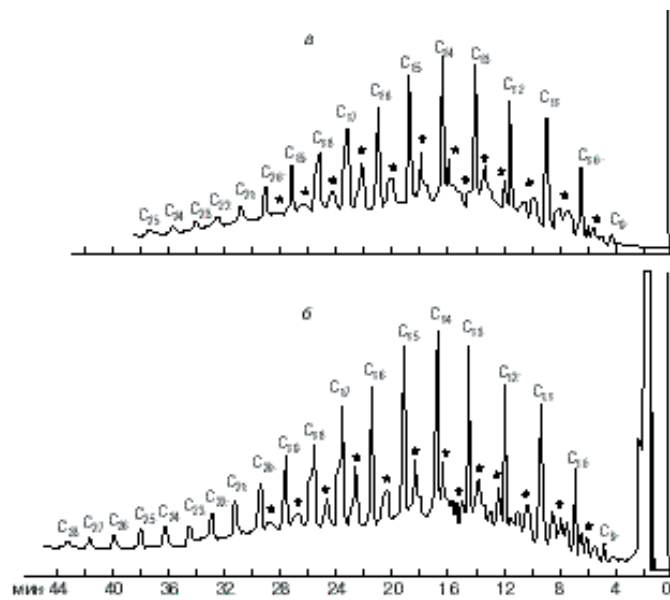


Рис. II.29. Хроматограммы стандартного образца дизельного топлива «Л» (а) и гексанового экстракта пробы сточной воды, содержащей дизельное топливо «Л» (б). Стеклоянная колонка (1,8 м Ч 3 мм), заполненная хромосорбом W-AW с 3% OV-101. Программирование температуры колонки от 60 до 250°C со скоростью 5 град/мин. Звездочками отмечены индивидуальные признаки, характерные для данного типа нефтепродуктов.

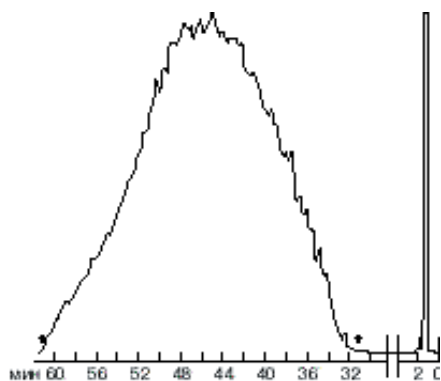


Рис. П.30. Хроматограмма минерального масла «автол». Звездочками отмечены границы переднего и заднего фронтов размытой зоны. Стекло́нная колонка (1,8 м Ч 3 мм), заполненная хромосорбом W-AW с 3% OV-101. Программирование температуры колонки от 60 до 350°C со скоростью 5 град/мин.

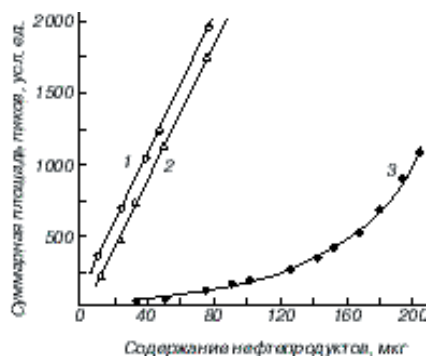


Рис. П.31. Зависимость суммарных площадей пиков на хроматограммах различных типов нефтепродуктов от их содержания в пробах. 1 — бензин; 2 — дизельное топливо «Л»; 3 — топочный мазут марки 40.

Количественное определение суммар-

ного содержания нефтяных углеводородов (нефтепродуктов) проводили путем абсолютной калибровки ПИД смесью углеводородов, которую готовили гравиметрическим методом. Для приготовления исходного стандартного раствора нефтепродуктов, содержащего углеводороды различных классов (56% н-декана, 19% изооктана и 25% об. бензола), в мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 10–15 мл н-гексана и взвешивают на аналитических весах. Затем в колбу добавляют 3 капли искусственной смеси углеводородов и взвешивают вторично. Разность масс, составляет навеску смеси углеводородов (примерно 0,04–0,06 г). Объем колбы доводят до метки н-гексаном и вычисляют концентрацию углеводородов в 1 мл растворителя-экстрагента.

Рабочий стандартный раствор нефтепродуктов с концентрацией 1 мг/мл готовили из исходного стандартного раствора разбавлением его н-гексаном.

Градуировочный график. Для построения градуировочного графика готовили разбавленные растворы искусственной смеси нефтепродуктов с содержаниями в

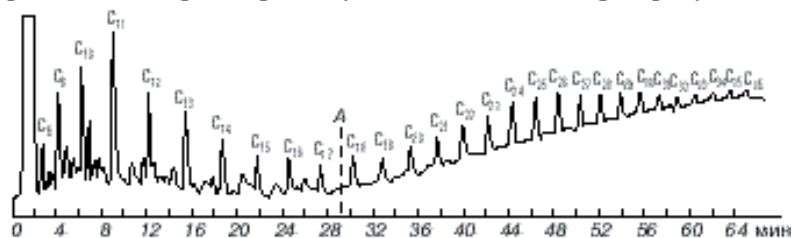


Рис. П.32. Хроматограмма гексанового экстракта пробы городской сточной воды, содержащей смесь дизельного топлива «3» и минерального масла. Стекло́нная колонка (1,8 м х 3 мм), заполненная хромосорбом W-AW с 3% Дексила 300. Программирование температуры колонки от 60 до 330°C со скоростью 4 град/мин.

диапазоне 0,1–10,0 мг/л. Для этого в делительные воронки, содержащие по 250 мл дистиллированной воды, добавляют по 1,5 мл серной кислоты (1:1) и вносят 0,025; 0,075; 0,125; 0,25; 0,5; 1,25 и 2,5 мл стандартного раствора НП с концентрацией 1 мг/мл.

Смесь тщательно перемешивают и экстрагируют углеводороды н-гексаном, а затем обрабатывают экстракты, как описано выше (см. процедуру извлечения НП из воды).

По 40 мкл каждого из семи градуировочных растворов (экстрактов) хроматографируют в описанных выше условиях. Градуировочный график строят в координатах: содержание нефтепродуктов в мкг — суммарная площадь пиков на хроматограмме в мм² (регистрируется с помощью интегратора — см. рис. П.28–П.33). Содержание нефтепродукта в объеме экстракта, вводимого в колонку хроматографа, в мкг, находят из градуировочного графика (см. рис. П.31).

Если экстракт содержит несколько нефтяных фракций, то калибровочную зависимость строят для каждой из них. Концентрацию каждого из идентифицированных нефтепродуктов в водной пробе (С, мг/л) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot V_1}{V_2 \cdot V_3 \cdot K \cdot 10^3}$$

где m — содержание нефтепродукта в объеме экстракта, вводимого в колонку хроматографа, мкг; V_1 — объем упаренного экстракта, мкл; V_2 — объем экстракта, вводимого в колонку хроматографа, мкл; V_3 — объем водной пробы, л; K — коэффициент, учитывающий потери нефтепродуктов при их извлечении из водной пробы и концентрировании экстракта.

Погрешность определения колеблется в зависимости от содержания НП в пробах воды и лежит в интервале ± 20 –25% относительных.

Идентификация углеводородов. Для установления типов (марок) нефтяных фракций, обнаруженных в экстрактах проб природных и сточных вод, была предварительно составлена картотека классификации различных нефтепродуктов. С этой целью анализировали образцы НП, производимых Московским нефтеперерабатывающим заводом, а также используемых в автохозяйствах г. Москвы и на различных предприятиях.

В результате было установлено, что бензиновые фракции охватывают диапазон н-парафинов C_5 – C_{12} , осветительный керосин — C_8 – C_{16} , дизельное топливо — C_8 – C_{25} (зимнее) и C_9 – C_{27} (летнее); состав различных марок минеральных масел и консистентных смазок соответствует н-парафинам C_{16} – C_{40} , C_{20} – C_{37} и C_{26} – C_{33} , а топочных мазутов — C_{14} – C_{38} и т. д. (рис. П.28).

Используя полученные данные, определяли типы НП путем сопоставления хроматограмм экстрактов природных и сточных вод с хроматограммами стандартных растворов НП. При установлении типа (марки) НП руководствовались соответствием состава по н-парафинам, а также совпадением индивидуальных признаков хроматограмм («отпечатков пальцев»). Такими признаками были соотношения высот пиков н-парафинов, особенности геометрической формы групп

пиков изопарафинов, нафтеновых и ароматических углеводородов, появляющихся на хроматограммах между пиками n-парафинов (рис. П.29).

Некоторые высококипящие нефтепродукты (отдельные минеральные масла, смазки) разделить на насадочных колонках не удавалось, и они регистрировались на хроматограмме в виде размытых пиков (зон), как на рис. П.30. На таких хроматограммах пики n-парафинов или отсутствовали, или были очень слабо выражены, что затрудняло или делало невозможной их классификацию вышеуказанным методом. Отнесение таких загрязнений к конкретному типу нефтепродуктов осуществляли по времени, соответствующему на хроматограмме выходу переднего и заднего фронта размытой зоны, а также по общему характеру хроматограммы [40].

Чаще всего в пробах попадают одна-две основных нефтяных фракций, но может быть и больше. В последнем случае индивидуальная идентификация нефтяных углеводородов и отнесение пробы к определенным типам НП затруднена, и для надежной идентификации требуется высокая квалификация оператора.

Количественная интерпретация хроматограмм. Если экстракт содержит несколько нефтяных фракций, то калибровочную зависимость строят для каждой из них. Для большинства НП эти зависимости носят линейный характер, однако для некоторых типов минеральных масел и консистентных смазок, регистрация которых на хроматограмме сопровождается значительным дрейфом нуле-

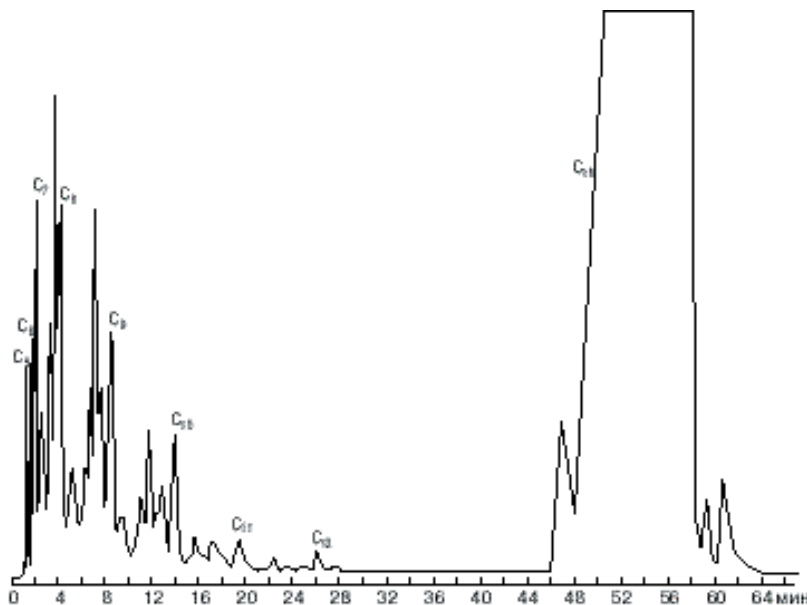


Рис. П.33. Хроматограмма гексадеканового экстракта пробы сточной воды нефтебазы, содержащей бензин А-76. Колонка из нержавеющей стали (1,8 м х 3 мм), заполненная хромосорбом W-AW с 3% Дексила 300. Программирование (40–150°C) со скоростью 2 град/мин.

вой линии, такие графики криволинейны (рис. П.31).

При количественном интерпретации хроматограмм, на которых зоны различных типов НП частично перекрываются (рис. П.32), хроматограммы условно разбивают на две части, причем линию раздела (пунктирная линия А на рис. П.32) проводят приблизительно там, где происходит собственно перекрывание характерных зон, после чего с помощью интегратора регистрируют площадь каждой зоны в отдельности.

Выделение НП из вод и концентрирование экстрактов связано с потерями целевых компонентов. Для учета таких потерь были введены поправочные коэффициенты, которые в интервале от «легких» бензинов ($K = 0,1-0,3$) и «средних» дизельных топлив ($K = 0,5-0,6$) до «тяжелых» мазутов ($K = 0,90-0,98$) колеблются в достаточно широких пределах (табл. П.15).

Таблица П.15. Потери нефтепродуктов в процессе выделения из водных проб и концентрирования экстрактов [40]

Нефтепродукты	Содержание, мг/л		Потери, %	Полнота извлечения, %	Поправочный коэффициент (К)	Относительное стандартное отклонение, %
	ведено	найдено				
Бензин А-76*	1	0,10	89,7	10,3	0,103	0,195
	10	2,19	78,1	21,9	0,219	0,091
	50	16,00	68,0	32,0	0,320	0,063
Дизельное топливо «Л»	1	0,51	49,2	50,8	0,508	0,059
	10	5,07	49,3	50,7	0,507	0,079
	50	27,50	44,7	55,3	0,555	0,090
Топочный мазут марки 40	1	0,91	9,4	90,6	0,906	0,022
	10	9,62	3,8	96,2	0,962	0,010
	50	48,75	2,5	97,5	0,975	0,010

* Бензин А-76 извлекали пентаном, остальные нефтепродукты — гексаном.

Установлено, что максимальные потери НП в процессе их определения в воде связаны со стадией концентрирования экстрактов упариванием. К недостаткам методики, включающей концентрирование, также следует отнести значительные изменения углеводородного состава летучих НП, что может повлиять на качество (надежность) идентификации индивидуальных нефтяных углеводородов. Кроме того, при этом затруднен подбор рецептур калибровочных смесей, длительная подготовка пробы (4 ч), сравнительно большой расход экстрагента — гексана (до 100 мл на 1 л воды) и необходимость его дополнительной очистки перегонкой.

Поэтому в ряде случаев, в частности, для интенсивно загрязненных вод, целесообразно использовать методику, исключая стадию концентрирования. В настоящей работе извлечение нефтепродуктов проводили малым количеством экстрагента — двумя порциями гексана по 5 мл в течение 5 мин. Сопоставление результатов, полученных с помощью обеих методик, приведено в табл. П.16. Эти данные показывают, что потери летучих НП (бензина, керосина, дизельного топлива) в случае использования этой методики в среднем на 25% меньше по сравнению с методикой, включающей стадию концентрирования экстрактов. При этом изменений углеводородного состава НП не отмечено, что может служить гарантией надежности идентификации целевых компонентов.

Таблица П.16. Потери нефтепродуктов в процессе выделения из водных проб с концентрированием и без концентрирования экстрактов при содержании нефтепродуктов 10 мг/л [40].

Нефтепродукт	Потери, %		Поправочный коэффициент (К)	
	с концентрированием	без концентрирования	с концентрированием	без концентрирования
Бензин	78,1	32,8	0,219	0,670
Керосин	60,0	31,0	0,400	0,690
Дизельное топливо «Л»	49,3	27,4	0,507	0,730
Мазут	3,8	26,9	0,962	0,730

Обе методики успешно использовались в ходе исследования промышленных и городских сточных вод. Однако для анализа природных вод пригодна лишь методика с предварительным концентрированием экстрактов, обеспечивающая возможность определения НП в водных пробах при содержании менее 0,1 мг/л. Кроме того, при газохроматографическом анализе экстрактов водных проб, загрязненных бензинами, на хроматограмме пики углеводородов C_5 – C_7 перекрываются хроматографической зоной экстрагента (гексана), что затрудняет их идентификацию и вносит погрешность в результаты регистрации суммарной площади пиков на хроматограмме с помощью электронного интегратора.

Анализируя НП в сточных водах автобаз и нефтехранилищ, авторам методики [40, 41] удалось разработать оптимальный способ извлечения компонентов автомобильных бензинов высококипящим экстрагентом — гексадеканом (две порции по 5 мл), который элюируется из колонки после всех компонентов бензина и таким образом не мешает их идентификации и определению (рис. П.33). При этом потери целевых компонентов не превышают 40%, а углеводородный состав ввиду отсутствия стадии концентрирования НП остался неизменным. Последующая практика показала, что данная методика наиболее эффективна при анализе сточных промышленных и природных вод, интенсивно загрязненных бензинами.

Газохроматографический метод идентификации и определения НП в природных и сточных водах (в том числе и в водопроводной воде) по хроматографическим спектрам («отпечатки пальцев») надежен (информативность не менее 90%) и позволяет установить не только углеводородный состав и определить суммарное содержание НП, а также содержание в пробе воды отдельных нефтяных фракций, но и (в отличие от других аналитических методов, например спектральных) дает возможность с высокой точностью установить тип НП (бензины, дизельное топливо, масла, смазки и др.). Последнее обстоятельство особенно ценно, так можно установить источник поступления НП в природные и сточные воды.

Немаловажным достоинством газохроматографической методики определения НП в воде [40] является возможность надежного определения этих приоритетных загрязнений в таких сложных и трудных для анализа объектах, как сточные воды промышленных предприятий, часто содержащие до нескольких сотен разнородных компонентов, включая органические и неорганические соединения различных классов.

С помощью методик, которые не предусматривают предварительного разделения компонентов сложных смесей НП, таких результатов получить нельзя, и полученная с их помощью информация не является вполне корректной: в случае сложных по составу загрязнений нет гарантии, что после пропускания пробы воды через колонку с оксидом алюминия (это прием применяют во всех без иск-

лучения методиках определения НП, в том числе и в газохроматографической методике) в конечном экстракте окажутся лишь неполярные и малополярные углеводороды, то есть собственно нефтепродукты. И в результате при определении НП по гравиметрической, флуориметрической и ИК-спектрофотометрической методикам результаты могут оказаться завышенными, так как помимо самих НП в этом случае будут фиксироваться и другие органические соединения неизвестного строения, которые в изобилии могут находиться в сточных водах.

В случае газохроматографической методики этого не происходит, так как анализ идет не в «слепую» — все соединения пробы разделяются и разделенные углеводороды идентифицируются индивидуально. Все сказанное о преимуществах газохроматографической методики справедливо и при сравнении ее с зарубежными методиками на основе ИК-спектрофотометрии, которые по информативности и многим другим достоинствам существенно уступают хроматографической методике.

Возможности газохроматографической методики хорошо иллюстрируют результаты определения содержаний НП в коммунальных стоках промышленных предприятий подмосковного г. Реутова (табл. II.17).

Как видно из табл. II.17, с помощью газовой хроматографии можно определить типы нефтепродуктов, характерные для конкретных предприятий, выявить источник загрязнения и найти его виновника. Из этой таблицы следует, что НП попадают не только в стоки предприятий, но и в водопроводную воду. В стоках более половины предприятий превышены ПДК для НП, а на тех предприятиях, где активно используют автотранспорт (спецотряд ГУВД и Балашихинский автотранс), это превышение составляет от 12 до 90 раз, причем в последнем случае более чем в 20 раз превышены даже нормы сброса НП в горканыализацию (4 мг/л).

Таблица II.17. Определение НП в коммунальных стоках промышленных предприятий г. Реутова (Московская область)*

Предприятие	Марка (тип) нефтепродукта	Найденные содержания**, мг/л	
		Стоки	Водопровод
Завод «Стройоборудование»	Минеральное масло	0,07	
Ткацкая фабрика	Минеральное масло	0,07	
Спецотряд ГУВД	Бензины	3,6	0,05
Газкомплект	Дизельное топливо	0,21	
	Минеральное масло	0,23	
Завод РТИ	Минеральное масло	2,2	0,02
Аптечный склад	Дизельное топливо	0,37	
	Мазут	0,63	
«Военхот»	Минеральное масло	0,06	
АО «Механизатор»	Минеральное масло	0,15	
Балашихинский автотранс	Бензины	27,3	
АО «Реутовская»	Минеральное масло,	0,36–2,60	

* Все методики определения приоритетных загрязнителей в морских водах можно использовать и для анализа природных и сточных вод в пресных водоемах.

мануфактура»	мазут, консистентная смазка		
Типография	Керосин	0,34	
НИИ санитарного просвещения	Минеральное масло	0,05	0,04

* Анализы выполнены Смольяниновым Г.А. в МосводоканалНИИпроекте (1994 г.)

** ПДК для НП 0,3 мг/л; нормы сброса в горканализацию — 4 мг/л.

ЖЖ-экстракцию (тетрахлорид углерода, хлороформ, предельные углеводороды и др.) применяют для извлечения нефтепродуктов из водных сред и в других стандартных методиках, основанных на различных аналитических методах [39].

2.2.2.3. Симм-триазиновые гербициды в морской воде

Симм-триазиновые гербициды широко распространены в сельском хозяйстве. Они применяются для борьбы с сорной растительностью на посевах кукурузы, хлорчатника, риса, лука, гороха, на виноградниках, а также для борьбы с растительностью в водоемах. С водостоком гербициды могут попасть в ручьи и реки, а через них - в моря, в связи с чем возможно накопление их в устьевых и прибрежных зонах. Симм-триазиновые гербициды персистентны (сохраняют активность в почве в течение 2–3 лет после внесения), токсичны, а также обладают кумулятивными свойствами и способны накапливаться по трофической цепи.

Применение симм-триазиновых гербицидов, как и других представителей класса пестицидов, строго ограничено. В зависимости от токсичности каждого конкретного гербицида, ПДК колеблется от 1 мкг/л до полного отсутствия. Основные сведения о симм-триазиновых гербицидах, применяемых на территории СНГ, приведены в табл. II.18.

Универсальным методом анализа симм-триазиновых гербицидов является метод газо-жидкостной хроматографии с термоионным детектором. Он селективен, информативен, доступен для массового применения. Предлагаемая методика позволяет определить сумму растворенных и взвешенных форм наиболее распространенных симм-триазинов в морских и распресненных водах указанным методом*.

Таблица II.18. Сведения о симм-триазиновых гербицидах, применяемых в сельском хозяйстве на территории СНГ [37]

Наименование гербицида	Синонимы	Название смесового препарата, включающего гербициды	ПДК в рыбохозяйственных водоемах, мг/л	Растворимость в воде, мг/л	Токсикологическая характеристика
Атразин	—	Агелон Майазин Нитразин	0,005	33	Малотоксичен
Симазин	Тетразин Гезаприм	Ситрин	0,0024	5,0	То же
Прометрин	Гезагард	Агелон Ситрин	0,050	48,0	«

Пропазин	Приматол	—	Н/с	8,6	«
Тербуметон	—	Карагард	Н/с	130,0	Среднетоксичен
Семерон	Десметрин	—	0,0005	580,0	Малотоксичен
Мезоранил	Азипротрин Бразоран	—	Н/с	74,0	Среднетоксичен
Метазин	—	—	1,0	10,0	Малотоксичен
Котофор	Дипротрин Санкап	—	0,0003	16,0	То же

Примечание. Н/с — нет сведений.

Настоящая методика предназначена для одновременного газохроматографического определения в морских и устьевых распресненных водах семи наиболее распространенных симм-триазиновых гербицидов (тербуметона, пропазина, атразина, симазина, семерона, мезоранила и метазина, а также прометрина, котофора и др.) после их извлечения с помощью ЖЖ-экстракции [37].

Отбор проб

Отбор проб морской воды осуществляется с помощью 7-литрового пластмассового батометра. Пробу без фильтрации немедленно переносят из батометра в стеклянные бутылки вместимостью 5 л и закрывают стеклянными пробками. Применение для хранения проб полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается во избежание сорбции на них гербицидов.

Пробы воды хранят не более суток при комнатной температуре.

Экстракты в хлористом метиле (хлороформе) хранят в склянках с притертыми пробками в темноте при температуре 5–10°C. Срок хранения до шести месяцев.

Подготовка к анализу

Методы приготовления реактивов для проведения анализа

Безводный сульфат натрия для осушения экстрактов прокаливают в сушильном шкафу при температуре 250–300°C в течение 7–8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения неограничен.

Хромовая смесь готовится перед употреблением растворением 9,9 г двухромовокислого калия в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Раствор детергентов готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

Раствор гидроксида калия концентрацией 4 моль/л готовят растворением 5,6 гидроксида калия в 10–15 мл дистиллированной воды и последующим доведением объема раствора до 25 мл в мерной колбе. Срок хранения раствора 1 год.

Хлористый метилен перед употреблением очищают следующим образом: 700–800 мл помещают в делительную воронку на 1000 мл, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают в течение 2 мин. Жидкостям дают расслоиться, сливают серную кислоту, отбрасывают ее, затем повторяют встряхивание в аналогичных условиях еще дважды с новыми порциями серной кислоты.

Последняя порция кислоты после встряхивания должна быть бесцветной.

Хлористый метилен отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллированной водой (порциями по 150 мл) до нейтральной реакции промывных вод.

Очищенный от примесей таким образом хлористый метилен перегоняют с дефлегматором, отбрасывая первую порцию в 75–80 мл, и хранят в посуде из темного стекла не более 2 мес.

Хлороформ указанной марки перегоняют с дефлегматором без предварительной очистки серной кислотой. Хранят в посуде из темного стекла не более 3 мес.

Подготовка посуды

Стеклопосуда промывается в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (три раза), хромовой смесью, дистиллированной водой (5–7 раз), ацетоном. После промывания посуда сушится при 150–200°C в течение 2–3 ч.

Экстракция и осушка экстрактов

Пробу воды объемом 5 л помещают в стеклянную бутылку и, добавляя по каплям раствор гидроксида калия концентрацией 4 моль/л, доводят до pH=10. Перед каждой экстракцией в воду добавляют по 5 мл этилового спирта. Экстрагируют гербициды три раза по 2 мин порциями по 100 мл хлористого метилена вручную или мешалкой ГОИН.

После окончания экстракции в объединенные экстракты добавляют безводный сульфат натрия для осушки и выдерживают при комнатной температуре в вытяжном шкафу не менее суток.

Концентрирование экстрактов

Осушенные экстракты фильтруют небольшими порциями в круглодонную колбу вместимостью 500 мл и отгоняют хлористый метилен до сухого остатка, нагревая колбу на водяной бане с температурой не выше 40°C при пониженном давлении (водоструйный насос) в токе азота или гелия. Применение вакуумной смазки или других смазочных материалов не допускается.

Сухой остаток в колбе смывают три раза порциями ацетона по 1 мл, раствор помещают в грушевидную колбу вместимостью 10 мл и отгоняют ацетон досуха в аналогичных изложенным выше условиях. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона. Полученный раствор используют для анализа на хроматографе. Допускается хранение экстракта в течение 1 мес при температуре от 0 до 4°C.

Проведение анализа

Схема проведения анализа

1 мкл экстракта гербицидов вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. После выхода метазины, имеющего наибольший индекс удерживания

живания, прибор оставляют в холостом режиме работы на 30 мин во избежание возможного оседания в колонке органических высокомолекулярных примесей, содержащихся в морской воде.

Холостое определение

Холостое определение проводят перед анализом проб воды. Цель определения — проверить чистоту реактивов и материалов, используемых для анализа. Для выполнения холостого определения берут тот же объем экстрагента (хлористого метилена, хлороформа), этилового спирта и раствора гидроксида калия концентрацией 4 моль/л, что и для анализа одной пробы воды, и проводят последовательно с ними все операции, описанные выше.

При отсутствии пиков на хроматограмме холостого опыта холостое определение повторяют для каждой новой партии реактивов.

Если на хроматограмме холостого опыта появляются пики с временами удерживания, близкими к временам удерживания исследуемых веществ, то необходимо путем постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнен, и заменить его таким же реактивом из другой партии.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают 3 мл ацетона и 1 мкл полученного смывного раствора вводят в испаритель хроматографа. Отсутствие на хроматограмме пиков (кроме пика, соответствующего растворителю) служит доказательством чистоты посуды.

Особое внимание следует обратить на чистоту шприца, используемого для дозирования экстрактов проб. Для этого перед анализом каждой пробы набирают в шприц 1 мкл чистого ацетона и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) следует дополнительно промыть шприц ацетоном и вновь проверить на чистоту.

Приготовление градуировочных растворов симазина, атразина и пропазина

Для приготовления стандартных растворов симазина, атразина и пропазина вскрывают ампулы, содержащие по 1 мл раствора образца с концентрацией 0,1 мг/л, быстро переносят их содержимое в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл и доводят ацетоном до метки. Тщательно перемешивают содержимое колбы. Полученные растворы имеют концентрацию 20 мкг/мл.

Рабочие растворы симазина, атразина и пропазина готовят разбавлением основных стандартных растворов в 10 раз. Для этого 2,5 мл соответствующего раствора переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл и доводят ацетоном до метки. Полученные растворы имеют концентрацию вещества 2 мкг/мл.

Приготовление градуировочных растворов тербуметона, прометрина, семерона, котофора, мезоранила и метазина

Для приготовления стандартных растворов перечисленных гербицидов взвешивают последовательно по 10 мг тербуметона, прометрина, семерона, котофора и по 20 мг мезоранила и метазина. Навески помещают в мерные колбы на 50

мл, растворяют в небольшом количестве ацетона, а затем доводят до метки тем же растворителем. Полученные растворы тербуметона, прометрина, семерона и котофора имеют концентрацию 200 мкг/мл, растворы мезоранила и метази́на — 400 мкг/мл.

Рабочие растворы этих веществ готовят разбавлением основных в 100 раз. Для этого отбирают по 0,5 мл каждого стандартного раствора, переносят в мерные колбы на 50 мл и доводят до метки ацетоном. Полученные таким образом рабочие растворы тербуметона, прометрина, семерона и котофора имеют концентрацию 2 мкг/мл, а мезоранила и метази́на — 4 мкг/мл.

Приготовление раствора смеси гербицидов

Готовят стандартный раствор смеси гербицидов в ацетоне с содержанием тербуметона, атразина, пропазина, симазина, семерона по 1,0 мкг/мл; мезоранила и метази́на по 2,0 мкг/мл. Для этого в мерную колбу емкостью 50 мл пипеткой переносят по 2,5 мл стандартных растворов атразина, пропазина и симазина и по 0,25 мл стандартных растворов тербуметона, семерона, мезоранила и метази́на. Содержимое колбы

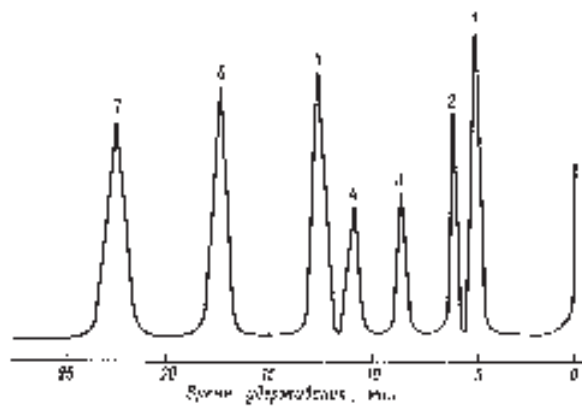


Рис. П.34. Хроматограмма смеси симм-триазиновых гербицидов на колонке длиной 1,5 м с НЖФ карбоваксом 20 М (5%). 1 — тербуметон; 2 — пропазин; 3 — атразин; 4 — симазин; 5 — семерон; 6 — мезоранил; 7 — метазин.

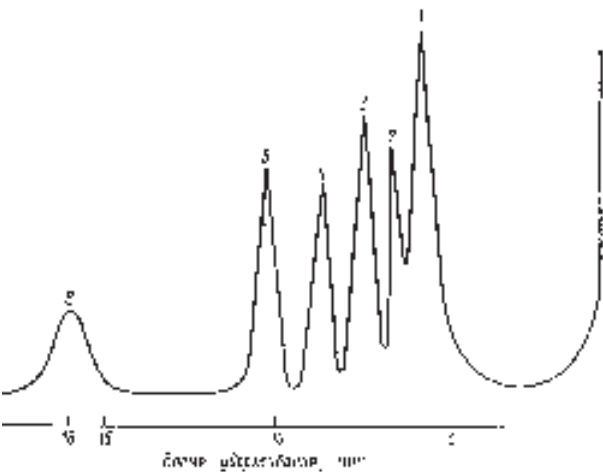


Рис. П.35. Хроматограмма смеси симм-триазиновых гербицидов на колонке длиной 2 м с НЖФ SE-30 (5%). 1 — атразин, пропазин, симазин; 2 — тербуметон; 3 — мезоранил; 4 — семерон; 5 — прометрин; 6 — метазин.

перемешивают и доводят ацетоном до метки.

Растворы стандартных веществ стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

Установление градуировочных характеристик

В хроматограф вводят по 1 мкл индивидуальных рабочих стандартных растворов гербицидов и определяют их времена удерживания. Затем записывают хроматограмму 1 мкл стандартного раствора смеси гербицидов. Разбавляют раствор в 2; 4; 8 раз и также записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку всех полученных хроматограмм и, построив график зависимости площади пика от количества вещества для каждого компонента, убеждаются в его линейности для данного диапазона концентраций.

Выполнение измерений

В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 1 мкл стандартного раствора смеси гербицидов и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять ежедневно перед началом определений после выхода прибора на режим.

Затем вводят в испаритель 1 мкл экстракта пробы, подготовленного, как указано выше. Симм-триазиновые гербициды идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивидуальных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответствующими пиками на хроматограмме смеси стандартных веществ.

Условия хроматографирования смеси симм-триазиновых гербицидов приведены в табл. II.19.

Таблица II.19. Условия* хроматографирования симм-триазиновых гербицидов на колонках с НЖФ различной полярности [37]

Параметр	Колонка	
	размеры 1,5 Ч 3,0 мм; карбовакс 20 М (5%) на хроматоне зерна 0,16–0,20 мм (I)	размеры 2,0 м Ч 3,0 мм SE-30 (5%) на хроматоне зерна 0,16–0,20 мм (II)
1. Рабочая шкала электрометра, А	4 10 ⁻¹² 8 10 ⁻¹² 16 10 ⁻¹²	4 10 ⁻¹² 8 10 ⁻¹² 16 10 ⁻¹²
2. Скорость протяжки ленты, мм/мин	6	6
3. Расход газов, см ³ /мин азота (гелия)	32–38	32–38
водорода	12–14	12–14
воздуха	240–260	240–260
4. Температурный режим, °С		
колонки	190–200	180–190
испарителя	205–215	200–210
детектора	220–230	215–225

* Детектор термоионный

Типичные хроматограммы, смеси симм-триазиновых гербицидов представлены на рис. П.34 и П.35. Времена удерживания относительно пропазина приведены в табл. П.20.

Времена удерживания некоторых гербицидов на основной колонке I практически совпадают, поэтому в случае их одновременного присутствия в пробе морской воды эти гербициды будут выходить на хроматограмме одним пиком. В случае необходимости их можно разделить на колонке с неполярной жидкой фазой, например SE-30 (5%) (используемой также для анализа хлорорганических пестицидов). Для этого необходимо предварительно определить времена удерживания гербицидов на альтернативной колонке аналогично тому, как это делалось на основной.

Таблица П.20. Относительные времена удерживания симм-триазиновых гербицидов (по пропазину) при хроматографировании на НЖФ различной полярности [37]

Наименование гербицида	НЖФ	
	карбовакс 20 М (5%)	SE-30 (5%)
Тербуметон	0,83	1,16
Пропазин	1,00	1,00
Атразин	1,41	1,00
Прометрин	1,52	1,86
Котофор	1,55	—
Симазин	1,92	0,97
Семерон	2,25	1,56
Мезоранил	4,08	1,33
Метазин	6,22	2,91

Математическая обработка результатов измерений

Содержание симм-триазиновых гербицидов в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} S_x V_1}{S_{ст} V_2},$$

где C_x — концентрация вещества в пробе, мкг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего гербицида в стандартном растворе, мкг/мл; S_x — площадь пика определяемого вещества на хроматограмме пробы морской воды, равная произведению высоты пика на его ширину при $h/2$, см²; $S_{ст}$ — площадь пика соответствующего гербицида на хроматограмме стандартного раствора, см²; V_1 — объем экстракта после концентрирования, мл; V_2 — объем пробы морской воды, взятой для анализа, л.

На основании метрологической аттестации (табл. П.21) настоящая методика определения симм-триазиновых гербицидов в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица П.21. Результаты метрологической аттестации МВИ [37]

Наименование гербицида	Диапазон концентрации, мкг/л	Показатель воспроизводимости (□) %	Показатель правильности (□), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (□), %
------------------------	------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	--

Тербуметон	0,8–5,0	8,3	25,0	26,0
	5,0–10,0	3,9	9,7	10,8
	10,0–20,0	2,6	7,2	7,8
Пропазин	1,2–5,0	7,4	17,0	19,0
	5,0–10,0	6,7	14,0	16,0
	10,0–20,0	5,2	10,6	12,2
Атразин	0,8–4,0	9,5	18,0	20,0
	4,0–10,0	5,2	12,3	14,0
	10,0–20,0	3,2	6,8	7,6
Симазин	1,0–5,0	12,0	31,0	34,0
	5,0–10,0	2,4	6,0	7,0
	10,0–20,0	2,4	6,0	7,0
Семерон	1,2–5,0	8,4	24,0	26,0
	5,0–10,0	5,5	11,5	13,2
	10,0–20,0	4,6	10,3	11,5
Мезоранил	0,8–4,0	8,8	31,0	33,5
	4,0–12,0	6,0	13,0	15,0
	12,0–40,0	4,9	11,0	12,3
Метазин	0,8–4,0	9,6	29,5	32,0
	4,0–12,0	8,7	18,0	20,7
	12,0–20,0	4,9	10,2	11,6
	20,0–40,0	3,6	7,8	8,8

2.2.2.4. Фенолы в морской воде

Фенолы — высокотоксичные соединения, оказывающие крайне неблагоприятное воздействие на живой организм. В приоритетных списках загрязняющих природные воды веществ фенолы стоят на одном из первых мест, что объясняется большим объемом их мирового производства, а также высокой токсичностью (см. также раздел 2.2.1.3).

Источниками поступления фенолов в морскую среду могут быть бытовые, промышленные и сельскохозяйственные сточные воды, аварийные разливы, утечки при транспортировке, а также перенос по воздуху в результате испарения с поверхности воды и почвы. Кроме того, в объектах морской среды присутствуют фенолы природного происхождения, продуцируемые морскими водорослями — макрофитами [37].

В последние годы значительное внимание уделяется анализу в природных водах хлор- и нитрозамещенных фенолов. Это обусловлено их высокой токсичностью и устойчивостью к метаболизму. Хлорфенолы попадают в воду в результате хлорирования сточной и питьевой воды, а также деградации пестицидов, с отходами целлюлозно-бумажного производства. Появление нитрофенолов в окружающей среде является следствием нефтехимического производства и деградации некоторых видов фосфорорганических пестицидов. Основные сведения об исследуемых фенолах приведены в табл. II.22.

Таблица II.22. Некоторые физико-химические и токсикологические характеристики фенолов

Фенол	Брутто-формула (относительная молекулярная масса)	Температура*, °С плавления	Температура*, °С кипения	Растворимость в воде**, мг/л	ПДК _в , мг/л	ПДК _{н,р} , мг/л
Фенол	C ₆ H ₆ O	40,90	181,80	67 000	0,001	0,001

2-Метилфенол	(94) C ₇ H ₈ O	30,99	191,00	31 000 ⁴⁰	0,05	0,003
2,5-Диметилфенол	(108) C ₈ H ₁₀ O	74,85	211,13	М. р.	0,25	Н. у.
2,6-Диметилфенол	(122) C ₈ H ₁₀ O	45,62	201,03	М. р.	0,25	Н. у.
3,4-Диметилфенол	(122) C ₈ H ₁₀ O	65,11	226,94	М. р.	5,00	Н. у.
3,5-Диметилфенол	(122) C ₈ H ₁₀ O	63,27	211,69	М. р.	5,0	Н. у.
3-Хлорфенол	ClC ₆ H ₅ O (129)	32,80	214,00	26 000	Н. у.	Н. у.
2,4-Дихлорфенол	Cl ₂ C ₆ H ₄ O (163)	45,00	210,00	460	0,002	Н. у.
2,4,6-Трихлорфенол	Cl ₃ C ₆ H ₃ O (198)	67,00	243,50	800	0,0004	Н. у.
2,3,4,5,6-Пентахлорфенол	Cl ₅ C ₆ HO (266)	191,00	309,00 ⁷⁵⁴	30,00 ⁵⁰	0,3	Н. у.
2-Нитрофенол	NC ₆ H ₅ O ₂ (139)	45,00	216,00	2 100	0,06	Н. у.
4-Нитрофенол	NC ₆ H ₅ O ₂ (139)	114,00	279,00 (разл.)	16 000	0,02	Н. у.

Примечания: 1. М. р. — мало растворим; н. у. — не установлена. 2. ПДК_н — предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоема; ПДК_{в,р} — предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоема, используемого для рыбохозяйственных целей.

* Индекс сверху справа — значение давления, мм рт. ст.; при его отсутствии предполагается, что оно составляет 760 мм рт. ст.

** Индекс сверху справа — значение температуры, °С; при его отсутствии предполагается, что оно составляет 18–20°С.

Очень малые значения предельно допустимых концентрация фенолов в воде диктуют необходимость применения высокочувствительных и специфичных методов их определения.

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем: фенол и алкилфенолы анализируют в форме свободных фенолов на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с предварительным извлечением их из воды изобутилацетатом с добавкой высаливателя.

Хлор- и нитрофенолы определяют на приборе с детектором электронного захвата (ДЭЗ). Предварительно, с целью оптимизации хроматографических условий анализа, производят совмещенный с экстракцией переход анализируемых веществ в ацетилпроизводные.

Идентификацию осуществляют по времени удерживания в сравнении с контрольными образцами фенолов. Количественный расчет проводят методом соотношения с градуировочными растворами фенолов по площадям пиков на хроматограммах. Показатели погрешности измерений рассчитаны в диапазонах концентрации алкилфенолов от 1 до 5000 мкг/л и хлор- и нитрофенолов от 0,3 до 160 мкг/л.

Мешающее влияние нейтральных веществ устраняют предварительно отмывкой подщелоченной водной пробы органическим растворителем, органических кислот — обработкой бикарбонатом натрия.

Отбор проб

Отбор проб осуществляют с помощью стеклянного или пластмассового батометра. Пробы воды объемом 1 л (для каждого вида анализа) без фильтрации немедленно переносят в стеклянные бутылки и закрывают притертыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается. Пробы воды хранят не более суток в темноте при комнатной температуре.

Гексановые и изобутилацетатные экстракты хранят в холодильнике в склянках с притертыми пробками при условии полного отсутствия в них воды. Срок хранения до 4 мес.

Подготовка к анализу

Методы приготовления реактивов для проведения анализа

Безводный сульфат натрия для осушки экстрактов прокаливают в сушильном шкафу при температуре 200–250°C в течение 7–8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения не ограничен.

Навески сульфата натрия готовят взвешиванием 177 г безводного сульфата натрия.

Навески бикарбоната натрия готовят взвешиванием 10 г бикарбоната натрия.

Хромовую смесь готовят перед употреблением растворением 9,9 г двуххромовокислого калия в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Раствор детергентов готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

10%-ный раствор бикарбоната натрия готовят растворением 50 г бикарбоната натрия в 100–150 мл дистиллированной воды и последующим доведением объема раствора дистиллированной водой до 500 мл в мерной колбе. Срок хранения раствора 1 год.

Растворы гидроксида натрия концентрациями 1,6 и 4 моль/л готовят растворением 64 и 160 г щелочи в 150–200 мл дистиллированной воды и последующим доведением объемов растворов дистиллированной водой до 1 л в мерных колбах. Срок хранения растворов 1 год.

Гексан перед употреблением очищают следующим образом: 700–800 мл гексана помещают в делительную воронку на 1000 мл, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают в течение 5 мин. Жидкостям дают расслоиться, серную кислоту отбрасывают, затем повторяют встряхивание в аналогичных условиях еще раз с новой порцией серной кислоты. Гексан отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллированной водой (порциями по 100 мл) до нейтральной реакции промывных вод. Сушат безводным сульфатом натрия.

Очищенный от примесей гексан перегоняют с дефлегматором, отбрасывая первую порцию 75–80 мл, и собирают фракцию с температурой кипения 68–69°C. Хранят гексан в стеклянной посуде с притертой пробкой не более 1 года.

Изобутиловый эфир уксусной кислоты перед использованием очищают следующим образом: 1000 мл реактива помещают в делительную воронку, добавляют 15 мл раствора гидроксида натрия (1,6 моль/л) и встряхивают в течение 3 мин, затем водно-щелочной слой отбрасывают, эфир промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 116–117°C. Хранят в темной стеклянной посуде не более 1 года.

Подготовка посуды

Стеклянную посуду и стеклянную вату промывают в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (трижды), хромовой смесью, дистиллированной водой (трижды), ацетоном. После промывания все оборудование и стеклянная вата сушатся при температуре 150–200°C в течение 2–3 ч.

Экстракция и ацелирование хлор- и нитрофенолов

Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия концентрацией 4 моль/л, доводят рН до 12–13. Приливают 40 мл н-гексана и энергично встряхивают в течение 3 мин. Дают слоям разделиться (10–12 мин). Нижний водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, гексановый экстракт отбрасывают. Пробу воды опять помещают в воронку и доводят рН до 6–7, приливая по каплям концентрированную соляную кислоту. Добавляют в пробу воды 10 г бикарбоната натрия и встряхивают до полного его растворения. Приливают 1 мл уксусного ангидрида, 30 мл гексана и энергично встряхивают воронку в течение 3 мин. Дают слоям разделиться (10–15 мин). Нижний водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, гексановый экстракт образовавшихся ацетилпроизводных фенолов сливают в склянку, пропуская через воронку с 20–25 г безводного сульфата натрия. Ацелирование и экстракцию повторяют еще раз с теми же объемами реагентов. Водный слой сливают в емкость из-под пробы, гексановый же слой пропускают через ту же воронку с сульфатом натрия, присоединяя к первой порции гексана. Затем приливают к пробе 30 мл гексана и 0,5 мл уксусного ангидрида, встряхивают 3 мин, дают слоям разделиться, нижний водный слой отбрасывают, а гексановый присоединяют к предыдущим двум порциям, фильтруя через ту же воронку с сульфатом натрия. Емкость из-под пробы и делительную воронку обмывают гексаном дважды порциями по 3 мл и присоединяют смыв к экстракту, пропуская его через использованную для фильтрования экстракта воронку с сульфатом натрия. Допускается хранение экстракта в течение 4 мес.

Концентрирование экстрактов хлор- и нитрофенолов

Высушенный экстракт переносят в грушевидную колбу на 150 мл, обмывают склянку, в которой он хранился, порцией гексана 2–3 мл, присоединяют промывные порции гексана к экстракту и отгоняют гексан в вакууме водоструйного насоса в токе азота до объема около 3 мл на водяной бане при температуре

не выше 35°C. Применение смазки или других смазочных материалов не допускается. Концентрированный экстракт переносят в пробирку с помощью капилляра, обмывают колбу порцией гексана 1–2 мл, смыв гексана присоединяют к концентрату в пробирку тем же капилляром и помещают пробирку на водяную баню с температурой 30–40°C, отдувая пары растворителя досуха инертным газом из баллона через редуктор. Растворяют сухой остаток в 0,2 мл гексана и аликвоту (1–2 мкл) вводят в хроматограф с ДЭЗ.

Экстракция алкилфенолов

В емкость с пробой воды объемом 1 л добавляют навеску 177 г сульфата натрия и встряхивают до насыщения, затем пробу воды помещают в делительную воронку на 2 л и, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту, доводят рН до 1–2 (контроль по индикаторной бумаге). Приливают 10 мл изобутилацетата и встряхивают 10 мин. Дают слоям разделиться (10–15 мин), водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, а органический — через воронку с 20–25 г безводного сульфата натрия переносят в склянки объемом 25–30 мл с притертой пробкой. Экстракцию повторяют еще раз с тем же объемом изобутилацетата. Экстракт помещают в ту же склянку. В таком виде экстракты можно хранить в холодильнике в течение 4 мес. Для дальнейшей обработки экстракт переносят в делительную воронку на 50 мл и встряхивают 3 мин с 1 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия. После отстаивания нижний водный слой отбрасывают, а в делительную воронку приливают 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 4 моль/л и реэкстрагируют фенолы (5 мин). Реэкстракт переносят в пробирку с притертой пробкой и подкисляют концентрированной HCl до рН=1,...,2, не давая смеси нагреться выше комнатной температуры. Затем в пробирку вносят 0,1 мл изобутилацетата, закрывают пробкой и встряхивают 5 мин. Из верхнего органического слоя микрошприцем отбирают аликвоту объемом 1–5 мкл для ввода в хроматограф.

Проведение анализа

1–2 мкл экстрактов (получение см. выше) вводят в испаритель хроматографа, снабженного ДЭЗ и ПИД соответственно, и записывают хроматограмму. После выхода пика ацетилпроизводного пентахлорфенола (при анализе хлор- и нитрофенолов) и пика 3,4-диметилфенола (при анализе алкилфенолов), имеющих наибольшие индексы удерживания, оставляют прибор в холостом режиме работы на 20 мин во избежание оседания на колонке возможных органических высокомолекулярных примесей, содержащихся в морской воде.

Проведение холостого определения

Холостое определение проводят перед анализом проб воды. Цель определения — проверка чистоты реактивов и материалов, используемых для анализа. Для выполнения холостого определения берут те же объемы реактивов, что и для одной пробы воды и проводят с ними последовательно все операции, описанные

выше.

Если время удерживания пиков на хроматограмме холостого опыта не совпадает ни с одним из анализируемых фенолов, то холостое определение повторяют для каждой партии реактивов.

Если же на хроматограмме холостого опыта имеются пики с временами удерживания, совпадающими с временами удерживания фенолов, то необходимо путем поэтапного исследования установить, какой из реактивов загрязнен и/или попытаться очистить его, или заменить этим же реактивом, но из другой партии. В случае, если загрязненной оказывается дистиллированная вода, необходимо провести ее очистку.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают порцией ацетона 3 мл и 1 мкл полученного смывного раствора вводят в испаритель хроматографа. Отсутствие на хроматограмме пиков (кроме пика, соответствующего растворителю) служит доказательством чистоты посуды.

Перед анализом каждой пробы проверяют чистоту микрошприца, используемого для ввода экстракта проб. Для этого набирают 1 мкл чистого ацетона и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) дополнительно промывают шприц ацетоном и вновь проверяют на чистоту.

Приготовление стандартных растворов хлор- и нитрофенолов

Для приготовления стандартных растворов индивидуальных фенолов взвешивают на аналитических весах по 0,002 г 3-хлор-, 2,4-дихлор-, 2,4,6-трихлор- и пентахлорфенола. Переносят навески в отдельные мерные колбы вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем раствора до метки тем же растворителем. Каждому полученному раствору приписывают концентрацию 20 мкг/мл.

Для приготовления стандартных растворов 2-нитро- и 4-нитрофенолов взвешивают по 0,03 г фенолов и готовят растворы аналогично вышеописанным. Полученным растворам приписывают концентрации 300 мкг/мл. Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

Непосредственно перед использованием готовят два стандартных ацетоновых раствора в мерных колбах вместимостью 100 мл. Раствор 1: отбирают 2 мл стандартного раствора 4-нитрофенола и по 1 мл стандартных растворов 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенолов, доводят объем до метки. Раствор 1 содержит 6 мкг/мл 4-нитрофенола и по 0,2 мкг/мл 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенола.

Раствор 2: отбирают 2 мл стандартного раствора 2-нитрофенола и 1 мл стандартного раствора 2,4,6-трихлорфенола. Доводят объем до метки. Раствор 2 содержит 6 мкг/мл 2-нитрофенола и 0,2 мкг/мл 2,4,6-трихлорфенола.

Приготовление стандартных растворов алкилфенолов

В качестве стандартных индивидуальных растворов фенола и 2-метилфенола используют их стандартные образцы с концентрацией 100 и 500 мкг/мл соответственно.

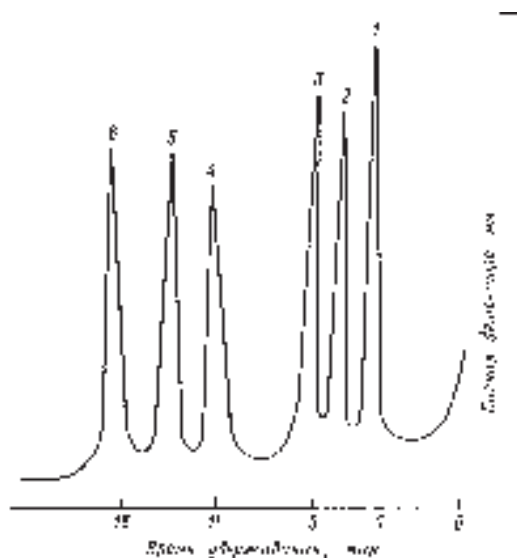


Рис. II.36. Хроматограмма смеси алкилфенолов на колонке длиной 2 м с метилоксиметилсилоксаном (5%). 1 — фенол; 2 — 2-метилфенол; 3 — 2,6-диметилфенол; 4 — 2,5-диметилфенол; 5 — 3,5-диметилфенол; 6 — 3,4-диметилфенол.

Для приготовления стандартных растворов индивидуальных алкилфенолов взвешивают на аналитических весах по 0,05 г 2,6-диметил-, 2,5-диметил-, 3,5-диметил-, 3,4-диметилфенола. Навески переносят количественно в мерные колбы вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем раствора до метки тем же растворителем. Каждый из полученных растворов имеет концентрацию 500 мкг/мл. Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

Готовят стандартный раствор смеси алкилфенолов в ацетоне с содержанием 1 мкг/мл фенола и по 5 мкг/мл всех остальных алкилфенолов. Для этого в мерную колбу на 100 мл отбирают по 1 мл стандартных растворов собственно фенола и индивидуальных алкилфенолов и доводят объем раствора до метки ацетоном.

Установление градуировочных характеристик метода определения хлор- и нитрофенолов

Разделение всех определяемых хлор- и нитрофенолов в виде их ацетилпроизводных на насадочной колонке с одной и той же НЖФ не достигается и необходимо применять две колонки с НЖФ разной полярности. В настоящей методике в качестве таких НЖФ выбраны OV-225 и SE-30. В выбранных условиях проведения анализа не разделяются ацетилпроизводные 2,4,6-трихлорфенола и 2-нитрофенола на колонке с НЖФ OV-225 и 2,4-дихлорфенола и 4-нитрофенола — с НЖФ SE-30.

Установление градуировочных характеристик всех хлор- и нитрофенолов проводят с использованием стандартных растворов 1 и 2 (см. выше). Для этого из раствора 1 в ряд мерных колб вместимостью 1 л отбирают 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл и доводят объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации

полученных растворов равны соответственно для каждого хлорофенола 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,5 мкг/л, а для 4-нитрофенола — 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 мкг/л. Эти растворы проводят через все стадии анализа (см. выше). Аналитические растворы вводят в хроматограф с ДЭЗ, снабженный колонкой с OV-225.

Из раствора 2 в ряд мерных колб вместимостью 1 л отбирают 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл и доводят объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных растворов равны 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,5 мкг/л для 2,4,6-трихлорфенола и 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 мкг/л для 2-нитрофенола. Эти растворы проводят через стадии анализа (см. выше). Аналитические растворы вводят в хроматограф с ДЭЗ, снабженный колонкой с SE-30.

Градуировочные графики строят в координатах «площадь пика ацетилпроизводного хлор- и нитрофенола (см²) — концентрация соответствующего хлор- и нитрофенола (мкг/л)».

Установление градуировочных характеристик метода определения алкилфенолов

Для установления градуировочных характеристик в ряд мерных колб вместимостью 1 л вносят 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора смеси алкилфенолов и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученные растворы имеют концентрации 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/л для собственно фенола и 5,0; 7,5; 12,5; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг/л для всех алкилфенолов. Каждый градуировочный раствор проводят через все стадии анализа. Аналитические растворы вводят в хроматограф с ПИД.

Градуировочный график строится в координатах «площадь пика фенола (см²) — концентрация фенола (мкг/л)» для собственно фенола и «площадь пика соответствующего алкилфенола (см²) — концентрация алкилфенола (мкг/л)» для всех

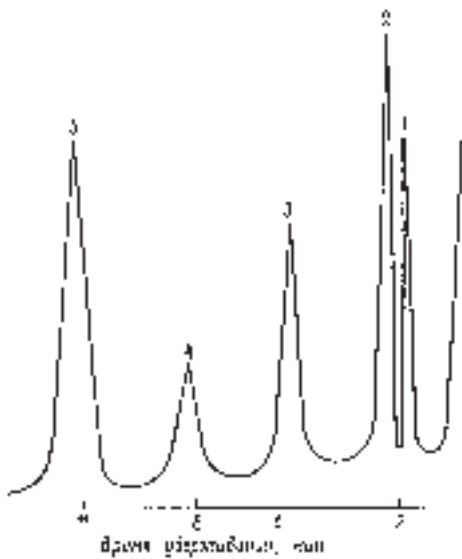


Рис. П.37. Хроматограмма смеси хлор- и нитрофенолов (в виде ацетилпроизводных) на колонке длиной 2 м с неподвижной жидкой фазой OV-225 (5%). 1 — 3-хлорфенол; 2 — 2,4-дихлорфенол; 3 — 2-нитрофенол + 2,4,6-трихлорфенол; 4 — 4-нитрофенол; 5 — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

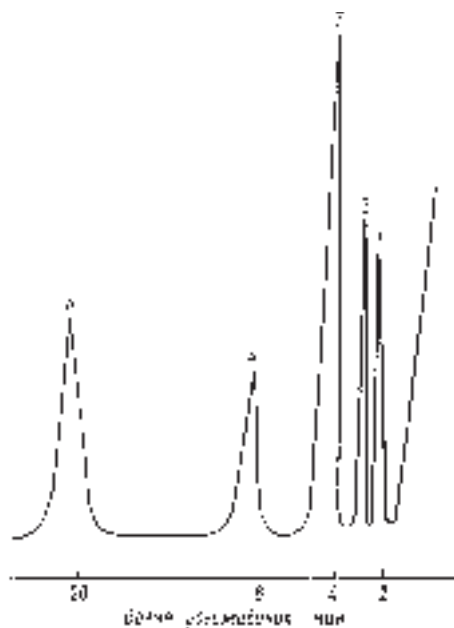


Рис. П.38. Хроматограмма смеси 2-нитрофенола и 2,4,6-трихлорфенола (в виде ацетилпроизводных). 1 — 3-хлорфенол; 2 — 2-нитрофенол; 3 — 2,4-дихлорфенол + 4-нитрофенол; 4 — 2,4,6-трихлорфенол; 5 — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

алкилфенолов.

В приведенных условиях выполнения измерений собственно фенол и 2-нитрофенол выходят одним пиком, и если при анализе проб морской воды на хроматографе с ДЭЗ, снабженном колонкой с SE-30, установлено присутствие 2-нитрофенола в анализируемой пробе воды, то пик 1 на хроматограмме (рис. П.36) соответствует сумме собственно фенола и 2-нитрофенола. В таких случаях содержание фенола в пробе устанавливают по разности с учетом вычисленной концентрации 2-нитрофенола. Для этого дополнительно строят градуировочный график для фенола (ГГф) по хроматограммам градуировочной смеси алкилфенолов без 2-нитрофенола и градуировочный график для 2-нитрофенола (ГГнф) по хроматограммам градуировочной смеси без фенола.

Выполнение измерений содержания хлор- и нитрофенолов

В испаритель хроматографа с ДЭЗ, снабженного колонкой с OV-225, вводят микрошприцем 1 мкл стандартного раствора 1 и записывают хроматограмму. Время удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять перед началом определений после выхода прибора на режим.

Затем вводят в испаритель 1 мкл экстракта пробы. Хлорфенолы и нитрофенол

идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивидуальных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответствующими пиками на хроматограмме стандартного раствора 1.

В случае идентификации на хроматограмме компонентов пробы воды, полученной на колонке с OV-225, пика с относительным временем удерживания 0,45-0,47, принадлежащем ацетилпроизводным 2,4,6-трихлор- и 2-нитрофенола, необходимо ввести в испаритель хроматографа с ДЭЗ, снабженного колонкой с SE-30, 1 мкл стандартного раствора 2 (см. выше), определить времена удерживания ацетилпроизводных 2,4,6-трихлорфенола и 2-нитрофенола, а затем ввести в испаритель 1 мкл экстракта этой пробы воды.

Условия хроматографирования ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов приведены в табл. П.23.

Таблица П.23. Условия хроматографирования ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов на НЖФ разной полярности [37]

Параметр	НЖФ	
	OV-225	SE-30
1. Рабочие шкалы электрометра, А	10 □ 10 ⁻¹²	10 □ 10 ⁻¹²
	20 □ 10 ⁻¹²	20 □ 10 ⁻¹²
	50 □ 10 ⁻¹²	50 □ 10 ⁻¹²
2. Скорость протяжки ленты, мм/ч	240	240
3. Расход газов, см ³ /мин		
азота в колонку	23–26	23–26
азота в детектор	110–120	110–120
4. Температурный режим, °С		
колонки	140–150	130–140
испарителя	210–220	210–220
детектора	220–230	220–230

Таблица П.24. Относительные времена удерживания* ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов (по ацетилпроизводному пентахлорфенола) при хроматографировании на колонках с НЖФ разной полярности [37]

Хлор- и нитрофенолы	НЖФ	
	OV-225	SE-30
3-Хлорфенол	0,15–0,17	0,09–0,11
2,4,-Дихлорфенол	0,19–0,21	0,19–0,21
2,4,6-Трихлорфенол	0,45–0,47	0,40–0,42
2,3,4,5,6-Пентахлорфенол	1,00	1,00
2-Нитрофенол	0,45–0,47	0,12–0,13
4-Нитрофенол	0,69–0,71	0,19–0,21

* Времена удерживания получены при анализе смеси хлор- и нитрофенолов на хроматографе «Цвет-100», модель 110.

Типичные хроматограммы ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов представлены на рис. П.37 и П.38. Относительные времена удерживания по отношению к ацетилпроизводному пентахлорфенола даны в табл. П.24.

Выполнение измерений содержания алкилфенолов

В испаритель хроматографа с ПИД вводят микрошприцем 1–5 мкл стандартного раствора алкилфенолов, включают кнопку программирования и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов смеси рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр проверяют ежедневно перед началом определений после выхода прибора на режим.

Затем вводят в испаритель 1–5 мкл экстракта пробы. Алкилфенолы идентифицируют, сравнивая времена удерживания компонентов пробы морской воды на полученной хроматограмме с соответствующими параметрами на хроматограмме смеси стандартных алкилфенолов.

Условия хроматографирования смеси алкилфенолов приведены в табл. II.25.

Типичная хроматограмма смеси алкилфенолов приведена на рис. II.36. Относительные времена удерживания по отношению к 3,4-диметилфенолу даны в табл. II.26.

Таблица II.25. Условия хроматографирования смеси алкилфенолов

Параметр	Значение
Рабочая шкала электрометра, А	2 . 10 ⁻¹² 4 . 10 ⁻¹² 8 . 10 ⁻¹² 16 . 10 ⁻¹²
Скорость протяжки ленты, мм/ч	180
Расход газов, см ³ /мин	
Азота	20–25
Водорода	25–30
Воздуха	280–300
Температурный режим, °С	
Колонки	Изотерма при 90°С (3 мин) линейное программирование 90-200°С со скоростью 10°/мин
Испарителя	220–230
Детектора	230–240

Таблица II.26. Относительные времена удерживания алкилфенолов (по 3-4-диметилфенолу) при хроматографировании на АФС*

Алкилфенол	Относительное время удерживания
Фенол	0,25–0,27
2-Метилфенол	0,31–0,33
2,6-Диметилфенол	0,37–0,39
2,5-Диметилфенол	0,64–0,66
3,5-Диметилфенол	0,83–0,85
3,4-Диметилфенол	1,00

* Антифомсилан (метилоксиметилсилоксан)

Обработка результатов измерений

Содержание фенолов в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} S_x V_1 V_{ст}}{S_{ст} V_2 V_x},$$

где C_x — концентрация соответствующего фенола в пробе, мкг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего фенола в стандартном растворе, мкг/л; S_x — площадь пика определяемого фенола на хроматограмме пробы морской воды, см²; V_1 — объем экстракта после концентрирования, мл; $V_{ст}$ — объем стандартного раствора, инжестируемый в испаритель хроматографа, мкл; $S_{ст}$ — площадь пика соответствующего фенола на хроматограмме стандартного раствора, см²; V_2 — объем пробы морской воды, взятой для анализа, мл; V_x — объем экстракта пробы, инжестируемый в испаритель хроматографа, мкл.

Площади пиков рассчитывают по формуле

$$S = h a_{0,5h},$$

где S — площадь пика, см²; h — высота пика, см; $a_{0,5h}$ — ширина пика, измеренная на середине его высоты, см.

Поскольку в пробе при анализе на хроматографе с ПИД в выбранных условиях фенол и 2-нитрофенол выходят одним пиком, вычисление концентрации фенола производят с учетом вычисленной ранее концентрации 2-нитрофенола (при анализе проб на хлор- и нитрофенолы на хроматографе с ДЭЗ). Для этого из суммарной площади пиков двух фенолов вычитают площадь пика 2-нитрофенола, найденную по градуировочному графику ГПф (см. выше). Затем по полученной величине площади пика фенола находят его концентрацию, используя ГПф.

На основании метрологической аттестации (табл. П.27) настоящая методика определения фенолов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица П.27. Результаты метрологической аттестации МВИ [37]

Фенол	Диапазон концентраций, мкг/л	Показатель воспроизводимости (□), %	Показатель правильности (□), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность, □, %
2-Нитрофенол	18,5—30,7	5,0	20,0	20,0
2-Нитрофенол	30,8—69,3	3,5	12,0	12,9
4-Нитрофенол	2,0—6,3	3,6	8,5	9,5
	6,4—12,7	2,9	7,9	8,7
3, 4-Диметилфенол	60,0—120,0	3,0	8,4	9,2
	120,1—5000	3,4	7,3	8,3
3,5-Диметилфенол	60,0—120,0	3,1	7,7	8,6
	120,1—5000	3,3	7,2	8,2
2,4-Дихлорфенол	2,5—65,0	6,0	15,0	16,3
	65,1—130	4,5	9,5	10,8
2,4,6-Трихлорфенол	0,3—2,5	5,0	16,6	17,9
	2,6—16,3	4,6	10,6	12,4
2,6-Диметилфенол	30,0—60,0	2,4	7,6	8,3
	60,1—120,0	1,9	5,2	5,7
2,5-Диметилфенол	60,0—120,0	2,9	6,9	7,7
	120,1—250	2,3	6,8	7,5
Фенол	1,0—5,0	8,3	21,1	23,5

	5,1—15,0	1,6	3,2	3,7
2-Метилфенол	6,0—15,0	4,3	9,2	10,5
	15,1—30,0	1,7	5,8	6,3
3-Хлорфенол	13,5—27,0	5,7	11,5	13,2
	27,1—83,0	3,3	8,3	9,3
	83,1—166,7	1,6	4,8	5,2
2,3,4,5,6-Пентахлорфенол	0,6—4,0	6,2	20,5	22,3
	4,1—8,0	3,8	10,0	10,7

2.2.2.5. Тяжелые металлы в морской воде

Определение тяжелых металлов в морской воде является одной из основных задач мониторинга морской среды. Кадмий, свинец, медь, кобальт, никель, хром являются наиболее токсичными металлами, поступающими в морскую среду как при естественных процессах, так и в результате антропогенного воздействия. Железо и марганец, хотя и менее токсичны, играют важную роль в геохимическом поведении других токсичных тяжелых металлов, что необходимо учитывать при проведении мониторинга загрязнения морской среды.

В системе гидрометслужбы СНГ для определения металлов применяется спектрографический метод, разработанный в Гидрохимическом институте [37]. Однако этот метод характеризуется недостаточной чувствительностью и может быть использован только при определении высоких концентраций токсичных металлов, например, в шельфовых водах устьевых областей рек.

В последние годы для определения металлов широкое распространение получил метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. В то же время из-за мешающего влияния основного солевого состава морской воды этот метод позволяет проводить прямое определение лишь некоторых металлов — железа, марганца, хрома. Для определения других элементов из числа вышеназванных необходимо предварительно произвести выделение их из морской воды. Чаще всего для выделения используют способ экстракции, который при проведении в мягких условиях позволяет определять лабильную, наиболее реакционноспособную форму токсичных металлов [37].

Непламенный атомно-абсорбционный метод определения лабильных форм кадмия, свинца, меди, кобальта, никеля

В настоящей методике комплексы металлов экстрагируют диэтилдитиокарбаматом натрия (НДДК), а в качестве органического растворителя применяют тетрахлорметан. Мягкая кислотная обработка пробы перед экстракцией (подкисление до $\text{pH} = 4$) дает основание считать, что этим методом определяются металлы в лабильной форме и не определяется та их часть, которая связана в прочные комплексы с органическим веществом морских вод.

Экстракционный способ в сочетании с последующей реэкстракцией в азотную кислоту применяют не только для отделения микроколичеств тяжелых металлов от макроколичеств основных солей, но и для концентрирования их в малом объеме, так как обычно концентрации тяжелых металлов в морских водах чрезвычай-

чайно низки и составляют единицы, десятки, реже сотни наногрaмм на литр.

При соблюдении условий анализа, описанных в методике, и в случае применения атомно-абсорбционного спектрофотометра типа «Перкин—Элмер» минимально определяемые концентрации составляют, мкг/л: свинца — 0,021; кадмия — 0,0015; меди — 0,015; никеля — 0,018 и кобальта — 0,006.

При работе на отечественном атомно-абсорбционном спектрофотометре типа С-112, С-115 по настоящей методике предел обнаружения указанных металлов примерно на порядок выше.

С учетом вышеприведенных минимально определяемых концентраций металлов настоящая методика рекомендуется для определения фоновых уровней содержания тяжелых металлов в морских и океанских водах [37].

Отбор проб

Пробы морской воды для определения металлов отбирают с помощью пластмассовых или стеклянных батометров, опускаемых с борта судна на неметаллическом тросе, либо на стальном тросе с вплетенным в концевую часть капроновым фалом длиной от 5 до 10 м.

При отборе проб следует избегать попадания в пробу загрязняющих веществ. Поэтому при отборе проб с подповерхностных горизонтов батометр сначала опускают на глубину от 30 до 50 м, тем самым промывая его от возможного загрязнения поверхностной пленкой. Перед использованием батометры промывают 1%-ным раствором азотной кислоты. Батометры должны быть снабжены сливными краниками из полимерного материала (винилпласт, фторопласт). Флаконы для проб предварительно трижды ополаскивают морской водой.

Мембранные фильтры, используемые для фильтрации, предварительно очищают двукратным кипячением по 20 мин в 1%-ном растворе азотной кислоты и двукратным кипячением в деионизированной воде. Азотную кислоту берут из расчета 20 мл на 1 фильтр. Фильтры хранят в бьюксе с притертой крышкой.

Фильтрация проб морской воды

Отобранные пробы фильтруют через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм, используя фильтровальное устройство ФМ-02. Первую порцию профильтрованной воды (примерно 250 мл) используют для ополаскивания колбы Бунзена, мерного цилиндра и делительной воронки и затем отбрасывают. Для анализа отбирают следующие 500 мл пробы.

Приготовление реактивов

1. Раствор азотной кислоты 1%-ный готовят растворением 7,1 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см³) в 660 мл деионизированной воды. Раствор устойчив длительное время.
2. Раствор диэтилдитиокарбамата 2%-ный готовят растворением 2 г реактива в 0,1 л деионизированной воды.
3. Ионнообменную смолу выдерживают 20 ч в насыщенном растворе NaCl.

4. Деионизированную воду получают, пропуская дистиллированную воду последовательно через анионит и катионит.

Очистка раствора диэтилдитиокарбамата натрия

Подготовленный раствор НДДК фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку, добавляют в нее 10 мл тетрахлорметана и энергично встряхивают. Экстракцию проводят трижды, причем последняя порция тетрахлорметана контролируется на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия устойчив непродолжительное время, поэтому не рекомендуется готовить сразу большие объемы комплексобразователя.

Подготовка посуды

Всю посуду, применяемую в анализе, моют следующим образом. Удаляют жировые пятна, промывают концентрированной азотной кислотой, ополаскивают несколько раз деионизированной водой. Смывные воды контролируют на содержание металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Анализ должен показать отсутствие металлов. Посуда для хранения реэкстрактов готовится к анализу и проверяется на чистоту в береговой лаборатории.

Проведение анализа

Фильтрованную морскую воду подкисляют разбавленной азотной кислотой (1:1) до pH-4,0 (контроль на pH-метре). 500 мл подкисленной пробы помещают в делительную воронку, в которую вносят 3 мл 2%-ного раствора НДДК и 20 мл тетрахлорметана. Смесь энергично встряхивают 3 мин; после разделения фаз органический слой сливают в полиэтиленовые флаконы; к водной фазе добавляют 10 мл тетрахлорметана и экстракцию повторяют в течение 1 мин. Органические фазы объединяют. Для разрушения комплексных соединений металлов с НДДК органическую фазу встряхивают в течение 30 с с 0,2 мл концентрированной азотной кислоты и оставляют стоять 5 мин. Затем во флаконы добавляют 4,8 мл деионизированной воды и повторно встряхивают смесь 30 с. В таком виде пробу можно хранить при пониженной температуре (в холодильнике) не менее 3 мес. Анализуют верхний азотнокислый слой (реэкстракт) без отделения или с отделением от органической фазы.

Холостое определение

Одновременно с обработкой проб проводят холостой опыт. Для этого к оставшейся после экстракции в делительной воронке морской воде добавляют то количество разбавленной азотной кислоты (1:1), которое пошло на подкисление пробы до pH = 4,0, а также 3 мл 2%-ного раствора НДДК, 30 мл тетрахлорметана и смесь встряхивают 3 мин. После разделения фаз органический слой сливают в полиэтиленовый флакон и затем проводят реэкстракцию, как описано выше. Опыт показывает, что дополнительное введение кислоты в морскую воду практически не приводит к изменению pH по сравнению с определенным перед первой экстра-

кцией значением. Это связано с тем, что водный раствор НДДК имеет щелочную реакцию и в процессе первой экстракции повышает рН подкисленной пробы воды.

Холостой опыт проводят не менее трех раз, а также каждый раз при замене одного или нескольких реактивов.

Приготовление градуировочных растворов

1) Приготовление смешанного промежуточного стандартного раствора металлов

Смешанный промежуточный стандартный раствор металлов готовят разбавлением стандартных образцов СОВ-3 следующим образом.

В мерную колбу на 1 л отбирают 1 мл стандартного образца СОВ-3, подкисляют 20 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. 1 мл смешанного промежуточного стандартного раствора содержит по 1 мкг кадмия, меди, кобальта, никеля и 4 мкг свинца.

2) Приготовление рабочих градуировочных растворов металлов

В мерные колбы на 0,1 л отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 10,0 мл смешанного промежуточного стандартного раствора, подкисляют каждый раствор 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой (табл. П.28).

Одновременно проводят проверку на чистоту деионизированной воды. Для этого в мерную колбу на 0,1 л вносят 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. Полученная величина абсорбции соответствует поправке на загрязненность деионизированной воды.

Таблица П.28. Концентрация металлов в градуировочных растворах, мкг/л

Металл	Объем смешанного стандартного раствора, мл							
	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Кадмий	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Свинец	4,0	20,0	40,0	80,0	120,0	160,0	200,0	400,0
Медь	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Кобальт	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Никель	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
№ пп. раствора	1	2	3	4	5	6	7	8

Установление градуировочных характеристик

Градуировочные растворы анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре с графитовой кюветой. Для определения кадмия, меди и свинца в графитовую кювету вводят по 20 мкл соответствующих градуировочных растворов и по 50 мкл для определения никеля и кобальта (табл. П.29).

Таблица П.29. Масса металлов в градуировочных растворах, вводимых в графитовую кювету спектрофотометра

Металл	Объем	Масса металла, нг
--------	-------	-------------------

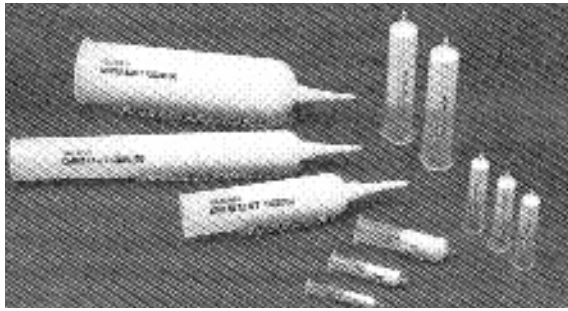


Рис. II.39. Экстракционные картриджи с водной матрицей Chem elut, применяемые для ЖЖ-экстракции загрязняющих веществ из воды и используемые в газовой хроматографии, ВЭЖХ и УФ-спектрофотометрии [3].

	градуировочного раствора, мкл								
s									
Кадмий	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Медь	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Свинец	20	0,08	0,40	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	8,00
Кобальт	50	0,05	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
Никель	50	0,05	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
№ пп. раствора		1	2	3	4	5	6	7	8

Градуировочные графики строят по разности абсорбций градуировочных растворов и поправки на загрязненность деионизированной воды в координатах «абсорбция — масса металла в 20 (50) мкл».

Выполнение измерений

Анализ ведут в режиме абсорбции. Анализируемые реэкстракты вводят в графитовую кювету спектрофотометра с помощью микрошприца. Основные параметры

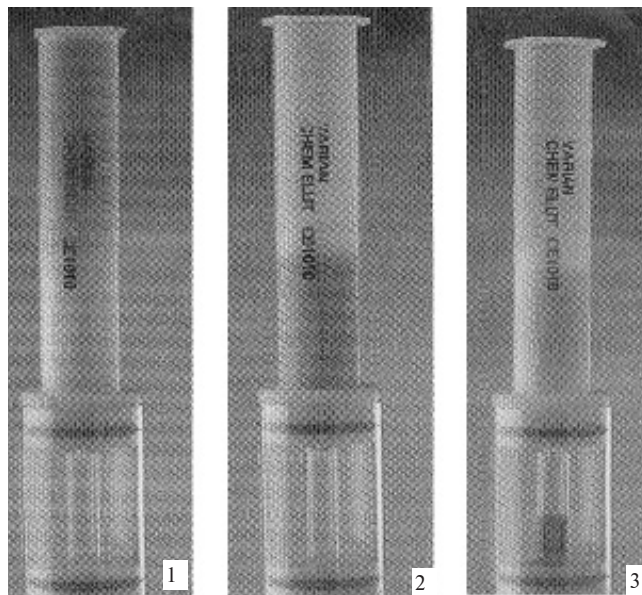


Рис. II.40. Механизм экстракции загрязнений воды в трубке с водной матрицей Chem elut [3]: 1 — добавление пробы, 2 — выдерживание в течение 3–5 мин; 3 — добавление органического растворителя и сбор чистого экстракта.

атомно-абсорбционного анализа металлов в реэкстрактах с применением прибора «Перкин — Элмер», модель 503, приведены в табл. П.30.

Таблица П.30. Основные физические параметры атомно-абсорбционного анализа токсичных металлов

Параметры	Металл				
	Кадмий	Свинец	Медь	Кобальт	Никель
Температура, °С					
сушки	100	100	100	100	100
обжига	300	700	900	1100	1200
атомизации	1900	2100	2550	2600	2650
прогрева	2650	2650	2650	2650	2650
Время, с					
сушки	45	45	45	60	60
обжига	25	25	25	25	25
атомизации	10	10	10	10	15
прогрева	5	5	5	5	5
Длина волны, нм	228,8	283,3	324,7	240,7	232,0
Ширина щели, нм	0,7	0,7	0,7	0,2	0,2
Объем образца, мкл	20	20	20	50	50

При использовании других приборов оптимальные температурно-временные режимы анализа могут несколько отличаться.

Обработка результатов

По разности абсорбции анализируемой и холостой пробы находят по градуировочному графику массу металла (нг) в 20 (50) мкл реэкстракта и далее расчетным путем определяют концентрацию металла в пробе воды (см. пример).

Пример. Допустим, что по градуировочному графику найдено: в 20 мкл (0,02 мл) реэкстракта содержится 10 нг свинца. Общее количество реэкстракта 5 мл, объем пробы морской воды 500 мл. Концентрация свинца в пробе составляет

$$10 \text{ нг} \cdot \frac{5 \text{ мл}}{0,02 \text{ мл}} \cdot \frac{1}{500 \text{ мл}} = 5 \text{ нг/мл}, \text{ или } 5 \text{ мкг/л}.$$

2.2.3. Картриджи для жидкостной экстракции

Одним из вариантов ЖЖ-экстракции является процесс извлечения примесей загрязняющих веществ из воды с использованием новой технологии — картриджей с водной матрицей (Hydromatrix). Фириа «Вариант» выпускает специальные патроны (картриджи) для ЖЖ-экстракции, позволяющие существенно упростить и ускорить процесс извлечения примесей из воды и очистку сложных биологических жидкостей [3].

Эти патроны (Chem elut и Tox elut) заполняются водной матрицей (содержащей специальным образом прокаленную высокочистую и инертную диатомитовую землю), упакованной в полипропиленовую трубку (рис. П.39). В картриджи помещается фильтрующий материал, разделяющий водную матрицу и органический растворитель-экстрагент. Большая поверхность водной матрицы (диатоми-

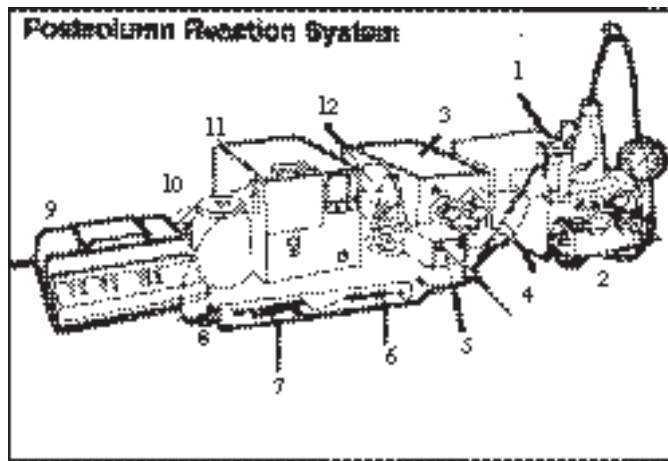


Рис. П.41. Постколоночная реакционная система для анализа вод методом ВЭЖХ [11]: 1 — инжектор; 2 — аналитическая колонка; 3 — насос для реагента; 4 — тройник с небольшим мертвым объемом для добавления реагента в колонку с элюентом; 5 — буферная емкость для обеспечения стабильности нулевой линии; 6 — смеситель (смешение элюента с реагентом); 7 — «замедлитель» (трубка для пролонгирования времени реакции); 8 — водяная рубашка термостата; 9 — принтер; 10 — контейнер с отходами реакции; 11 — детектор; 12 — резервуар с реагентом.

та) способствует эффективному взаимодействию водной пробы с экстрагентом и предотвращает образование эмульсии (что может происходить при использовании традиционных способов ЖЖ-экстракции). Процесс экстракции осуществляется лишь за счет гравитационного поля и не требует применения вакуума.

Фирма «Вариан» производит два вида гидроматричного наполнителя для картриджей — небуферные и предбуферные. Последние исключают необходимость предварительного регулирования pH водной пробы до экстракции и содействуют упрощению процесса экстракции. Кислотные соединения элюируются с предбуферных картриджей при $\text{pH} = 4,5$ в то время как основные соединения элюируются при $\text{pH} = 9,0$.

Размеры картриджа, необходимого для экстракции загрязнений из водной пробы, определяются объемом самой пробы. Как правило, обычно используют картриджи несколько большего объема, чем объем пробы анализируемой воды (или биологической жидкости).

При добавлении водной пробы в картридж с гидроматрицей она распределяется на большой поверхности гидроматрицы (диатомита) в виде тонкой пленки (рис. П.40). Если теперь добавить органический растворитель-экстрагент (не смешивающийся с водой), процесс экстракции будет протекать быстро и эффективно.

Такие картриджи, содержащие около 200 мг гидроматрицы, можно использовать для извлечения из водных сред загрязнений различной природы и молекулярной массы, а также для очистки фармацевтических препаратов и биологических жидкостей (см. главу IV).

2.2.4. Дериватизация

Дериватизация (получение производных контролируемых компонентов) является чрезвычайно эффективным приемом пробоподготовки в анализе вод, так как позволяет существенно улучшить все метрологические характеристики методик (а часто сделать возможным и само аналитическое определение) и значительно повысить надежность идентификации целевых компонентов [4].

Дериватизация особенно удобна в анализе вод при извлечении загрязнений методом ЖЖ-экстракции (процесс получения производных можно осуществить непосредственно в среде элюента-экстрагента), а само определение целевых компонентов может быть выполнено в режиме «on-line». Аналогичным образом дериватизацию успешно применяют и в анализе загрязненного воздуха при отборе проб в жидкие поглотительные среды (см. главу I).

Дериватизация заменяет дополнительную очистку сложной пробы, предпринимаемую для устранения помех, которые могут препятствовать проведению анализа интересующих компонентов. При газохроматографическом анализе высокополярных компонентов они легко могут быть переведены в летучие неполярные производные; примером может служить метилирование феноксиуксусных кислот. Идеальные агенты для дериватизации селективны, нетоксичны, образуют производные с высокой скоростью, обеспечивая высокий выход продукта реакции, и не мешают проведению анализа. Обычно продукты дериватизации термически более стабильны, более летучи и легче детектируются. Например, превращение хлорфенолов в производные пентафторбензоила обеспечивает более высокую чувствительность и селективность при газохроматографическом анализе на капиллярных колонках с электронно-захватным детектором, а двухступенчатая постколоночная реакционная дериватизация обеспечивает более высокую чувствительность при анализе методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором.

В последнее время наблюдается тенденция полной автоматизации процесса дериватизации как при газохроматографическом анализе, так и при ВЭЖХ; при этом уменьшается риск возникновения артефактов и улучшается воспроизводимость анализов [1].

Примером такой автоматической системы для дериватизации проб воды может служить постколоночная реакционная система для получения производных в режиме «on-line» при определении загрязнений методом ВЭЖХ [11]. Эта система снижает C_N аминокислот, протеинов и углеводов (см. также главу IV), а также неорганических ионов, пестицидов и других соединений.

В постколоночной дериватизации элюент (экстрагент) смешивается с реагентом до попадания в детектор (рис. II.41). Эти реакции снижают предел детектирования и увеличивают селективность определения целевых компонентов, например, при УФ-детектировании (изменение длины волны). Подобные реакции могут быть достаточно простыми (изменение рН элюента), но получаемые результаты могут оказаться значительными, в частности, при определении барбитуратов (см. главу IV).

Постколоночные реакционные системы применяют как для дериватизации, так и для проведения других реакций в процессе пробоподготовки. При этом используются такие детекторы, как ФЛД, УФД, кондуктометрический или элект-

рохимические детекторы. Подобные системы (рис. II.41) являются коммерческими, но могут быть собраны и в химической лаборатории [11].

Еще чаще в процессе пробоподготовки используют прием предколоночной дериватизации, когда производные целевых компонентов получают до хроматографического разделения соединений пробы (см. также главу I). Эти реагенты и техника выполнения соответствующих реакций подробно описаны в монографии [4]. В табл. II.31 приведены некоторые реагенты для предколоночной дериватизации в газовой хроматографии при определении загрязняющих веществ в воде. Аналогичные реагенты, используемые в анализе вод методом ВЭЖХ, перечислены в табл. II.32.

При определении загрязнений воды и воздуха, а также в анализе биологических проб методом газовой хроматографии для дериватизации целевых компонентов применяют несколько десятков органических реагентов, многие из которых содержат атомы галогенов и особенно эффективны при детектировании спомощью ЭЗД. В этом случае селективность определения очень высока, а C_H лежит в интервале ppb—ppt [4].

Таблица II.31. Предколоночная дериватизация в газовой хроматографии

Соединения	Реагент	Производные	Детектор	Литература
Пентахлорфенолы	Уксусный ангидрид	Ацетаты	ЭЗД	44
Формальдегид	2,4-Динитрофенил-гидразин	Гидразон формальдегида	ПИД	69
Метилртуть	Тетраэтилборат натрия	Этилпроизводные	АФЛС МС/ИСП	66
Алкильные соединения свинца и олова	То же	То же	МС, АЭД, ПФД	52—55, 62
Алкильные соединения олова, германия, мышьяка, селена, сурьмы, теллура	Борогидрид натрия	Гидриды	МС, ПИД	59, 65
Акильные соединения свинца	Реактив Гриньяра	Тетраэтилсвинец	ААС	61
Алкильные соединения свинца, олова и ртути	То же	Пропилпроизводные	АЭД	63, 64

Таблица II.32. Предколоночная дериватизация в ВЭЖХ [43]

Соединения	Реагент	Производные	Детектор
Алифатические спирты, фенолы	3,5-Динитробензоил-хлорид	Сложные эфиры спиртов, фенолов и 3,5-динитробензойной кислоты	УФД
Карбоновые кислоты	N-Бромацилбромид	Фенациловые эфиры карбоновых кислот	УФД
Карбоновые кислоты	n-Аминофенол	n-Гидроксифениламины кислот	ФЛД
Альдегиды и кетоны	2,4-Динитрофенил-	2,4-Динитрофенил-	УФД

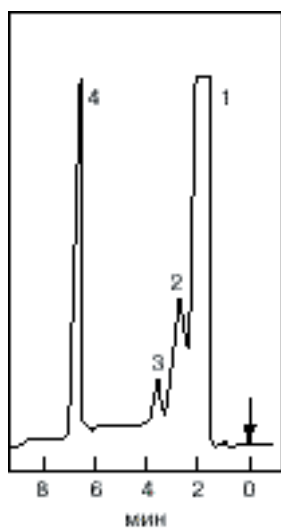


Рис. П. 42. Реакционно-хроматографическое определение формальдегида в реке Шарья (Костромская область). Условия в тесте [69]. 1 — толуол (экстрагент); 2,3 — примеси в толуоле; 4 — 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида (содержание формальдегида 0,2 мг/л).

	гидразин	гидразоны карбонильных соединений	
Фенолы	Дансилхлорид — 5-(N,N-диметиламино- нафталин)-1-сульфо- хлорид	5-(N,N-диметиламино- нафталин)-1-сульфо- ациловые эфиры	ФЛД
Амины	2,4-Динитрохлорбензол	Алкиламины	УФД

2.2.4.1. Дериватизация в рутинном анализе

Хорошим примером пробоподготовки с использованием дериватизации после ЖЖ-экстракции целевых компонентов является получение ацетатов после взаимодействия фенолов с уксусным ангидридом (см. раздел 2.2.1.3). Аналогичным образом определяют и хлорфенолы. Для определения следовых количеств пентахлорфенола к пробе воды (15 мл) добавляют уксусный ангидрид, экстрагируют образовавшиеся производные (ацетаты) гексаном и анализируют экстракт методом ГХ/ЭЗД [44]. Методику использовали для определения пентахлорфенола в питьевой воде (C_H равен 0,1 мкг/л) и сточных водах металлургических заводов. Изучено бромирование фенола, п-крезола и хлорфенолов в водных растворах для их последующего определения методом ГХ/ЭЗД [45]. Этим способом можно надежно идентифицировать фенолы и определить их в питьевой воде в интервале содержаний $5 \cdot 10^{-5} - 0,1$ мг/л с погрешностью 5–25% в течение 40 мин.

Для идентификации и количественного определения следовых количеств хлорфенолов (2- и 4-хлорфенолы; 2,4- и 2,6-дихлорфенолы; 2,4,6-трихлорфенол и фенол) в питьевой воде можно использовать кинетический газохроматографический метод [148]. Методика основана на окислении бромпроизводных хлорфенолов в избытке молекулярного брома. К 3 л воды (pH=4–8) добавляют бромную воду и бромную воду в течение 3–12 мин. Реакцию прекращают, добавляя раствор тиосульфата натрия. Подкисляют раствор HCl до pH=2–3 и экстрагируют

ют бромпроизводные фенолов 1 мл толуола. Экстракт (1—10 мкл) анализируют методом ГХ/ЭЗД.

Реакционно-хроматографическое определение альдегидов C_1 — C_{10} (формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бутаналь, пентаналь, гексаналь, гептаналь, октаналь, деканаль и кротоновый альдегид) [46] основано на получении их производных с *O*-бензилгидроксиламином в водном растворе при обычной температуре в течение 2 ч, экстракции образовавшихся соединений 1 мл гексана, удалении избытка реагента и триэаноламина. После добавления к экстракту 0,15 мл серной кислоты полученный раствор анализируют методом ГХ/ПИД на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом DB-210 (0,25 мкм) при повышении температуры в интервале 50—200°C со скоростью 25°C/мин. C_H составляет 1 мг/л при $S_r = 0,03$.

Жидкостную экстракцию и дериватизацию применяют и для определения в природных водах такого приоритетного загрязнителя, как формальдегид.

Один из вариантов газохроматографического определения формальдегида в воде и почве в виде производного с 2,4-ДНФГ приводится в работе [69]. Для извлечения примесей CH_2O из воды 1 мл воды помещают в пенициллиновый флакон, приливают 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2 М HCl и 1 мл толуола. Полученную смесь встряхивают в течение 30 мин на механическом вибраторе, после чего переливают ее в колбочку с оттянутым дном, пипеткой отбирают водный (нижний) слой и отбрасывают. Верхний, толуольный слой, содержащий 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, помещают в небольшую коническую колбочку и добавляют микрошприцем 50 мкл толуола, перемешивая смесь до полного растворения осадка. Полученный раствор (2 мкл) анализируют на хроматографе с ПИД.

Для извлечения примесей формальдегида из почвы (см. также главу III) образец (100—150 мг почвы) помещают в колбу Эрленмейера емкостью 1 л с притертой пробкой, приливают 250 мл дистиллированной воды и встряхивают на механическом вибраторе в течение 1 ч. После отстаивания жидкости и оседания твердых частиц отбирают пипеткой 1 мл прозрачного водного раствора, из которого извлекают формальдегид, как описано выше. Компоненты смеси разделяют на колонке из нержавеющей стали (3 м Ч3 мм) с 5% силикона SE-30 на хроматоне N при 200°C с ПИД. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. П.42.

Проверку правильности и воспроизводимости анализа при определении формальдегида в воде осуществляли с помощью стандартных растворов CH_2O в дистиллированной воде, приготовленных гравиметрическим методом (табл. П.33). Для аналогичной цели использовали насыщение образцов почвы раствором формальдегида с концентрацией 0,1 мг/л.

Таблица П.33. Проверка правильности анализа при определении формальдегида в воде и почве (C в мг/л; $P = 0,95$) [69]

m	C_1	Введено формальдегида	C_2	S_1	S_2	$\square C$	$\square C \pm \square_{\text{с}}$
Вода (n = 5)							

0,11	0,11	0,36	0,51	0,02	0,07	0,40	0,40 ± 0,08
0,33	0,38	0,71	1,10	0,09	0,29	0,72	0,72 ± 0,30
0,52	0,56	1,20	1,72	0,09	0,11	1,20	1,20 ± 0,16
1,20	1,30	2,08	3,14	0,20	0,46	1,84	1,84 ± 0,60
Почва (n = 6)							
0,8	0,9	2,2	2,7	0,15	0,50	1,8	1,8 ± 0,6
0,6	0,7	2,0	3,0	0,10	0,40	2,3	2,3 ± 0,5
1,0	0,9	2,7	3,4	0,20	0,70	2,5	2,5 ± 0,8
1,0	1,2	3,2	4,7	0,20	0,85	3,5	3,5 ± 0,9

Использование ПИД вместо ЭЗД в этой методике имеет свои преимущества, поскольку ПИД гораздо более надежен и прост в обращении, а интервал определяемых содержаний достаточно широк (0,02—10,0 мг/л), чтобы использовать методику не только для анализа питьевой и природной воды, но и сточных вод с высоким содержанием загрязняющих веществ [69].

Эта методика была утверждена в качестве стандартной Минздравом России [38] для определения формальдегида в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Для определения следовых количеств трифторуксусной кислоты методом ГХ/ПФА/ЭЗД в воде, почве и растительности [47] целевые компоненты извлекали из воды экстракцией смесью серной кислоты с метанолом с одновременным получением производного — метилового эфира кислоты. Далее анализ на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с Пореплотом QHT при повышении температуры колонки в интервале 110—250°C со скоростью 40°C/мин. Предел обнаружения в воде составил 6,5 нг/л, в почве — 0,20 нг/г, а в растительности (сухой материал) — 0,34 нг/г.

При определении анионов (цианид-, йодид-, нитрат-, сульфид- и роданид-ионы) в виде летучих органических производных их экстрагировали из воды раствором пентафторбензилбромида в метиленхлориде и анализировали полученный раствор фторпроизводных с ЭЗД на насадочной колонке с силиконом при программировании температуры в интервале 140—220°C [48]. При $S_r = 0,029$ S_n составляет 0,01—0,4 нмоль/мл. Для обнаружения нитритов в природных водах [49] к 150 мл воды добавляли раствор, содержащий сульфат цинка, гидроксид натрия, серную кислоту и йодид калия в гексане. Производное реакции — моноацетон — определяли методом ГХ/ЭЗД после разделения продуктов реакции на капиллярной колонке (30 м Ч 0,75 мм) с силиконом SPB-35 при 110°C. По этой методике определяли 0,008 мг/л нитритов при $S_r = 0,08$ в дождевой, озерной, болотной и питьевой (нехлорированной) водах. Определению могут мешать лишь очень большие количества сульфит-, сульфат- и хлорат-ионов.

Значительные содержания некоторых ионов (сульфид-, хлорид-, бромид- и йодид-ионы) могут помешать и определению нитритов в водопроводной и природных водах методом ГХ/ПИД после получения производных по реакции диазотирования с 2-аминобифенил (2-фениланилином) в кислой среде, термогидролиза диазосоединения с образованием 2-фенилфенола, экстракции его гексаном и анализа полученных продуктов на капиллярной колонке (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом

* Циклический кетон (2-гидроксициклопентатриенон).

SE-54 [50]. Выход производных 98,5%. Предел обнаружения 5 мкг/л. Органические соединения пробы так же реагирующие с нитритами в кислой среде с образованием нитрозопроизводных или с ионом диазония с образованием азокрасителей, удаляют, очищая пробы воды в патроне с C_{18} .

Метод, основанный на гидрогенолизе связей C—N, используют для определения общего органического азота в водных средах [51]. Образующийся в результате реакции аммиак дериватизируют до гексаметилентетрамина (уротропина):



Конечный пробукт анализировали на стеклянной насадочной колонке размером 1 м Ч 4 мм (внутреннюю поверхность которой предварительно обрабатывали водным раствором щелочи) с 5% ПЭГ 20 М и 5% КОН на хроматоне NAW при 170°C. Применение ТИД позволяет определять органический азот на уровне 0,01 мг/л. Для конечного определения можно использовать и такие производные аммиака, как основания Шиффа [51], которые детектируют с ПФД ($C_H=1,5$ пмоль). Однако по трудоемкости и многостадийности этот вариант дериватизации уступает реакции с образованием уротропина.

В последнее время все более актуальной становится проблема определения в природных водах металлоорганических соединений, особенно органических соединений олова в морской воде, куда они попадают (например, в акваториях морских портов) из краски, используемой для покрытия днищ судов. Эти методы основаны, главным образом, на этилировании оловоорганических соединений (ООС) в водной среде с помощью тетраэтилбората натрия с последующей экстракцией полученных производных гексаном [52], метиленхлоридом [53] или гексаном, содержащим 0,2% трополона* [54].

Используя ГХ/МС, этим методом можно определить в океанической воде фемтограммовые (0,7—2 фг) количества ООС [55]. Рутинные анализы реальных проб воды позволяют определять в 1 л 1—100 пг ООС [55].

Моно-, ди-, три-, тетрабутильные и фенильные соединения олова определяли в воде после экстракции 0,1%-ным раствором трополона в бензоле [56], гексане [57] или пентане [58]. В одной из этих рутинных методик пробу воды (1 л) подкисляли 10 мл НВг до рН = 4, экстрагировали целевые компоненты 300 мл 0,07%-ного раствора трополона в гексане. Экстракт выпаривали до 5 мл и обрабатывали реактивом Гриньяра (пентилмагнийбромид), нагревали смесь с обратным холодильником 1 ч при 40°C. Отделяли органический слой, упаривали до 2 мл и полученный раствор очищали на колонке с флорисилом, после чего элюировали полученные производные 5 мл пентана. К полученному элюату добавляли 0,165 мкг метилдифенилолова (внутренний стандарт), упаривали смесь до 0,5 мл и анализировали 5—10 мкл конечного продукта на капиллярной колонке (15 м Ч 0,53 мм) с силиконом SPB-1 при программировании температуры в пределах 50—250°C. Степень извлечения ООС из воды около 90%. С помощью ПФД (610

* Обеззараживание водопроводной воды озоном вводится с 2002 г. на некоторых водоочистных сооружениях Москвы. Озон получают на установках, гораздо более эффективных, чем европейские.

нм) можно обнаружить в воде 20 нг/л бутильных и 40 нг/л фенильных соединений ртути [57].

Для детектирования продуктов дериватизации ООС чаще всего используют ПФД [53, 56–58], а также ПИД [58], МСД [54, 55] или АЭД [52]. Последние два детектора предпочтительнее, особенно АЭД, так как помимо низкого предела детектирования этот элементспецифический детектор обеспечивает очень высокую селективность определения целевых компонентов [4].

ПФД используют и в рутинных методиках для определения ООС [59, 60] после экстракции контролируемых компонентов из воды метилхлоридом и превращения ООС в летучие гидриды в реакторе с NaBH_4 [59]. Полученные производные анализируют на насадочных или капиллярных колонках с программированием температуры. Определяемые содержания составляют 0,3–18 пг олова.

При определении ООС в морской воде, донных отложениях и моллюсках эти токсичные соединения выделяют из образца экстракцией 0,3%-ным раствором трополона в метилхлориде или адсорбируют ООС из воды в патроне с C_{18} или Карбопаком [60]. Сорбционный метод удобен для применения в полевых условиях. Для конечного определения ООС применяют ГХ/ПФД или ГХ/МС после синтеза амильных производных соединений олова по реакции Гриньяра. В качестве альтернативного метода можно использовать ААС после элюирования ООС из трубки с сорбентом, но уже без синтеза производных [60]. Предел обнаружения ООС в воде равен 0,001 ppb при $S_r = 0,10$.

Метод ГХ/ААС используют и для определения в экологических пробах алкильных соединений свинца после перевода их в бутил-производные по реакции Гриньяра или экстракции три- и диалкилсвинца в виде дитиокарбаминатов пентаном [61]. Для определения органических соединений свинца в воде [62], снеге [63] и других образцах [64] после синтеза производных (реакция Гриньяра) лучше других детекторов зарекомендовал себя АЭД (см. выше). Он дает возможность однозначно идентифицировать эти чрезвычайно токсичные соединения в сложных матрицах и определить их с C_H на уровне 0,2–0,3 пг.

Этот же детектор [64] или МСД [65, 66] применяют для обнаружения в воде других металлоорганических соединений (МОС) — Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Hg и др. после дериватизации целевых компонентов по реакции образования гидридов в режиме «on-line» [65] или после этилирования в этом же режиме в реакторе с $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [66]. В последней методике рассмотрена возможность мониторинга метилртути в речной воде с использованием методов ГХ/АФЛС или ГХ/МС/ИСП.

Очень опасные соединения мышьяка — As(3+), As(5+), монометил- и диметиларсенаты — определяли после экстракции и дериватизации контролируемых компонентов в загрязненной речной воде, в которую поступали с/х и промышленные сточные воды [67]. Пробу воды подкисляют (HCl) до pH=2 и экстрагируют соединения мышьяка метилтиогликолятом и циклогексаном. Полученный экстракт анализируют методом ГХ/ПИД на капиллярной колонке (10 м Ч 0,53 мм) с силиконовой НЖФ. Содержащиеся в этих же пробах неорганические соединения мышьяка определяют методом ААС после генерации летучих гидридов (см. выше).

На принципах дериватизации построен автоматический анализатор содержания озона в воде — ФЛЮОРАТ-АО-2 (фирма «Люмэкс», Санкт-Петербург). Хлорирование воды имеет целый ряд недостатков, одним из которых является образование хлорфенолов — источников возникновения диоксинов. К числу наиболее прогрессивных методов обеззараживания воды относится обработка ее озоном. После этой стадии водоподготовки вода должна соответствовать определенным санитарным и технологическим требованиям, и автоматический анализатор применяют для контроля качества обработанной воды*.

Принцип действия анализатора ФЛЮОРАТ-АО-2 основан на дозировании пробы и селективного реагента, проведении в потоке химической реакции между озоном и реагентом, измерении интенсивности люминисценции полученного производного и сравнении ее со стандартом. Этот анализатор применяют для автоматического непрерывного контроля содержания озона в воде, технологических водных потоках, в сточных водах очистных сооружений, на природоохраненных объектах и на станциях водоподготовки.

Диапазон определяемых содержаний озона составляет 0,01—5 мг/л при относительной погрешности 20—50%. Предусмотрена автоматизация процесса отбора пробы, ее обработки, анализа содержания озона и очистки всей системы. Время анализа одной пробы — до 10 мин. Прибор имеет цифровую индикацию результатов анализа и может управляться от внешнего компьютера.

Метод пробоподготовки, основанный на комбинации ЖЖ-экстракции и дериватизации контролируемых компонентов, применяется во многих стандартных методиках определения загрязняющих веществ в воде. Ниже подробно рассмотрены некоторые зарубежные методики (Европа и США), в которых пробоподготовка основана именно на этих принципах.

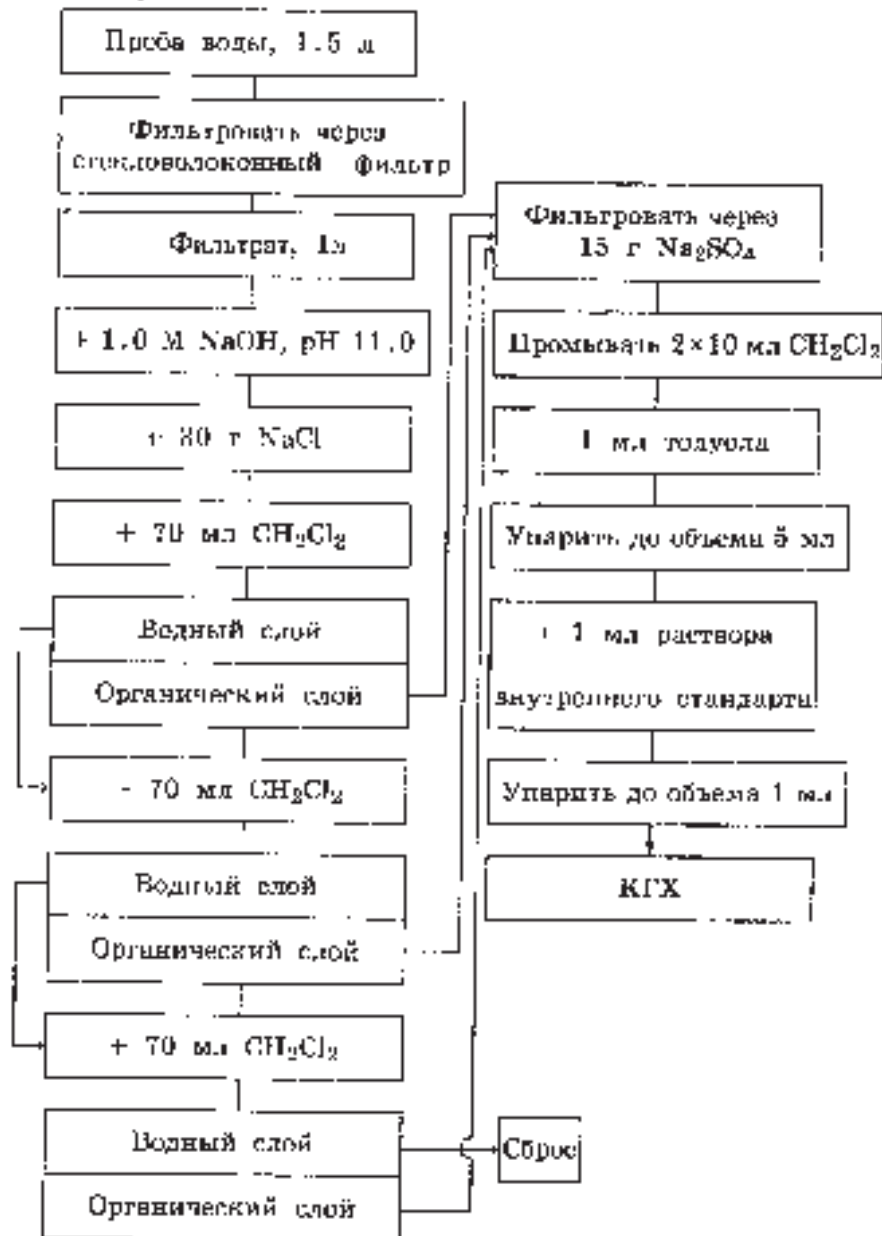
2.2.4.1. Анилины и нитроароматические соединения

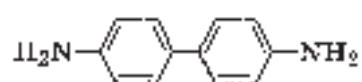
Перечень анилинов и нитроароматических соединений, представляющих интерес с точки зрения охраны окружающей среды, насчитывает 36 соединений, семь из которых включены в список приоритетных для Европейского сообщества загрязняющих веществ [1].

Определение галоген- и алкилзамещенных анилинов и нитроароматических веществ в питьевой, поверхностной и почвенных водах может быть осуществлено после жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракции методом капиллярной газовой хроматографии с термоионным детектором (КГХ/ТИД), либо с масс-спектрометрическим детектированием компонентов (КГХ/МС). Особая осторожность необходима в том случае, если подозревается наличие в пробе предшественников анилинов; например, гербициды на основе мочевины могут образовывать анилины при термическом разложении в системах пробоподготовки.

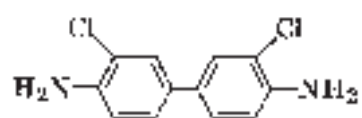
- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. Анилин | 19. 3-Нитротолуол |
| 2. 4-Броманилин | 20. 4-Нитротолуол |
| 3. 2-Хлоранилин* | 21. 2,3-Динитротолуол |
| 4. 3-Хлоранилин* | 22. 2,4-Динитротолуол |
| 5. 4-Хлоранилин* | 23. 2,6-Динитротолуол |
| 6. 3-Хлор-4-фторанилин | 24. 3,4-Динитротолуол |
| 7. 3-Хлор-4-метоксианилин | 25. 2-Метил-3-нитроанилин |
| 8. 3-Хлор-4-метиланилин | 26. 2-Метил-4-нитроанилин |

Схема проведения анализа





Бензидин



3,3'-Дихлорбензидин

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| 9. 4-Хлор-2-метиланилин | 27. 2-Метил-5-нитроанилин |
| 10. 2,4-Дихлоранилин* | 28. 2-Метил-6-нитроанилин |
| 11. 2,5-Дихлоранилин* | 29. 4-Метил-3-нитроанилин |
| 12. 2,6-Дихлоранилин* | 30. 5-Метил-2-нитроанилин |
| 13. 3,4-Дихлоранилин* | 31. 2,4,6-Тринитротолуол |
| 14. 2,6-Диэтиланилин | 32. 1,2-Динитробензол |
| 15. 2,6-Диметиланилин | 33. 1,3-Динитробензол |
| 16. 2-Этил-6-метиланилин | 34. 1,4-Динитробензол |
| 17. Нитробензол | 35. 2-Амино-4,6-динитротолуол |
| 18. 2-Нитротолуол | 36. 4-Амино-2,6-динитротолуол |

Примечание: звездочками обозначены соединения, включенные в список Европейского сообщества

Принцип метода

Пробу воды подщелачивают до pH 9,0 перед твердофазной экстракцией или до pH 11,0 перед жидкостно-жидкостной экстракцией. Затем анилины и нитроароматические вещества анализируют методом капиллярной хроматографии с термоионным детектором (КГХ/ТИД), либо методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием.

Чувствительность

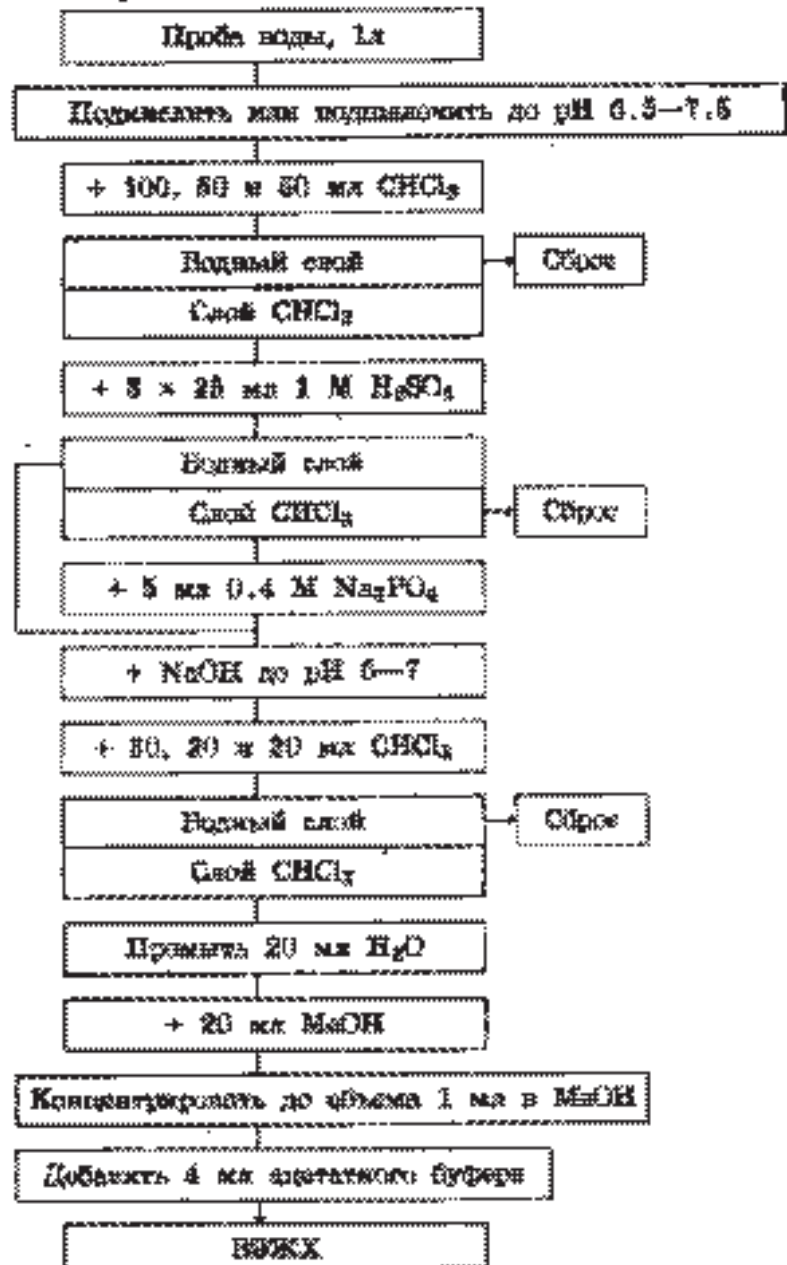
- 0,025 ppb при анализе анилинов;
- 0,050 ppb при анализе нитроароматических соединений.

Методика. Жидкостно-жидкостная экстракция с последующим анализом по схеме КГХ/ТИД или КГХ/МС [1]

Материалы

- Химикаты
 - хлорид натрия, ч.д.а.;
 - безводный сульфат натрия;
 - толуол;
 - дихлорметан, чистый на нанограммовом уровне;
 - нитрил гептадекановой кислоты (внутренний стандарт);
 - нитрил октадекановой кислоты (внутренний стандарт);
- Растворы
 - Исходные растворы внутренних стандартов (400 мкг/мл): по 20 мг нитрила гептадекановой кислоты и нитрила октадекановой кислоты растворяют в 50 мг этилацетата.
 - Растворы внутренних стандартов (1 мкг/мл): 250 мкл исходного раствора нитрила гептадекановой кислоты и нитрила октадекановой кислоты разбавляют 100 мл этилацетата.
 - Гидроксид натрия, 1,0 М.
- Оборудование и вспомогательные устройства
 - складчатые фильтры;
 - делительная воронка на 2 л;

Схема проведения анализа



- воронка диаметром 15 см;
 - ротационный испаритель и водяная баня;
 - круглодонная стеклянная колба на 500 мл.
- Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с термоионным или масс-селективным детектором;
 - испаритель для ввода проб с программированием температуры (см. примечания);
 - капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Подготовка пробы к анализу

- Пробу воды (> 1 л) фильтруют через два стекловолоконных фильтра.
- 1000 мл фильтрата переносят в делительную воронку объемом 2 л.
- Подщелачивают пробу до pH 11,0 раствором 1,0 М гидроксида натрия.
- Добавляют 30 г хлорида натрия.
- Пробу экстрагируют тремя порциями по 70 мл дихлорметана.
- Объединенные органические экстракты фильтруют через 15 г безводного сульфата натрия.
- Осадок на фильтре дважды промывают порциями по 10 мл дихлорметана.
- К экстракту добавляют 1 мл толуола в качестве антиоксиданта.
- Растворитель выпаривают, оставляя приблизительно 5 мл жидкой фазы.
- Добавляют 1 мл раствора внутреннего стандарта.
- Полученный раствор концентрируют до объема 1 мл.
- В колонку хроматографа вводят 5 мкл раствора.

2.2.4.2. Бензидины

Бензидин и 3,3'-дихлорбензидин — ядовитые канцерогенные соединения, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе красителей. Природоохранное законодательство ограничивает их поступление в объекты окружающей среды, и оба эти вещества включены в приоритетные списки ЕРА США и ЕС.

Ниже описана процедура количественного анализа этих соединений в воде методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием [1].

Принцип метода

Пробу воды доводят до pH 6,5—7,5 и экстрагируют хлороформом. Бензидины извлекают повторной экстракцией раствором 1 М серной кислоты и после нейтрализации вновь экстрагируют хлороформом. Анализ проводят на жидкостном хроматографе с электрохимическим детектором.

Чувствительность метода

- 0,01 ppb.

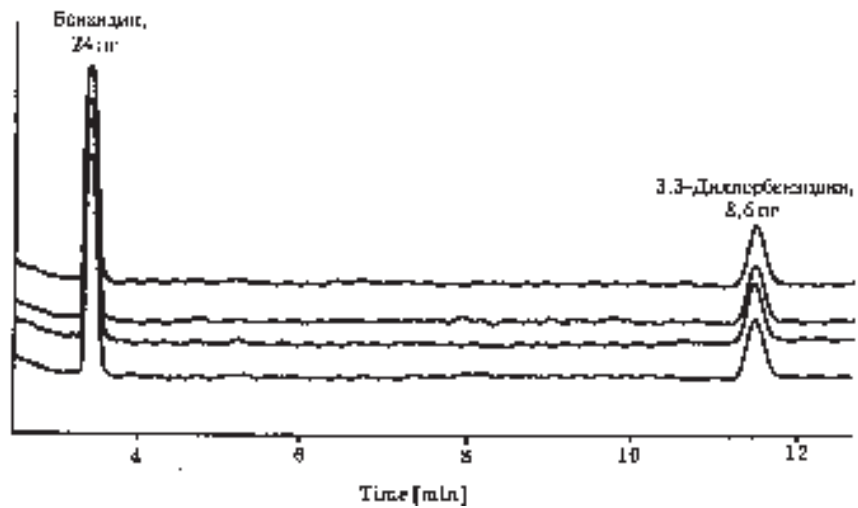


Рис. II.43. Воспроизводимость величин площадей пика бензидина не хуже $S_r=2\%$.

Жидкостно-жидкостная экстракция и анализ методом ВЭЖХ/ЭХД [1]

Материалы

- Химикаты
 - бензидин и 3,3'-дихлорбензидин;
 - метанол, чистый на нанограммовом уровне;
 - хлороформ, чистый на нанограммовом уровне;
 - уксусная кислота, ч.д.а.;
 - серная кислота, ч.д.а.;
 - гидроксид натрия, ч.д.а.;
 - тригидрат ацетата натрия;
 - декагидрат тринатрийфосфата;
 - вода, чистая для ВЭЖХ;
 - ацетонитрил, чистый для ВЭЖХ.
- Растворы
 - гидроксид натрия, 5 М;
 - серная кислота, 1 М;
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, 0,4 М;
 - буфер из ацетата натрия, 0,1 М (5,8 мл уксусной кислоты и 13,6 мл тригидрата ацетата натрия растворяют в 1 л воды, чистой для ВЭЖХ) и раствор 0,001 М Na_2EDTA в воде.
- Вспомогательное оборудование
 - Делительные воронки на 250 мл и на 2 л;
 - ротационный испаритель.
- Приборы

- Прибор ВЭЖХ (изократический) с амперометрическим детектором.
- Колонка для ВЭЖХ, пригодная для разделения анализируемых компонентов.

Подготовка пробы

- Пробу воды (1 л) подкисляют серной кислотой или подщелачивают гидроксидом натрия до pH 6,5—7,5.
- Пробу экстрагируют тремя порциями дихлорметана (100, 50 и 50 мл).
- Бензидины извлекают из экстракта тремя порциями (по 25 мл) 1 М раствора серной кислоты.
- К полученному кислому раствору добавляют 5 мл 0,4 М раствора тринатрийфосфата, прикапывают 5 М раствор NaOH до pH 6—7.
- Повторную экстракцию бензидинов проводят последовательно порциями хлороформа (30, 20 и 20 мл).
- Объединенный хлороформный экстракт промывают 20 мл воды.
- Добавляют 20 мл метанола и выпаривают раствор в ротационном испарителе до объема 5 мл.
- Пробу концентрируют до объема 0,5 мл в слабом токе азота.
- Остаток растворяют в 2 мл метанола, вновь концентрируют до объема 1 мл и растворяют в 5 мл ацетатного буфера.
- В колонку жидкостного хроматографа вводят 20 мл полученного раствора.

Условия проведения анализа ВЭЖХ с электрохимическим детектором (ЭХД)

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Жидкостный хроматограф HP 1050
 - Детектор Электрохимический детектор
HP 1049
 - Параметры ВЭЖХ
 - Колонка 250 Ч 4 мм, 5 мкм
Сферисорб ODS2
 - Дозатор Автоматический дозатор пере-
менного объема
 - Подвижная фаза 0,1 М раствор ацетата натрия
(+0,001 М Na₂EDTA в смеси
воды и ацетонитрила (1:1))
 - Объем пробы 20 мкл
 - Расход подвижной фазы 0,8 мл/мин
 - Температура колонки 40°C
 - Параметры детектирования
 - Рабочий электрод остеклованный углеродный

- Электрод сравнения
- Режим

AgCl/KCl

Режим с предварительной обработкой (электрохимическое самоочищение) в такой последовательности: рабочий потенциал 0,6 В, окислительный очистительный потенциал —0,1 В, окислительное очищение 400 мс, восстановительное очищение 300 мс, длительность фазы измерения 300 мс.

Результат анализа

Смесь бензидина и 3,3'-дихлорбензидина на пикограммовом уровне (24 и 18,6 пг, соответственно) анализировали три раза. Наложённые друг на друга хроматограммы представлены на рис. П.43. Воспроизводимость лучше чем 2% RSD. В случае бензидина чувствительность определения составила 0,08 ppb при обогащении пробы всего лишь с коэффициентом 3.

2.2.4.3. Оловоорганические соединения

Анализ моно-, ди-, три- и тетраалкилированных оловоорганических соединений в объектах окружающей среды становится все более важным.

Список приоритетных для ЕС загрязнителей включает 8 оловоорганических соединений, которые после дериватизации могут быть проанализированы посредством капиллярной газовой хроматографии с атомно-эмиссионным (АЭД) или масс-спектрометрическим детектором. Описанные методы пригодны для анализа микропримесей и других металлоорганических соединений, например, органических соединений свинца, ртути и мышьяка [1].

Метилловотрихлорид	Трибутиловооксид*
Диметилловодихлорид	Соли трибутилолова
Триметилловохлорид	Тетрапропилово
Трипропиловохлорид	Тетрабутилово*
Дипропилоловодихлорид	Тетрапентилово
Бутиловотрихлорид	Трифениловооацетат*
Дибутиловодихлорид	Трифениловохлорид*
Дибутиловооксид	Трифениловогидрохлорид*
Соли дибутилолова*	

* Звездочкой отмечены соединения, включенные в список приоритетных для ЕС загрязнителей.

Принцип метода

Пробу воды подкисляют и экстрагируют комплексообразующим агентом, таким как трополон или дитиокарбамат диэтилнатрия (NaDDTS). Оловоорганические

соединения дериватизируют до тетраалкилзамещенных производных реактивом Гриньяра и анализируют КГХ/АЭД, регистрируя эмиссионную линию олова (300,4 нм), или методом КГХ/МС в режиме селективного детектирования ионов.

Для обозначения оловоорганических соединений, образующихся при дериватизации, используют сокращения, приведенные в табл. П.34.

Таблица П.34. Оловоорганические соединения

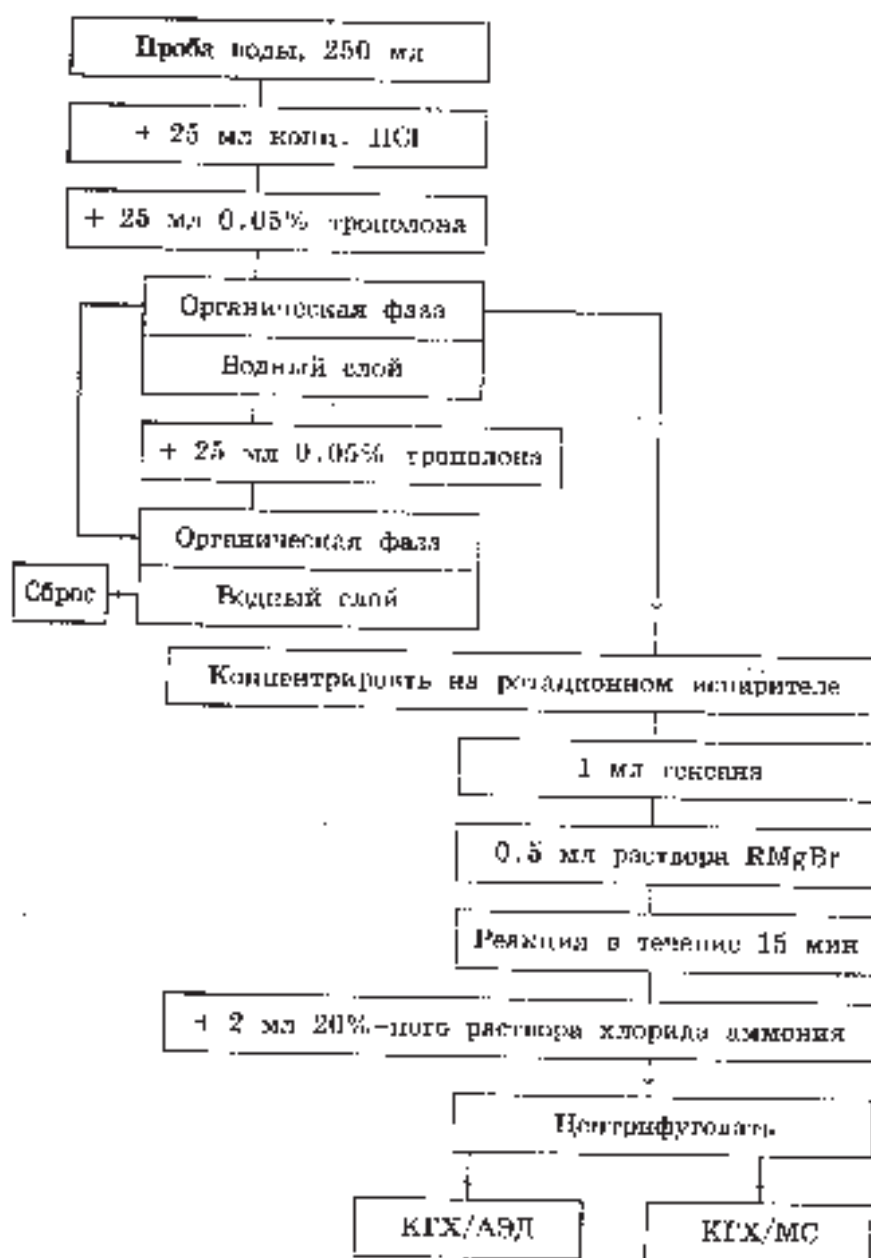
Вещество	Дериватизация посредством MeMgBr(a)	Аббревиатура*
1. Метилловотрихлорид	Тетраметилолово	TeMT
2. Диметилловодихлорид	Тетраметилолово	TeMT
3. Триметилловохлорид	Тетраметилолово	TeMT
4. Дипропиловодихлорид	Дипропилдиметилолово	DPrT
5. Трипропиловохлорид	Трипропилметилолово	TPrT
6. Бутиловотрихлорид	Бутилтриметилолово	MBT
7. Дибутиловодиоксид	Дибутилдиметилолово	DBT
8. Дибутиловооксид	Дибутилдиметилолово	DBT
9. Соли дибутилолова	Дибутилдиметилолово	DBT
10. Трибутиловооксид	Трибутилметилолово	TBT
11. Трибутилолово	Трибутилметилолово	TBT
12. Тетрапропилолово	Тетрапропилолово	TePrT
13. Тетрабутилолово	Тетрабутилолово	TeBT
14. Тетрапентилолово	Тетрапентилолово	TePT
15. Трифенилолово	Трифенилметилолово	TPhT
16. Трифенилоловохлорид	Трифенилметилолово	TPhT
17. Трифениловогидроксид	Трифенилметилолово	TPhT

Вещество	Дериватизация посредством PeMgBr (б)	Аббревиатура
1. Метилловотрихлорид	Метилтрипентилолово	MMT
2. Диметилловодихлорид	Диметилдипентилолово	DMT
3. Триметилловохлорид	Триметилпентилолово	TMT
4. Дипропиловодихлорид	Дипропилдипентилолово	DPrT
5. Трипропиловохлорид	Трипропилпентилолово	TPrT
6. Бутиловотрихлорид	Бутилтрипентилолово	MBT
7. Дибутиловодиоксид	Дибутилдипентилолово	DBT
8. Дибутиловооксид	Дибутилдипентилолово	DBT
9. Соли дибутилолова	Дибутилдипентилолово	DBT
10. Трибутиловооксид	Трибутилпентилолово	TBT
11. Трибутилолово	Трибутилпентилолово	TBT
12. Тетрапропилолово	Тетрапропилолово	TePrT
13. Тетрабутилолово	Тетрабутилолово	TeBT
14. Тетрапентилолово	Тетрапентилолово	TePT
15. Трифенилолово	Трифенилпентилолово	TPhT
16. Трифенилоловохлорид	Трифенилпентилолово	TPhT
17. Трифениловогидроксид	Трифенилпентилолово	TPhT

* Сокращения, используемые в литературе, обычное не дают информации о природе радикала в реактиве Гриньяра;

(a) метилмагнийбромид (б) пентилмагнийбромид

Схема проведения анализа



Чувствительность

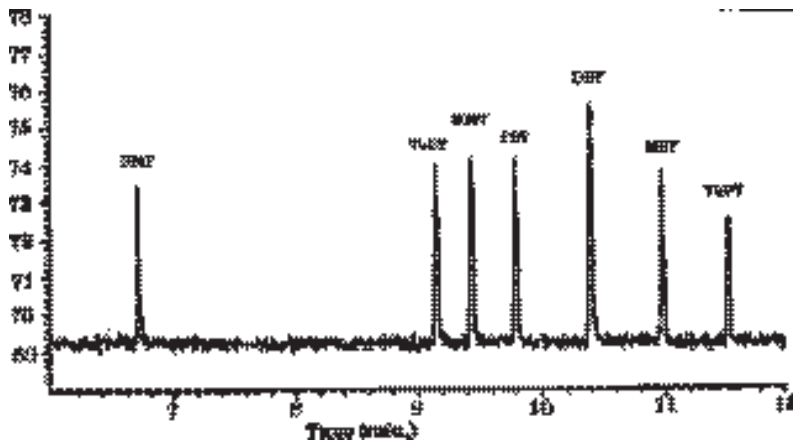


Рис. П.44. КГХ/АЭД анализ стандартной смеси оловоорганических соединений. Дериватизация пентилмагнийбромидом.

— на уровне 1 ppb и менее при рутинных анализах

Описание методик

Методика 1. Экстракция трополоном с последующим анализом по схеме КГХ/АЭД или КГХ/МС [1]

Материалы

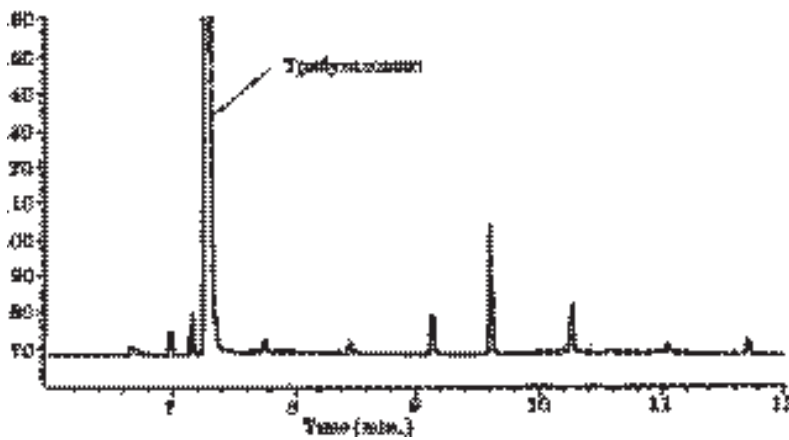


Рис. П.45. КГХ/АЭД анализ реальной пробы воды. Дериватизация метилмагнийбромидом.

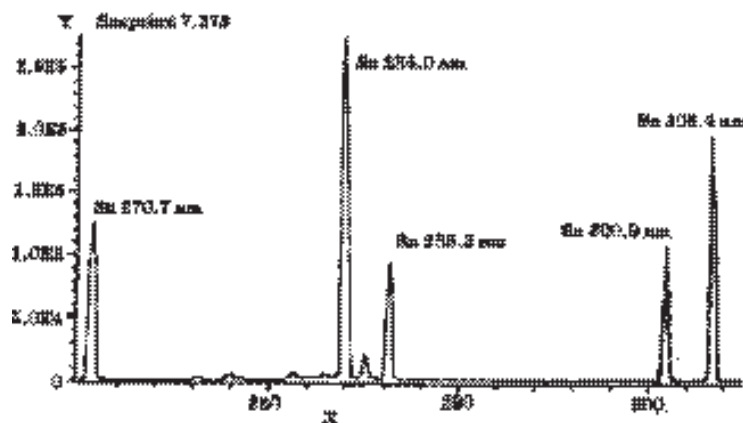


Рис. П.46. «Моментальный снимок пика» трибутилметилолова с временем удерживания 7,273 мин (см. рис. П.45).

- Химикаты
 - эталоны оловоорганических соединений (фирмы Janssen Chimica и Aldrich);
 - гексан, ч.д.а.;
 - метанол, ч.д.а.;
 - реактив Гриньяра, метилмагнийбромид, раствор 3,0 М в диэтиловом эфире (Aldrich)
 - пентилмагнийбромид, раствор 2,0 М в диэтиловом эфире (Aldrich)
 - хлорид аммония, ч.д.а., 37%;
 - трополон, 98% (Janssen Chimica).
- Растворы
 - стандартный раствор оловоорганических соединений в метаноле (25

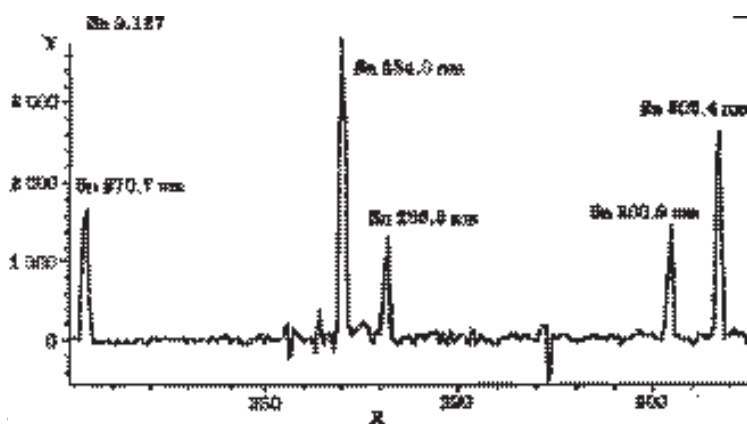


Рис. П.47. «Моментальный снимок пика» с временем удерживания 9,127 мин (см. рис. П.45).

мг/л);

- 0,05% трополона в гексане;
- 20% водный раствор хлорида аммония.

- Вспомогательные устройства и оборудование

- шприц на 10 мкл;
- пластиковые шприцы на 5 мл с иглами типа «микроскальпель»;
- пробирки для проведения реакции;
- набор пипеток;
- делительная воронка на 500 мл;
- набор лабораторной посуды;
- ротационный испаритель.

- Приборы

- капиллярный газовый хроматограф с атомно-эмиссионным или масс-селективным детектором;
- испаритель без деления потока или дозатор для прямого ввода пробы в колонку;
- капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Подготовка пробы к анализу

- 25 мл соляной кислоты добавляют к 250 мл анализируемой воды.
- Пробу воды экстрагируют дважды порциями по 25 мл 0,05% раствора трополона.
- Гексан удаляют на ротационном испарителе, осадок вновь растворяют в 1 мл гексана.
- 0,5 мл реактива Гриньяра (метилмагнийбромид или пентилмагнийбромид) добавляют к раствору и после завершения реакции, проходящей при комнатной температуре в течение 15 мин, избыток реактива разлага-

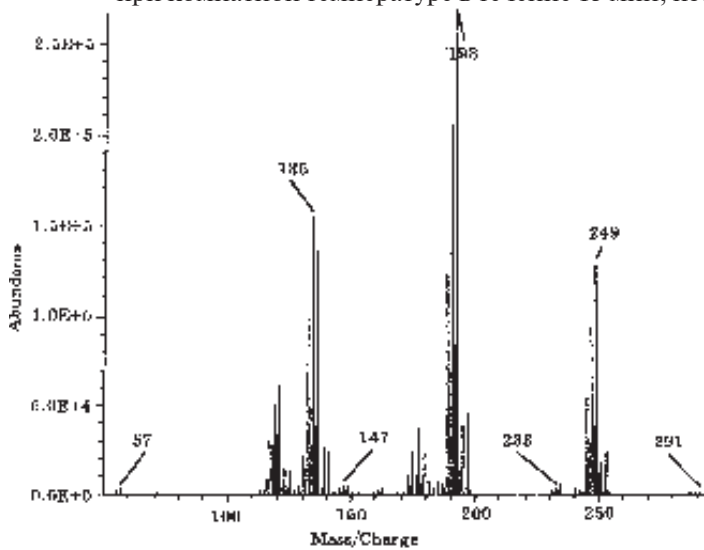


Рис. П.48. Полный масс-спектр трибутилметилолова, полученный в режиме сканирования.

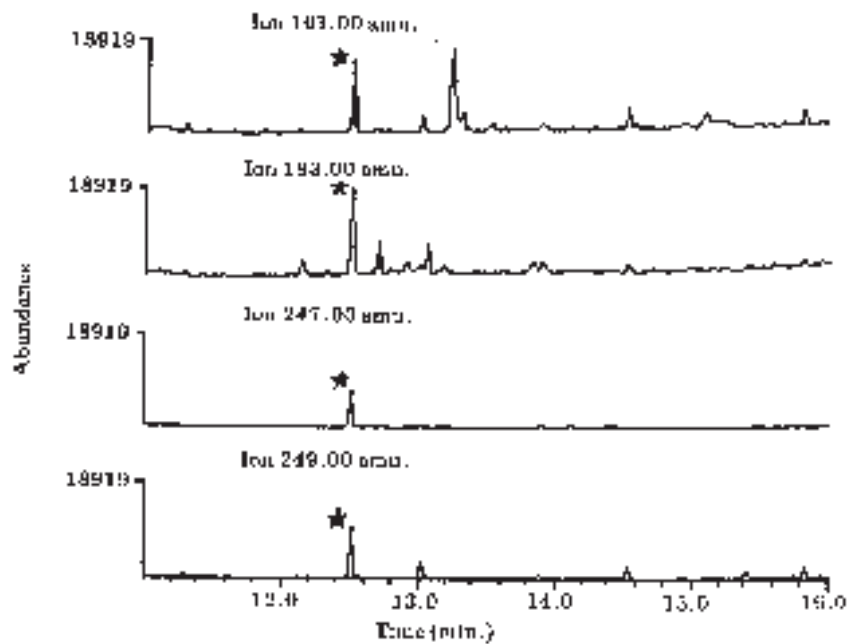


Рис. II.49. Анализ реальной пробы воды методом КГХ/МС. Пик трибутилолова обозначен звездочкой.

- ют добавлением 2 мл 20%-ного водного раствора хлорида аммония.
- Если верхний слой гексана помутнел, его осветляют центрифугированием.
- В колонку хроматографа вводят 1 мкл полученного раствора.

Условия проведения анализа КГХ с атомно-эмиссионным детектированием

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Газовый хроматограф НР 5890А, серия II
 - Автосамплер НР 7673А
 - Детектор НР 5921А
 - Параметры газохроматографического разделения
 - Тип испарителя с делением/без деления
потока
 - Температура испарителя 320°С;
 - Колонка 25 м x 320 мкм x 0,17 мкм
НР-1

— Соединение колонки с детектором	прямое (конец колонки вводят в ячейку детектора)
— Режим программирования термостата колонки	50°C в течение 1 мин, 15°C/мин до 260°C
— Расход газа-носителя через колонку	гелий, 10 кПа (1 атм)
— Соотношение деления потока	без деления
— Объем пробы	1 мкл
• Параметры АЭД	
— Тип испарителя	с делением/без деления потока
— Элемент	олово
— Длина волны	303,4 нм
— Газ для продувки	O ₂ /H ₂
— Поток газа на продувку	250 мл/мин
— Поток на очистку спектрометра	азот, 2 л/мин
— Используемый обратный поток растворителя	включение: 0,1 мин, выключение: 0,3 мин
— Температура переходной линии	330°C
— Температура ячейки	330°C
— Температура воды	63°C

Результаты анализа

Результаты анализа методом КГХ/АЭД нескольких оловоорганических соединений показаны на рис. П.44.

АЭД обладает высокой чувствительностью и селективностью. На рис. П.45 показана хроматограмма метилпроизводных, экстрагированных из реальной пробы воды описанным выше методом. Было обнаружено несколько оловоорганических соединений; наибольшая концентрация приходилась на трибутилметиллово, которое образуется в процессе дериватизации из солей трибутиллово. Преимущество АЭД заключается в том, что оловосодержащие вещества могут быть легко идентифицированы при взгляде на «фотографии» (эмиссионные спектры, взятые из файла диодно-матричного сканирования, записанного во время анализа) выходящих пиков.

Рис. П.46 и П.47 показывают «моментальные снимки пиков», выходящих за 7,3 и 9,1 мин соответственно. Пять эмиссионных линий (270,7, 284,0, 286,3, 300,9 и 303,4 нм) подтверждают наличие олова в большом и малом пиках.

Количественное определение осуществляют интегрированием сигнала эмиссионной линии с длиной волны 303,4 нм. Для рутинных анализов достаточно провести калибровку по одному внешнему стандарту, поскольку фактор отклика АЭД для всех оловоорганических соединений равен ± 1 . Многоуровневая калибровка требуется только для определения концентраций ниже 1 ppb. Поскольку АЭД обеспечивает предел детектирования приблизительно 10 пг на вещество, чувствительность при анализе водных проб достижима на уровне ниже 50 ppt.

Условия проведения анализа методом капиллярной хроматографии с МСД

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Газовый хроматограф HP 5890
 - Автосамплер HP 7673A
 - Детектор HP 5971 МСД
 - Параметры газохроматографического разделения
 - Тип испарителя с делением-без деления потока
 - Температура испарителя 320°C
 - Колонка 25 м Ч 250 мкм Ч 0,25 мкм SE-54
 - Режим программирования температуры термостата колонок 50°C до 300°C при 10°C/мин до 260°C
 - Расход газа-носителя через колонку гелий, 100 кПа (1 атм)
 - Соотношение деления потока без деления
 - Объем пробы 1 мкл
 - Параметры МСД
 - Режим работы селективное детектирование ионов (СДИ)
 - Детектируемые ионы, m/z 191, 193, 247, 249
 - Время регистрации одного иона 100 мс/ион

Результаты анализа

Оловоорганические соединения легко определяются методом КГХ/МС. При использовании режима сканирования получены спектры чистых веществ. На рис. II.48 приведен полный масс-спектр трибутилметилолова с характерными кластерами ионов, соответствующими различным изотопам олова. Для селективного и чувствительного определения специфических оловоорганических соединений необходимо работать в режиме множественного детектирования ионов (МДИ). После дериватизации с помощью MeMgBr соединения трибутилолова могут наблюдаться в режиме МДИ при использовании следующих ионов: m/z 191, 193, 247 и 249. Пример КГХ/МС анализа извлеченных экстракцией из воды соединений трибутилметилолова приведен на рис. II.49.

Для однозначной идентификации веществ необходимо наблюдать по крайней мере три иона. Как время удерживания, так и отношение интенсивности ионов при анализе стандартной смеси и неизвестных проб должны совпадать.

Количественное определение проводят таким же образом, как и при анализе методом КГХ/АЭД. Интегрирование сигнала иона с m/z 193 в пробе, содержащей внешний стандарт, и в анализируемой пробе позволяет определить концентрацию компонента. Если на основании нехарактерного соотношения интенсивностей ионов подозреваются наложение пиков, то количественное определение проводят по нескольким ионам (например, с m/z 249 и 191), после чего данные сравнивают.

Примечания.

1. Этот метод применим также и для анализа проб донных отложений (для анализа берут 1 г донных отложений и суспендируют их в 50 мл воды). После добавления 5 мл соляной кислоты и обработки в ультразвуковой бане следует та же процедура подготовки пробы, что и для водных проб.
2. Если одновременно определяют и другие оловоорганические соединения с использованием метода КГХ/МС, то для режима МДИ должны быть выбраны ионы с различными величинами m/z . Готовят стандартную смесь с высокими концентрациями (10 ppm) и анализируют ее в режиме сканирования; три или четыре иона с наибольшими интенсивностями отбирают для каждого определяемого компонента.
3. Коэффициент чувствительности АЭД для оловоорганических соединений менее зависит от структуры вещества, нежели у МСД. Это позволяет проводить калибровку независимо от вещества, что проиллюстрировано таблицами П.35 и П.36.

Таблица П.35. Коэффициент чувствительности для различных оловоорганических соединений при использовании КГХ/АЭД

Соединение	Уровень 1		Уровень 2		Уровень 3		Поправочный коэффициент	Коэффициент S/C
	C	S	C	S	C	S		
Диметилпентилолово	1805	10049	181	1173	18	67	0,9998	5,5371
Тетрабутилолово	2100	13003	210	1505	21	90	0,9998	6,1594
Метилтрипентилолово	2458	14295	246	1598	25	100	0,9999	5,7961
Трибутилпентилолово	1855	12831	185	1399	18	88	0,9999	6,8998
Дибутылпентилолово	1995	13660	199	1456	20	119	1,0000	6,8314
Бутилпентилолово	1785	12569	178	1306	18	88	1,0000	7,0412
Тетрапентилолово	1483	10742	148	1067	15	63	1,0000	7,2634
Среднее значение 6,5041								
Стандартное отклонение 0,6688								
Относительное стандартное отклонение 10,3%								
Для соединения бутилолова:								
Среднее значение 0,7330								
Стандартное отклонение 0,3922								
Относительное стандартное отклонение 5,8%								

Примечание: С — концентрация; S — площадь.

В табл. П.35 соответствующие площади пиков и концентрации различных оловоорганических соединений, определяемых методом КГХ/АЭД, даны с коэффициентами чувствительности, зависящими от концентрации и структуры соединения. Из этих данных видно, что отклик АЭД линеен в диапазоне 10–2000 пг с относительным стандартным отклонением величины коэффициента чувствительности для большинства оловоорганических соединений около 10% и менее 6% для соединений бутилолова. В табл. П.36 приведены коэффициенты чувствительности для оловоорганических соединений, вычисленные по результатам КГХ/МС-анализа. Относительное стандартное отклонение в этом варианте анализа равно 20% для

большинства оловоорганических соединений и составляет более 10% для соединений бутилолова. Только в случае использования для количественного определения иона с m/z 122 относительное стандартное отклонение было менее 10%.

Таблица П.36. Коэффициенты чувствительности при анализе методом КГХ/МС различных оловоорганических соединений

Соединение, параметр анализа	Коэффициент чувствительности		
	Количественное определение при записи хроматограммы по полному ионному току	Количественное определение по иону макси- мальной интен- сивности	Количественное определение по иону с m/z 122
Тетрабутилолово	848690	79907	49096
Метилтрипентилолово	1576180	87380	24937
Трибутилпентилолово	1229127	70425	57237
Дибутилпентилолово	920336	57615	57615
Бутилпентилолово	1160055	67240	60161
Тетрапентилолово	1354514	96874	59166
Среднее значение	1181484	76574	51369
Стандартное отклонение	271073	14313	13530
Относительное стандартное отклонение	22,94%	18,69%	26,34%
Для соединений бутилолова:			
Среднее значение	1039552	68797	56027
Стандартное отклонение	183576	9193	4800

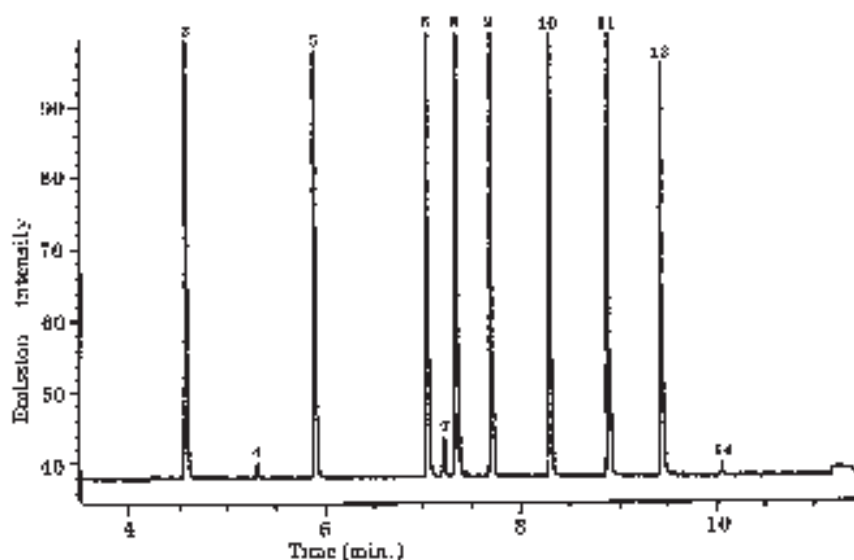


Рис. П.50. Анализ КГХ/АЭД смеси оловоорганических соединений с концентрацией 0,5 ppb. Пики: (3) DMT; (4) TePrT; (5) TPrT; (6) TeBT; (7) DPrT; (8) MMT; (9) TBT; (10) DBT; (11) MBT; (13) TePT.

Схема проведения анализа



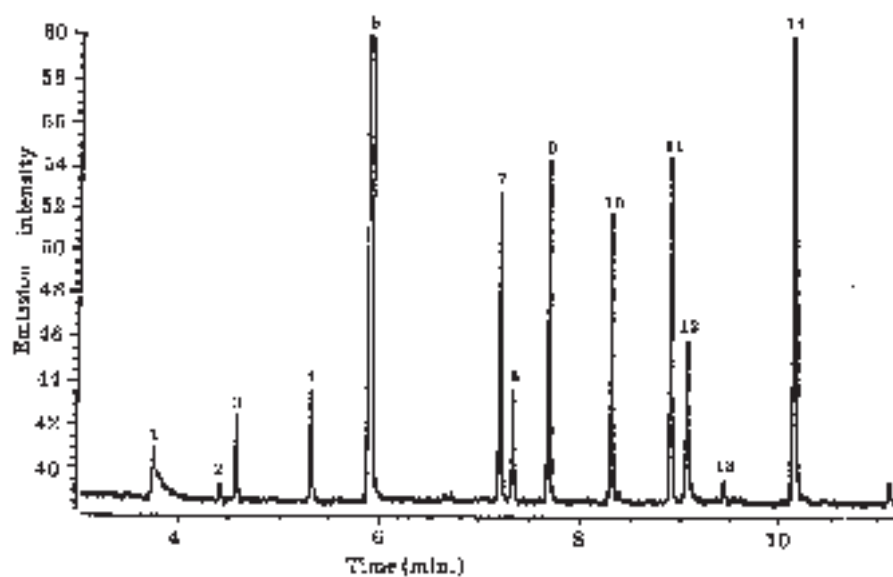
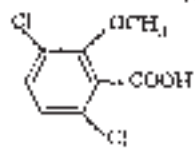


Рис. II.51. Анализ методом КГХ/АЭД реальной пробы воды. Пики: (1) — не идентифицирован; (2) — не идентифицирован; (3) — DMT; (4) ТеPrT; (5) TPrT (BCT); (6) — ТеBT; (7) — DPrT; (8) — MMT; (9) — TBT; (10) — DBT; (11) MBT; (12) — не идентифицирован; (13) — ТеPT; (14) — не идентифицирован.

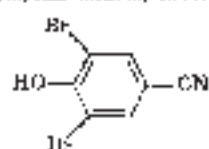
Специальное	R ²	R ³	R ⁴
1. МСРА ^а	-CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H (КС)
2. МСМБ ^а	-CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H
3. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H
4. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H (КС)
5. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl (КС)
6. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl
7. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl (КС)
8. МСР ^а	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl

КС) Оловоорганическое
КС) КС) органическое

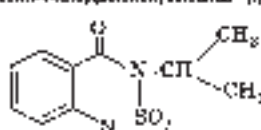
^а МСРА — 12-метил-4-метилсульфоксидоуксусная кислота; МСРБ — 12-метил-4-сульфоксидоуксусная кислота.



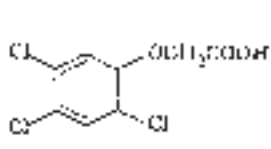
9. Диметилбис



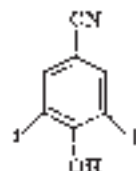
10. Бромоксидет



11. Бензотриол (КС)



12. Трихлорид



13. Иодидид

Относительное стандартное отклонение

17,66%

13,36%

8,57%

Хотя методы КГХ/МС и КГХ/АЭД дают близкие результаты при количественном анализе, сочетание КГХ/АЭД предпочтительнее, если недоступны чистые стандарты анализируемых соединений, поэтому количественное определение с АЭД может быть проведено при использовании в качестве стандарта любого другого оловоорганического вещества.

Для оценки полноты протекания дериватизации проводили различные эксперименты. В целом было найдено, что алкилмагнийбромид более реакционноспособен, нежели алкилмагнийхлорид, и поэтому реагент $RMgBr$ предпочтительнее. При этом можно использовать как метил-, так и пентилмагнийбромид. Пропил- и, особенно, бутилмагнийбромид применять не следует, поскольку образующиеся

производные могут уже присутствовать в отобранной пробе.

Для разложения избытка реактива Гриньяра обычно используют соляную или серную кислоту, но эти кислоты могут вызвать появление лишних пиков на хроматограммах. Предпочтительнее взять 20%-ный раствор хлорида аммония, что обеспечивает получение чистого органического слоя.

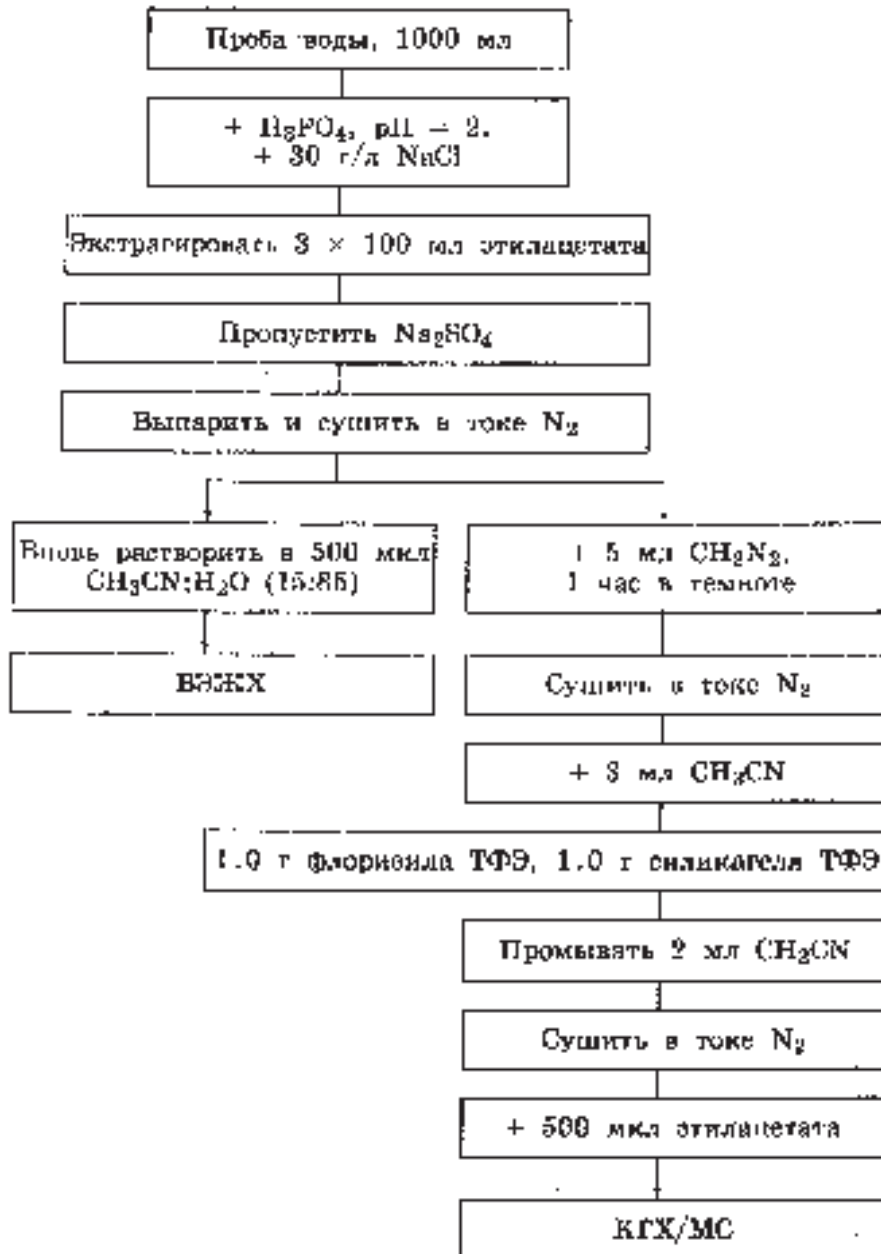
Полученные после дериватизации растворы стабильны в течение нескольких дней, если концентрации оловоорганических соединений не превосходят 20 нг/мкл. В растворах с более высокими концентрациями может происходить изменение состава с образованием других оловоорганических соединений (вследствие изомеризации алкильных групп).

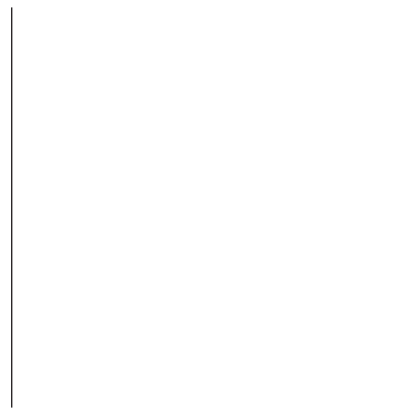
Методика 2. Экстракция дитиокарбаматом диэтилнатрия и капиллярная хроматография с АЭД [1]

Материалы

- Химикаты
 - эталоны оловоорганических веществ (фирмы Janssen Chimica и Aldrich);
 - внутренний стандарт (трипропилоловохлорид);
 - пентан, ч.д.а.;
 - октан, ч.д.а.;
 - гексан, ч.д.а.;
 - моногидрат лимонной кислоты;
 - кислый фосфорнокислый натрий ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$);
 - дитиокарбамат диэтилнатрия (фирма Merck);
 - пентилмагнийбромид, 2 М в диэтиловом эфире (Aldrich);
 - серная кислота;
 - безводный сульфат натрия.
- Растворы
 - стандартный раствор оловоорганических веществ в Комплексообразующий сорбент с привитой иминодиуксусной кислотой к Комплексообразующая ТФЭ ионов тяжелых металлов ане (5 мг/мл);
 - смесь лимонной кислоты и фосфатного буфера (рН 5,0): 10,297 г моногидрата лимонной кислоты и 18,156 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды;
 - раствор дитиокарбамата диэтилнатрия (NaDDTC): 2,25 г NaDDTC растворяют в 10 мл воды (водный раствор готовят ежедневно и перед использованием экстрагируют пентаном);
 - пентилмагнийбромид: исходный раствор с концентрацией 2,0 М разбавляют диэтиловым эфиром в соотношении 1:4.
- Инструменты
 - шприц на 250 мкл;
 - набор пипеток;
 - набор лабораторной посуды;

Схема проведения анализа





- делительная воронка на 2,5 л;
- ротационный испаритель.
- Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с атомно-эмиссионным детектором;
 - испаритель без деления потока или инжектор для прямого холодного ввода в колонку;
 - капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Подготовка пробы к анализу

- Пробу воды (1,5 л) и 600 мл раствора лимонной кислоты в фосфатном буфере (рН 5,0) помещают в делительную воронку.
- Добавляют 3 мл раствора NaDDTC.
- Пробу дважды экстрагируют 30 мл пентана при встряхивании в течение 2 мин. Объединенные экстракты упаривают при пониженном давлении при 25°C на ротационном испарителе.
- Добавляют 250 мкл октана, в который внесено известное количество трипропиловохлорида (внутренний стандарт).
- Добавляют 1 мл раствора 0,5 М н-пентилмагнийбромид и осторожно перемешивают раствор в течение 2 мин.
- Смесь переносят в капиллярную делительную воронку и встряхивают в течение 1 мин с 10 мл 0,5 М серной кислоты для разложения избытка Гриньяра.
- Водную фазу отбрасывают, октановый слой промывают 10 мл воды и переносят в маленький конический сосуд, содержащий небольшое коли-

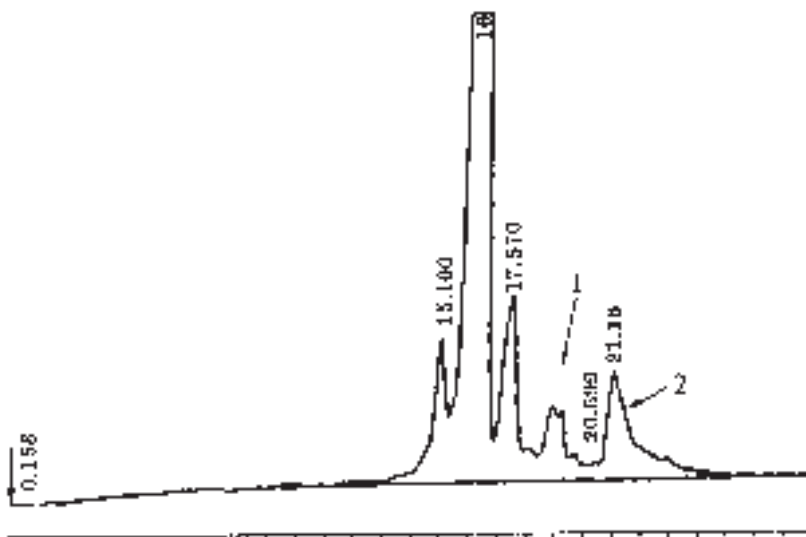


Рис. П.52. Выделение ПХБ и ПАУ на фоне триглицеридов методом ЭХ [1]. 1 — ПХБ; 2 — ПАУ.

чество безводного сульфата натрия, и разбавляют в пять раз гексаном.
— В колонку хроматографа вводят 1 мкл полученного раствора.

Условия проведения анализа

- Установочные данные
Установочные параметры для анализов КГХ/АЭД те же, что и в методике 1.

Результаты анализа

На рис. II.50 приведена хроматограмма пробы чистой воды, в которую было внесено по 0,5 ppb оловоорганических веществ, после экстракции с использованием NaDDTC и дериватизации пентилмагнийбромидом.

Рис. II.51 демонстрирует хроматограмму оловоорганических соединений, экстрагированных из реальной пробы воды. Поскольку отклик АЭД почти одинаков для всех оловоорганических соединений, анализ может быть проведен по методу внутреннего стандарта без построения градуировочного графика.

2.2.4.4. Гербициды на основе феноксиуксусных кислот и бентазон

Феноксиуксусные кислоты являются селективными сельскохозяйственными гербицидами, хорошая растворимость и высокая токсичность которых обуславливает необходимость их мониторинга в почвенной и питьевой воде. Для анализа этих соединений может быть использована ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице или капиллярная газовая хроматография с масс-селективным детектированием их дериватов [1].

Принцип метода

Анализируемые вещества извлекают из воды жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракцией. Феноксиуксусные кислоты анализируют методом ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице без предварительной дериватизации или методом КГХ/МС в режиме детектирования ионов после метилирования.

Чувствительность

25 ppt при рутинных анализах методом КГХ/МС
30 ppt при рутинных анализах методом ВЭЖХ

Жидкостно-жидкостная экстракция с последующим анализом по схеме ВЭЖХ/ДМД или КГХ/МС (после метилирования) [1]

Материалы

- Химикаты
 - фосфорная кислота, конц.;
 - этилацетат, ч.д.а.;
 - хлорид натрия, ч.д.а.;
 - сульфат натрия безводный (400°C, 5 час);

- Растворы
 - гидроксид калия в этаноле (10%);
 - стандартные растворы для ВЭЖХ:
 - исходный раствор феноксиуксусных кислот в ацетоне (400 мкг/мл);
 - рабочий раствор феноксиуксусных кислот в ацетоне (10 мкг/мл);
 - стандартные растворы для КГХ:
 - исходный раствор феноксиуксусных кислот в ацетоне (10 мкг/мл);
 - рабочие стандарты с концентрациями:
 - 1000 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 9 мл ацетона);
 - 500 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 19 мл ацетона);
 - 100 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 99 мл ацетона).
- Материалы и вспомогательное оборудование
 - складчатые фильтры;
 - круглодонная колба на 500 мл;
 - делительная воронка на 2 л;
 - воронка диаметром 15 см;
 - ротационный испаритель и водяная баня на 35°C.
- Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с МСД;
 - градиентный прибор для ВЭЖХ с детектором на диодной матрице;
 - капиллярная колонка для газового хроматографа с неполярной стационарной фазой;
 - колонки для ВЭЖХ с обращенной фазой.

Подготовка пробы

- В делительной воронке пробу воды объемом 1 л подкисляют фосфорной кислотой до pH 2,0.
- Добавляют 30 г хлорида натрия.
- Пробу экстрагируют последовательно тремя порциями по 100 мл этилацетата.
- Объединенные экстракты фильтруют через 20 г безводного сульфата натрия.
- Осадок на фильтре промывают двумя порциями по 10 мл этилацетата.
- Экстракт упаривают до объема 4–5 мл в ротационном испарителе.
- Остатки растворителя удаляют испарением в слабом токе азота.
- Сухой остаток вновь растворяют в смеси ацетонитрил/вода (15:85 по объему) и используют для ВЭЖХ или подвергают дериватизации перед анализом методом КГХ.

Таблица II.39. Сорбционное концентрирование в анализе вод [5]

Определяемые соединения	Сорбент	Условия концентрирования
Производные карбамината: ами- нокарб, карборил, карбофуран, метиокарб и др.	XAD-2	—
ФОС (16 соединений)	XAD-2	—
Алдикарб и продукты разложения	XAD-2	20–50 меш; колонка 46 Ч 1 см; V=500 мл; v=15–20 мл/мин
Фенолы	XAD-4	Колонка 7 Ч 1 см; V=500 мл; v=10 мл/мин
Гуминовые и фульвокислоты	XAD-8	Колонка 30 Ч 0,9 см; V=500 мл; pH 2; v=4 мл/мин
Хлорбензолы	Хромосорб 102	Колонка 100 Ч 3 мм; V=500 мл; v=5 мл/мин
Замещенные фенолмочевины (фенурон, монурон и др.)	Хромосорб 102	1 г сорбента; V=500 мл
Хлорированные углеводороды, ФОС, хлорфеноксиланкарбоновые кислоты	Полисорб С 40/100 и С 60/100	1 г сорбента; V=30–200 мл; v=25 мл/мин
Пестициды Р- и S-содержащие	Полиурета- новая пена	V=2 л; 30 г сорбента; v=10–15 мл/мин
Дихлорбензол, гексахлор-1,3-бу- тадиен, 2-хлорнафталин	Тенакс GC	Две колонки 10 Ч 0,9 см; V= 4л; v= 120 мл/мин
Хлорсодержащие пестициды	Карбопак	Колонка 15 Ч 1 см; 1 г сорбента
Хлор- и нитрофенолы	Карбопак	Колонка 6 Ч 1 см; 250 мг сорбента
Анионные ПАВ (алкилбензол- сульфонаты)	Анионооб- менник, слабооо- новый	15–50 меш; 0,5 г; встряхи- вают с пробой 90 мин
Альдегиды алифатические и аро- матические	Катионооб- менник с 2,4-динитро- фенилгидра- зином	V=500 мл; v=2–5 мл/мин

Таблица II.37. Параметры для селективного детектирования гербицидов на основе феноксиуксусных кислот и бентазона.

Вещество	Молеку- лярная масса	Время выхода (мин)	Определяемые ионы (m/z)	Время детек- тирования иона (мс)
МСРР	228,7	10,70-11,20	142	(В)169 228 230 80
МСРА	214,6	11,20-11,70	(В)141	155 214 216 80
Дихлорпроп, 2,4 ДП	249,1	11,70-12,32	(В)162	164 248 250 80
2,4-Д	235,1	12,32-13,20	(В)199	234 236 50
Бромоксинил	290,1	12,32-13,20	289	(В)291 293 50
Трихлопир	270,5	13,20-14,10	210	(В)212 269 271 50
Фенопроп, 2,4,5-ТП	283,5	14,10-15,20	(В)196	198 282 50

Условия и способ извлечения с сорбента	R, %	Метод разделения и детектирования	Предел обнаружения, мкг/л
Этилацетат; pH 5–7,5; испарение растворителя	86–100	Газовая хроматография с N/P-детектором	10
Ацетон—гексан (15:85)	90	Газовая хроматография—масс-спектрометрия	10
Ацетон, 100 мл; испарение досуха	95	ВЭЖХ с УФ-детектором	1
Метанол, 30 мл; испарение до 1 мл	—	То же	1
0,1 М NaOH	—	Спектрофотометрия	—
Пентан, 300 мл; очистка, испарение	83–93	Газовая хроматография с электронно-захватным детектором (ГХ—ЭЗД)	1–100 нг/л
Ацетон	—	ВЭЖХ с УФ-детектором	0,1
Ацетон, 10 мл; испарение	—	ГХ—ЭЗД ТСХ	0,1–0,2 5–12
Ацетон, 120 мл; испарение до 10 мл	—	Газовая хроматография	1,0
Термодесорбция	100	ГХ—ЭЗД	—
Петролейный эфир, толуол, 10 мл	90	ГХ—ЭЗД	1–8
CH ₂ Cl ₂ —CH ₃ OH и гидроксид тетраметиламмония	96–98	ВЭЖХ с УФ-детектором	4–40 нг/л
HCl-метанол, 100 мл; испарение досуха	92–107	То же	20–40
Ацетонитрил, 2 мл	98–100	- ²⁾ -	0,3–0,6

МСРВ	242,7	15,20-16,40	(В)101	107			50
2,4,5-Т	269,5	15,20-16,40	(В)233	235	268	270	50
2,4-ДБ	263,1	16,40-16,96	(В)101	161	164		100
Бентазон (ЕС)	254,3	17,60-20,00	133	(В)121	254		50
Иоксинил	384,9	17,60-20,00	243	370	(В)395		50

(В) означает массу главного пика масс-спектра

Таблица П.38. Количественные характеристики методики определения гербицидов на основе феноксиуксусных кислот и бентазона после экстракции, дериватизации и КГХ/МС.

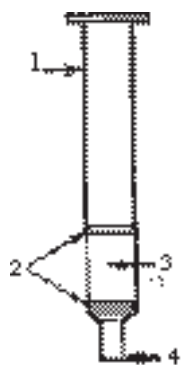


Рис. П.53. Трубка для ТФЭ с сорбентом на основе силикагеля [11]: 1 — трубка из полипропилена; 2 — фриты (пористые фильтры) из полиэтилена (поры 20 мкм); 3 — насадка на основе силикагеля (частицы размером 40 мкм, поры 60 Е); 4 — выход элюента.

Соединение	Предел детектирования (нг/л)	Выход (%)	Стандартное отклонение (\pm %)
МСРР	25	83	11
МСРА	25	88	8
Дихлорпроп, 2,4 ДП	25	90	9
2,4-Д	25	82	4
Бромоксинил	25	81	6
Трихлопир	25	90	7
Фенопроп, 2,4,5-ТП	25	90	9
МСРВ	25	96	10
2,4,5-Т	25	89	7
2,4-ДБ	25	95	9
Динозоб	25	112	24
Бентазон (ЕС)	25	89	6
Иоксинил	25	93	10

Эти методики (см. раздел 2.2.4), основанные на ЖЖ-экстракции, последующей (или одновременной) дериватизации целевых компонентов и определении производных методами газовой хроматографии или ВЭЖХ с селективным детектированием, очень надежны. Пробоподготовка, включающая дериватизацию, уже позволяет выделить контролируемые компоненты даже из сложной матрицы, а детектирование полученных производных с такими детекторами, как МСД, ТИД, ЭЗД, АЭД и др. (газовая хроматография) или ФЛД, УФД или электрохимические детекторы (ВЭЖХ), создает предпосылки для практически однозначной идентификации анализируемых соединений.

Кроме того, одновременное извлечение (экстракция) и дериватизация в растворе элюента (экстрагента) позволяют проводить пробоподготовку и само аналитическое определение в системе «on-line». Последнее обстоятельство создает предпосылки для разработки систем мониторинга загрязнений водных объектов (табл. П.37 и П.38).

2.2.5. Очистка образца перед анализом

Если в случае прямого ГХ— или ВЭЖХ-анализа проб, полученных жидкост-

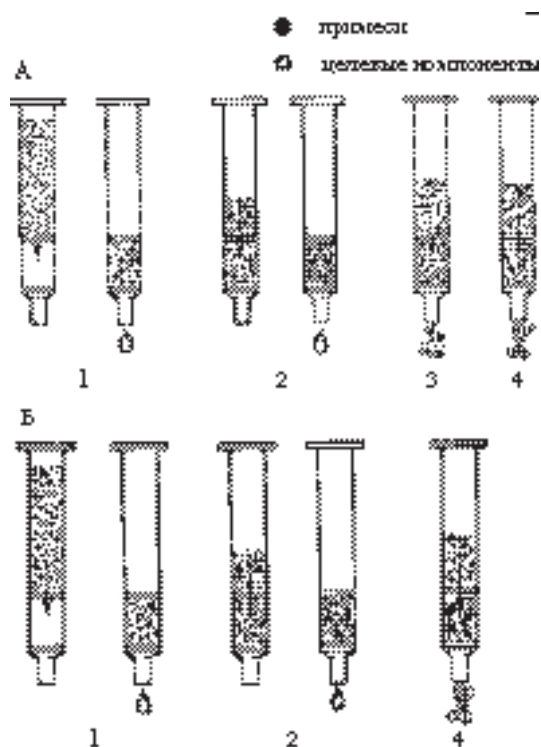


Рис. П.54. Схема различных вариантов ТФЭ [11]: удерживание целевых компонентов и беспрепятственное прохождение мешающих (сопутствующих) примесей — А; удерживание примесей и беспрепятственное прохождение целевых компонентов — Б: 1 — стадия кондиционирования; 2 — добавление пробы; 3 — промывка; 4 — элюирование целевых компонентов.

но-жидкостной экстракцией, наблюдается низкая эффективность разделения компонентов или нежелательное нарушение профиля хроматограммы, требуется дополнительная очистка образца. Наиболее широко используемый метод очистки — адсорбционная колоночная хроматография на оксиде алюминия, флоризиле и/или силикагеле, применяемый, например, для фракционирования пестицидов и ПАУ. В общем, адсорбция полезна для отделения анализируемых веществ с хорошо известными и узкими диапазонами полярности от мешающих компонентов различной полярности. Некоторые недостатки адсорбционной очистки связаны с изменчивостью активности адсорбентов и необходимостью использования больших количеств растворителей высокой чистоты, которые затем должны быть удалены с тем, чтобы добиться обогащения анализируемых соединений [1].

Пока еще редко используемая в лабораториях, связанных с анализом объектов окружающей среды, эксклюзивная хроматография (ЭХ) является очень элегантным методом для фракционирования загрязнителей на основе формы их молекул. Основная причина, почему этот метод не стал более популярным, заключается в необходимости укомплектования аппаратуры для ВЭЖХ рефрактометрическими детекторами и сравнительно дорогими колонками для эксклюзивной хроматографии. Возможности ЭХ проиллюстрированы на рис. П.52, демонстрирующем фракционирование полихлорированных бифенилов (Арохлор 1260) и

полиядерных ароматических углеводов на фоне триглицеридов.

В данном случае разделяемые компоненты довольно близки по своей полярности и обычная адсорбционная хроматография не могла бы обеспечить такого разделения. Другое преимущество метода ВЭЖХ/ЭХ состоит в том, что собранные фракции, содержащие ПХБ и ПАУ, имеют объем всего лишь в несколько миллилитров; это делает ненужным длительное выпаривание растворителя.

Кислотно-щелочное разделение является очень эффективным способом очистки при отделении друг от друга кислотных или основных загрязнителей от нейтральных компонентов. Метод интенсивно используется в анализе хлорфенолов и феноксиуксусных кислот.

Элементарная сера, иногда присутствующая в промышленных сточных водах, служит причиной осложнений при анализе таких веществ как пестициды и ПХБ методом капиллярной газовой хроматографии с ЭЗД или с масс-спектрометрическим детектированием. Очистка от серы выполняется встряхиванием образца с медью, ртутью или с сульфитом тетрабутиламмония (последний способ дает наилучшие результаты при анализе пестицидов). Эксклюзивная хроматография является другим альтернативным способом удаления серы из образца [1, 4].

2.3. Твердофазная экстракция

В последнее время широко используется процедура экстракции, основанная на разделении в результате сорбционных или ионообменных процессов, известная как твердофазная экстракция (ТФЭ), поскольку она является гораздо более быстрой по сравнению с классическими методами выделения. Этот способ пригоден для извлечения из воды загрязнителей как малой и средней, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик используемого сорбента). Пробы большого объема могут быть обработаны с использованием сравнительно малых количеств твердой фазы, что, в свою очередь, требует малого объема растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений, снимает необходимость дополнительного выпаривания и существенно уменьшает риск загрязнения образца.

В зависимости от объема пробы воды и характера анализируемого вещества, экстракция может быть проведена либо на картридже (патроне, заполненном сорбентом), либо на мембранных дисках. Широкое применение высокоэффективных картриджей привело к более полному выделению во множестве лабораторий большого числа загрязнителей. Более того, такой подход позволяет обеспечивать более высокую степень гибкости в смысле автоматизации, поскольку процедура экстракции значительно упрощается. В последнее время метод 525 EPA, который первоначально был рассчитан на применение жидкостно-жидкостной экстракции при анализе малолетучих веществ (см. раздел 2.2), был модифицирован в расчете на использование твердофазной экстракции. Значительно чаще других традиционных методов пробоподготовки ТФЭ используют в стандартных российских методиках [38].

* Трубки для ТФЭ с аналогичными сорбентами выпускаются некоторыми российскими фирмами [70, 71].

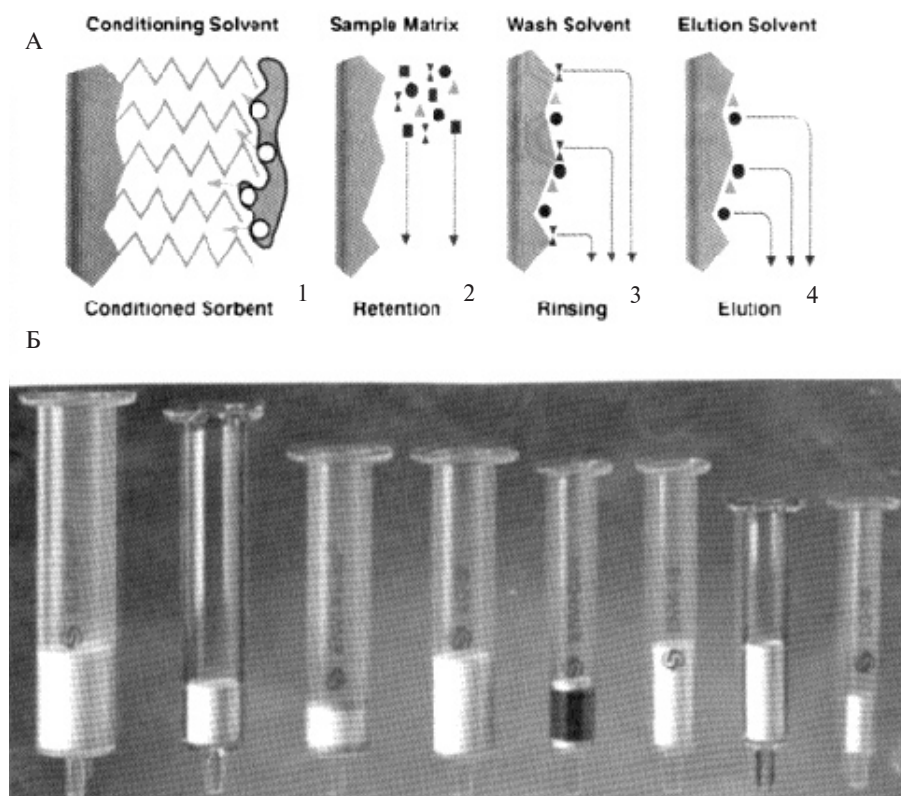


Рис. 11.55. А — Упрощенная схема твердофазной экстракции (см. рис. 11.54) [3]. Б — Патроны для ТФЭ (фирма Супелко, США) с модифицированными сорбентами на основе силикагеля для экстракции неполярных и среднеполярных аналитов из водных проб [11].

Жидкостно-твердофазное разделение, также известное как твердофазное разделение, особенно подходит для полярных веществ. Загрязнители вначале улавливают и предварительно концентрируют на крупносетчатых пористых сорбентах, называемых смолами (например, амберлит-ХАД), которые затем высушивают, промывают дихлорметаном, и полученный элюат концентрируют перед анализом. Термическая десорбция иногда может заменить элюирование растворителем, при этом обеспечивается наиболее высокая степень обогащения пробы; ограничение метода связано с недостаточно высокой термической стабильностью полимерных сорбентов, что существенно сужает область его применения [1].

Концентрирование на сорбентах используют для определения неполярных и малополярных нелетучих соединений и осуществляют в три этапа: сорбция при пропускании потока воды через колонку с сорбентом; элюирование сорбированных органических соединений малым объемом растворителя (реже применяют термодесорбцию); очистка элюата и удаление растворителя из концентрата. Кон-

центрирование на сорбентах позволяет объединить отбор проб и выделение органических соединений из воды.

Для извлечения и концентрирования органических соединений используют макропористые полимерные сорбенты (амберлиты XAD, тенакс GC, хромосорбы серии 100, порapak Q, полисорбы), активный уголь и графитированные сажи, синтетические иониты, химически модифицированный силикагель, а также пенополиуретан, материалы на основе фторопласта и полипропилена. Пористые полимерные сорбенты характеризуются большой сорбционной емкостью, гидрофобностью, легкостью проведения десорбции (табл. II.39).

Особенно широко для этих целей применяют амберлиты XAD-2 и XAD-4 (сополимеры стирола и дивинилбензола), XAD-7 и XAD-8 (сополимеры метакрилата и дивинилбензола). Иониты достаточно прочно удерживают сорбированные вещества, что позволяет анализировать большие объемы воды (100–1000 л), достигая степени концентрирования 10^3 – 10^6 . Степень извлечения многих пестицидов, ПАУ, фенолов, фталатов и ПХБ с помощью амберлитов типа XAD может достигать 90–100% [4,5].

Однако при использовании этих сорбентов необходимо исключить возможность загрязнения проб воды продуктами их деструкции; сорбенты перед использованием тщательно очищают, но и после этого они могут загрязнять концентраты следами бензола, толуола, полизамещенных бензолов. При анализе вод, содержащих активный хлор, возможно загрязнение проб продуктами его взаимодействия с амберлитами XAD [5].

Активные угли и графитированные сажи являются очень хорошими сорбентами органических соединений различных классов — недаром активный уголь широко используют в различного рода фильтрационных (очистительных) установках для очистки питьевой воды и сточных вод различного происхождения. Однако трудности достижения полноты десорбции (особенно в случае активного угля), реакционная способность по отношению к некоторым классам органических соединений ограничивают их широкое применение в анализе вод.

Все эти особенности сорбентов следует непременно учитывать, чтобы избежать возможных артефактов (особенно при анализе загрязненных вод), приводящих к изменению состава загрязняющих веществ и искажающих результаты идентификации [4].

2.3.1. Теория и практика твердофазной экстракции

Твердофазная экстракция (ТФЭ) — простой и эффективный метод пробоподготовки, предложенный более 20 лет назад, является удобным, недорогим и быстрым способом извлечения загрязнений из воды, альтернативным методу ЖЖ-экстракции. Метод ТФЭ, традиционно используемый для очистки и концентрации экологических проб, не требует применения больших объемов хлорированных и нехлорированных органических растворителей, необходимых для типичной пробоподготовки с помощью жидкостной экстракции [11].

В последние годы ряд фирм [3, 10–14] освоили выпуск пластмассовых хроматографических патронов для очистки и концентрирования водных проб. Эти патроны (объем 1–20 мл) заполняют крупнозернистыми сорбентами, по химии

поверхности совершенно аналогичными тем сорбентам, которые используют в ВЭЖХ (как правило, на основе силикагеля, рис. П.53). Принцип их использования следующий. Исследуемый образец растворяют в таком растворителе, который обладает незначительной элюирующей силой по отношению к анализируемым веществам. Полученный раствор пропускают через патрон, при этом более подвижные компоненты пробы в нем не задерживаются, в то время как интересующие нас соединения (целевые компоненты) накапливаются в верхней части слоя сорбента (см. также рис. П.54).

Таким образом через патрон можно пропустить довольно большой объем образца, превышающий во много раз объем сорбента в нем. По окончании этой операции колонку промывают небольшим объемом растворителя, обладающего значительной элюирующей силой по отношению к определяемым соединениям. В результате такой процедуры из образца удаляются механические примеси, слабосорбирующиеся и необратимо сорбирующиеся вещества. Получают фракцию небольшого объема, содержащую помимо целевых компонентов лишь фоновые компоненты, имеющие близкую хроматографическую подвижность [68].

Метод ТФЭ подобен колоночной хроматографии и основан на специфических взаимодействиях выделяемого компонента с сорбентом, находящимся в небольшом патроне (рис. П.53). Патрон обычно состоит из инертной полипропиленовой, полиэтиленовой или фторопластовой оболочки, внутри которой находится сорбент, упакованный между двумя пористыми фильтрами. В зависимости от свойств определяемых компонентов, их количества к концентрации, а также свойств раствора матрицы может быть выбран один или несколько последовательно соединенных патронов с одинаковыми или различными сорбентами.

Для ТФЭ характерно наличие более широких возможностей варьирования природы и силы специфических взаимодействий между сорбентом и образцом, чем для метода ЖЖ-экстракции, вследствие чего происходит более селективное выделение или более тонкая очистка интересующих исследователя компонентов. За счет этих специфических взаимодействий можно селективно концентрировать из водных экологических проб каждое из определяемых соединений, или отделять их от мешающих компонентов [71].

Процесс пробоподготовки можно осуществить двумя способами: поглощение (сорбция) целевых компонентов и беспрепятственное прохождение через трубку с сорбентом мешающих сопутствующих примесей (рис. П.54-А); второй способ включает лишь очистку пробы — в патроне с сорбентом удерживаются лишь примеси, а целевые компоненты свободно проходят через сорбент (рис. П.54-Б).

Фирма Супелко (США) выпускает сорбционные трубки для ТФЭ (объемом 1, 3 и 6 мл), применение которых зависит от [11]:

- объема пробы;
- сложности матрицы;
- количества контролируемых компонентов;
- силы (эффективности) растворителя по отношению к матрице и соединениям пробы;
- степени взаимодействия сорбент — аналит.

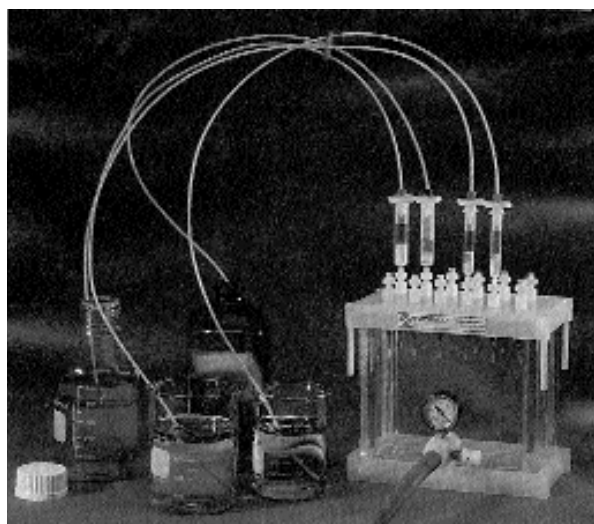


Рис. II.56. Установка для ТФЭ водных проб [11].

В общем случае, используют трубку объемом 1 мл, если объем пробы не более 1 мл; трубку объемом 3 мл, если объем пробы воды от 1 до 250 мл (и скорость элюирования не является критической) и трубку объемом 6 мл для быстрого элюирования (экстракции) проб объемом более 1 мл. Если анализируют пробы сложного состава, можно использовать трубку с большим количеством сорбента — например, трубку объемом 3 мл вместо 1 мл-трубки, независимо от объема пробы.

Селективность таких трубок по отношению к целевым компонентам определяется природой сорбента, что дает возможность выбрать насадку трубки, оптимальную для элюирования целевых компонентов (табл. II.40).

Таблица II.40. Экстракционные трубки для извлечения из воды органических соединений различных классов [11]

Соединения	Тип трубки*	Соединения	Тип трубки*
Афлатоксины	1,2	Гербициды	1,2,3
Спирты	2	Углеводороды	1
Альдегиды	2	Кетоны	2
Амины	2	Металлы	3
Аминокислоты	3	Нитросоединения	2,3
Анионы	3	Нуклеозиды	3
Антибиотики	1,3	Нуклеотиды	3
Ароматические соединения	1	Органические кислоты	2,3
Барбитураты	1	Пестициды	1,2,3
Катехоламины	3	Фенолы	1,2,3
Углеводы	3	Фталаты	1
Катионы	3	Стероиды	1,2
Лекарственные препараты	1,2,3	Сахара	3
Красители	1,2,3	Поверхностно-активные вещества	1,3
Эфирные масла	1	Теофиллин	1
Фунгициды	1	Антидепрессанты	1,3

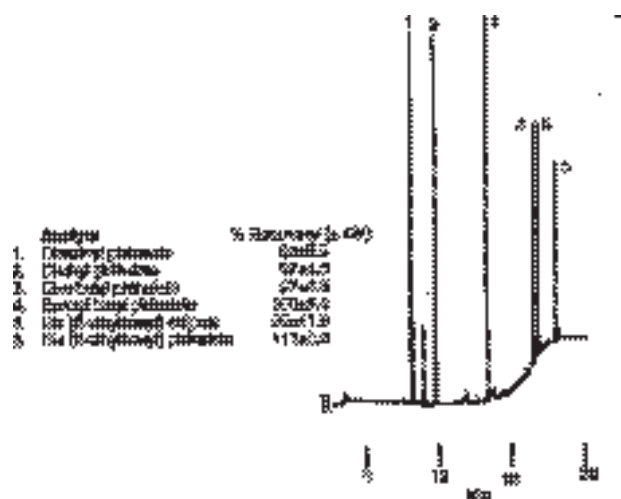


Рис. П.56-А. Определение фталатов в питьевой воде после их извлечения в патроне с модифицированным силикагелем С18 [11]. Пояснения в тексте.

*1 — обращенная фаза; 2 — нормальная фаза; 3 — ионообменники.

В качестве модифицированных сорбентов для ТФЭ используются силикагели с привитыми октадецильными группами (С18), октильными (С8), бутилдиметильными (С4) и фенильными (С-фенил) группами [11]. Типичные трубки с привитыми фазами для экстракции из воды неполярных и среднеполярных аналитов изображены на рис. П.55*.

Пробоподготовка при использовании трубок для ТФЭ включает четыре стадии (рис. П.54).

1. Кондиционирование (позиция 1 на рис. П.54). Кондиционирование ТФЭ-трубки необходимо для активирования насадки перед экстракцией пробы. Кондиционирование растворителями зависит от типа насадки и цели ее применения. Насадка (сорбент) не должна быть сухой между стадиями кондиционирования и добавления пробы (позиция 2). Над верхним фритом трубки (рис. П.53 и 54) должно оставаться не менее 1 мл растворителя. Перед добавлением анализируемой пробы (позиция 2) в трубку для ТФЭ дополнительно вводят 0,5 мл растворителя в 1 мл-трубку, 2 мл — в 3 мл- трубку и 4 мл раствора в 6 мл-трубку. Если насадка высушена перед добавлением пробы, повторяют процедуру кондиционирования.

2. Добавление пробы. Количественный перевод пробы в ТФЭ-трубку осуществляют с помощью пипеток различной емкости. Общий объем анализируемой пробы может колебаться от микролитров до литров. Если экстрагируют чрезмерные объемы водных растворов, насадка с обращенной фазой постепенно теряет растворитель, что снижает эффективность экстракции. Для достижения максимальной эффективности экстракции объем водной пробы не должен превышать 250 мл при использовании ТФЭ-трубок с обращенной фазой.

Чтобы увеличить удерживание анализируемых соединений на насадке, необходимо элюирование или осаждение нежелательных соединений, регулирование

pH, концентрации соли и содержания органического растворителя в растворе пробы. Чтобы избежать засорения фритов колонки, пробы перед экстракцией очищают фильтрованием или центрифугированием.

Для медленного (оптимального) прохождения водной пробы через экстракционную трубку используют вакуум или повышение давления. Скорость потока через трубку может влиять на удерживание (сорбцию) целевых компонентов. В общем случае, скорость не должна быть более 5 мл/мин, а если время не лимитировано, то лучше всего добавлять анализируемый раствор по каплям.

3. Промывание насадки (позиция 3 на рис. II.54-А). Если насадка задерживает целевые компоненты, промывание нежелательно. Обычно для промывки необходимо количество растворителя, не превышающее один объем трубки. Чтобы поглотить (сорбировать) нежелательные (легко сорбирующиеся) соединения, нужно промывать насадку более сильными растворителями, чем матрица пробы, но более слабыми, чем необходимо для выделения целевых компонентов. Типичный раствор может содержать меньше растворителя или неорганической соли, чем конечный элюент.

Эту стадию можно регулировать изменением величины pH. В качестве промывных растворов можно использовать также чистые растворители или смеси растворителей, достаточно отличающиеся по полярности от конечного элюента. Если используется процедура (см. выше), в которой целевые компоненты не задерживаются насадкой (см. рис. II.54-Б), для удаления из трубки остаточного количества вещества пробы используют количество растворителя, равное объему ТФЭ-трубки. Стадия промывки является также и стадией элюирования (см. п. 4), чтобы сделать более полной процедуру экстракции.

4. Элюирование целевых компонентов (позиция 4 на рис. II.54). Промывают насадку колонки небольшим объемом раствора (200 мкл — 2 мл), который десорбирует целевые компоненты, но оставляет в ТФЭ-трубке некоторое количество анализируемых загрязнений, которые не смываются при промывке водой. Элюат собирают и анализируют соответствующим образом.

Для экстракции (элюирования) целевых компонентов более эффективны две небольшие порции раствора, чем одна большая. Извлечение аналита является наилучшим, если каждая порция раствора (аликвота) соприкасается с насадкой от 20 с до 1 мин.

Эти четыре стадии пробоподготовки (см. рис. II.54) можно изобразить более наглядно (позиции 1-4 на рис. II.55-А).

Примерно такие же концентрирующие патроны (Диапаки, Диасорбы и Диасферы) производятся в России. Они представляют собой [70, 71] разъемные капсулы из полипропилена. Фиксация сорбента в патроне осуществляется с помощью двух фильтрующих дисков из пористого материала [193].

Концентрирующие патроны закрываются двумя взаимозаменяемыми заглушками, предохраняющими патрон от попадания загрязнений и позволяющими сохранять скорцентрированный образец от внешних воздействий. Цвет заглушек служит для маркировки патронов. Входной и выходной патрубки патрона соответствуют разъемам типа Люер и позволяют последовательно соединять несколько патронов. Прокачивание пробы через патрон может осуществляться с помощью

шприца с разъемом типа Люер, перистальтического или вакуумного насосов.

Масса сорбента в патроне объемом 1 см³ составляет 0,6 г.

Для заполнения патронов ДИАПАК используются сорбенты на основе химически модифицированных силикагелей с размером частиц 50-160 мкм. Средний диаметр пор сорбентов-130А.

В таблице П.41 представлен перечень патронов ДИАПАК с краткой характеристикой сорбентов и указанием на основные области применения.

Таблица П.41. Патроны ДИАПАК для очистки и концентрирования водных проб [70, 71]

Часто трубки для ТФЭ компануют в виде своеобразной «гребенки» (рис. П.56), к которой подключен вакуум. При этом используют стандартные полипропиленовые трубки (см. выше) на 3 и 6 мл. Такая система позволяет одновременно экстрагировать 12 проб прямо из 1-литровой бутылки. Специально разработанные патроны [3] селективно экстрагируют из воды остаточные количества нефтепродуктов с их дальнейшим определением методами гравиметрии, ИК-спектрофотометрии или флуориметрии [39].

Новые планшетные штативы (фирма «Вариан») на 96 позиций [3] позво-

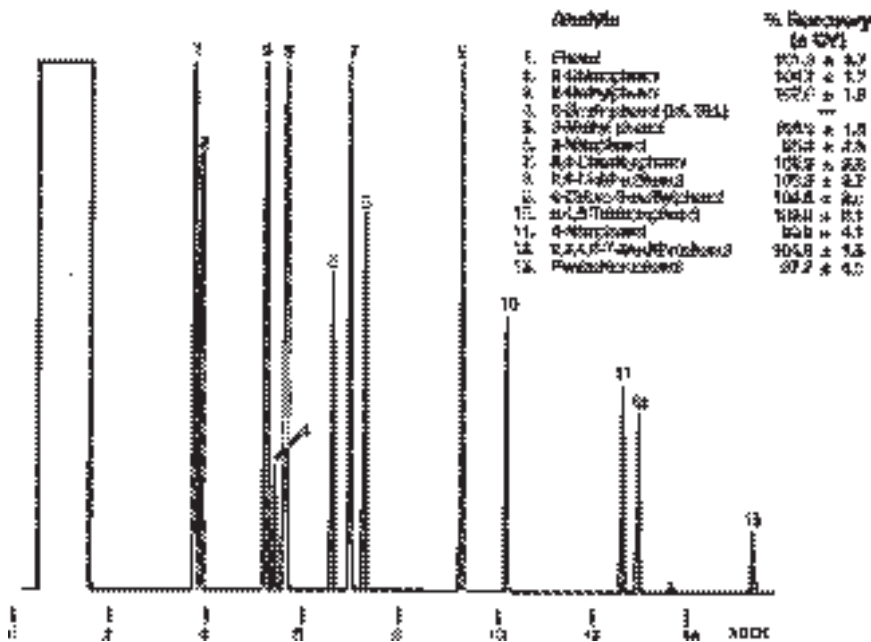


Рис. П.57. ГХ/ПИД — определение фенолов в воде после ТФЭ [11]. Пояснения в тексте.

ляют автоматизировать процесс ТФЭ. Эти штативы совместимы с большим количеством различных автоматических рабочих станций, осуществляющих одновременную экстракцию 96 проб загрязненной воды. В штативы крепятся как экстракционные патроны, так и экстракционные дисковые картриджи. Их можно использовать для быстрой разработки методик экстракции, а также для повышения пробопотока.

2.3.2. Рутинные анализы

Твердофазная экстракция (и ее модификации), являющаяся в настоящее время самым популярным способом пробоподготовки при извлечении примесей загрязняющих воду веществ, широко применяется в рутинных анализах [4-7, 37, 38, 68].

Фталаты [11] экстрагировали из питьевой воды в патроне с 0,5 г модифицированного силикагеля С18 (Supel clean ENVI-18) объемом 6 мл. Патрон предварительно кондиционировали (см. раздел 2.3.1) смесью (2 x 6 мл) метиленхлорида с метанолом (1:1), 6 мл метанола и 6 мл деионизованной воды. Пробу воды (250 мл) пропускали через патрон со скоростью 10 мл/мин., высушивали сорбент в течение 10 мин, элюировали сконцентрированные в патроне примеси фталатов смесью (2 Ч 1,5 мл) метиленхлорида с метанолом (1:1), концентрировали элюат в токе азота до 1 мл и анализировали 1 мкл полученного раствора на хроматографе с ПИД (310°C) и капиллярной колонкой (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом РТЕ-5 в условиях программирования температуры (45–280°C) со скоростью 8°C/мин. Газ-носитель гелий. Хроматограмма фталатов приведена на рис. П.56-А.

Для экстракции из воды хлорфенолов можно воспользоваться патронами с традиционной насадкой — модифицированным силикагелем С18. Последующее определение выполнялось методом ГХ/ЭЗД на портативном хроматографе «ЭХО» с поликапиллярными колонками (см. также главу I) [72]. Однако для концентрирования фенолов и их производных из воды предпочтение отдается угольным сорбентам, а в качестве аналитических методик применяют спектрофотометрию [73] и ВЭЖХ [74]. В первом случае [73] фенолы извлекают из загрязненной воды в патроне с активным углем, экстрагируют хлороформом и определяют целевые компоненты в виде производных по цветной реакции с 4-аминоантипирином. C_H составляет 0,001 мг/л.

Метод ТФЭ на угле оказался эффективным при извлечении из воды следовых количеств хлорфенолов, относящихся к агрессивным техногенным загрязнениям и потенциальным источникам супертоксичных соединений класса диоксинов [74]. Была изучена динамика сорбции фенолов (фенол, алкил-, хлор- и нитрофенолы) на промышленных углях, широко использующихся для очистки сырья от различных примесей [74]. Схема эксперимента по определению фенолов в воде заключалась в следующем.

Растворы с различным содержанием фенолов концентрировали, пропуская из через картридж, заполненный 20 мг активного угля (например БАУ или ФАС) на инертном носителе (целит С-22) в соотношении 1:9. В этом случае картридж выполняет роль емкости для хранения анализируемых веществ. Затем картридж

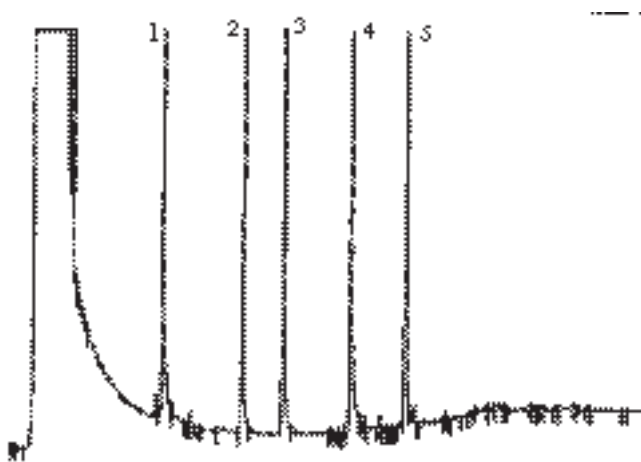


Рис. П.57-А. Определение четырех приоритетных фенолов методом ГХ/ПИД [3] после их извлечения из 1 л воды в патроне с Bond Elut PPL. Концентрация 10 ppb: 1 — фенол; 2 — 2,4-дихлорфенол; 3 — 4-хлор-3-метилфенол (вн. ст.); 4 — 4-нитрофенол; 5 — пентахлорфенол.

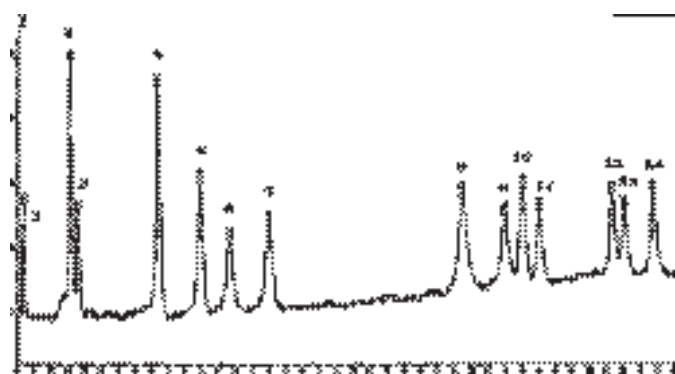


Рис. П.57-Б. Определение растворенных в воде нитроароматических соединений (ВВ) методом ВЭЖХ [3] после их извлечения в патроне с Bond Elut ENV. Концентрация около 25 ppb. Номера пиков в табл. П.44-А.

промывали дистиллированной водой и элюировали фенолы 5 мл органического растворителя.

Содержание фенолов в изучаемых растворах определялось методом ВЭЖХ с УФ-детектором. Колонка (250 Ч 4 мм), заполненная ОФ сорбентом нуклеосил C_{18} , с размером частиц 10 мкм. В качестве подвижной фазы использовался раствор метанола в воде, подкисленной фосфорной кислотой. При анализе фенолов и хлорфенолов использовался градиент концентрации, анализ нитрофенолов проводился в изократическом режиме. Выбор метода обоснован тем, что подобное оборудование доступно для большинства природоохранных лабораторий и для санэпидстанций. С помощью этого метода можно анализировать растворы, содержащие соли фенолов.

Для десорбции фенолов оптимальным элюентом является 0,1 N КОН в водном растворе этанола (60%). Причем, для полной десорбции фенолов достаточно 3 мл элюента. Результаты, полученные при десорбции фенолов щелочным раство-

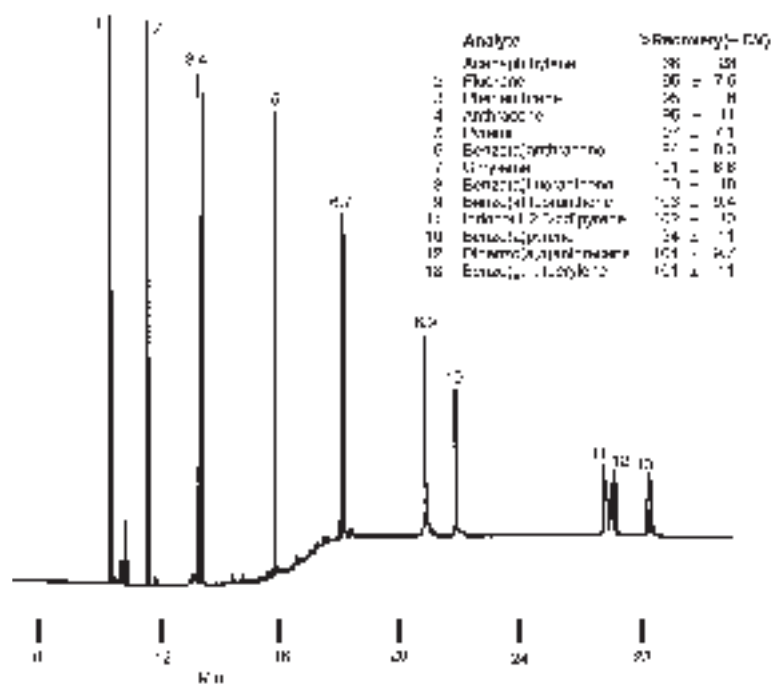


Рис. II.58. Хроматограмма приоритетных ПАУ, полученная после их извлечения из воды методом ТФЭ [11]. Пояснения в тексте.

ром этанола при 60°C с промышленных углей представлены в (табл. II.42). При этом погрешность определения не превышает 10%.

Таблица II.42. Десорбция фенолов с промышленных углей щелочным раствором этанола [74]

Соединение	Десорбция фенолов с различных углей, %					
	ИПИ-Т	древесный	ОИ-Б	AGS-4	ОИ-А	АЦБ
Фенол	60	82	83	78	70	100
п-фторфенол	73	95	84	81	88	84
п-нитрофенол	85	93	90	83	100	86
о-крезол	90	70	53	62	95	62
п-хлорфенол	85	90	72	85	100	76
п-бромфенол	95	85	89	85	90	92
п-третбутилфенол	72	86	59	71	92	
Пентахлорфенол	80	86				

В экспедиционных условиях отобранные пробы обычно консервируются. Была изучена возможность хранения сорбированных на угле фенолов. Хранение проводилось в течение 2-х недель различными способами: при 4°C, при комнатной температуре на открытом воздухе и при комнатной температуре, но в герметичном сосуде. В результате было установлено, что за исследуемый период количество фенолов, сорбированных на угле изменилось незначительно, в среднем на

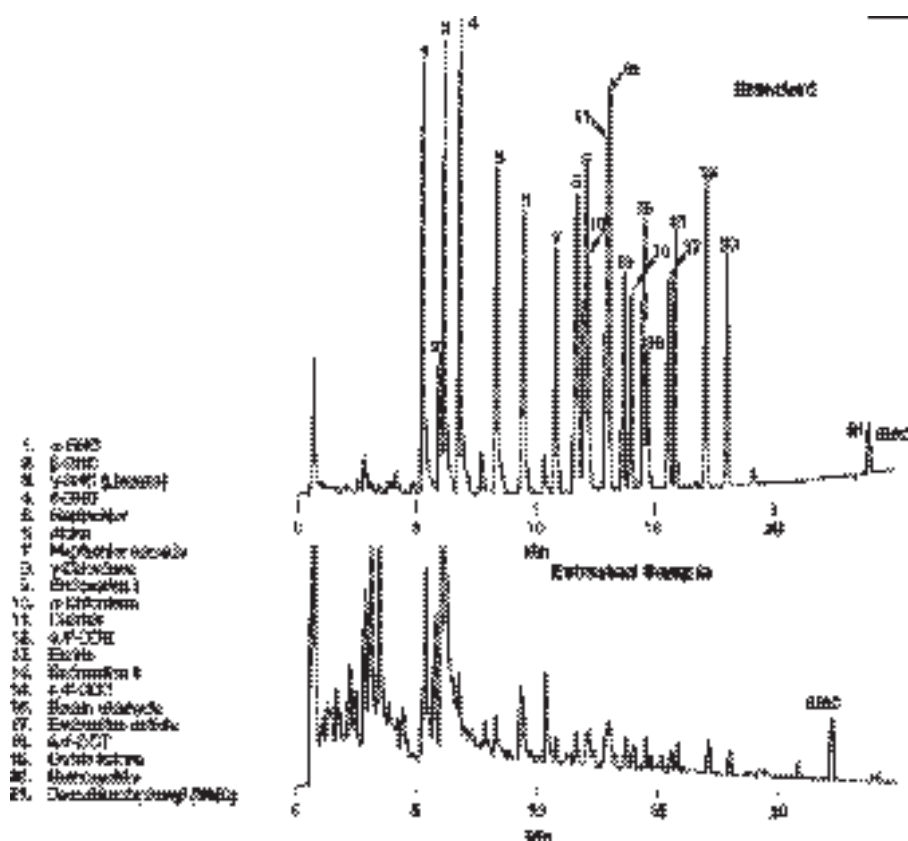


Рис. П.59. Определение хлорсодержащих пестицидов в сточных водах после их извлечения методом ТФЭ [11]. Пояснения в тексте.

10%. Полученный результат указывает на возможность проведения пробоотбора в полевых условиях с последующим консервированием сорбированных веществ на угле до прибытия в аналитическую лабораторию.

Как следует из таблиц П.42 — П.44, десорбция фенолов достаточно высока не только для различных углей, но и для растворов как с низким, так и с высоким содержанием фенолов.

Таблица П.43. Десорбция фенолов из растворов с высоким их содержанием [74]

Концентрация в исходном растворе, мг/л	20	40	80
Выход фенола, %	86	84	80
Выход м-крезола, %	90	82	91
Выход п-хлорфенола, %	91	93	89
Выход 2,4-дихлорфенола	87	82	97

Таблица П.44. Десорбция фенолов из растворов с низким их содержанием [74]

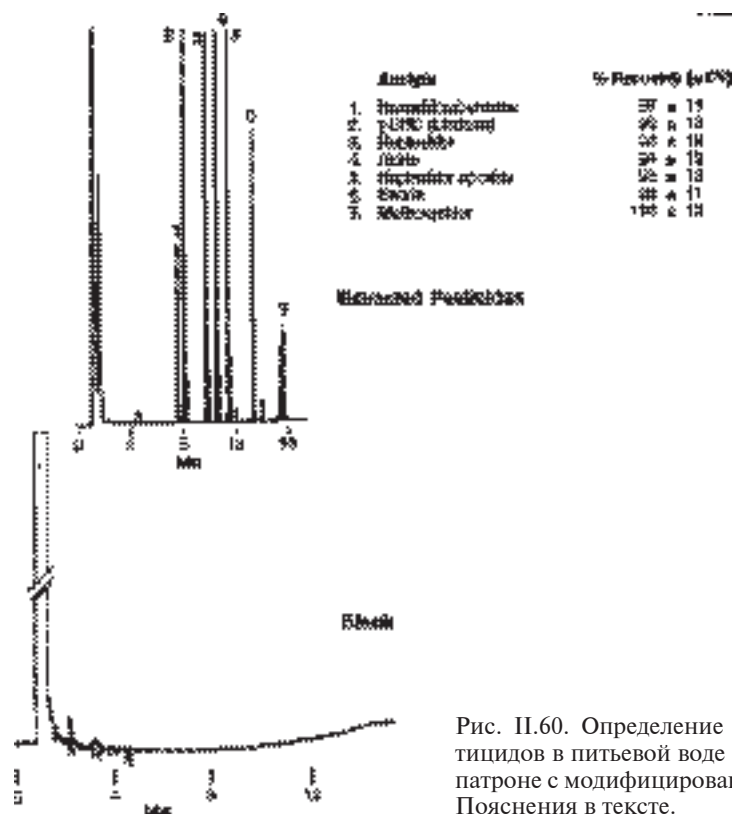


Рис. П.60. Определение хлорсодержащих пестицидов в питьевой воде после их извлечения в патроне с модифицированным силикагелем [11]. Пояснения в тексте.

Концентрация в исходном растворе, мг/л	0,02	0,04	0,08
Выход фенола, %	60	70	40
Выход м-крезола, %	85	93	77
Выход п-хлорфенола, %	79	89	76
Выход 2,4-дихлорфенола	91	97	94

Хорошим сорбционным материалом для выделения и концентрирования из воды следов органических соединений является пенографит (удельная площадь поверхности $500 \text{ м}^2/\text{г}$) и композиционные материалы на его основе [102]. Он обладает высокой поглощающей способностью (до $80 \text{ мл}/\text{г}$), например, для нефтепродуктов, фенолов и красителей, сравнимой с адсорбционной способностью активных углей БАУ и АГ-8.

Примером рутинной методики, использующей пробоподготовку на основе ТФЭ, является определение фенолов в воде методом ГХ/ПИД после их концентрирования в экстракционном патроне с Supelclean ENVI — Chrom P [11]. Содержимое патрона кондиционировали (см. раздел 2.2.5.1) смесью органических растворителей (6 мл метил-трет. бутилового эфира или этилацетата, 6 мл метанола и 6 мл деионизованной воды), добавляли 100 мл анализируемой пробы воды, высушивали сорбент под вакуумом в течение 10 мин и элюировали целевые компоненты 2

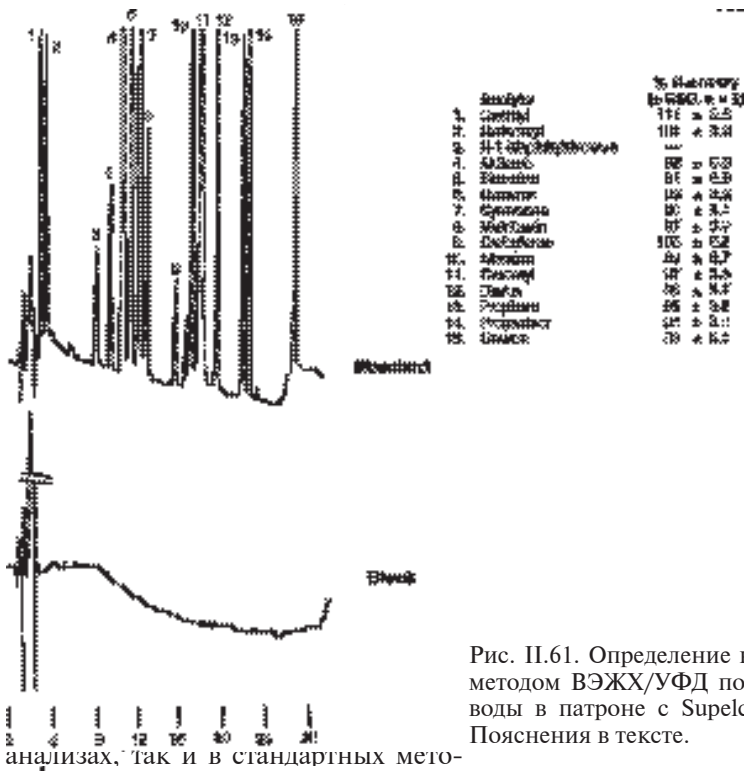


Рис. П.61. Определение нелетучих пестицидов методом ВЭЖХ/УФД после их извлечения из воды в патроне с Supelclean ENVI-Carb [11]. Пояснения в тексте.

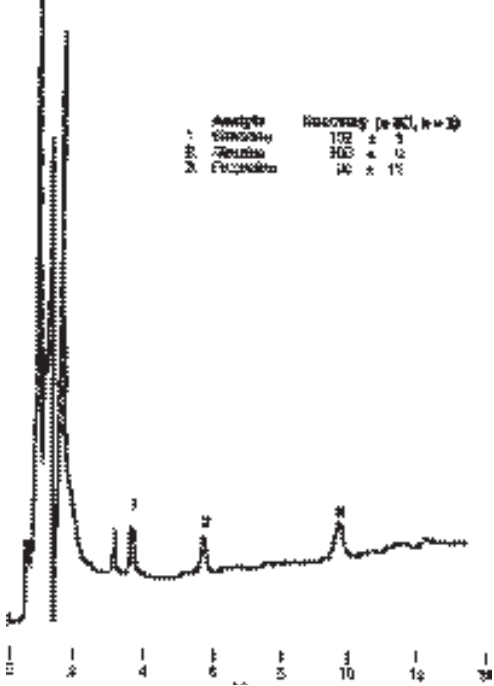


Рис. П.62. Определение триазиновых гербицидов в водоемах после их извлечения из воды в патроне с модифицированным силикагелем LC-18 [11]. Пояснения в тексте.

диках ЕРА, США (см. табл. П.50). Патроны с поперечношитыми СПЛ стирола и дивинилбензола (Elut ENV— и PPL-колонки) эффективны при извлечении из воды следовых концентраций фенолов и остатков взрывчатых веществ (рис. П.57-А и П.57-Б и табл. П.44-А).

Таблица П.44-А. Извлечение из воды остатков 14 нормированных в ЕРА (США) взрывчатых веществ (методика фирмы Вариан ТФЭ/ВЭЖХ) [3]

Соединения	Номера пиков	Извлечение	t _R мин
HMX	1	82,0%	3,902
1,3,5-Trinitrobenzene	2	99,8%	7,135
RDX	3	83,8%	7,509
1,3-Dinitrobenzene	4	97,2%	12,42
2,4,6-Trinitrotoluene	5	91,9%	15,529
Tetryl	6	105,4%	18,021
Nitrobenzene	7	92,1%	19,055
2,4-Dinitrotoluene	8	97,7%	32,759
2,6-Dinitrotoluene	9	86,8%	36,172
2-Amino-4,6-dinitrotoluene	10	93,2%	37,567
4-Amino-2,6-dinitrotoluene	11	93,3%	38,988
4-Nitrotoluene	12	85,3%	44,053
2-Nitrotoluene	13	76,8%	44,752
3-Nitrotoluene	14	90,5%	46,322

Как видно из табл. П.44-А, патроны с полимерными сорбентами на основе сополимера стирола и дивинилбензола практически полностью экстрагируют из воды нитробензолы, нитротолуолы и аминодинитротолуолы — компоненты взрывчатки.

Метод ТФЭ используют для извлечения из воды микропримесей таких трудно-летучих токсикантов, как ПАУ, пестициды и ПХБ. В первом случае применяют экстракционные патроны того же типа, что и в анализе фенолов (см. выше), а для количественного определения ПАУ используют метод ГХ/ПИД [11]. Патрон объемом 6 мл с 0,5 г модифицированного силикагеля С18 кондиционируют органическими растворителями (2 Ч 6 мл смеси толуол-метанол в соотношении 10:1, 6 мл метанола и 6 мл деионизованной воды) и добавляют 250 мл анализируемой воды со скоростью 10 мл/мин. Затем сорбент высушивают в течение 10 мин, элюируют ПАУ (2 Ч 1 мл) смесью толуол-метанол (10:1) и анализируют 1 мкл экстракта на хроматографе с ПИД (310°C) и капиллярной колонкой (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с РТЕ-5 (химически связанный полидифенилдиметилсилоксан) при программировании температуры (70–280°C) со скоростью 8°C/мин. Газ-носитель гелий. Хроматограмма приоритетных ПАУ приведена на рис. П.58.

ТФЭ является гораздо более эффективным, удобным и экономичным способом выделения примесей загрязняющих веществ из воды, чем традиционный метод ЖЖ-экстракции как для фенолов, ПАУ и ПХБ, так и для многих других супертоксикантов (пестициды, триазиновые гербициды, галогенуглеводороды, диоксины и тяжелые металлы).

Типичная методика ГХ/МС-определения остаточных количеств пестицидов в воде с использованием ТФЭ похожа на предыдущие (определение фенолов и

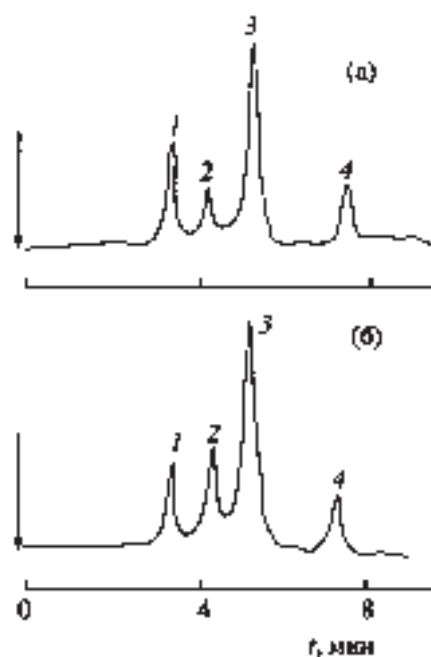


Рис. П.62-А. Хроматограммы смеси ПАУ на тиросорбах MN-100 (а) и MT-65 (б): 1 — нафталин, 2 — аценафтилен, 3 — фенантрен, 4 — хризен. Колонка 64 x 2 мм с Силасорбом 600, элюент — н-гексан, объемная скорость 100 мкл/мин, длина волны 254 нм, масса сорбента 80 мг, объем модельной смеси 50 мл [154].

ПАУ). Воду (1 л) со скоростью 8–10 мл/мин пропускают через предварительно кондиционированный патрон (см. выше) с силикагелем С18, сушат сорбент и элюируют пестициды смесью (1:1) гексана и ацетона (4–6 мл). К элюату добавляют 500 мкл метанола, упаривают полученный экстракт до объема 500 мкл в токе азота при комнатной температуре и добавляют фенантрен (внутренний стандарт). Извлечение пестицидов (паратион, симазин, малатион, хлорпирифос и др.) составляет 80%. Целевые компоненты разделяют на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом DB-1 при программировании температуры (50–200°C) со скоростью 5°C/мин. Предел обнаружения 1 нг [75].

Современные методики пробоподготовки основаны на выделении пестицидов из воды [11] в сорбционных трубках с различными модифицированными силикагелями с последующим определением целевых компонентов методами ГХ/ЭЗД или ВЭЖХ/УФД. Таким образом определяют нелетучие пестициды, триазиновые гербициды и хлорсодержащие пестициды в стоках с опасными отходами или в питьевой воде [11].

В последнем случае экстракционную трубку объемом 6 мл, содержащую модифицированный силикагель Supelclean ENVI-8 (октильные группы), кондиционируют смесью 3 мл метанола и 2 мл 5%-ного метанола в воде. Пробу воды (100 мл), загрязненную пестицидами, подкисляют до pH=5-7, добавляют 5 мл метанола и вводят в экстракционный патрон со скоростью 5 мл/мин. Затем высушивают сорбент в токе азота в течение 2–3 мин и элюируют целевые компоненты смесью (2 Ч 4 мл) гексана и ацетона (90:10), прибавляя растворители по каплям, чтобы избежать засорения фильтров.

Полученный элюат (1 мкл) вводят в испаритель хроматографа (200°C) и разделяют пестициды на капиллярной колонке (15 м Ч 0,53 мм, пленка 0,5 мкм) с фенилметилсилоксаном PTE-5QTM при программировании температуры (150–275°C) с ЭЗД (300°C). Газ-носитель He. Хроматограммы стандартной смеси пестицидов и экстракта реальной пробы приведены на рис. П.59. Идентификацию целевых компонентов (с учетом специфичности ЭЗД к хлорсодержащим пестицидам) проводили простым сравнением хроматографического спектра стандартного раствора пестицидов с хроматограммой пробы.

Примерно такая же пробоподготовка и при определении хлорсодержащих пестицидов в питьевой воде методом ГХ/ЭЗД [11] после их выделения из матрицы в экстракционном патроне с модифицированным силикагелем Supelclean ENVI-18 (октадецильные группы) — хроматограмма на рис. П.60, а нелетучие пестициды и триазиновые гербициды определяли методом ВЭЖХ/УФД [11]. Первая из этих методик предполагает использование экстракционной трубки с Supelclean ENVI-Carb и хроматографической колонки (25 см Ч 4,6 мм) с SUPELCOSIL LC-18DB. Подвижная фаза — смесь воды и ацетонитрила (90:10), детектор УФД (220 нм). Проба воды 20 мкл. Полученная хроматограмма изображена на рис. П.61. Такой же экстракционный патрон Supelclean LC-18 с модифицированным силикагелем применяли и для обнаружения триазиновых гербицидов в водоемах с последующим их определением методом ВЭЖХ/УФД (254 нм). Хроматограмма представлена на рис. П.62.

Для спектрофлуориметрического определения гербицида азулама (метил-4-аминосульфонилкарбаминат) в природных водах [194] пробу (100 мл) подкисляли (рН=–3) и пропускали через патрон с силанизированным силикагелем и полистирольным гелием, промывали патрон водой (20 мл) и элюировали гербицид метанолом (2 мл). Подкисляли элюат до рН=8–10, разбавляли его до 10 мл и определяли азулам по интенсивности флуоресценции (343 нм) с возбуждением при 252 нм. СН составил 0,2–0,3 мг/л.

Метод ТФЭ использовали и для быстрого определения диоксинов в воде с помощью тандемной ГХ/МС с ионной ловушкой [76]. Для концентрирования экстракта и ввода его аликвотной части в систему ГХ/МС применяли испаритель для проб большого объема. Предел обнаружения 3 пг/л. Ряд высокочувствительных методик (C_H менее 1 пг/г) определения в воду, почве и растительности полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов [195, 196] предложен российскими химиками (подробнее см. главу III).

Из грунтовых и поверхностных вод, которые обычно имеют рН=6–9, все кислотные гербициды (за исключением хлорамбена) можно эффективно экстрагировать (из 1 л воды) без регулирования рН. Большинство гуминовых кислот можно отделить от матрицы экстракцией 3 мл 10% метанола в ацетоне: при таком элюенте аналиты проходят, а гуминовые кислоты остаются (см. раздел 2.3.1) на картридже с ионообменным сорбентом [157]. Эффективность извлечения гербицидов из воды 85–107%. Этот метод пробоподготовки (динамическая ионообменная ТФЭ) лучше традиционного способа с сорбентом С18. Он эффективен и для концентрирования из воды жирных кислот с большим числом атомов углерода, а также основных и нейтральных органических соединений.

Патроны с сорбентом типа ХАД применяли для извлечения хлоруглеродородов из необработанных и очищенных городских стоков (нецелевой скрининг) с последующей идентификацией и определением контролируемых компонентов методом ГХ/МС/АЭД [77]. Комбинация двух селективных детекторов позволяет получить достаточно надежные результаты. Предел обнаружения 0,2–0,5 мкг/л. Аналогичным образом выделяли из питьевой воды и продуктов питания и определяли методом ГХ/ААС различные формы токсичных соединений мышьяка [78].

Хлоруглеродороды можно с эффективностью 89–95% извлечь из 10 мл воды в коротком стеклянном патроне с Тенаксом ТА для последующего их определения методом ГХ/ЭЗД/ПИД на уровне ppt [79], а смешанный сорбент (Тенакс, силикагель и активный уголь) хорошо (эффективность 70–108%) экстрагирует из воды компоненты сложной матрицы, состоящей из хлоруглеродородов и фреонов [80]. Методом ГХ/МС после такой пробоподготовки можно определить эти соединения в 100 мл дистиллированной воды или природных грунтовых водах в интервале содержаний 1–4 нг/л.

Патрон с модифицированным силикагелем С18 хорошо зарекомендовал себя при экстракции формальдегида из речной воды [81]. Последующее определение этого приоритетного загрязнителя методом спектрофотометрии или ГХ/ЭЗД и ГХ/ПИД (в виде производных с 2,4-ДНФГ) позволяет обнаружить 0,06–0,72 мг/л формальдегида.

Не менее эффективен метод ГФЭ и при извлечении из воды примесей тяжелых металлов, особенно таких токсичных, как ртуть и ее соединения, олово, свинец, кадмий, никель, кобальт и др. Для выделения чрезвычайно токсичной ртути и ее органических и неорганических соединений можно воспользоваться новым сорбентом на основе силикагеля с иммобилизованными производными дитиоацетала, содержащими в *p*-положении такие заместители, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$ или $-\text{NO}_2$ [82]. При извлечении $\text{Hg}(2+)$ из морской и водопроводной воды эффективность может достигать 90–100%.

Для этой же цели пригодна микроколонка, заполненная сульфогидрильным хлопком [83]. Неорганические соединения ртути, метил- и этилртуть концен-

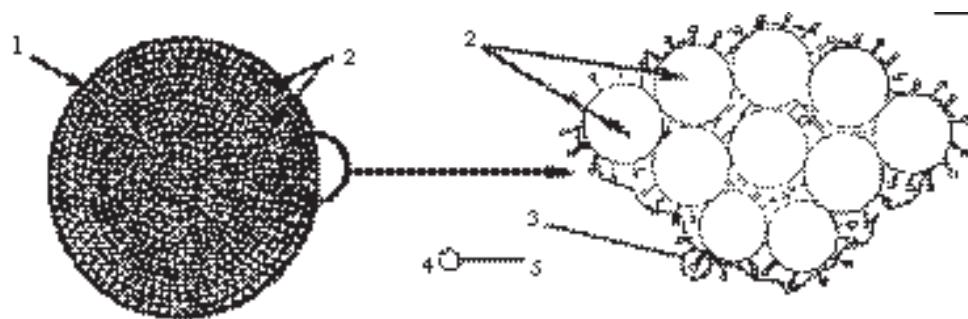


Рис. П.63. Механизм сорбции молекул органических соединений на амберлитах типа ХАД [11]: 1 — шарик полимера; 2 — микросферы; 3 — адсорбированная молекула; 4 — гидрофильная «голова»; 5 — гидрофобный «хвост».

трировали в проточном режиме. Из пробы воды в 200 мл можно сконцентрировать эти соединения при их содержании на уровне пг/л. Дальнейшая пробоподготовка заключалась в экстракции контролируемых компонентов 3М HCl, дериватизации (фенилирование) с последующим анализом органической фазы методом ГХ/АЭД/ИСП. Предел обнаружения 10 нг/л для метил- и этилртути и 16 нг/л для неорганических соединений ртути.

Перспективным материалом для выделения из воды следов ртути (а также многих других неорганических и органических соединений) является отечественный пористый полимерный сорбент — сверхсшитый полистирол [84–87]. Эти новые сорбенты — Стиросорбы (степень сшивки — 40–100%) имеют в своей структуре как микропоры (обеспечивающие развитую внутреннюю поверхность — 1000–1500 м²/г и громадную сорбционную емкость), так и макропоры, резко улучшающие массообмен [84].

Стиросорбы очень хорошо сорбируют и легко «отдают» сконцентрированные примеси загрязнений, например, могут поглотить из воды не менее 40% содержащихся в ней соединений ртути и саму металлическую ртуть. Предполагается [85], что сорбция ионов ртути обусловлена их комплексообразованием с фенильными группами рыхлой полистирольной сетки. Стиросорбы могут сорбировать из воды и другие ионы — серебра, свинца и висмута, но в меньших количествах и не так прочно. Поэтому с известным приближением можно считать эти сорбенты селективными для извлечения ртути.

Ниже приводится оригинальная методика пробоподготовки на основе ТФЭ (стиросорбы MN-100 и МТ-65) при определении ПАУ в водных растворах [154]. Эти сорбенты получают сшиванием растворенных в органических растворителях (дихлорэтан и циклогексан) цепей линейного полистирола с бифункциональными соединениями в присутствии катализатора Фиделя-Крафтса. Исследуемые стиросорбы являются бипористыми адсорбентами: они содержат микропоры размером 0,6 нм и мезопоры размером около 100 нм; удельная поверхность у этих сорбентов достигает 1500 м²/г, размер частиц составляет 200–600 мкм. Образец MN-100 в отличие от образца МТ-65 содержит 0,2–0,4 мг-экв/г аминогрупп [154].

Стекланную колонку с внутренним диаметром 3,5 мм заполняли исследуемым сорбентом и помещали в термостат, поддерживающий температуру в пределах от 40 до 100°С. Модельные (10^{-6} – 10^{-5} г/л) растворы нафталина, фенантрена, аценафтилена и хризена пропускали через колонку с заданной скоростью, создаваемой избыточным давлением азота. Затем колонку сушили 20 мин в токе азота. Поглощенные сорбентом соединения смывали нагретым до 60°С н-гексаном (4 мл). Для нахождения оптимальной скорости потока, обеспечивающей наибольшую скорость извлечения, модельную смесь пропускали через колонку со скоростями 2,5, 5,0, 8,0 мл/мин. Реэкстрагент — гексан — также пропускали через слой сорбента со скоростями 1,0, 2,5, 4,0 мл/мин. Эксперимент проводили по двум направлениям: 1) при постоянной массе 80 мг сорбента (высота слоя — 1,5 см) и разных объемах модельной смеси ПАУ — 50, 100, 200 мл; 2) при различных массах сорбента — 50, 120, 180 мг (высота слоя 1,5, 2,2, 3,2 см соответственно) — при постоянном объеме модельной смеси (100 мл).

Концентрацию ПАУ в полученных экстрактах определяли методом жидкостной хроматографии. Анализ осуществляли на хроматографе «Милихром 1» со спектрофотометрическим детектором на колонке размером 64 Ч 2 мм, заполненной силикагелем Силасорб 600. В качестве подвижной фазы использовали н-гексан, объемная скорость элюента составляла 100 мкл/мин. Длина волны 254 нм.

Количественное определение выполняли методом абсолютной градуировки. Используя несколько растворов образцов сравнения этих веществ, строили градуировочные графики в координатах высота пика ПАУ-концентрация его в растворе.

На основании экспериментальных данных рассчитывали степень извлечения ПАУ. Результаты представлены в табл. II.44-Б и II.44-В. Одна из хроматограмм смеси ПАУ приведена на рис. II.62-А.

С увеличением объема водной смеси, пропущенной через колонку, степень извлечения исследуемых веществ при десорбции в одних и тех же условиях н-гексаном уменьшается. Это может быть обусловлено как медленной диффузией молекул в поры адсорбентов на стадии адсорбции, так и неполной десорбцией их из пор сорбентов гексаном на стадии регенерации, так как емкость минимального количества (80 мг) стирсорба намного превышает содержание адсорбируемых веществ в максимальном пропущенном объеме водного раствора ПАУ (0,1-1 мг). Видимо, основная часть микропор взятых стирсорбов остается недоступной для больших молекул аценафтилена и хризена.

Таблица II.44-Б. Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0,95). Сорбент — стирсорб МТ-65, объем модельной смеси 100 мл, скорость пропускания водного раствора и гексана через колонку 2,5 мл/мин [154]

Вещество	Масса сорбента, мг	Степень извлечения, %	s_x , %	s_r
Нафталин	80	24,8±1,5	0,54	0,11
	120	34,5±1,8	0,65	0,02
	180	97,2±7,1	2,55	0,03
Аценафтилен	80	21,4±5,6	2,01	0,09
	120	33,5±1,0	0,36	0,01
	180	34,8±2,6	0,94	0,03
Фенантрен	80	67,5±2,8	1,01	0,01
	120	92,4±1,5	0,54	0,01
	180	94,2±4,3	1,55	0,02
Хризен	80	10,9±1,9	0,68	0,06
	120	12,3±1,5	0,54	0,04
	180	16,1±1,6	0,58	0,04

Таблица II.44-В. Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0,95). Сорбент — стирсорб MN-100, объем модельной смеси 100 мл, скорость пропускания водного раствора и гексана через колонку 2,5 мл/мин [154]

Вещество	Масса сорбента, мг	Степень извлечения, %	s_x , %	s_r
Нафталин	80	21,5±4,1	1,48	0,07
	120	57,9±1,7	0,61	0,01
	180	96,3±6,6	2,37	0,02

Аценафтилен	80	10,8±1,7	0,61	0,06
	120	32,4±0,5	0,18	0,01
	180	33,3±4,2	1,51	0,04
Фенантрен	80	24,6±1,0	0,36	0,01
	120	50,7±3,2	1,26	0,02
	180	95,8±4,6	1,65	0,02
Хризен	80	15,0±2,5	0,89	0,06
	120	17,9±0,1	0,04	0,01
	180	18,9±1,6	0,58	0,03

При увеличении навески и высоты слоя сорбента, с одной стороны, улучшаются условия массообмена, а с другой стороны — увеличивается доля пор, доступных для адсорбции. Об этом свидетельствует и тот факт, что при увеличении высоты слоя и массы сорбента степень извлечения исследуемых углеводов возрастает (табл. П.44-Б). При уменьшении объема модельной смеси до 50 мл и навески сорбента до 80 мг наилучшее извлечение ПАУ при десорбции н-гексаном наблюдается на стирсорбе МТ-65. Так, для фенантрена степень извлечения равна 95,6%, для нафталина — 81,3%, для аценафтилена — 54,5%, а на стирсорбе MN-100 степень извлечения для этих веществ не превышает 50%.

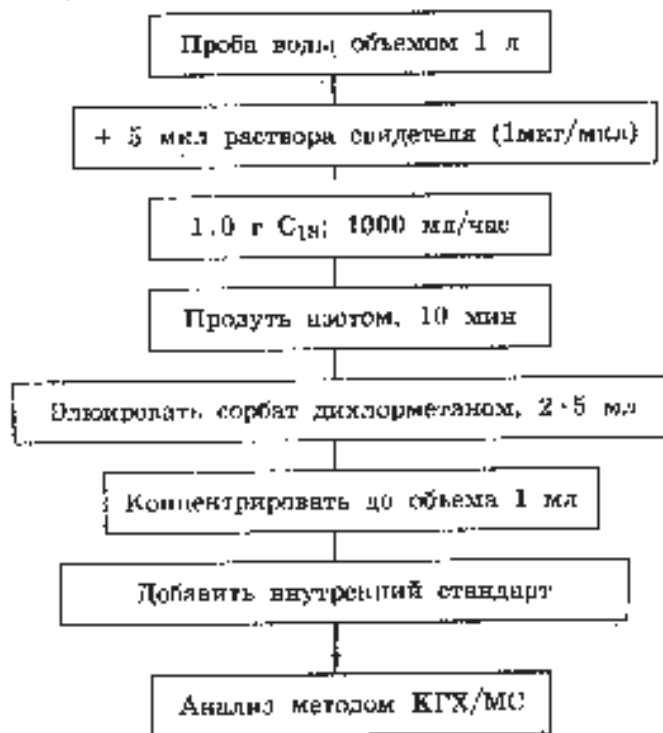
Таким образом, степень извлечения зависит от ряда факторов: скорости пропускания через слой сорбента модельного водного раствора, определяющей массообмен на стадии адсорбции, и скорости протекания гексана на стадии десорбции. Наличие на поверхности стирсорба MN-100 небольшого количества аминогрупп, являющихся донором электронной пары, увеличивает возможность образования донорно-акцепторных комплексов с молекулами аценафтилена; вследствие этого образуются прочные связи с сорбентом, и степень извлечения будет меньше, чем на стирсорбе МТ-65, поверхность которого не имеет таких групп. Слабую адсорбцию хризена можно объяснить большими размерами молекул (около 0,9 нм), превышающими размеры пор адсорбента (0,6 нм).

Таким образом, сверхсшитые полистиролы — стирсорбы MN-100 и МТ-65 — являются подходящими адсорбентами для концентрирования фенантрена и нафталина при использовании в качестве растворителя н-гексана и соблюдении следующих условий концентрирования: масса адсорбента в колонке не менее 180 мг, а объем смеси, пропущенной через колонку, не более 100 мл.

После концентрирования из воды на полимерной смоле (резине) — амберлите ХАД-4 (см. также главу I) можно определить методом ААС с графитовой печью очень низкие содержания никеля, свинца, кадмия, меди и кобальта [88]. Водный раствор, содержащий определяемые металлы в виде комплексов с 1-нитрозо-2-нафтолом (при использовании ацетатного буфера с рН=6), пропускали через экстракционный патрон со скоростью 5 мл/мин, промывали сорбент 10 мл воды, выпаривали элюент при 35°C, разбавляли 1 М азотной кислотой и анализировали аликвотную часть элюента методом ААС. Определяемые содержания металлов в воде 0,7–29,9 мг/л.

Помимо металлов ХАД-4 хорошо сорбирует гидрофобные соединения, СПАВ, продукты фармацевтического производства, а также фенолы, хлор— содержащие пестициды и другие токсиканты (см. также главу I). Механизм сорбции органических молекул на амберлитах типа ХАД ясен из рис. П.63, на котором изображена

Схема проведения анализа



структура гидрофобного макросетчатого шарика этой смолы (резины).

Всего 10 мл воды достаточно для извлечения из нее и определения оловосодержащих органических соединений (ООС) — дибутил-, трибутил-, дифенил- и трифенилолово — на уровне 0,1 нг/л [89]. Соединения олова (см. также раздел 2.2.2.4) определяли в виде производных (этилирование в реакторе с тетраэтилборатом натрия), которые затем концентрировали в патроне с силикагелем С₁₈, экстрагировали 200 мкл органического растворителя и вводили в хроматографическую колонку при низкой температуре (режим «on-line»).

При экологическом мониторинге содержания металлов в водопроводной воде, реке Москва и снеге возле оживленных автомагистралей [152] применяли групповое выделение (концентрирование) тяжелых металлов в патроне с пенополиуретаном (ППУ) — поролоном. Этот хорошо известный в быту полимерный сорбент является универсальным, доступным и дешевым, причем степень обогащения на нем следовых концентраций металлов может достигать 10⁴. Измерение содержания металлов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) после их концентрирования на ППУ-сорбентах в виде роданидных (железо, кобальт, ртуть) или оксихинолинатных (ртуть, свинец) комплексов. Определяемые содержания составляли 0,01–10 мг/л.

Полимерные хелатные сорбенты, например, поли [3-окси-4-(1-азо-2-суль-

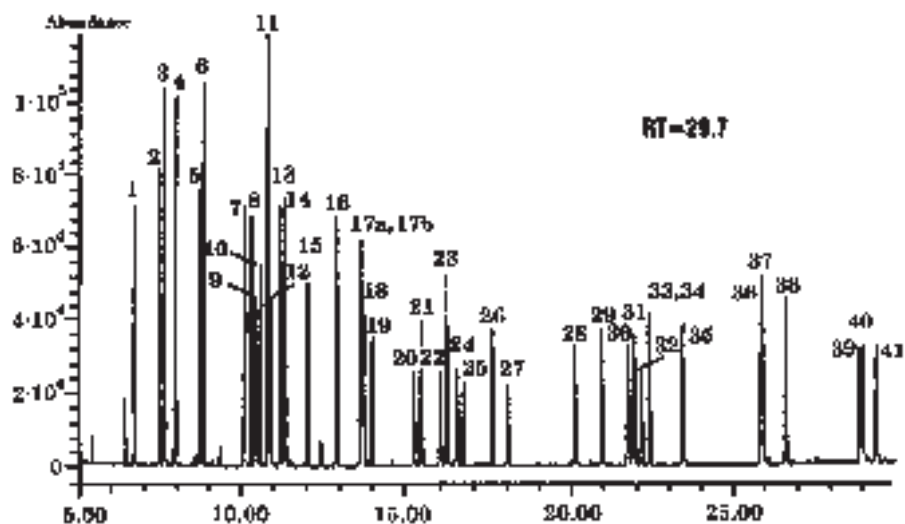


Рис. П.64. ГХ/МС анализ искусственной смеси, содержащей перечисленные в методе 525 ЕРА приоритетные загрязнители.

Идентификация пиков:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Гексахлорциклопентадиен | 23. Пирен |
| 2. Диметилфталат | 24. □-Хлордан |
| 3. Аценафтилен | 25. транс-Нонахлор |
| 4. 2-Хлорбифенил | 26. 2,2',4,4',5,6-Гексахлорбифенил |
| 5. Диэтилфталат | 27. Эндрин |
| 6. Флуорен | 28. Бутилбензилфталат |
| 7. 2,3'-Дихлорбифенил | 29. бис-(2-Этилгексил)адипат |
| 8. Гексахлорбензол | 30. Бенз(а)антрацен |
| 9. Симазин | 31. Хризен |
| 10. Агразин | 32. 2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил |
| 11. Пентахлорфенол | 33. Метоксихлор |
| 12. Линдан | 34. 2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил |
| 13. Фенантрен | 35. бис-(2-Этилгексил)фталат |
| 14. Антрацен | 36. Бенз(б)флуорантен |
| 15. 2,4,5-Трихлорбифенил | 37. Бенз(к)флуорантен |
| 16. Гептахлор | 38. Бенз(а)пирен |
| 17а. Ди-н-бутилфталат | 39. Индено(1,2,3-с,д)пирен |
| 17б. Алахлор | 40. Дибенз(а,һ)антрацен |
| 18. 2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил | 41. Бенз(г,һ, і)перилен |
| 19. Эльдрин | |
| 20. Гептахлорэпоксид | |
| 21. 2,2',3,4,6,-Пентахлорбифенил | |
| 22. □-Хлордан | |

фо-4-нитрофенил) стирол], успешно использовали для извлечения очень низких содержаний стронция-90 и определения его в природных и сточных водах [153]. Определение осуществляли методами ААС и радиометрии. Эффективность сорбции стронция на этих сорбентах 87–98% при рН=4, 5–6, а время анализа колеблется (вместе с пробоподготовкой) от 30 до 60 мин.

Очень часто подобные методики основаны на пробоподготовке с использованием ТФЭ и дериватизации (см. выше), особенно при использовании ВЭЖХ (разделы 2.2 и 2.2.4), поскольку именно в растворах легко реализовать получение производных одновременно с их извлечением из матрицы, например, при пробоподготовке методом ЖЖ-экстракции. В этих случаях результаты анализов достаточно надежны, так как комбинация эффективного извлечения (ТФЭ) целевых компонентов сочетается с их дериватизацией, которая обеспечивает селективное выделение этих компонентов из сложной матрицы, содержащей примеси многих других загрязняющих веществ.

2.3.3. Стандартные методики

В отличие от зарубежных стандартных методик [1, 6, 16] аналогичные отечественные методики, как утвержденные Минздравом СССР [25], так и современные [38, 90, 135] практически не используют метод ТФЭ в процессе пробоподготовки при определении в воде примесей загрязняющих веществ. Извлечение токсичных примесей из воды в отечественных стандартных методиках предполагает использование лишь жидкостной экстракции, газовой экстракции или парофазного анализа [25, 38, 135]. По этой причине в данном разделе рассмотрены только зарубежные стандартные методики (в основном, ЕРА, США), в которых для экстракции загрязнений (обычно это малолетучие соединения) используется ТФЭ.

2.3.3.1. Органические соединения средней летучести

Относительно малолетучие органические соединения извлекают из воды твердофазной экстракцией (ТФЭ) или непрерывной жидкостно-жидкостной экстракцией. Анализ выполняют на капиллярном газовом хроматографе с масс-спектральным детектором (см. также раздел 2.2.1.1).

Чувствительность

0,1-1,0 ppb

Описание методик

Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ на капиллярном хроматографе с масс-спектральным детектором [1]

Материалы

- Химикаты:
 - чистые эталонные вещества или сертифицированные стандартные растворы;
 - изотопно-меченые внутренние стандарты: 1,4-дихлорбензол-d4, нафталин-d8, аценафтен-d10, хризен-d12 и перилен-d12. Эти стандарты поставляются фирмой «Sigma Aldrich», в виде чистых веществ или аттестованных смесей из шести веществ по 4 мг/мл;
 - свидетель, п-терфенил-d14;

- дихлорметан, чистый для анализа пестицидов;
 - сульфат натрия, безводный, ч.д.а.;
 - сульфит натрия, безводный, ч.д.а.;
 - ацетон, ч.д.а.;
 - метанол, ч.д.а.;
 - вода, чистая для ВЭЖХ;
 - хлористоводородная кислота, ч.д.а.
- Растворы:
 - Стандартный раствор эталонных веществ
 - Раствор внутреннего стандарта (2000 мкг/мл)
 - Раствор п-терфенила-d14 (1000 мкг/мл)
 - Калибровочные растворы готовят разведением эталонных веществ или разбавлением стандартного раствора эталонов дихлорметаном с добавлением внутреннего стандарта и п-терфенила-d14. Желательно приготовление серии из пяти растворов с разной концентрацией (20, 5, 1, 0,5 и 0,1 мкг/мл по каждому анализируемому веществу). Концентрация внутреннего стандарта должна быть одинакова во всех калибровочных смесях (5 мкг/мл). Концентрация пентахлорфенола обычно в четыре раза выше, чем для других веществ (80, 20, 4, 2 и 0,4 мкг/мл). Калибровочные растворы токсафена с концентрацией 200, 100, 50, 25 и 10 мкг/мл, готовят отдельно.
 - Хлористоводородная кислота, 6N раствор в воде.
 - Инструменты:
 - стекловолоконные фильтры;
 - картриджи ТФЭ с 1 г адсорбента C18;
 - вакуумное устройство для ТФЭ;
 - набор стеклянной посуды;
 - шприц на 10 мкл.
 - Приборы:
 - капиллярный хроматограф с пробоотборником и МСД;
 - капиллярная колонка с неполярной жидкой фазой.
 - Пробоподготовка
 - для отбора проб используют стеклянные темные бутылки, предварительно промытые метанолом и ацетоном;
 - пробы стабилизируют добавлением 40-50 мг сульфита натрия на 1 л воды;
 - пробы подкисляют до $pH < 2$ соляной кислотой (6N);
 - пробы можно хранить не более семи суток при температуре 4°C;
 - картридж для твердофазной экстракции с 1 г C₁₈ кондиционируют пропусканьем 2 x 10 мл дихлорметана, а затем 2 x 10 мл метанола. Картридж просушивают после каждой промывки;
 - через картридж пропускают 10 мл чистой воды (картридж не следует просушивать перед внесением пробы);

- в пробу воды объемом 1 л вносят 5 мкл раствора свидетеля (это приводит к получению раствора с концентрацией свидетеля в пробе 5 мкг/л);
- пробу воды объемом 1 л пропускают через картридж со скоростью 10 мл/мин, создавая на входе повышенное давление;
- картридж высушивают пропуская азот в течение 10 мин.;
- сорбат элюируют дихлорметаном (2 x 5 мл);
- дихлорметановый экстракт высушивают сульфатом натрия и концентрируют до объема 1 мл;
- добавляют 2,5 мкл раствора внутреннего стандарта с концентрацией 2 мкг/л (при добавлении раствора внутреннего стандарта 2000 мкг/мл получают раствор с концентрацией 5 мкг/л).

Условия проведения анализа

Капиллярная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

• Установочные данные

• Конфигурация установки

- Газовый хроматограф HP 5890, серия II
- Автоматический пробоотборник HP 7673
- Детектор HP 5972 МСД
- Параметры газохроматографического анализа
- Система ввода пробы без деления или холодный прямой ввод в колонку
- Дозируемый объем 1 мкл
- Колонка 30 м x 250 мкм HP 5-MS
- Расход газа-носителя гелий, 1 мл/мин
- Режим программирования температуры термостата колонок 40°C в течение 1 мин, нагрев до 170°C с градиентом 30°C/мин, от 170°C до 240°C — с градиентом 4°C/мин, и от 240°C до 300°C — с градиентом 12°C/мин
- Температура переходной линии 280°C
- Параметры масс-спектрометрического анализа
- Ионизация электронный удар
- Режим сканирование
- Диапазон 35–500 а.е.м.
- Порог 500
- Задержка на выход растворителя 3 мин

Результаты

Результаты анализа искусственной смеси (без внутренних стандартов и токсафена) показаны на рис. П.64. Низкий фон колонки и инертность — два качества, характерные для колонки HP 5-MS, — очень важны для МСД и для анализа пентахлорфенола без размывания заднего фронта пиков.

Идентификация интересующих соединений производится посредством сравнения масс-спектров с известными (библиотечными или записанными при анализе заведомых компонентов) и времен удерживания с определенными в процессе хроматографирования искусственных смесей вещества (расхождение не должно превышать $\pm 0,15$ мин).

Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта по площадям пиков на ионных хроматограммах в соответствии со следующей процедурой.

1. Коэффициент чувствительности для каждого анализируемого вещества и свидетеля вычисляют по формуле:

$$RF = \frac{S_{вст}}{S_x} \cdot \frac{C_x}{C_{вст}},$$

где $S_{вст}$ — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме (по иону, выбранному для количественного определения); S_x — площадь пика анализируемого вещества на ионной хроматограмме; $C_{вст}$ — концентрация внутреннего стандарта (5 мкг/мл); C_x — концентрация анализируемого вещества (20,5, ..., мкг/л).

Для количественного определения используется внутренний стандарт, время выхода которого наиболее близко ко времени выхода анализируемого вещества или свидетеля. Ионы, используемые для количественного определения, приведены в табл. П.45.

2. Для каждого анализируемого вещества и свидетеля среднее значение коэффициента чувствительности рассчитывают из величин, полученных в ходе калибровки.

3. Концентрации анализируемых веществ в пробе вычисляют по следующей формуле:

$$C_x = RF \cdot \frac{S_x}{S_{вст}} \cdot C_{вст},$$

где $S_{вст}$ — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме по иону, выбранному для количественного определения; S_x — площадь пика анализируемого вещества; $C_{вст}$ — концентрация внутреннего стандарта в пробе (5 мкг/мл); C_x — концентрация анализируемого вещества; RF — средняя величина фактора отклика (коэффициента чувствительности).

Таблица П.45. Массовые числа (m/z) ионов для качественного анализа и количественного определения веществ средней летучести*

Соединение	Массовые числа ионов для анализа		Рис. П.64	Рис. П.9	Рис. П.10
	количес- венного	качест- венного			
Бис-2-хлорэтиловый эфир	93	63-95	-	1	-
Бис-2-хлоризопропиловый эфир	45	77-79	-	5	-
Бис(2-хлорэтокси)метан	93	95-123	-	10	-
4-Хлорбифениловый эфир	204	206-141	-	23	-
4-Бромбифениловый эфир	248	250-141	-	26	-
1,3-Дихлорбензол	146	148-111	-	2	-
1,4-Дихлорбензол	146	148-111	-	3	-
1,2-Дихлорбензол	146	148-111	-	4	-
Гексахлорэтан	117	201-199	-	7	-
1,2,4-Трихлорбензол	180	182-145	-	11	-
Гексахлорбутадиен	225	223-227	-	13	-
Гексахлорциклопентадиен	237	235-272	1	14	-
2-Хлорнафтилин	162	164-127	-	15	-
Гексахлорбензол	284	142-149	8	27	-
N-нитрозодиметиламин	42	74-44	-	-	-
N-нитрозоди-н-пропиламин	130	42-101	-	6	-
N-нитрозодифениламин	169	168-167	-	24	-
Диметилфталат	163	194-164	2	17	-
Диэтилфталат	149	177-150	5	22	-
Ди-н-бутилфталат	149	150-104	17a	30	-
Бутилбензилфталат	149	91-206	28	33	-
Бис-(2-этилгексил)фталат	149	167-279	35	37	-
Ди-н-октилфталат	149	167-279	-	38	-
Нафталин	128	129-127	-	12	-
Аценафтилен	152	151-153	3	16	-
Аценафтен	154	153-152	-	19	-
Флуорен	166	165-167	6	21	-
Фенантрен	178	179-176	13	28	-
Антрацен	178	179-176	14	29	-
Флуорантен	202	101-100	-	31	-
Пирен	202	101-100	23	32	-
Бенз(а)антрацен	228	229-226	30	34	-
Хризен	228	226-229	31	35	-
Бенз(б)флуорантен	252	253-125	36	39	-
Бенз(к)флуорантен	252	253-125	37	40	-
Бенз(а)пирен	252	253-125	38	41	-
Индено(1,2,3-сd)пирен	276	138-277	39	42	-
Бенз(ghi)перилен	276	138-277	41	44	-
Нитробензол	77	123-65	-	8	-
2,6-Динитротолуол	165	89-121	-	-	-
2,4-Динитротолуол	165	63-182	-	20	-
Бензидин	184	92-185	-	-	-
3,3'-Дихлорбензидин	252	254-126	-	36	-

* Цифры в последних трех колонках относятся к номерам пиков на рис. П.9, П.10 и П.64.

Таблица П.45. (окончание)

Соединение	Массовые числа ионов для анализа		Рис. П.64	Рис. П.9	Рис. П.10
	количес- венного	качес- венного			
2-Хлорбифенил	188	190	4	-	-
2,3-Дихлорбифенил	222	224	7	-	-
2,4,5-Трихлорбифенил	258	256	15	-	-
2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил	290	292	18	-	-
2,2',3,4,6-Пентахлорбифенил	328	326	21	-	-
2,2',4,4',5,6-Гексахлорбифенил	360	362	26	-	-
2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил	394	396	32	-	-
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил	430	432	34	-	-
Смесь арохлоров					
Линдан (□-ГХЦГ)	183	181-109	34	-	-
Гептахлор	100	272-274	16	-	-
Алахлор	160	45-188	17в	-	-
Эльдрин	66	263-220	19	-	-
Гептахлорэпоксид	353	355-351	20	-	-
□-Хлордан	373	375-377	22	-	-
□-Хлордан	373	375-377	24	-	-
транс-Нонахлор	409		25	-	-
Эндрин	81	263-82	27	-	-
Метоксихлор	227	228-152	33	-	-
Токсафен	159	231-233	-	-	-
□-ГХЦГ	183	181-109	-	-	-
□-ГХЦГ	183	181-109	-	-	-
□-ГХЦГ	183	181-109	-	-	-
Эндосульфат	272	387-422	-	-	-
п,п'-ДДЕ	246	248-176	-	-	-
п,п'-ДДД	235	237-165	-	-	-
п,п'-ДДТ	235	237-165	-	-	-
Диэльдрин	79	263-279	-	-	-
Эндосульфат сульфат	272	387-422	-	-	-
Симазин	201	186	9	-	-
Атразин	200	215	10	-	-
Фенол	94	65-66	-	-	1
2-Хлорфенол	126	64-130	-	-	2
2-Нитрофенол	139	65-109	-	-	3
2,4-Диметилфенол	122	107-121	-	-	4
2,4-Дихлорфенол	162	164-98	-	-	5
4-Метил-3-хлорфенол	142	107-144	-	-	6
2,4,6-Трихлорфенол	196	198-200	-	-	7
2,4-Динитрофенол	184	63-154	-	-	8
4-Нитрофенол	65	139-109	-	-	9
2-Метил-4,6-динитрофенол	198	182-77	-	-	10
Пентахлорфенол	266	264-268	-	-	11
Изофорон	82	95-138	-	9	-
Азобензол	77	182-105	-	25	-

Примечания

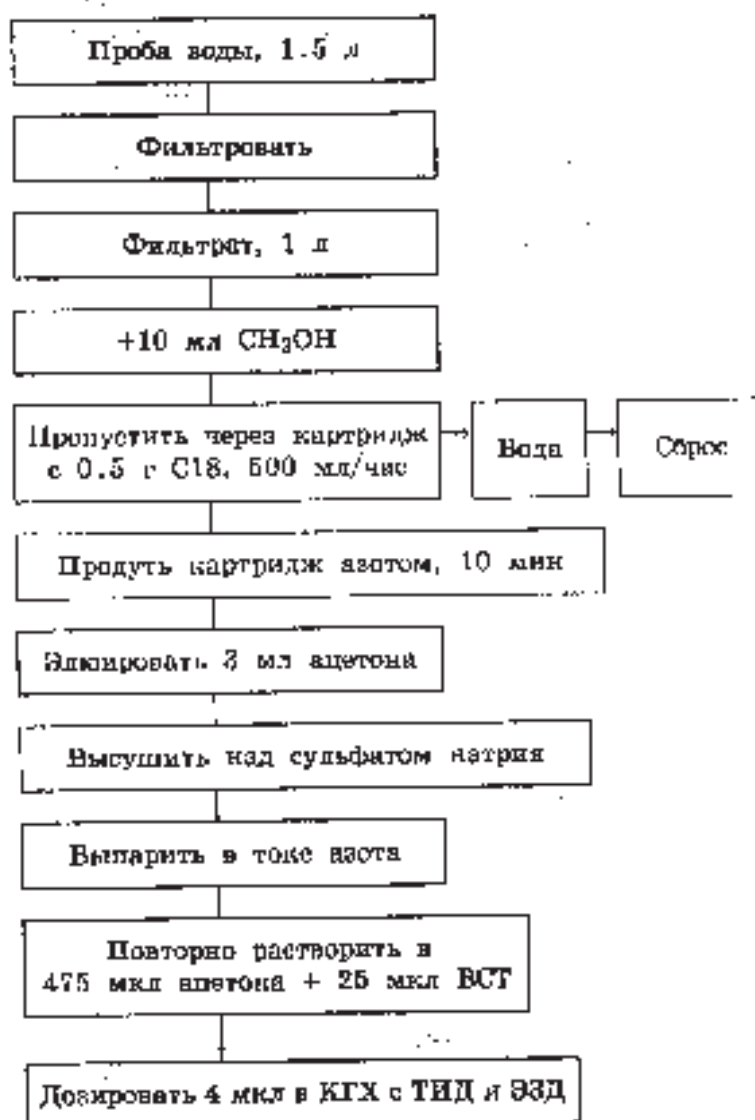
1. В приведенных примерах внутренние стандарты и свидетель отличаются от предложенных ЕРА в методе 525. Выбор основывался на том, что одни и те же вещества могут быть использованы как для ТФЭ, как и для жидкостно-жидкостной экстракции. Полученные результаты идентичны получаемым при использовании метода ЕРА.
2. Пентахлорфенол очень легко адсорбируется в системе ввода пробы и в колонке, это его свойство можно использовать в качестве полезного теста для контроля инертности системы.
3. Некоторые вещества, особенно эндрин и гексахлорпентадиен, чрезвычайно подвержены термическому разложению; превращение эндрина в альдо-эндрин и кетоэндрин также может служить полезным тестом при определении качества системы. В этом отношении холодный прямой ввод в колонку менее опасен, чем ввод с делением потока и, следовательно, является предпочтительным способом дозирования при анализе экстрактов питьевой воды.
4. При использовании описанного метода может быть достигнут предел детектирования приблизительно 0,1 ppb при исходном объеме пробы воды 1 л, концентрировании экстракта до 1 мл и вводе 1 мкл (загрузка колонки 100 пг) в систему КГХ/МСД в режиме сканирования. Чувствительность может быть повышена путем дозирования большего объема пробы (до 5 мкл) при использовании холодного прямого ввода или ввода с делением потока в комбинации с необходимой в данном случае форколонкой и электронной регулировкой давления.
5. Проведению анализа чаще всего мешают фталаты, что делает необходимым проведение холостых анализов для проверки чистоты растворителей и картриджей для экстракции.
6. Соотношение рассчитанной и измеренной концентрации свидетеля является показателем совершенства метода; уровень 70–130% считается приемлемым.

2.3.3.2. Хлор-, азот- и фосфоорганические пестициды, полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полибромированные бифенилы (ПББ)

Введение

В Европе директивные документы относительно качества питьевой и почвенных вод регламентируют предельные концентрации некоторых фитотоксических веществ и пестицидов. Суммарное содержание всех пестицидов не должно превышать 0,5 мкг/л, причем концентрация каждого отдельного вещества не должна превосходить 0,1 мкг/л. Ниже описан метод анализа, соответствующий этим требованиям и заключающийся в твердофазной экстракции с последующим газохроматографическим разделением на двух капиллярных

Схема проведения анализа



колонках. Детектирование галоген-, азот- и фосфорсодержащих соединений осуществляют одновременно при использовании азотно-фосфорного (термоионного, ТИД) и электронно-захватного детектора.

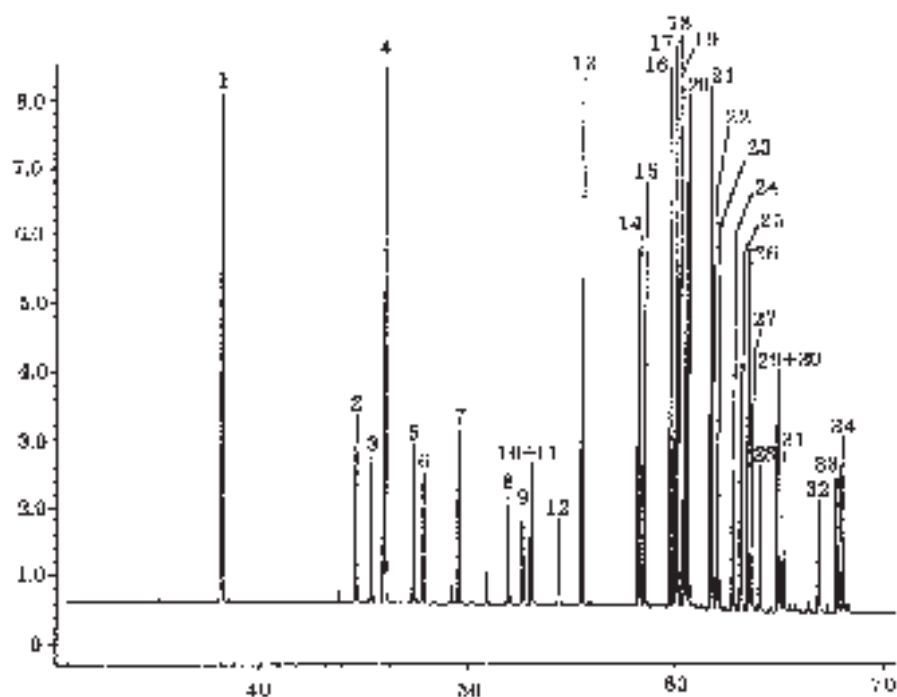


Рис. П.65. Хроматограмма, записанная при детектировании искусственной смеси веществ с использованием ЭЗД. Идентификация пиков: см. табл. П.46.

Вещества

Полихлорированные бифенилы (ПХБ)

1. ПХБ 6 — 2,3'-дихлорбифенил
2. ПХБ 8 — 2,4'-дихлорбифенил
3. ПХБ 15 — 4,4'-дихлорбифенил
4. ПХБ 16 — 2,2',3-трихлорбифенил
5. ПХБ 18 — 2,2',5-трихлорбифенил
6. ПХБ 20 — 2,3,3'-трихлорбифенил
7. ПХБ 22 — 2,3,4'-трихлорбифенил
8. ПХБ 28 — 2,4,4'-трихлорбифенил
9. ПХБ 31 — 2,4',5-трихлорбифенил
10. ПХБ 42 — 2,2',3,4'-тетрахлорбифенил
21. ПХБ 44 — 2,2',3,5'-тетрахлорбифенил
22. ПХБ 49 — 2,2',4,5'-тетрахлорбифенил
11. ПХБ 52 — 2,2',5,5'-тетрахлорбифенил
12. ПХБ 53 — 2,2',5,5'-тетрахлорбифенил

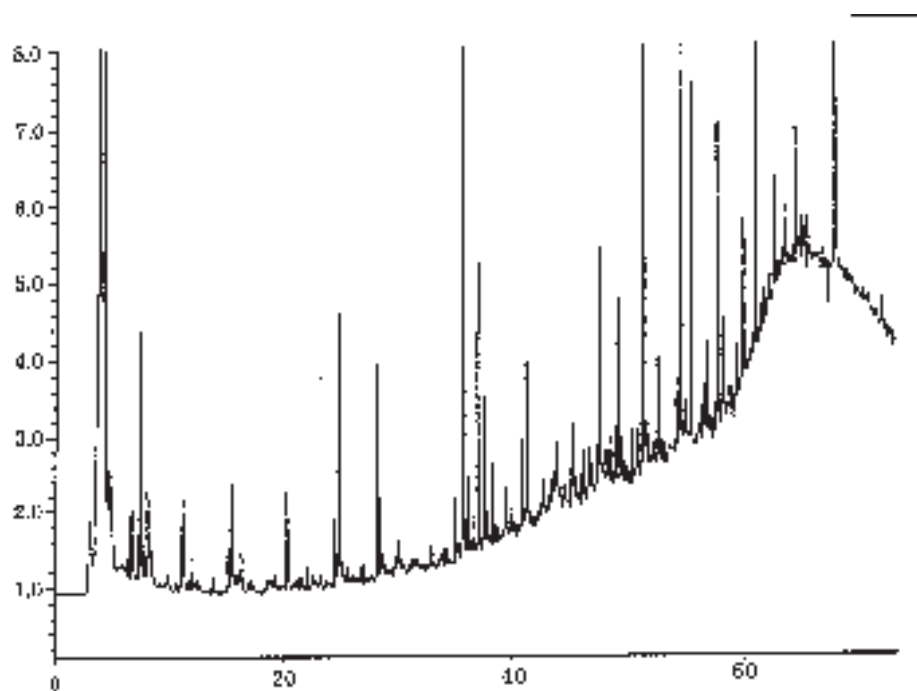


Рис. П.66. Хроматограмма экстракта поверхностной воды, полученная с использованием ЭЗД.

13. ПХБ 60 — 2,3,4,4'-тетрахлорбифенил
14. ПХБ 66 — 2,3',4,4'-тетрахлорбифенил
15. ПХБ 70 — 2,3',4',5-тетрахлорбифенил
16. ПХБ 101 — 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил
17. ПХБ 118 — 2,3',4,4',5-пентахлорбифенил
18. ПХБ 138 — 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенил
19. ПХБ 143 — 2,2',3,4,5,6'-гексахлорбифенил
20. ПХБ 153 — 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил
24. ПХБ 170 — 2,2',3,3',4,4',5-гептахлорбифенил
25. ПХБ 180 — 2,2',3,4,4',5,5'-гептахлорбифенил
23. Хлофен А 30
26. Хлофен А 60

Полибромированные бифенилы

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 27. 2-Бромбифенил | 35. 2,4,6-Трибромбифенил |
| 28. 3-Бромбифенил | 36. 2,2',5-Трибромбифенил |
| 29. 4-Бромбифенил | 37. 2,3',5-Трибромбифенил |
| 30. 2,2'-Дибромбифенил | 38. 2,4',5-Трибромбифенил |
| 31. 2,6-Дибромбифенил | 39. 2,2,5,6'-Тетрабромбифенил |

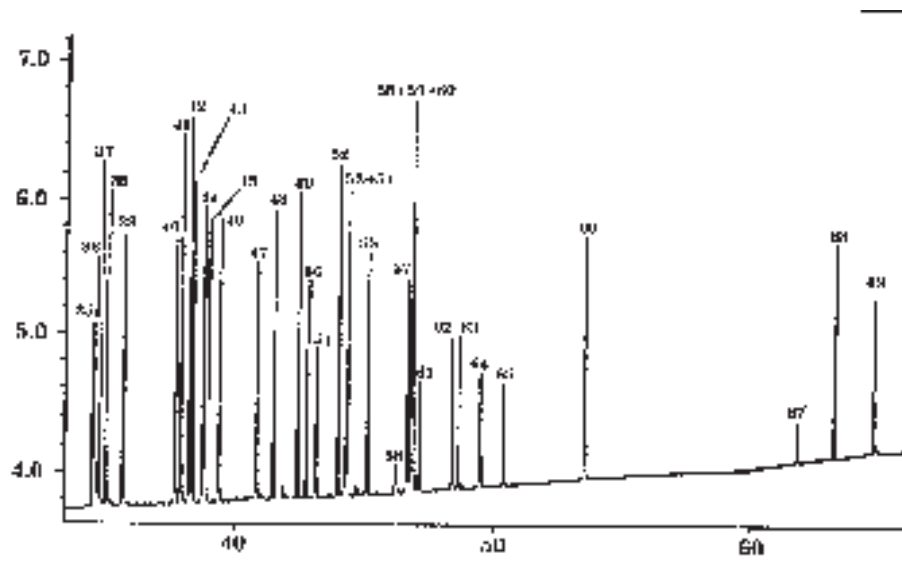


Рис. П.67. Хроматограмма искусственной смеси веществ, полученная с использованием ТИД. Идентификация пиков: табл. П.46.

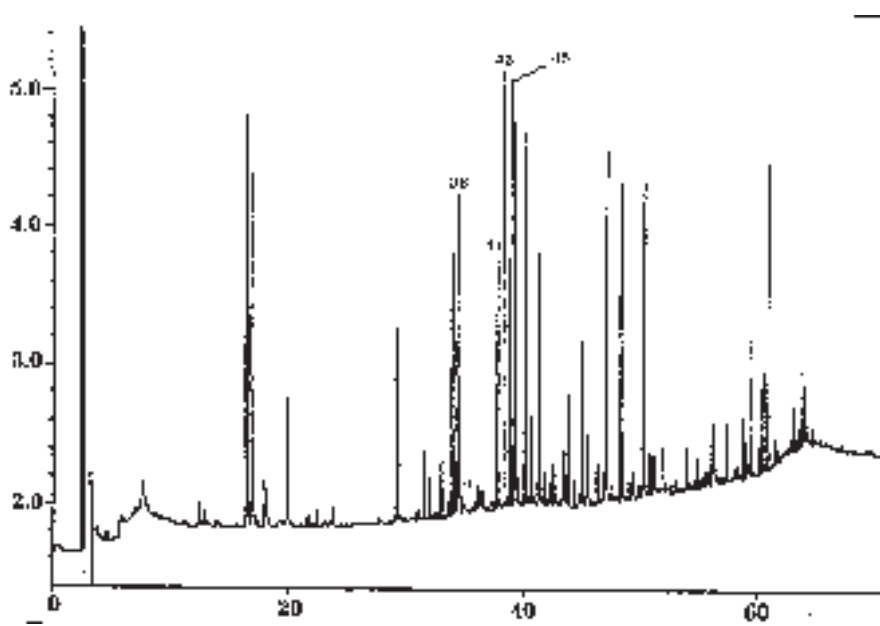


Рис. П.68. Хроматограмма экстракта поверхностной воды, записанная с использованием ТИД. Идентификация пиков: см. табл. П.46.

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| 32. 2,5'-Дибромбифенил | 40. 2,2',5,5-Тетрабромбифенил |
| 33. 2,4'-Дибромбифенил | 41. 2,2',4,5-Тетрабромбифенил |
| 34. 4,4'-Дибромбифенил | 42. 2,2,4,4,6,6-Гексабромбифенил |

Пестициды

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 43. Альдрин | 63. Метазаклор |
| 44. Алахлор | 64. Метопротрин |
| 45. Аметрин | 65. Метоксихлор |
| 46. Атрагон | 66. Метолахлор |
| 47. Азинфос-этил | 67. Нитрофен |
| 48. Азинфос-метил | 68. Паратион-этил (Е 605) |
| 49. Бифенокс | 69. о,п.-ДДД |
| 50. Бромфос-этил | 70. п,п-ДДД |
| 51. Бромфос-метил | 71. п,п-ДДЕ |
| 52. Хлорпрофам | 72. о,п-ДДЕ |
| 53. цис-Хлордан | 73. о,п-ДДТ |
| 54. транс-Хлордан | 74. п,п-ДДТ |
| 55. Цианазин | 75. Десметрин |
| 56. Гептахлор | 76. Диэльдрин |
| 57. цис-Гексахлорэпоксид | 77. Дифлуфеникан |
| 58. транс-Гексахлорэпоксид | 78. □-Эндосульфан |
| 59. Гексахлорбензол | 79. □-Эндосульфан |
| 60. Изобуметон | 80. Эндосульфана сульфат |
| 61. Малатион | 81. Эндрин |
| 62. Маталаксил | 82. ЕРТС |

Пестициды

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 83. Фенпропиморф | 93. Прометон |
| 84. □-ГХЦГ | 94. Прометрин |
| 85. □-ГХЦГ | 95. Пропиконазол |
| 86. □-ГХЦГ | 96. Просульфокарб |
| 87. □-ГХЦГ (линдан) | 97. Тербуконазол |
| 88. Паратион-метил | 98. Тербутрин |
| 89. Пендиметалин | 99. Триадимефон |
| 90. Пентахлорбензол | 100. Триадименол |
| 91. Фенмедифам | 101. Трифлуралин |
| 92. Прохлорац | 102. Винклозолин |

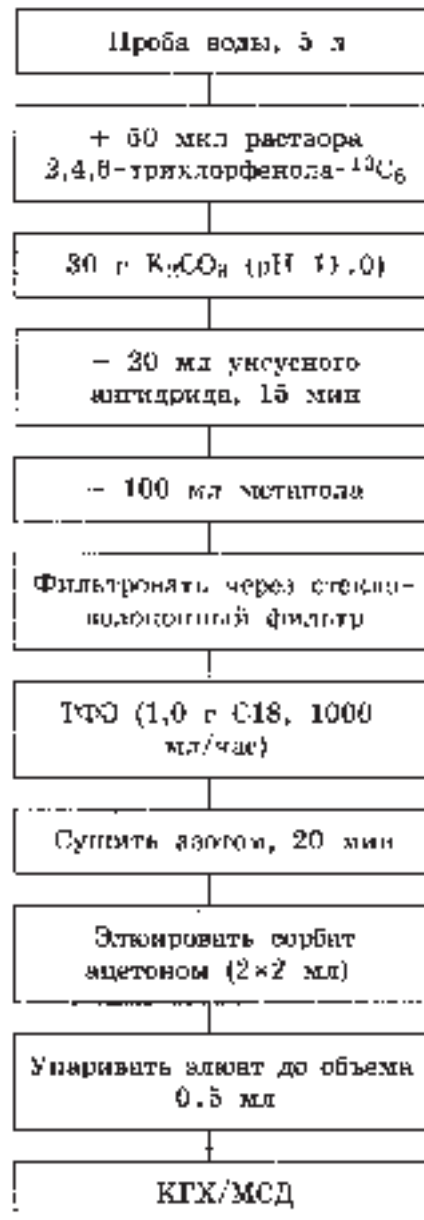
Эфиры фосфорной кислоты

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| 103. Трибутилфосфат | 104. Трис-(2-хлорэтил)фосфат |
|---------------------|------------------------------|

Принцип метода

Анализируемые пробы обогащают посредством твердофазной экстракции (ТФЭ) и анализируют при одновременном использовании капиллярной газовой

Схема проведения анализа



хроматографии с термоионным и электронно-захватным детектором.

Чувствительность
5-70 нг/л.

Пределы обнаружения отдельных компонентов приведены в табл. П.46.

Таблица П.46. Некоторые характеристики процедуры определения галогенированных пестицидов, ПХБ, ПББ и эфиров фосфорной кислоты.

Вещество	Детектор	Предел обнаружения, нг/л	Выход (%)	Стандартное отклонение ($\pm\%$)	NN
1. Пентахлорбензол	ЭЗД	25	42	3	1
2. Трифлуралин	ЭЗД	25	90	13	2
3. □-ГХЦГ	ЭЗД	25	42	13	3
4. Гексахлорбензол	ЭЗД	25	52	5	4
5. □-ГХЦГ	ЭЗД	25	88	9	5
6. □-ГХЦГ	ЭЗД	25	93	9	6
7. □-ГХЦГ	ЭЗД	25	78	10	7
8. Алахлор	ЭЗД	25	88	10	10
9. Гептахлор	ЭЗД	25	74	16	11
10. Альдрин	ЭЗД	25	63	10	13
11. цис-Гептахлорэпоксид	ЭЗД	25	99	10	14
12. транс-Гептахлорэпоксид	ЭЗД	25	99	6	15
13. транс-Хлордан	ЭЗД	25	69	22	16
14. о,п-ДДЕ	ЭЗД	25	55	7	17
15. □-Эндосульфат	ЭЗД	25	86	11	19
16. цис-Хлордан	ЭЗД	25	72	13	20
17. п,п-ДДЕ	ЭЗД	25	43	10	21
18. Дильдрин	ЭЗД	25	98	12	22
19. о,п-ДДД	ЭЗД	25	71	7	23
20. Эндрин	ЭЗД	25	100	9	24
21. □-Эндосульфат	ЭЗД	25	93	8	25
22. п,п-ДДД	ЭЗД	25	77	9	26
23. о,п-ДДД	ЭЗД	25	62	12	27
24. п,п-ДДТ	ЭЗД	25	59	11	29
25. Эндосульфата сульфат	ЭЗД	25	104	9	30
26. Метоксихлор	ЭЗД	25	96	8	32
27. Бифенокс	ЭЗД	25	94	12	33
28. Нитрофен	ЭЗД	25	87	8	-

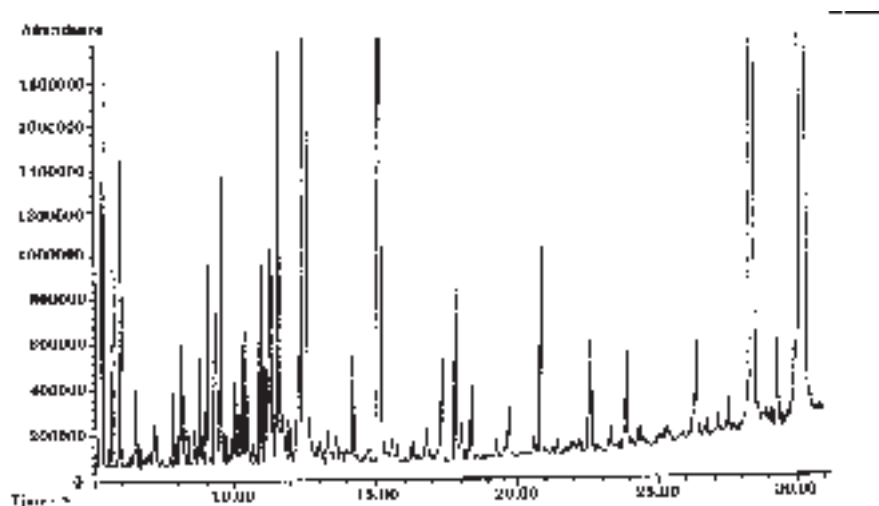


Рис. П.69. Хроматограмма по полному ионному току, полученная при анализе фенолов в экстракте поверхностной воды, в которую были введены фенолы в концентрации 50 нг/л.

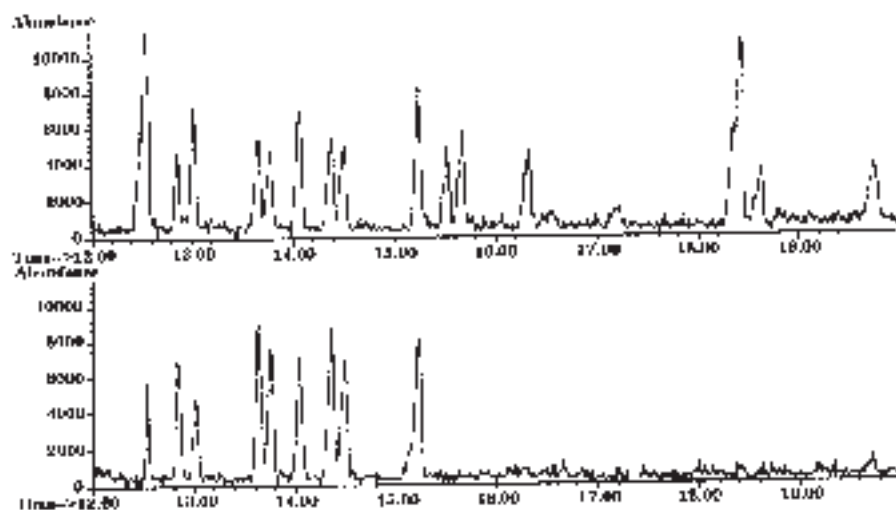


Рис. II.70. Ионные хроматограммы, иллюстрирующие присутствие диметил- и этилфенолов в экстракте поверхностной воды.

29. Фенмедифам	ТИД	50	108	12	-
30. Дезиспропилатразин	ТИД	50	-	-	35
31. Метабензтиазурон	ТИД	50	70	4	36
32. Трибутилфосфат	ТИД	100	91	11	37
33. Дезэтилатразин	ТИД	50	7	1	38
34. Дезэтилтербутилазин	ТИД	50	40	2	39
35. Хлорпрофам	ТИД	50	98	8	-
36. Атрапон	ТИД	10	97	4	40
37. Симазин	ТИД	10	94	8	41
38. Дифлуфеникан	ТИД	50	98	6	-
39. Прометон	ТИД	10	98	7	42
40. Атразин	ТИД	10	84	3	43
41. Пропазин	ТИД	25	90	4	44
42. Тебуконазол	ТИД	50	106	7	-
43. Пропиконазол	ТИД	50	103	6	-
44. Трис(2-хлорэтил)фосфат	ТИД	100	110	15	45
45. Тербутилазин	ТИД	10	90	4	46
46. Просульфокарб	ТИД	50	103	5	-
47. Изобуметон	ТИД	10	102	5	47
48. Себутилазин	ТИД	10	106	8	48
49. Десметрин	ТИД	10	98	5	49
50. Метрибузин	ТИД	25	87	5	50
51. Винклозолин	ТИД	50	105	14	-
52. Паратион-метил	ТИД	25	102	7	51
53. Аметрин	ТИД	10	97	6	52
54. Прометрин	ТИД	10	98	4	54
55. Металаксил	ТИД	50	100	7	53
56. Тербутрин	ТИД	10	105	7	55
57. Метолахлор	ТИД	50	99	15	56
58. Паратион-этил	ТИД	25	105	10	57
59. Цианазин	ТИД	50	112	8	59
60. Триадимефон	ТИД	50	105	9	60
61. Метазахлор	ТИД	50	115	8	62

Таблица II.46. (окончание)

Вещество	Детектор	Предел обнару-	Выход (%)	Стандартное откло-	NN
----------	----------	----------------	-----------	--------------------	----

		жения, нг/л		нение (±%)	
62. Пендиметалин	ТИД	50	88	5	63
63. Триадименол	ТИД	50	92	8	64
64. Метопротрин	ТИД	10	102	5	66
65. Азинфос-метил	ТИД	50	120	10	67
66. Азинфос-этил	ТИД	50	100	5	68
67. Прохлорац	ТИД	50	97	5	69
68. Фенпропиморф	ТИД	50	110	8	58
69. ЕРТС	ТИД	50	52	4	-
70. Бромфос-метил	ТИД	50	114	3	-
71. Бромфос-этил	ТИД	50	80	6	-
72. Малатион	ТИД	50	117	3	-
73. ПХБ 28	ЭЗД	5	79	5	8
74. ПХБ 20	ЭЗД	5	77	6	9
75. ПХБ 52	ЭЗД	5	66	6	12
76. ПХБ 101	ЭЗД	5	61	7	18
77. ПХБ 153	ЭЗД	5	65	5	28
78. ПХБ 138	ЭЗД	5	68	6	31
79. ПХБ 180	ЭЗД	5	75	6	34
80. ПХБ 6	ЭЗД	10	59	7	-
81. ПХБ 8	ЭЗД	10	71	10	-
82. ПХБ 18	ЭЗД	10	76	9	-
83. ПХБ 15	ЭЗД	10	82	14	-
84. ПХБ 16	ЭЗД	10	72	6	-
85. ПХБ 31	ЭЗД	10	78	5	-
86. ПХБ 53	ЭЗД	10	68	12	-
87. ПХБ 22	ЭЗД	10	85	6	-
88. ПХБ 49	ЭЗД	10	73	6	-
89. ПХБ 44	ЭЗД	10	67	9	-
90. ПХБ 42	ЭЗД	10	68	5	-
91. ПХБ 70	ЭЗД	10	72	5	-
92. ПХБ 66	ЭЗД	10	73	5	-
93. ПХБ 60	ЭЗД	10	78	4	-
94. ПХБ 143	ЭЗД	10	59	5	-
95. ПХБ 118	ЭЗД	10	87	6	-
96. ПХБ 170	ЭЗД	10	63	5	-
97. 2-Бромбифенил	ЭЗД	10	69	3	-
98. 3-Бромбифенил	ЭЗД	10	74	8	-
99. 4-Бромбифенил	ЭЗД	10	82	4	-
100. 2,2'-Дибромбифенил	ЭЗД	10	65	5	-
101. 2,6-Дибромбифенил	ЭЗД	10	83	6	-
102. 2,5'-Дибромбифенил	ЭЗД	10	74	9	-
103. 2,4'-Дибромбифенил	ЭЗД	10	94	5	-
104. 4,4'-Дибромбифенил	ЭЗД	10	72	4	-
105. 2,4,6-Трибромфенил	ЭЗД	10	70	5	-
106. 2,2',5-Трибромфенил	ЭЗД	10	76	3	-
107. 2,3',5-Трибромфенил	ЭЗД	10	76	3	-
108. 2,4',5-Трибромфенил	ЭЗД	10	77	13	-
109. 2,2,5,6'-Тетрабромбифенил	ЭЗД	10	78	4	-
110. 2,2',5,5'-Тетрабромбифенил	ЭЗД	10	67	16	-
111. 2,2',4,5'-Тетрабромбифенил	ЭЗД	10	64	7	-
112. 2,2',4,4',6,6'-Гексабромбифенил	ЭЗД	10	47	10	-
113. Нитрил гептадекановой кислоты	ВСТ для ТИД			-	61
114. Нитрил октадекановой кислоты	ВСТ для ТИД			-	65

Описание методик

Твердофазная экстракция с последующим газохроматографическим определением компонентов

Материалы

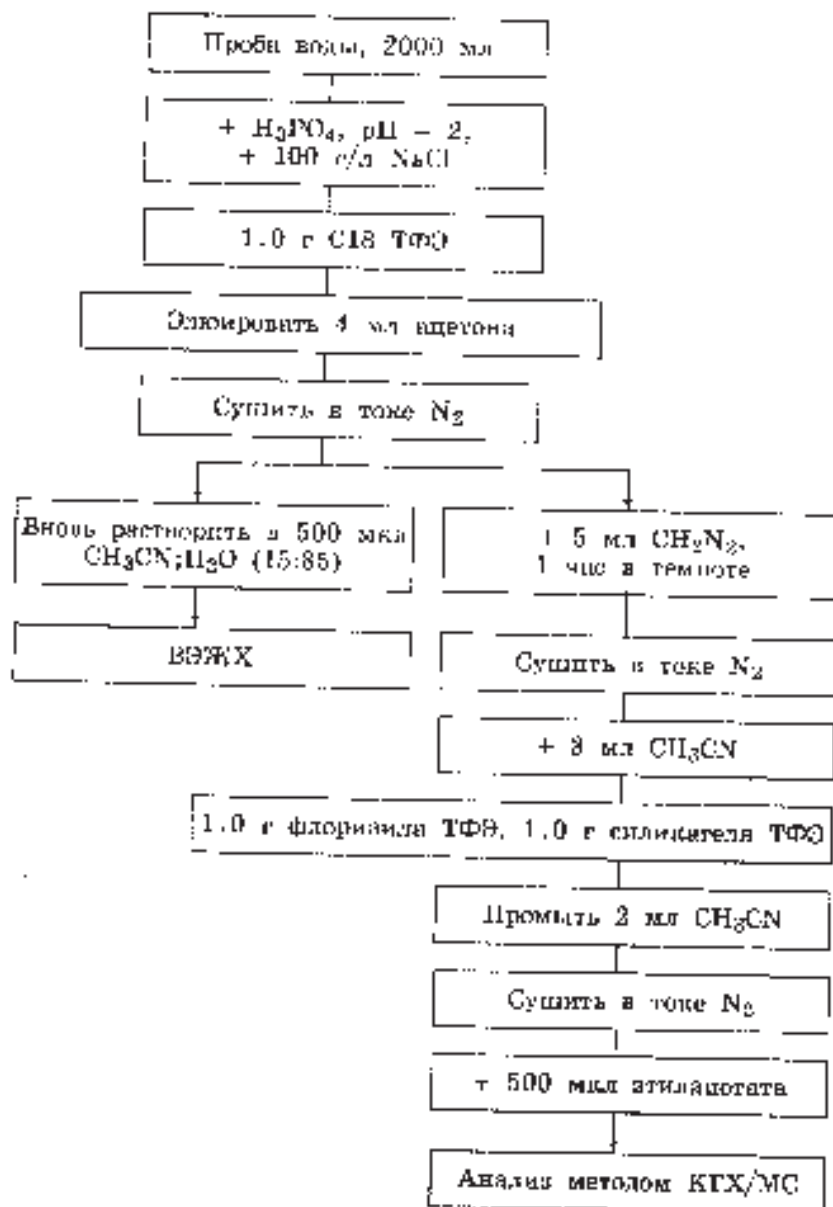
- Химикаты
 - вода чистая;

- ацетон, чистый на нанограммовом уровне;
 - метанол, чистый на нанограммовом уровне;
 - сульфат натрия безводный, ч.д.а. (высушенный при 440°C в течение 24 ч);
 - сорбент для экстракции, С18, 500 мг;
 - эталонные вещества;
 - нитрил октадекановой кислоты (ВСТ).
- Растворы
 - Стандартные растворы для ТИД с концентрациями 500, 250 и 100 ppb.
 - Стандарты галогенсодержащих пестицидов с концентрациями 100 и 50 ppb.
 - Стандартные растворы ПХБ и ПББ с концентрациями от 50 до 100 ppb.
 - Инструменты
 - мерный цилиндр на 2 л;
 - бутылка из темного стекла емкостью 2 л;
 - водоструйный насос;
 - воронка Бюхнера;
 - стекловолоконный фильтр, № 9;
 - вакуумная установка для ТФЭ;
 - устройство для высушивания в токе азота;
 - пустые колонки для ТФЭ с фритами;
 - пипеттор Гамильтон Микролаб 1000.
 - Приборы:
 - капиллярный газовый хроматограф с ТИД и ЭЗД;
 - две капиллярные колонки с неполярными стационарными фазами.

Пробоподготовка

- Картриджи для ТФЭ заполняют 500 мг адсорбента С18.
- Непосредственно перед использованием картриджи промывают 10 мл метанола и 6 мл воды без применения вакуума (не допускать высыхания картриджей перед их использованием).
- Пробы воды (более 1 л) пропускают через стекловолоконный фильтр.
- 1 л фильтрата переносят в коричневую стеклянную бутылку.
- К пробе добавляют 10 мл метанола.
- Пробу пропускают через предварительно промытую CH_3OH и H_2O колонку в течение двух часов в вакууме водоструйного насоса. Не допускается высыхания колонки в процессе обогащения пробы.
- Колонку для ТФЭ сушат в токе азота в течение 10 мин, а затем соединяют со второй колонкой, заполненной 200 мг безводного сульфата натрия.
- Через последовательно соединенные колонки пропускают 3 мл ацетона.
- Элюат выпаривают досуха в слабом токе азота.

Схема проведения анализа



- Остаток вновь растворяют в смеси 475 мкл ацетона и 25 мкл внутреннего стандарта (нитрила октадекановой кислоты).
- 4 мкл полученного раствора вводят в газовый хроматограф.

Условия проведения анализа

Капиллярная хроматография с ТИД и ЭЗД

• Установочные данные

• Конфигурация установки

— Газовый хроматограф	НР 5890
— Автосамплер	НР 7673
— Детекторы	ТИД и ЭЗД

• Параметры газохроматографического анализа

— Испаритель	PTV (Kas II, Gerstel, Mullhelm)
— Температура испарителя	От комнатной температуры с градиентом 2°C/ до 50°C; 30 с, затем 10°C/с до 250°C; 60 с.
— Колонка	60 м x 250 мкм x 0,25 мкм DB-5 и Rtx-5
— Режим программирования температуры термостата колонок	60°C в течение 2 мин, подъем со скоростью 3°C/мин до 230°C, затем со скоростью 10°C/мин до 280°C, изотерма 280°C, 10 мин
— Расход газа-носителя	гелий, 1,4 мл/мин
— Расход через линию сброса	25,2 мл/мин
• Режим сброса	
— сброс включен	1,4 мин
— сброс выключен	0,50 мин
— Объем пробы	4 мкл
• Параметры ТИД	
— Температура	280°C
— Расход газа	водород — 2,3 мл/мин воздух — 69,3 мл/мин
• Параметры ЭЗД	
— Температура	340°C
— Расход газа на поддув	27,5 мл/мин (азот)

Результаты анализа

После одновременного разделения на двух капиллярных колонках, вещества детектируют с помощью ЭЗД и ТИД. Соответствующие сигналы обоих детекторов обрабатывают одновременно.

Хроматограммы искусственной смеси веществ и экстракта поверхностной воды показаны на рис. П.65 и П.66 (ЭЗД) и на рис. П.67 и П.68 (ТИД).

Идентификация отдельных компонентов на основании времен удерживания зачастую затруднена при работе со сложными водными матрицами. Такая ситуация иллюстрируется рисунком П.66. В этих случаях рекомендуется масс-спектрометрическое детектирование. Однако, если лаборатория не располагает такими возможностями, в качестве приемлемой альтернативы может рассматриваться

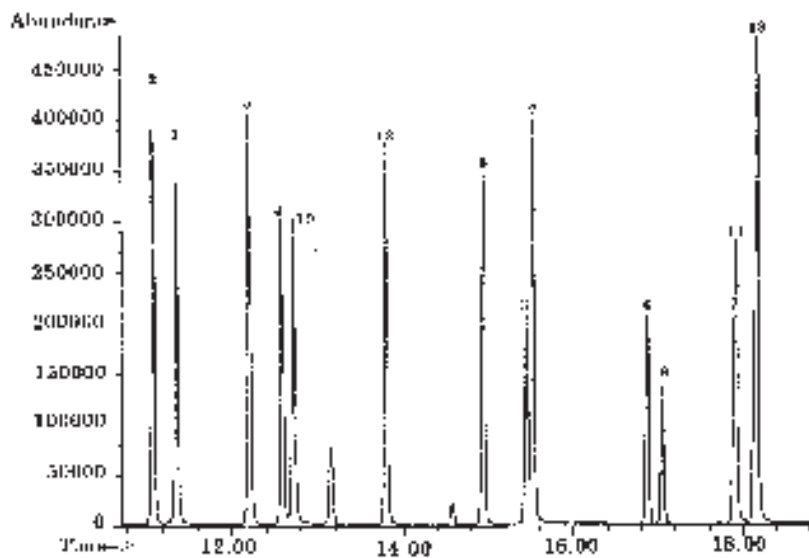


Рис. П.71. Хроматограмма стандартной смеси феноксиуксусных кислот. Пики:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| (1) МСРА | (8) Фенопроп, 2,4,5-ТР |
| (2) Мекопроп, МСРР | (9) Дикамба |
| (3) МСРВ | (10) Бромксинил |
| (4) 2,4-Д | (11) Бентазон |
| (5) Дихлорпроп, 2,4-ДП | (12) Трихлопир |
| (6) 2,4-ДБ | (13) Иоксинил |
| (7) 2,4,5-Т | |

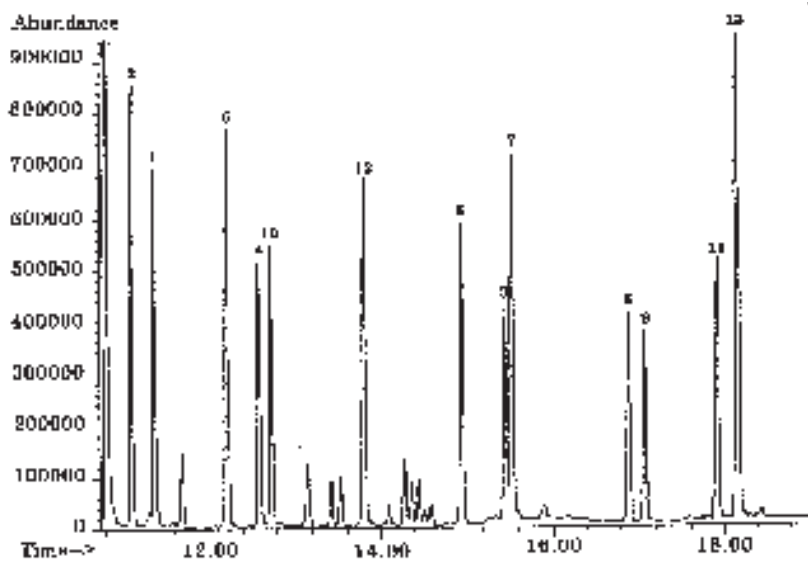


Рис. П.72. Хроматограмма по полному ионному току пробы поверхностной воды в которую была внесена стандартная смесь феноксиуксусных кислот.

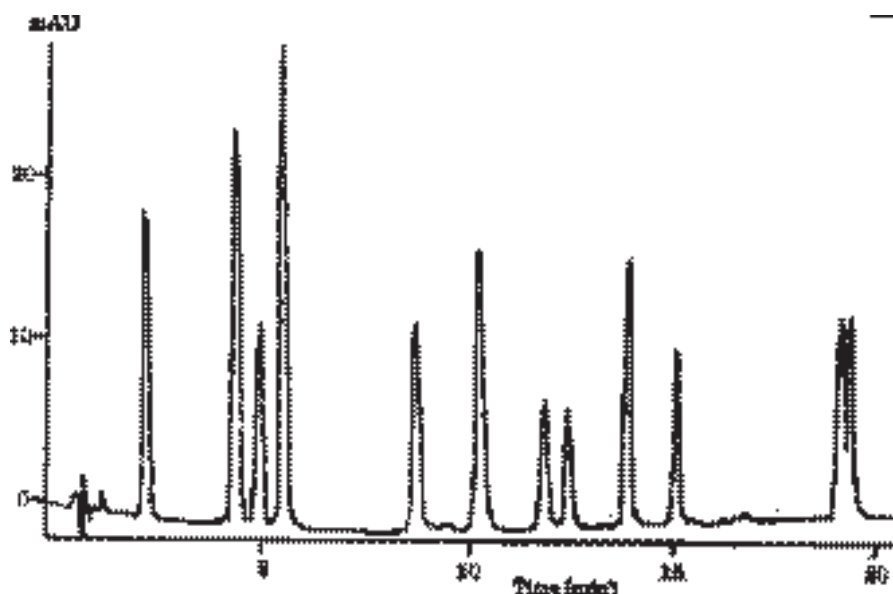


Рис. П.73. Хроматограмма ВЭЖХ на обращенной фазе стандартной смеси феноксиуксусных кислот.

хроматографический анализ на двух капиллярных колонках.

Количественный анализ проводят методом внешнего стандарта. При этом используют аттестованные стандарты, которые хроматографируют непосредственно или после подготовительных процедур. Добавление нитрила октадекановой кислоты в качестве внутреннего стандарта имеет целью контроль источников погрешностей хроматографического анализа.

Определение Хлофена А30 и Хлофена А60 основано на количественном определении отдельных компонентов. Для Хлофена А30 количественное определение проводится по ПХБ 20 и ПХБ 28 с использованием следующих коэффициентов:

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 20) \cdot 10,4 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А30})$$

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 28) \cdot 9,8 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А30})$$

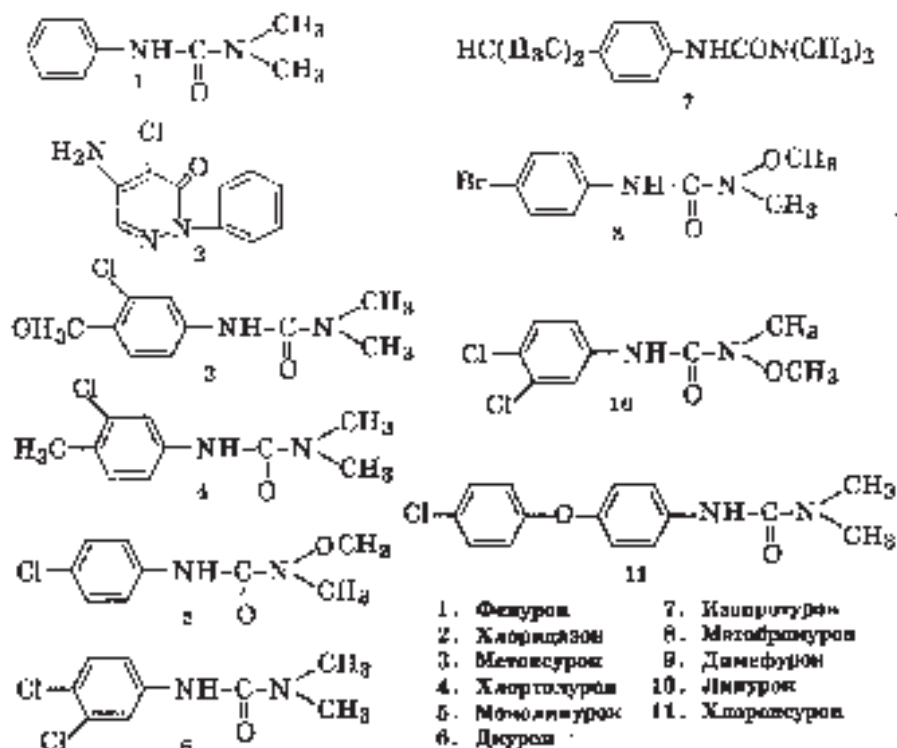
Для Хлофена А60 количественное определение проводится по ПХБ 101, 138, 153 и 180 с использованием следующих коэффициентов:

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 101) \cdot 14,3 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 138) \cdot 8,6 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 153) \cdot 8,8 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{НГ}} (\text{ПХБ } 180) \cdot 14,8 = Y_{\text{НГ}} (\text{Хлофен А60})$$



Примечания

1. Результаты количественного анализа должны сообщаться только после того как идентичность вещества получила подтверждение другим методом (ГХ/МС, ВЭЖХ).
2. Пробы могут храниться не более 4 суток при температуре 4°C.
3. Ввод пробы с программированием температуры испарителя используется в режиме отдувки растворителя, при этом требуется чтобы в начале работы клапан сброса был открыт и находился при комнатной температуре. После испарения растворителя клапан сброса закрывают и нагревают испаритель хроматографа до 250°C, вводя таким образом пробу в режиме без деления потока.

2.3.3.3. Фенолы

Один из вариантов определения фенолов в воде предполагает помимо жидкостной экстракции (см. раздел 2.2.1.3) извлечение из воды этих приоритетных загрязнений с помощью твердофазной экстракции, причем второй способ предпочтительнее.

Описание методик [1]

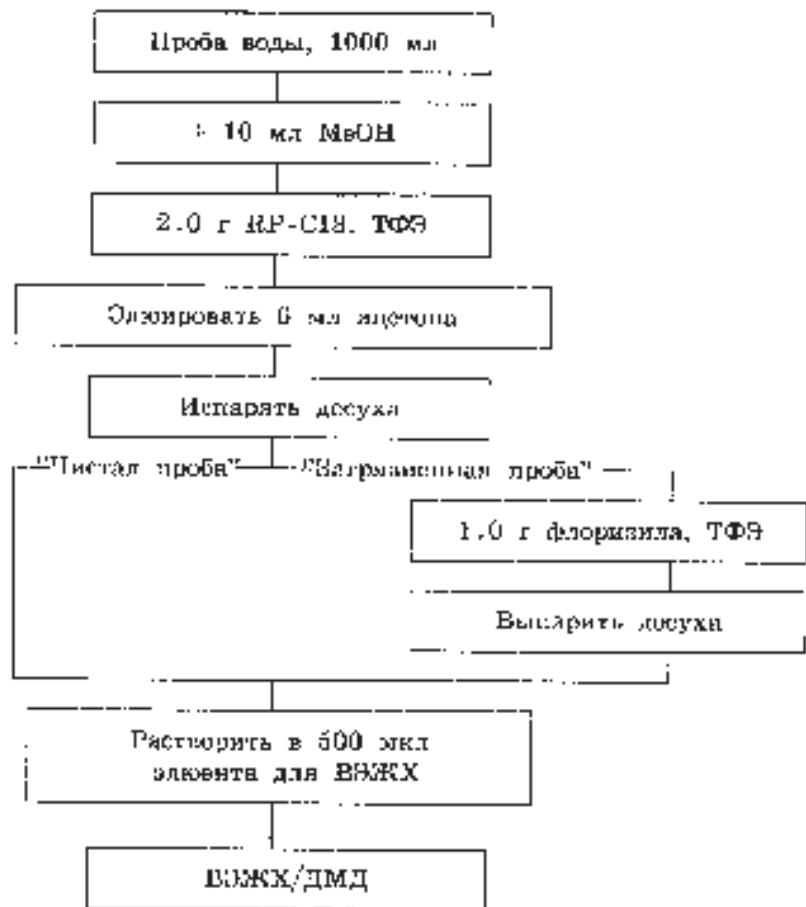
Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ методом КГХ/МС

Материалы

- Химикаты
 - этанолы фенолов;
 - 2,4,6-трихлорфенол- $^{13}\text{C}_6$;
 - уксусный ангидрид, 96%;
 - карбонат калия, ч.д.а.;
 - пентагидрат тиосульфата натрия, ч.д.а.;
 - ацетон, ч.д.а.;
 - метанол, ч.д.а.;
 - вода, чистая для ВЭЖХ.
- Растворы
 - пентагидрат тиосульфата натрия в воде (50 г/л);
 - исходный раствор эталонных веществ в ацетоне (20 мг в 50 мл для каждого вещества);
 - рабочие растворы I и II с концентрацией фенолов 10 и 1 мг/мл, соответственно, готовят разведением исходного раствора в ацетоне;
 - раствор внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол- $^{13}\text{C}_6$) в ацетоне с концентрацией 1 мг/мл.
- Инструменты
 - стекловолоконный фильтр;
 - картриджи для ТФЭ, содержащие 1 г сорбента С18;
 - пипеттор Гамильтон Микролаб 1000;
 - сосуды V-образной формы емкостью 3 мл;
 - магнитная мешалка;
 - вакуумная установка для концентрирования.
- Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с автосамплером и масс-селективным детектором;
 - капиллярная колонка с неполярной (НР-5) или полярной (например, OV-1701) стационарной фазой.
- Пробоподготовка
 - Пробы воды отбирают в стеклянные бутылки (5 л), предварительно промытые метанолом и ацетоном.
 - Пробы стабилизируют добавлением 10 мл раствора тиосульфата натрия на 5 л воды.
 - Пробы можно хранить не более двух суток при температуре 4°C.
 - В пробу объемом 5 л вносят 50 мкл раствора внутреннего стандарта.
 - Добавляют 30 г K_2CO_3 .

- Фенолы переводят в производные добавлением 20 мл уксусного ангидрида и перемешиванием в течение 15 мин.
- К пробе добавляют 2% метанола.
- Пробу фильтруют через стекловолоконный фильтр в вакууме водоструйного насоса, причем взвешенные частицы удаляются, а раствор дегазируется.
- Картриджи с адсорбентом С18 кондиционируют последовательным промыванием 6 мл метанола и 6 мл воды (не допускается высыхания колонки перед внесением пробы).
- Пробу пропускают через предварительно кондиционированную колонку с объемной скоростью 1000 мл/час в вакууме водоструйного насоса (необходимо уделить внимание тому, чтобы процесс разделения не нарушался вследствие выделения CO_2).

Схема проведения анализа



- Колонку высушивают азотом в течение 20 мин.
- Анализируемые вещества элюируют двумя порциями по 2 мл ацетона.
- Элюат концентрируют до объема 0,5 мл.
- Стандартные растворы готовят следующим образом:
В четыре пробирки вносят по 0,5 г K_2CO_3 и 50 мкл воды;
50 мкл рабочего раствора I добавляют в пробирку 1;
10 мкл рабочего раствора I добавляют в пробирку 2;
50 мкл рабочего раствора II добавляют в пробирку 3;
20 мкл рабочего раствора II добавляют в пробирку 4.

В каждую из пробирок добавляют по 100 мкл раствора внутреннего стандарта и 1 мл уксусного ангидрида.

По прошествии двух минут смесь экстрагируют 1 мл гексана. Приготовленные таким способом растворы содержат, соответственно, 500, 100, 50 и 20 мкг/мл каждого эталонного вещества и 100 мкг/мл внутреннего стандарта в гексане.

Капиллярная газовая хроматография с масс-селективным детектированием [1]

- Установочные данные

- Конфигурация установки:

- Газовый хроматограф HP 5890
- Автосамплер HP 7673
- Детектор HP 7952 МСД

- Параметры газохроматографического анализа

- Тип инжектора без деления потока или с программированием температуры

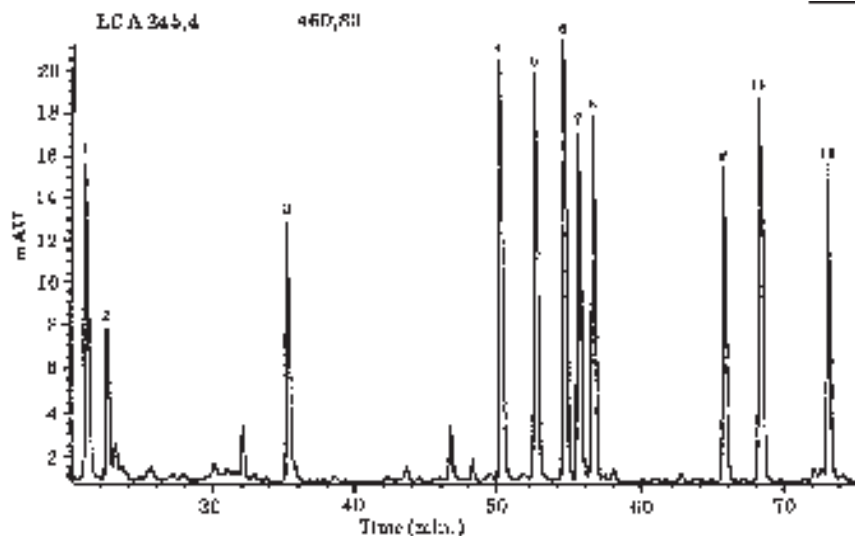


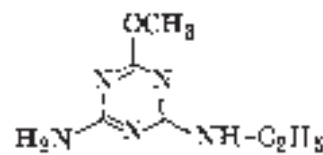
Рис. П.74. Стандарты на основе фенилмочевин. Пики:

- | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|
| 1. Фенурон | 5. Монолинурон | 9. Димефурон |
| 2. Хлоридазон | 6. Диурон | 10. Линурон |
| 3. Метоксурон | 7. Изопротурон | 11. Хлороксурон |
| 4. Хлортолурон | 8. Метобромурон | |

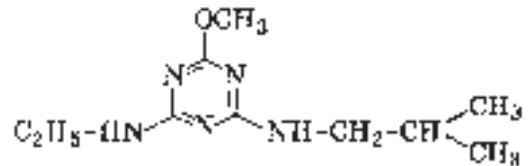
— Объем пробы	2 мкл
— Колонка	30 м Ч 250 мкм Ч 0,25 мкм HP5-MS
— Расход газа-носителя через колонку	1 мл/мин (гелий)
— Режим программирования температуры термостата колонок	50°C в течение 1 мин, 5°C/мин до 200°C, 20°C/мин до 300°C
• Параметры МСД	
— Режим ионизации	Электронный удар
— Режим работы	Сканирование
— Диапазон масс	60–350 а.е.м.

Результаты анализа

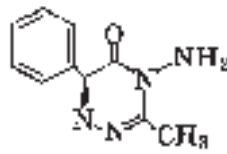
Идентификация фенолов в пробах неизвестного состава основана на сравнении их масс-спектров и времен удерживания с аналогичными параметрами компонентов стандартных растворов. Вещество только в том случае считается обнаруженным, если наиболее интенсивные ионы присутствуют в четко определенном временном окне и относительные интенсивности соответствуют наблюдаемым в



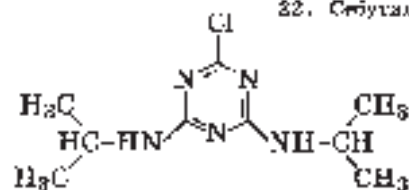
I. Девазопроксететралин



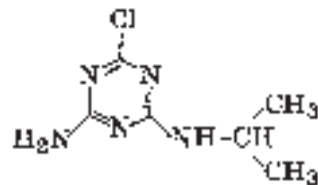
22. Себутилазол



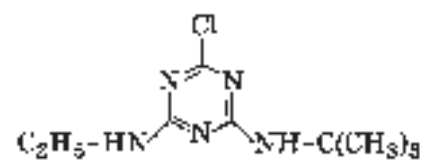
2. Метилметрол



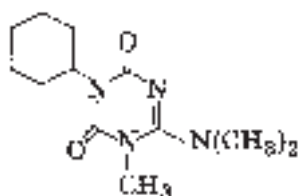
22. Триазинин



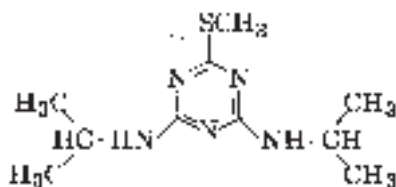
5. Десятялоретинин



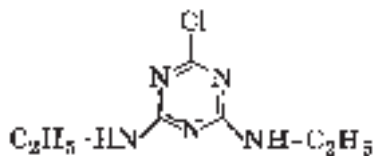
21. Тербутилазол



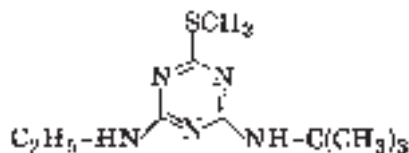
9. Гексаметил



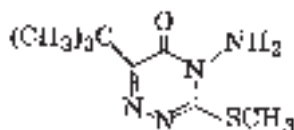
27. Диметил



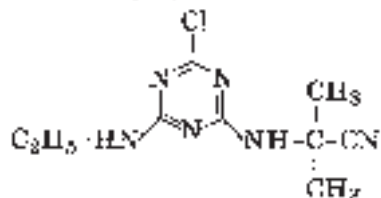
18. Сульфамил



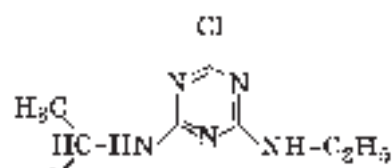
33. ТрIBUTИЛ



11. Метилбутил



12. Цианидил



15. АТРАЦИЛ

Другие вещества, которые могут анализироваться тем же способом.

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 3. Фенурал | 18. Изопратурол |
| 4. Хлорклавал | 19. Метилбромурол |
| 5. Криксилал | 20. Профам |
| 6. Броматил | 21. Метилхлор |
| 13. Метилметилхлорал | 25. Липчурал |
| 14. Хлорхлорурол | 26. Хлорхлорурол |
| 16. Метилхлорал | 28. Хлорпрофам |
| 17. Таурол | 30. Метилхлор |

стандартных спектрах.

Пример анализа пробы воды в которую было введено до 50 ppt фенолов, показан на рис. П.69. Хроматограмма демонстрирует сложный состав экстракта поверхностной воды. Фенолы могут быть идентифицированы с помощью ионных хроматограмм, как показано на рис. П.70 (селективное детектирование диметилфенолов и этилфенолов с использованием ионов с m/z 107 и 122). Пики на обеих ионных хроматограммах с одинаковыми временами удерживания соответствуют различным алкилфенолам. На рис. П.24 (раздел 2.2.1.3) приведены ионные хроматограммы, используемые для определения дихлорфенолов (ионы с m/z 162 и 164) и трихлорфенолов (ионы с m/z 196 и 198).

Количественное определение проводилось методом внутреннего стандарта по ионным хроматограммам при использовании калибровочных графиков, построенных по результатам анализа четырех градуировочных растворов.

Уровни выхода и пределы детектирования приведены в табл. II.47.

Таблица II.47. Уровни выхода и пределы детектирования для анализов методом ТФЭ/ГХ/МС фенольных соединений, анализируемых в виде ацетатов

Компоненты	Выход (%)	Предел детектирования (нг/л)
Этилфенолы	70–100	10
Диметилфенолы	65–105	10
Хлорфенолы	60–75	10
Дихлорфенолы	90–105	2
Трихлорфенолы	80–95	1
4-Хлор-2-метилфенол	75–95	10
4,6-Дихлоррезорцин	65	2

Замечания

При обработке проб объемом менее 5 л количества реагентов должны быть пересчитаны в соответствии с таблицей II.48.

Таблица II.48.

Объем (л)	K ₂ CO ₃ (г)	Уксусный ангидрид (мл)
5	30	20
2	15	10
1	10	5
0,5	5	2,5

2.3.3.4. Гербициды на основе феноксиуксусных кислот и бентазон

Феноксиуксусные кислоты, относящиеся к сельскохозяйственным гербицидам, можно определять методом ВЭЖХ/УФД или ГХ/МС после извлечения из воды жидкостной экстракцией (см. раздел 2.2.4.4) или с помощью ТФЭ. Последняя методика приводится ниже.

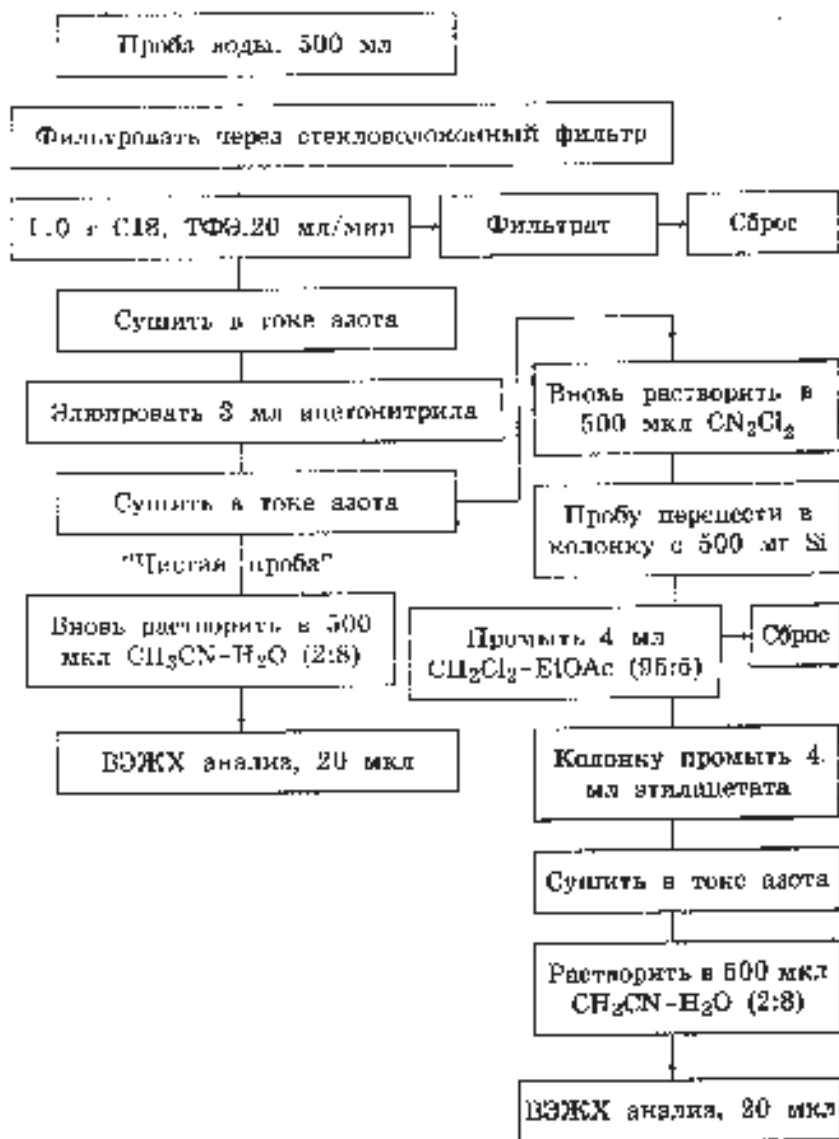
Методика. Твердофазная экстракция гербицидов и анализ на жидкостном хроматографе или методом КГХ/МС после метилирования [1]

Материалы

- Химикаты
 - ацетон, ч.д.а.;
 - ацетонитрил, ч.д.а.;
 - этилацетат, ч.д.а.;
 - метанол, ч.д.а.;
 - фосфорная кислота;
 - дихлорметан, ч.д.а.;

- эталоны феноксиуксусных кислот;
- хлорид натрия, ч.д.а.;
- вода, чистая для ВЭЖХ;
- реактивы для приготовления диазометана; диазальд (N-метил-N-нитрозо-4-толуолсульфонамид);
- гидроксид калия;
- диэтиловый эфир, ч.д.а.;

Схема проведения анализа



- этанол, ч.д.а.
- Растворы
 - гидроксид калия в этаноле (10%);
 - стандартные растворы для ВЭЖХ:
 - исходный раствор феноксиуксусных кислот в ацетоне (400 мкг/мл);
 - рабочие растворы феноксиуксусных кислот в ацетоне (10 мкг/мл);
 - стандартные растворы для КГХ:
 - исходный раствор феноксиуксусных кислот в ацетоне (10 мкг/мл);
 - рабочие стандарты с концентрациями:
 - 1000 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 9 мл ацетона);
 - 500 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 19 мл ацетона);
 - 100 нг/мл (к 1 мл исходного раствора добавляют 99 мл ацетона);
- Оборудование
 - картридж для твердофазной экстракции, содержащий 1,0 г флоризила;
 - картридж для ТФЭ с 1,0 г силикагеля;
 - картридж для ТФЭ с 1,0 г С18;
 - вакуумная установка для ТФЭ;
 - стекловолоконные фильтры;
 - набор стеклянной посуды для получения диазометана:
 - круглодонная колба;
 - делительная воронка;
 - холодильник Либиха;
 - колонки Вигре;
 - нагревательная установка.
- Приборы
 - капиллярный газовый хроматограф с МСД;
 - градиентный прибор для ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДМД);
 - капиллярная газохроматографическая колонка с неполярной стационарной фазой;
 - колонка для ВЭЖХ с обращенной фазой.

Подготовка пробы

- Для отбора проб воды используют стеклянные бутылки емкостью 5 л, предварительно промытые ацетоном и метанолом.
- Пробы должны храниться до проведения анализа при 4°С.
- Картриджи С18 для ТФЭ кондиционируют последовательным промыванием 6 мл метанола и 6 мл воды, подкисленной до pH 2,0.
- Взвеси удаляют из пробы фильтрованием через стекловолоконный фильтр.
- К пробе воды объемом 2 л добавляют фосфорную кислоту до pH 2,0.
- К подкисленной пробе добавляют 200 г NaCl.
- Подкисленную пробу воды пропускают через картридж ТФЭ со скоро-

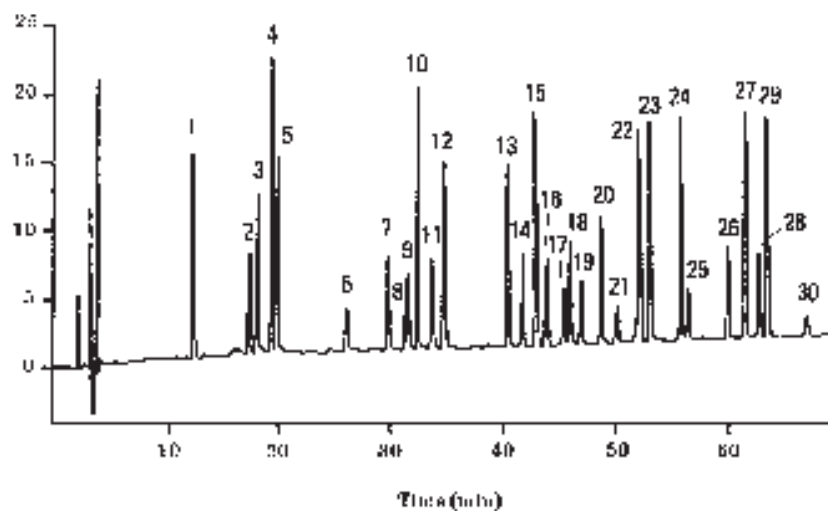


Рис. П.75. ВЭЖХ хроматограмма стандартов пестицидов. Пики:

- | | | |
|------------------------|----------------------|------------------|
| 1. Дезизопропилатразин | 11. Метрибузин | 21. Метазахлор |
| 2. Метамитрон | 12. Цианазин | 22. Себутилазин |
| 3. Фенурон | 13. Метабензтиазурон | 23. Пропазин |
| 4. Хлоридазон | 14. Хлортолурун | 24. Тербутилазин |
| 5. Дезэтилатразин | 15. Атразин | 25. Линурон |
| 6. Кримидин | 16. Монолинурун | 25. Хлороксурон |
| 7. Метоксурон | 17. Диурон | 27. Прометрин |
| 8. Бромацил | 18. Изопротурон | 28. Хлорпрофам |
| 9. Гексазион | 10. Метобромурон | 29. Тербутрин |
| 10. Симазин | 20. Профам | 30. Метолахлор |

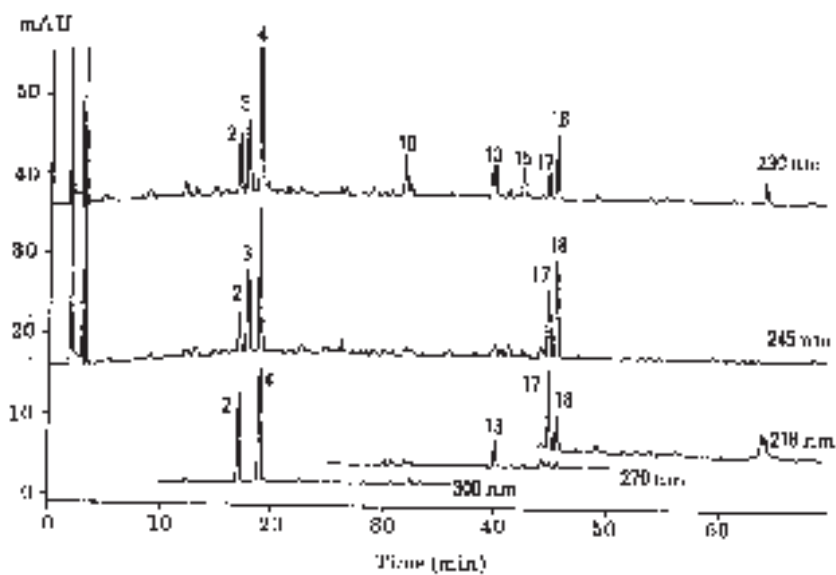


Рис. П.76. Хроматограмма определения пестицидов в экстракте поверхностной воды.

стью потока около 1000 мл/час.

- Картридж высушивают током азота в течение 20 мин.
- Анализируемые вещества десорбируют 4 мл ацетона.
- Элюент испаряют до сухого остатка в слабом токе азота.
- Для ВЭЖХ остаток вновь растворяют в 0,5 мл смеси ацетонитрил/вода 15:85).
- Для КГХ к сухому остатку добавляют 5 мл раствора диазометана и пробу выдерживают в темноте 1 час для завершения реакции.
- Растворитель испаряют до сухого остатка в слабом токе азота.
- Остаток вновь растворяют в 500 мкл этилацетата.
- 1 мкл раствора вводят в колонку газового хроматографа.
- Раствор диазометана в эфире готовят в соответствии со следующей процедурой:
4,3 г диазальда растворяют в 60 мл диэтилового эфира; 100 мл теплой этанольной суспензии КОН (10% КОН) осторожно добавляют при нагревании с обратным холодильником к раствору диазальда; раствор диазометана в эфире перегоняют в приемный сосуд, содержащий 20 мл диэтилового эфира; после окончания реакции дистилят разбавляют 100 мл диэтилового эфира.
- Для загрязненных проб требуется дополнительная очистка.
- Сухой остаток, полученный по описанной выше процедуре, растворяют

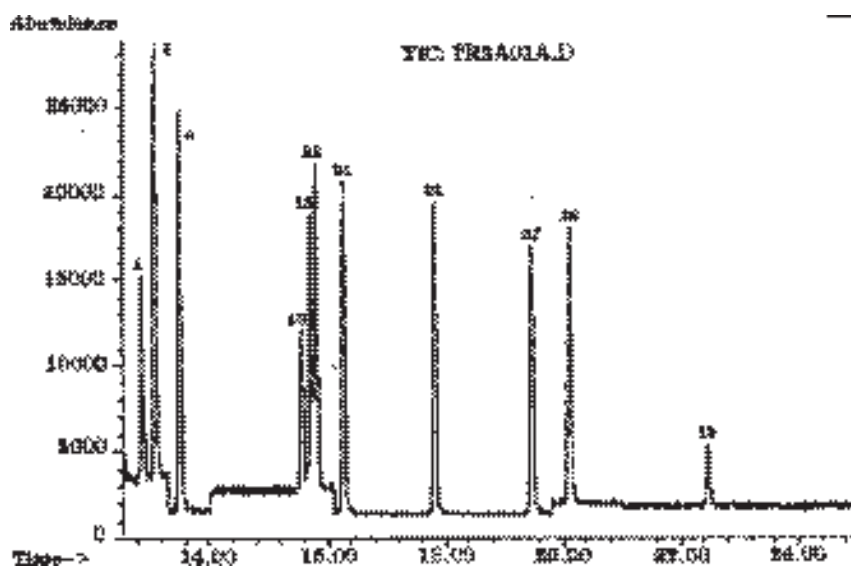


Рис. П.77. Хроматограмма смеси стандартов триазинов, полученная методом ГХ/МС при селективном детектировании ионов (использован раствор с концентрациями 250 нг/л); (а) дезэтилтербутилазин. Идентификация пиков: см. с. 462 и 463.

- в 3 мл ацетонитрила.
- Два картриджа, содержащие флоризил и силикагель, соединяют последовательно.
- Тандем картриджей кондиционируют последовательным промыванием тремя порциями по 5 мл ацетонитрила.
- Пробу пропускают через оба картриджа.
- Картриджи промывают 2 мл ацетонитрила.
- Элюат высушивают в слабом токе азота.
- Остаток растворяют в 500 мл этилацетата.
- Стандартные растворы выпаривают досуха и подвергают дериватизации, после чего вновь растворяют в 1 мл этилацетата.

Условия проведения анализа
на капиллярном хроматографе с МСД [1]

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Газовый хроматограф HP 5890
 - Автосамплер HP 7673A
 - Детектор HP 5971A МСД
 - Параметры газохроматографического разделения
 - Тип испарителя с программируемой температурой (KAS II, Gerstel)
 - Температурная программа испарителя 60°C в течение 1 сек, 10°C/сек до 250°C, 90 сек — изотерма
 - Колонка 50 м x 250 мкм x 0,25 мкм 5% пентилметилсиликона (RT_x 5)
 - Соединение колонки с детектором прямое
 - Режим программирования температуры термостата колонок 60°C в течение 1 мин, 5°C/мин до 150°C, 20°C/мин до 280°C, изотерма 4,5 мин
 - Расход газа-носителя через колонку 0,56 мл/мин, гелий
 - Объем пробы 1 мкл
 - Параметры МСД
 - Режим работы селективное детектирование ионов
 - Наблюдаемые ионы см. табл. II.37
 - Время детектирования одного иона см. табл. II.37



А

Empore Disk Cartridges

Specifications			
Effective Cartridge Diameter	Cartridge Volume	Sorbent Mass	Elution Volume*
4 mm	1 mL	4 mg	0.1 mL
7	3	10	0.25
10	8	25	0.4

*Suggested Volume Using Methanol/Chloroform C18 Sorbent

Б

Рис. II.78. Электронная микрофотография структуры Empore-мембраны — химически связанный силикагель или частицы полимера, суспендированные в плотнопереплетенных волокнах тефлона — А; Б — экстракционный картридж с диском Empore для извлечения малых проб [3]: 1 — пластмассовый кожух; 2 — мембрана (диск); 3 — кольцо; 4 — держатель (опора).

Результаты анализа

Результат анализа искусственной смеси веществ представлен в виде хроматограммы на рис. II.71. Хроматограмма по полному ионному току пробы воды, в которую была внесена та же стандартная смесь, показана на рис. II.72.

Количественное определение основывалось на калибровке, которая была проведена путем анализа в тех же условиях трех рабочих стандартов. Типичные уровни выхода приведены в табл. II.38. Значения более 80% отмечены для всех соединений.

Примечания

1. Для сравнительно чистых проб очистка экстрактов на колонках с флори-



Рис. II.79. Супелко ENVI-18 мембранные диски с модифицированным силикагелем C18 на стекловолоконистой матрице [11].

зилон и силикагелем может быть опущена. Однако при анализе поверхностной воды или проб с высоким содержанием органических веществ дополнительная очистка обеспечит лучшую защиту капиллярной колонки и детектора от загрязнения.

2. Поскольку диазометан является взрывчатым и канцерогенным веществом, он должен приготавливаться в хорошо проветриваемом помещении, вся химическая посуда должна быть чистой и не иметь острых краев. На тот случай, если требуются лишь небольшие количества вещества (небольшое число проб), в продаже имеются микрогенераторы диазометана.

Условия проведения анализа
на жидкостном хроматографе с ДМД [1]

- Установочные данные

- Конфигурация установки
 - Жидкостный хроматограф HP 1090M
 - Детектор ДМД
- Параметры ВЭЖХ
 - Дозатор автоматический
 - Колонка 100 x 2,1 мм, 5 мкм, Гиперсил ODS
 - Температура колонки 45°C
 - Объем пробы 25 мкл
 - Подвижная фаза
 - растворитель А 0,005 М KH_2PO_4 , 0,01% уксусная кислота
 - растворитель Б ацетонитрил:метанол (1:1) с 0,01% уксусной кислоты
 - Градиент от 15 до 55% в течение 22 мин
 - Расход 0,35 мл/мин
- Параметры детектирования
 - Длина волны 230 нм
 - Ширина полосы 12 нм
 - Длина волны сравнения 180 нм

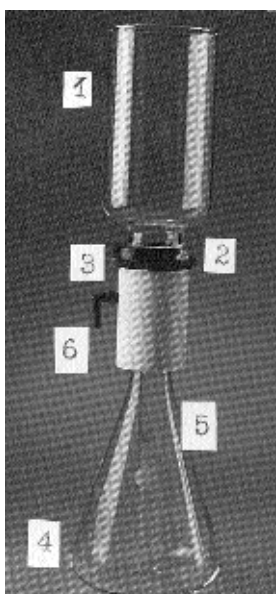


Рис. П.80. Устройство для экстракции проб воды с помощью мембранного ENVI-18 диска [11]: 1 — воронка для воды; 2 — винтовой зажим для диска; 3 — тefлоновый фильтр; 4 — колба (приемник); 5 — спускная трубка; 6 — вакуумный отсос.

— Ширина полосы сравнения 80 нм

Результаты анализа

На рис. П.73 приведена хроматограмма эталонной смеси. Идентификацию веществ проводили по временам удерживания и по библиотечным спектрам детектора на диодной матрице для УФ-диапазона.

Примечания

В анализах почвенных и поверхностных вод, содержащих гуминовые кислоты, может наблюдаться дрейф нулевой линии; возможны также помехи при идентификации и количественном определении.

2.3.3.5. Гербициды на основе фенилмочевины и пиразон

Замещенные фенилмочевины и пиразон являются широко используемыми гербицидами и, следовательно, потенциальными загрязнителями воды. Список приоритетных для ЕС загрязнителей включает два гербицида из разряда фенилмочевин — линурон и монолинурон. Методы, описанные в этой главе, позволяют проводить точные анализы этих соединений вместе с другими пестицидами. Пиразон (хлоридазон), который также включен в список приоритетных загрязнителей, имеет другое химическое строение, однако и его можно определять при использовании этих же методик [1].

Принцип метода

Пробы воды экстрагируют методом твердофазной или жидкостно-жидкостной экстракции. Экстракты анализируют посредством обращеннофазной ВЭЖХ с

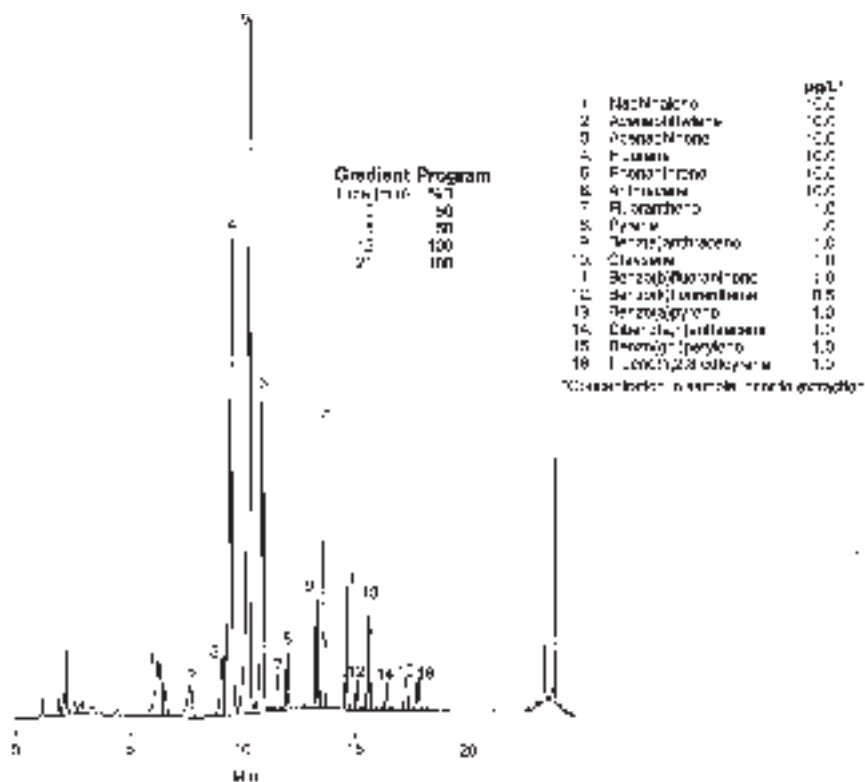


Рис. II.81. Хроматограмма 16 приоритетных ПАУ, полученная методом ВЭЖХ/УФД после извлечения их из воды с помощью ТФЭ на мембранном диске [11]. Пояснения в тексте. использованием ДМД.

Чувствительность метода

0,25 ppb при рутинных анализах

Описание методик

Методика . Твердофазная экстракция с последующим ВЭЖХ/ДМД анализом
Материалы

- Химикаты:
 - Стандарты гербицидов-фенилмочевин;
 - Ацетон, ч.д.а.;
 - Ацетонитрил, ч.д.а.;
 - Ацетат натрия;
 - Метанол, ч.д.а.;
 - Вода, чистая для ВЭЖХ;
 - Материал для набивки колонки RP-C18;
 - Флоризил;

- Растворы:
 - ацетатный буфер 0,002 М (рН 6,5) : 28,5 г ацетата натрия растворяют в 100 мл воды и этот раствор разбавляют водой в соотношении 1:1000 (1 мл/л). После подкисления уксусной кислотой до рН 6,5 ацетатный буфер фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,2 мкм.
 - Стандартный раствор эталонов фенолмочевин в ацетоне (400 мкг/мл): 20 г каждого вещества растворяют в 50 мл ацетона;
 - Рабочие стандарты: стандартный раствор разбавляют в смеси буфер/ацетонитрил (7:3) до концентраций 0,05, 0,10 и 0,25 мкг/мл.
- Вспомогательное оборудование
 - мембранный фильтр, размер пор 0,2 мкм;
 - стекловолокнистая фильтровальная бумага;
 - пустые колонки для ТФЭ с полиэтиленовыми фритами.
- Приборы:
 - прибор для градиентной ВЭЖХ;
 - детектор на диодной матрице;
 - колонка для ВЭЖХ с обращенной фазой.

Подготовка пробы

- Картриджи для ТФЭ готовят заполнением пустых колонок двумя граммами сорбента RP-C18.
- Перед использованием картриджи кондиционируют пропусканьем через них 30 мл метанола и 10 мл воды.
- Достаточно большой объем воды (например, 1200 мл) пропускают через стекловолокнистый фильтр.
- К 1 л фильтрата добавляют 10 мл метанола.
- Пробу пропускают через предварительно кондиционированную колонку для ТФЭ со скоростью около 1 л/час.
- Колонку продувают азотом (90 мл/с) до сухого состояния.
- Гербициды элюируют тремя порциями по 2 мл ацетона.
- Элюат испаряют досуха в слабом токе азота.
- Остаток вновь растворяют в 500 мкл смеси буфер/ацетонитрил (4:1 по объему).
Для загрязненных проб требуется дополнительная очистка с использованием флоризила.
- В колонку для ТФЭ засыпают 1 г флоризила и кондиционируют ее ацетонитрилом.
- Сухой остаток, полученный по предыдущей процедуре, растворяют в 2 мл ацетонитрила.
- Ацетонитриловый экстракт загружают в колонку с флоризилом, элюент собирают.
- Предыдущую процедуру повторяют дважды.
- Картриджи затем промывают 2 мл ацетонитрила.
- Отобранный элюент испаряют досуха в слабом токе азота.

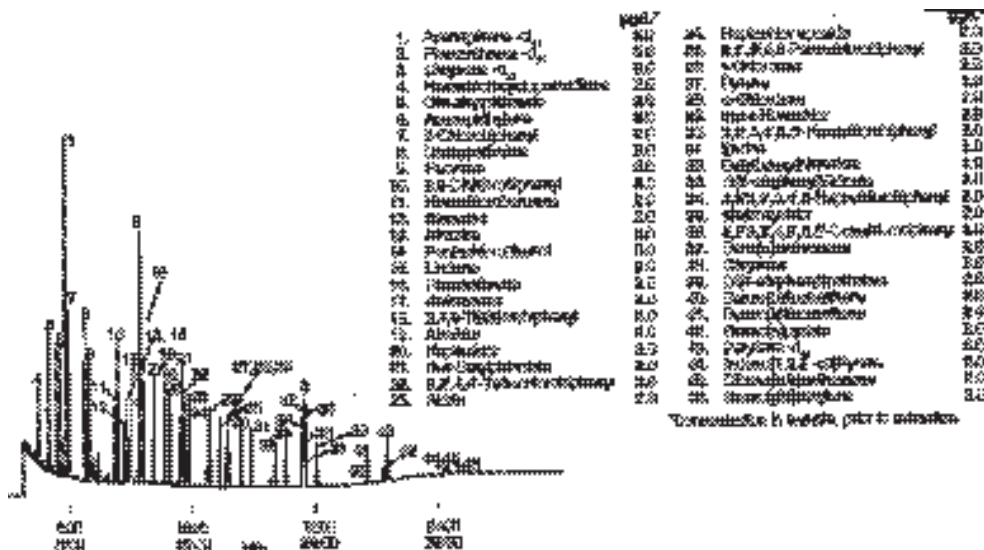


Рис. II.82. Хроматограмма токсичных органических соединений средней летучести, выделенных из питьевой воды экстракцией на мембранном диске [11]. Метод EPA-525-1, США. Пояснения в тексте.

- Остаток растворяют в 500 мкл смеси буфер/ацетонитрил (4:1 по объему).
- Перед вводом в хроматограф раствор фильтруют через мембранный фильтр с порами 0,2 мкм.

Условия проведения анализа методом ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДМД).

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Жидкостный хроматограф НР 1090М
 - Детектор ДМД
 - Параметры ВЭЖХ
 - Колонка 250 x 4,6 мм x 3 мкм, Гиперсил ODS
 - Дозатор автоматический переменного объема
 - Температура колонки 40°C
 - Объем пробы 50 мкл
 - Расход 0,8 мл/мин
 - Программа элюирования растворитель А: 0,002 М ацетата натрия, рН 6,5; растворитель Б: ацетонитрил, 90% А, 10% Б в течение 2 мин, линейный градиент до 55% А, 45% Б до 70 мин, удержание при 55% А в течение 3 мин, ли-

нейный градиент до 10% А, 90% Б в течение 82 мин

- Параметры детектирования
 - Диодная матрица
- наблюдают спектры в диапазоне от 200 до 340 нм; сигнал, наблюдаемый на длине волны 245 нм и 230 нм, используют для количественного определения; ширина полосы — 4 нм.

Результаты анализа

Хроматограмма на рис. П.74 иллюстрирует хорошее разделение при анализе пробы воды, в которую были внесены эталоны гербицидов — фенилмочевин.

Идентификация неизвестных соединений в пробе производится путем сравнения времен удерживания в УФ-спектров с полученными для стандартных образцов.

2.3.3.6. Триазиновые гербициды

Триазиновые гербициды в настоящее время являются одними из наиболее широко используемых сельскохозяйственных пестицидов. Высокая растворимость обуславливает быстрое накопление этих соединений в почвенных водах. Максимально допустимая концентрация триазинов в питьевой воде установлена на уровне менее 100 нг/л для каждого отдельного соединения. Для определения двух триазинов, внесенных в список приоритетных для стран ЕС загрязнителей (атразина и симазина), требуются адекватные аналитические методики.

Приведенные ниже методики могут быть использованы для определения этих соединений вместе с другими триазинами и некоторыми метаболитами. При использовании ВЭЖХ с УФ-детектированием одновременно могут быть определены и другие пестициды [1].

Соединения

Названия и структурные формулы соединений, которые могут быть определены при использовании описанных в этой главе методик, даны ниже.

Принцип метода

После твердофазной экстракции проб воды триазины анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием, сочетанием капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии (КГХ/МС), или капиллярной газовой хроматографии с термоионным детектором (КГХ/ТИД).

Чувствительность

40 ppt при рутинных анализах.

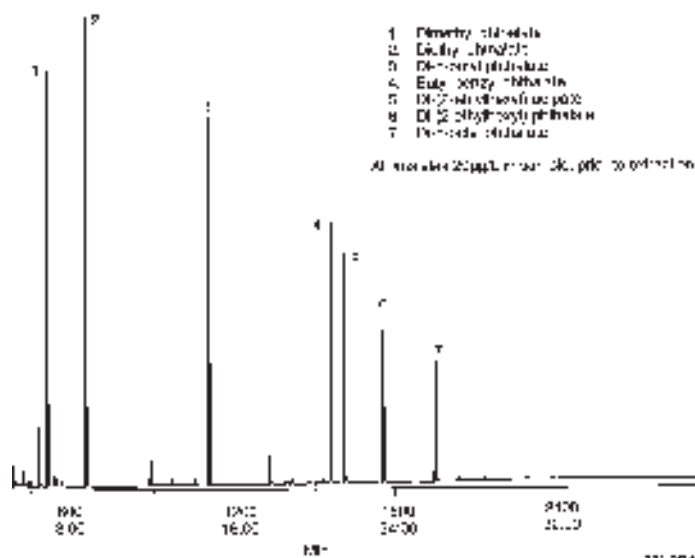


Рис. II.83. Определение фталатов и адипатов в питьевой воде методом ГХ/МС после их выделения с помощью ТФЭ экстракцией на мембранном диске [11]. Пояснения в тексте. Метод EPA-506 (США).

Описание методик

Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ методом ВЭЖХ/ДМД.

Материалы

- Химикаты:
 - стандарты триазинов;
 - метанол, ч.д.а.;
 - ацетонитрил, ч.д.а.;
 - этилацетат, ч.д.а.;
 - вода, чистая для ВЭЖХ.
- Растворы:
 - исходные растворы триазинов в метаноле.
- Инструменты:
 - стекловолокнистая фильтровальная бумага;
 - микрофильтры с размером пор 0,45 мкм;
 - картриджи для ТФЭ, содержащие 1 г силикагеля С18;
 - картриджи для ТФЭ, содержащие 500 мг силикагеля;
 - вакуумная установка для ТФЭ;
 - водоструйный насос;
 - приспособление для сушки током газа.
- Приборы:

- жидкостный хроматограф с УФ-детектором;
- колонка ODS для ВЭЖХ.

Пробоподготовка

- Картриджи для ТФЭ с фазой C18 кондиционируют последовательным пропусканием 30 мл MeOH и 10 мл H₂O.
- Достаточно большой объем пробы воды (> 500 мл) доводят до pH 6–8.
- Стекловолоконистую фильтровальную бумагу промывают метанолом и водой.
- Пробу объемом 500 мл фильтруют через стекловолоконистый фильтр.
- Пробу воды пропускают через картридж ТФЭ со скоростью 20 мл/мин в вакууме водоструйного насоса.
- Картридж промывают 10 мл воды, чистой для ВЭЖХ.
- Колонку ТФЭ продувают азотом до сухого состояния.
- Триазины элюируют 3 мл ацетонитрила.
- Элюат испаряют досуха в слабом токе азота.
- Остаток вновь растворяют в 500 мкл смеси ацетонитрил/вода (2:8) и фильтруют через микропористый фильтр (0,45 мкм).
- В хроматограф вводят 20 мкл полученного фильтрата.

Для загрязненных проб воды требуется дополнительная очистка, которая может быть осуществлена следующим образом:

- Сухой остаток, полученный по предыдущей процедуре, растворяют в 500 мкл дихлорметана.
- Картриджи с силикагелем кондиционируют пропусканием 10 мл этилацетата и 10 мл дихлорметана.
- Дихлорметановый раствор пробы пропускают через картридж.
- Менее полярные вещества элюируют вначале 4 мл смеси дихлорметан/этилацетат (95:5).
- Триазины элюируют 4 мл этилацетата.
- Отобранный элюэнт испаряют до сухого остатка в слабом токе азота.
- Сухой остаток растворяют в 500 мкл смеси ацетонитрил/вода (2:8) и фильтруют через фильтр с размерами пор 0,45 мкм.
- В хроматограф вводят 20 мкл фильтрата.

Условия проведения анализа

ВЭЖХ с детектором на диодной матрице [1]

- Установочные данные
- Конфигурация установки
- Жидкостный хроматограф HP 1090M
- Детектор ДМД
- Параметры ВЭЖХ
- Колонка 250 x 2,1 мм, 3 мкм, Гиперсил ODS

* Подробное описание см. в главе III.

— Расход	0,2 мл/мин
— Подвижная фаза	ацетонитрил/1 М р-р ацетата аммония в воде; линейный градиент от 10% до 55% ацетонитрила в течение 70 мин
— Температура колонки	40°C
— Объем пробы	20 мкл
• Параметры детектора	
— Длина волны	218 нм для метазахлора и метолахлора; 230 нм для триазинов; 245 нм для фенилмочевин; 270 нм для бромацила и метабензтиазурона; 300 нм для метамитрона и метрибузина;
— Ширина полосы	4 нм

Результаты

Хроматограмма стандартов пестицидов показана на рис. II.75. Использование колонки диаметром 2 мм приводит к более высокой чувствительности по сравнению с обычной колонкой 4,6 мм и экономит растворитель.

Анализ пробы поверхностной воды показан на рис. II.76. Можно отметить, что триазины детектируют на длинах волн 230 и 300 нм, в то время как другие длины волн поглощения, как это показано на рис. II.76, используют для анализа сульфонилмочевин и других пестицидов.

Примечания

Для облегчения идентификации соединений в пробах неизвестного состава спектры диодной матрицы могут сравниваться со спектрами чистых стандартов. Программа макро (программа, включающая в себя совокупность стандартных команд из программного обеспечения и запускаемая одной командой) распечатывает вычисленные концентрации вместе с данными о чистоте пика и коэффициенте совпадения спектров.

Методика 2. Твердофазная экстракция с последующим анализом методом КГХ/МС [1].

Материалы

- Химикаты:
 - стандарты триазинов;
 - метанол, ч.д.а.;
 - ацетонитрил, ч.д.а.;
 - этилацетат, ч.д.а.;
 - ацетон, ч.д.а.;
 - вода, чистая для ВЭЖХ.
- Растворы:

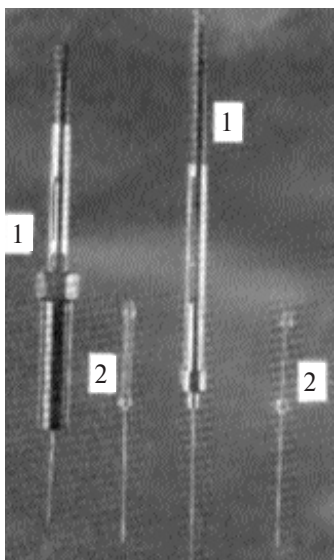


Рис. 11.84. Шприцы (1) и иглы со стержнями из плавленного кварца, покрытыми полимерной жидкостью (2), для ТФМЭ [11].

— исходные растворы триазинов в метаноле (1 г/л).

• Инструменты.

- стекловолокнистая фильтровальная бумага;
- фильтры с размером пор 0,45 мкм;
- картриджи для ТФЭ, содержащие 1 г силикагеля С18;
- картриджи для ТФЭ, содержащие 500 мг силикагеля;
- вакуумная установка для ТФЭ;
- водоструйный насос;
- приспособление для сушки током газа.

• Приборы:

- капиллярный газовый хроматограф с МСД;
- капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Пробоподготовка

Подготовку пробы выполняют так же, как и в методике 1, но остаток раство-



Рис. 11.85. Схема процесса твердофазной микроэкстракции примесей загрязнений из воды [16]. Волокно — позиции 2 и 5.

ряют в ацетоне.

Условия проведения анализа

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Газовый хроматограф HP 5890
 - Детектор HP 5971A МСД
 - Параметры газохроматографического разделения
 - Тип испарителя с программируемой температурой (KAS II, Gerstel)
 - Температурная программа инжектора 50°C в течение 2 мин, 10°C/с до 250°C
 - Объем пробы 1 мкл
 - Колонка 25 м x 250 мкм x 0,25 мкм НТ 8 (SGE)
 - Расход газа-носителя через колонку 0,88 мл/мин, гелий
 - Режим программирования температуры термостата колонок 60°C в течение 1 мин, 40°C/мин до 150°C, 4°C/мин до 240°C, 15°C/мин до 285°C
- Параметры МСД
 - Режим работы Селективное детектирование ионов
 - Наблюдаемые ионы см. табл. II.49.

Результаты

Селективное и высокочувствительное детектирование эталонов триазинов продемонстрировано на рис. II.77.

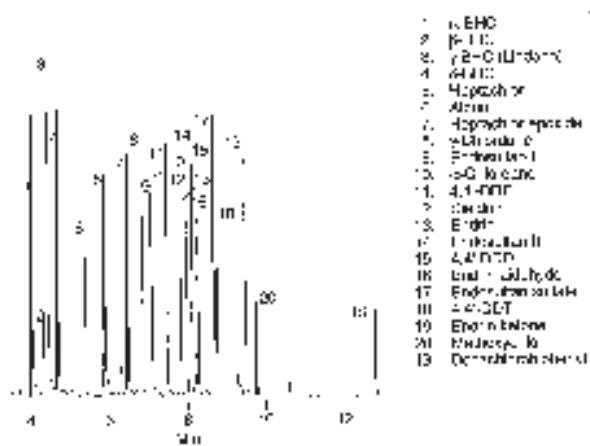


Рис. II.86. Определение хлорсодержащих пестицидов в воде методом ГХ/ЭЗД после их извлечения с помощью ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

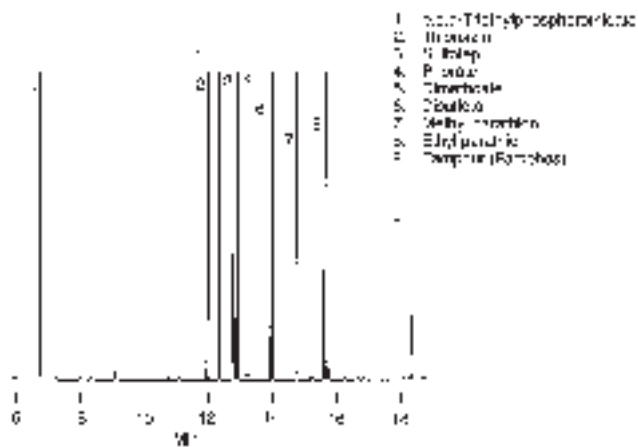


Рис. П.87. Определение в воде фосфорсодержащих органических пестицидов методом ГХ/ПФА/МС после их извлечения с помощью ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

Примечания

1. Селективное детектирование триазинов возможно также при использовании специфического термоионного детектора.
2. Метод применим для анализа донных отложений. Существует описание применения метода, в котором используется сверхкритическая жидкостная экстракция (СКЖЭ) как альтернатива классической экстракции в аппарате Сокслета.
3. В качестве альтернативы ТФЭ может быть также использована жидкостная экстракция дихлорметаном при pH 7.

Таблица П.49. Параметры для анализа триазинов в режиме селективного детектирования ионов.

Вещество	Молекулярная масса	Время выхода (мин)	Детектируемые ионы (m/z)			Время детектирования иона (мс)
Дезизопропилатразин	174	12,50-13,30	145	158	(B)153	50
Дезэтилатразин	187	12,50-13,30	(B)172	174	187	50
Дезэтилтербутилазин	210	13,30-14,00	145	(B)186	188	100
Симазин	201	14,00-16,10	186	201		50
Атразин	215	14,00-16,10	(B)200	215		50
Пропазин	229	14,00-16,10	(B)214	229		50
Тербутилазин	229	16,10-17,00	173	(B)214	216	100
Себутилазин	229	17,00-18,50	(B)200	202	229	100
Прометрин	241	18,50-19,80	184	226	(B)241	100
Тербутрин	241	19,80-21,00	170-241	185	(B)226	80
Цианазин	240	21,00-23,00	198-240	(B)225	227	80

(B) Означает массу пика максимальной интенсивности в полном масс-спектре

2.3.4. Мембранные методы

Использование полимерных полупроницаемых мембран относится к наиболее перспективным методом извлечения и концентрирования загрязняющих

веществ при анализе больших проб воды. Преимущества мембранных методов — минимальное воздействие на состав проб, сильная зависимость результатов эксперимента от легко регулируемых факторов (форма ячейки, материал и пористость мембраны, давление, температура и др.) и как следствие — высокие коэффициенты концентрирования (извлечения) и при необходимости — фракционирование выделенных веществ по молекулярной массе или другим свойствам.

В качестве материала для полупроницаемых мембран чаще всего используют ацетилцеллюлозу. Применяют мембраны из полиамидов, полифуранов, полиакрилонитрилов, полидиметилсилоксанов, мембраны из полиэтилена различной плотности и др. Одной из наиболее перспективных является мембрана на основе сополимера N-винилпирролидона с метилметакрилатом; ее селективность определяется структурой и формой молекулы растворенного вещества, причем сферические молекулы задерживаются хуже, чем линейные [5].

Этот метод извлечения загрязнений из воды характеризуется наименьшим количеством потенциальных артефактов. Более того, селективное фракционирование загрязняющих веществ через полимерные полупроницаемые мембраны позволяет повысить надежность (информативность) идентификации целевых компонентов. Естественно, что при этом необходимо точное знание того, какие именно органические соединения пропускают конкретные мембраны [4].

Уникальной разработкой последних лет в области подготовки проб малых объемов стали экстракционные картриджи с дисками Empore, используемыми вместо сорбента. Конструктивно картриджи (рис. II.78) представляют собой частично загруженную мембрану (диск) с предварительным фильтром. Эта система помещена в специальный пластиковый кожух с выходным фиттингом в стандарте Luer. Такие системы обладают очень высокой степенью извлечения и характеризуются коротким временем пробоподготовки [3].

Экстракционные материалы Empore™ представляют собой диски диаметром

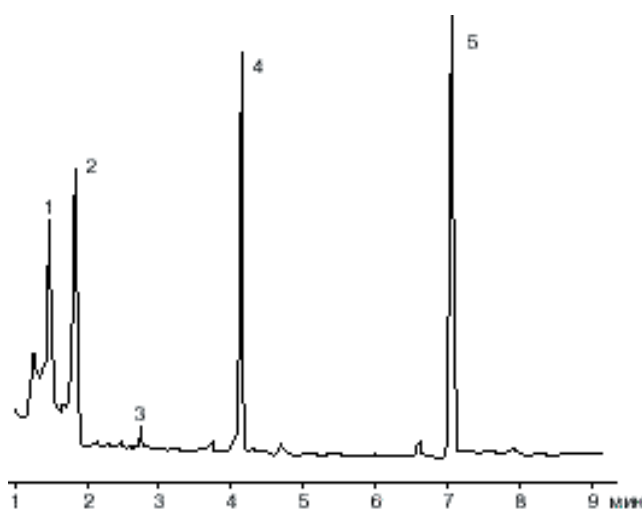


Рис. II.88. Хроматограмма амин в воде, полученная после твердофазной микроэкстракции компонентов на волокне [11]. Условия в тексте. 1 — метиламин; 2 — диметиламин; 3 — изопропанол (вн. ст.); 4 — диэтиламин; 5 — триэтиламин.

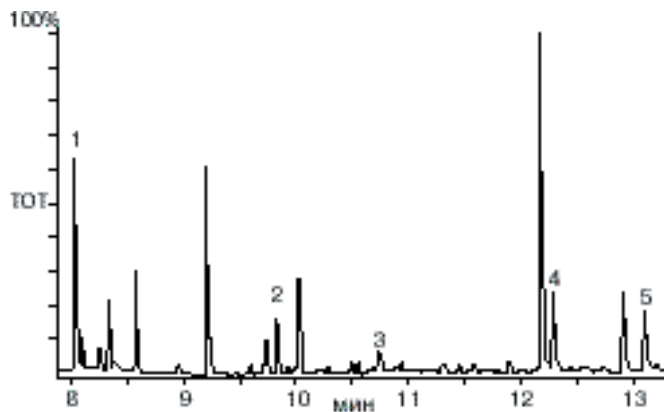


Рис. П.89. Хроматограмма азот/фосфор-содержащих гербицидов после извлечения их из воды с помощью твердофазной микроэкстракции [11]: 1. бутилат; 2. трифлуралин; 3. атразин; 4. алахлор; 5. метолахлор.

47 или 90 мм, состоящие из 80% неподвижной фазы, запрессованной в матрицу из структурированного тефлона. Применение таких дисков при пробоподготовке для анализа по методам U.S. EPA позволяет снизить расход растворителей более, чем на 90% и резко уменьшить время пробоподготовки по сравнению с классической твердофазной экстракцией на патронах за счет меньшего гидродинамического сопротивления. Диски Empore™ диаметром 47 мм с неподвижной фазой C18, C8 и CN весьма эффективны для экстракции полихлорированных бифенилов, диоксинов, хлор- и фосфорорганических пестицидов, полиядерных ароматических соединений, фталатов и триазинов. Более полярные диски с фазой стиролдивинилбензол были разработаны для экстракции высокополярных аналитов, таких как 2,4-Д, следов взрывчатых веществ и фенолов. Для проб сточных вод рекомендуются диски диаметром 90 мм с повышенной экстракционной емкостью [3, 14].

На рис. П.78 схематически изображен небольшой картридж с Empore-диском (диаметр 1-6 мм) и электронная микрофотография структуры Empore-мембраны. Такие диски, применяемые вместо сорбента (см. раздел 2.3.1), чрезвычайно эффективны при извлечении загрязняющих воду веществ из проб малого объема или биологических жидкостей (см. главу IV). Для больших проб воды (1 л и более) применяют патроны с дисками диаметром 47 и 90 мм.

Еще более эффективны мембранные диски Супелко ENVI-18 и ENVI-8 с пористой стекловолоконистой матрицей, содержащей поверхностно-модифицированный силикагель (рис. П.79). Эти диски применяют для экстракции таких приоритетных загрязнителей, как ПАУ, ПХБ, пестициды, гербициды и фталаты из больших объемов воды (1 л и более).

Стекловолоконистая матрица позволяет экстрагировать пробы воды с высокой скоростью и избегать засорения диска присутствующими в воде твердыми частицами. Эта матрица, плотная и жесткая, позволяет улавливать твердые частицы по всему объему фильтра. Для сравнения, диски из мембран на основе тефлона (см.

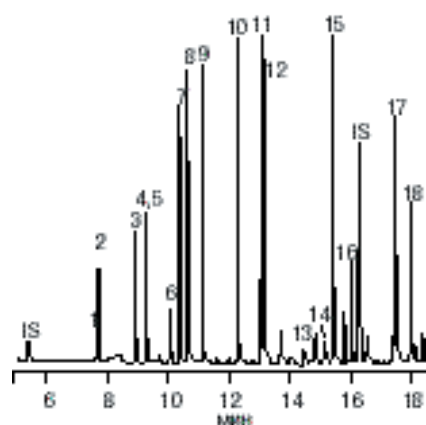


Рис. II.90. Определение фенолов в воде после их извлечения методом ТФМЭ [11]: IS — 2-фторфенол (внутренний стандарт); 2. фенол; 3. 2-метилфенол; 4. 3-метилфенол; 5. 4-метилфенол; 6. 2-нитрофенол; 7. 2,4-диметилфенол; 8. 2,4-дихлорфенол; 9. 2,6-дихлорфенол; 10. 4-хлор-3-метилфенол; 11. 2,4,5-трихлорфенол; 12. 2,4,6-трихлорфенол; 13. 2,4-динитрофенол; 14. 4-нитрофенол; 15. 2,3,4,6-тетрахлорфенол; 16. 2-метил-4,6-динитрофенол; IS — 2,4,6-трибромфенол (вн. ст.); 17. пентахлорфенол; 18. диносеб.

выше) тоньше, менее жесткие и легко сминаются (деформируются). Тefлоновые диски быстрее закупориваются твердыми частицами, находящимися в воде.

На рис. II.80 изображено устройство для экстракции водных проб с ENVI-диском (диаметр 47 мм). Анализируемая вода заливается в воронку 1 объемом 1 л и под действием вакуума 6 пропускается через тefлоновый фильтр 3 и мембранный диск 2 в колбу 4 по сливной трубке 5. При этом экстракция происходит гораздо быстрее, чем в картридже с сорбентом для ТФЭ (см. раздел 2.3.1).

ENVI-диски со стекловолокнистой матрицей, содержащие в качестве неподвижной фазы силикагель, модифицированный октильными или октадецильными группами, специально предназначены для стандартных методик EPA (США): 525,1 — среднелетучие органические соединения, 506 — фталаты и 550.1 — ПАУ (см. рис. II.81 — II.83).

Техника пробоподготовки с использованием мембранных дисков хорошо видна на примере определения в воде 16 приоритетных ПАУ (метод EPA-550.1). Пробу анализируемой воды (1 л) подкисляют 6 н HCl до pH=2, добавляют 5 мл метанола и пропускают смесь через диск ENVI-18 (диаметр 47 мм) с помощью устройства, изображенного на рис. II.80. Диск предварительно кондиционируют (см. раздел 2.3.1) 5 мл метиленхлорида (пропускают полностью через диск), 5 мл метанола (чтобы не допустить высушивания диска) и 5 мл воды.

Пробу воды пропускают под вакуумным отсосом так, чтобы скорость потока составила 100 мл/мин. Промывают контейнер (воронку, рис. II.80) с пробой 5 мл ацетонитрила, экстрагируют диск экстракционным раствором, снова промывают воронку метиленхлоридом (2 x 5 мл) и снова экстрагируют диск раствором. Аликвотную часть полученного экстракта (10 мкл) анализируют методом ВЭЖХ/УФД (254 нм) на колонке (25 см x 4,6 мм, частицы 5 мкм) с Yvdac 201 TP54 при использовании в качестве подвижной фазы (градиентное элюирование) смеси воды (А) и ацетонитрила (В), пропускаемой со скоростью 2 мл/мин. Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. II.81.

Аналогичное определение можно выполнить и методом ГХ/МС после жидкостной экстракции (подробно см. раздел 2.2.1.2) или с помощью ВЭЖХ/ФЛД после жидкостной экстракции или ТФЭ (раздел 2.2.1.2). Для определения ПАУ

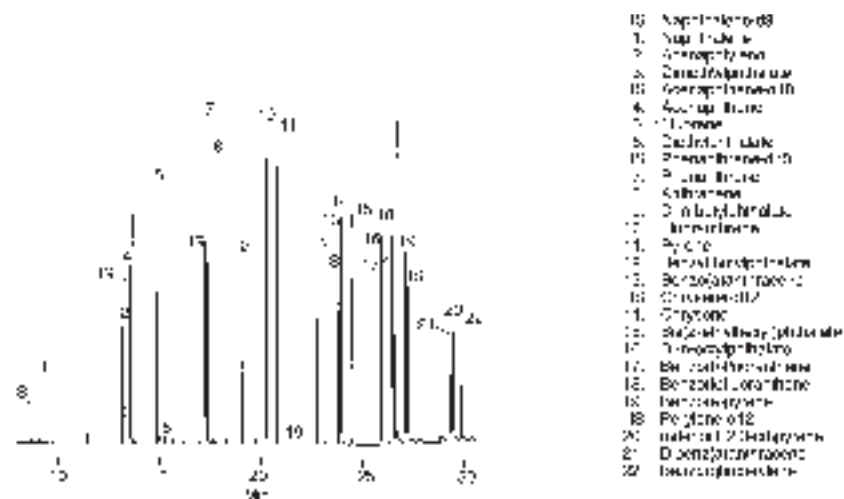


Рис. П.91. Хроматограмма ПАУ и фталатов после их выделения из воды методом ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

в воде можно использовать и спектрально-люминесцентный метод. Для одновременного определения 16 приоритетных ПАУ [91] их выделяют и концентрируют на мембранных дисках с модифицированным силикагелем С8 или С18 из 1 л воды. Диски промывают 0,1 М раствором нитрата таллия и 0,05 М раствором додецилсульфата натрия, высушивают при 110°C и непосредственно анализируют полученный раствор методом фосфориметрии (330 нм). Определяемые содержания 0,02–10,7 нг.

Диски Empore оказались пригодными для выделения из природных вод, концентрирования и автоматического определения ультраследовых содержаний трифторуксусной кислоты [92]. Воду (400 мл) пропускали через мембранный диск, высушивали его и помещали в закрытый сосуд емкостью 22 мл с 4 мл 10%-ного метанольного раствора серной кислоты, встряхивали содержимое сосуда в течение 30 с и нагревали для получения метиловых эфиров трифторуксусной кислоты. Образовавшуюся паровую фазу анализировали методом ГХ/ЭЗД и ГХ/МС. C_H составляет 32 нг/л. При определении целевого компонента в интервале содержаний 53–2110 нг/л $S_r=0,003–0,084$. Для определения этой кислоты в соленых природных водах ее предварительно выделяли экстракцией диэтиловым эфиром.

Оригинальный мембранный диск на основе октадецилдидоксида кремния (силикагель С18), модифицированного оксидом три-п-октилфосфина, дает возможность применить метод ТФЭ для простого и быстрого определения урана (6+) в природных водах [93, 94]. Максимальная емкость такого диска, содержащего 50 мг модификатора, составляет 4033 мкг урана. Уран после пробоподготовки определяли в виде уранил-иона спектрофотометрическим методом (405 нм). Предел обнаружения 100 нг/л.

Высокой степени извлечения загрязнений из воды (более 75%) можно

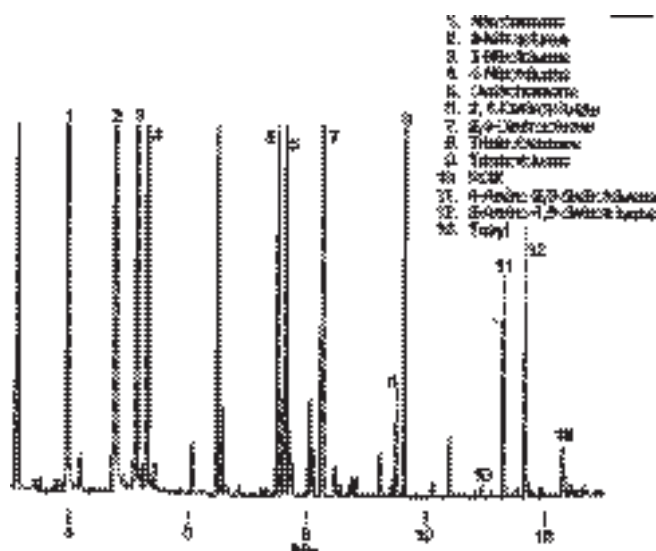


Рис. П.92. Хроматограмма остаточных количеств ВВ в воде после их извлечения методом ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

добиться, используя экстракцию с помощью мембранных дисков в микроволновом поле. Это было продемонстрировано [95] на примере извлечения из воды сложных смесей неполярных ЛОС (19 хлорсодержащих пестицидов и 4 ПХБ, 16 приоритетных ПАУ и 6 фталатов) и полярных ЛОС (17 фосфорорганических пестицидов, 5 гербицидов, фунгицидов и инсектицидов). Экстракт анализировали методом ГХ/ЭЗД/МС и ВЭЖХ/УФД.

Недавно в России [96] предложен новый способ извлечения диоксинов (и некоторых других суперэкоотоксикантов) из воды и воздуха на мембранных дисках из тонковолокнистого кварцевого материала. Очень тонкие кварцевые нити (ранее этот материал применяли для теплоизоляции космических кораблей)

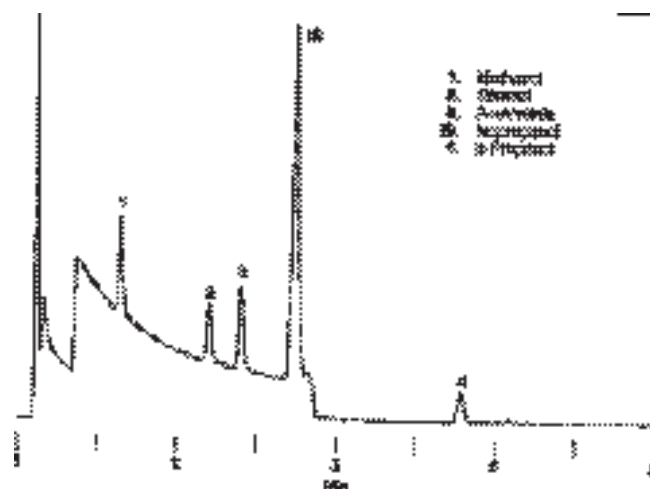


Рис. П.93. Хроматограмма спиртов после их извлечения из воды методом ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

спрессованы в пластины, похожие на обычный войлок. Материалы многократно отмывали органическими растворителями, высушивали и нарезали небольшими дисками, которые пропитывали очищенным вазелином. Диски устанавливали в патроны для фильтрации воды (или в аспирационные устройства для отбора проб воздуха). Применение таких дисков в рутинных анализах оказалось очень эффективным [196].

Применяя пробоподготовку на основе мембранных дисков, можно анализировать очень сложные по составу водные матрицы, а окончание определения методом ГХ/МС позволяет надежно идентифицировать компоненты загрязненных вод. Для выделения из питьевой воды (1 л) компонентов сложной смеси ПАУ, пестицидов и фталатов [11] ее подкисляли 6 н HCl до pH < 2, добавляли 5 мл метанола и пропускали анализируемую воду через диск ENVI-18 (диаметр 47 мм) под вакуумом со скоростью 100 мл/мин. Диск предварительно кондиционировали раствором, содержащим 5 мл метилхлорида, 5 мл метанола и 5 мл воды. Промывали контейнер для пробы (см. рис. П.80) ацетонитрилом (2 x 5 мл) и элюировали целевые компоненты с диска экстракционным раствором. Полученный экстракт (1 мкл) анализировали методом ГХ/МС на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с диметилдифенилсиликоном при программировании температуры в интервале 40–160°C и далее — до 300°C со скоростью 6°C/мин. Газ-носитель He (33 см/с). Для МСД диапазон m/z—45–450. Полученная хроматограмма приведена на рис. П.82.

Аналогичная пробоподготовка с применением мембранных дисков на основе модифицированного силикагеля С18 используется в методе 506 EPA, США для выделения, концентрирования и определения в питьевой воде сложных эфиров фталевой и адипиновой кислот [11]. Конечное определение осуществляли методом ГХ/МС после разделения фталатов и адипатов (хроматограмма на рис. П.83)

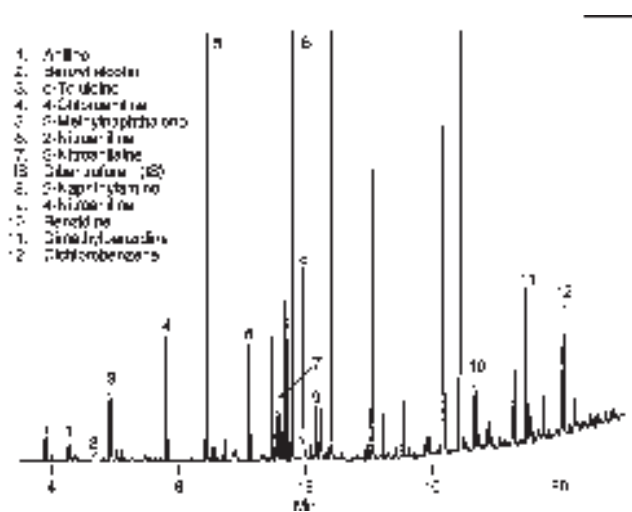


Рис. П.94. Определение среднетлетучих органических соединений после их извлечения из воды методом ПФА/ТФМЭ [11]. Пояснения в тексте.

на капиллярной колонке с программированием температуры, как и в предыдущей методике (см. выше) ЕРА-525.1.

Мембранные фильтры для пробоподготовки в анализе вод методом ВЭЖХ или газовой хроматографии производятся некоторыми фирмами и в России [70]. Это, например, шприцевые одноразовые фильтры (диаметр 4 мм) для фильтрации перед хроматографическим анализом водных проб объемом до 1 мл. Корпус фильтра из полипропилена, а мембрана изготовлена из регенерированной целлюлозы, ацетата целлюлозы или полипропилена. Выпускаются также аналогичные фильтры диаметром 25 мм для фильтрации проб в газовой хроматографии или ВЭЖХ с мембраной из регенерированной целлюлозы, нейлона или фторопласта в корпусе из полипропилена.

Ассортимент фирмы [70] включает также тефлоновые и нейлоновые фильтры (диаметр 25 мм), которые не растворяются в кислотах, щелочах, углеводородах и ацетонитриле (что важно при их использовании в ВЭЖХ). Кроме того, производятся фильтры с высокочистым углем, вплетенным в тефлоновую матрицу, и специальные нейлоновые фильтры для экологических анализов. Последние состоят из низкоэкстрактивной нейлоновой мембраны с 10 мкм префильтром из полипропиленовой мембраны. Они могут быть использованы для мониторинга грунтовых вод.

Фирма выпускает и специальные насадки (устройства) для фильтрации вод и элюентов [70], аналогичные зарубежным устройствам для экстракции вод с помощью мембранных дисков (см. рис. II.80). Отечественные насадки предназначены для фильтрации элюентов в ВЭЖХ (0,5–1 л), биологии (см. главу IV), определения загрязненности вод и в фармацевтическом анализе. Такое устройство состоит из стакана вместимостью 300 мл из боросиликатного стекла, основания со стеклянным фильтром или с вынимаемой сеткой из нержавеющей стали в тефлоновом кольце, силиконовой пробки и зажима из анодированного алюминия, а также колбы на 1 л для элюента. В состав подобных устройств входит и вакуумный порт для ускорения фильтрации.

Следует отметить, что подобные устройства отечественного производства, а также изготавливаемые российскими фирмами мембранные фильтры можно с успехом использовать для выполнения различного рода экологических анализов вод, подобно описанным выше зарубежным методикам [11].

Полимерные мембраны в экологическом анализе могут быть использованы и в другом варианте, например, для хроматомембранного разделения и непрерывного извлечения летучих веществ из воды [97] — см. раздел. 2.5. Этот способ концентрирования загрязнений используют и в анализе загрязненного воздуха (см. главу I) [98].

Мембраны, например силиконовые мембраны в тефлоновой трубке, применяют и для концентрирования и непрерывного ввода ультраследовых (10–20 ppt) количеств ЛОС в хроматограф или масс-спектрометр [99–101]. Мембраны (см. также главу I) извлекают органические соединения из воды или воздуха таким образом, чтобы они могли непрерывно поступать в хроматограф, смешиваться с

* Стриппинг или Purge and Trap (англ).

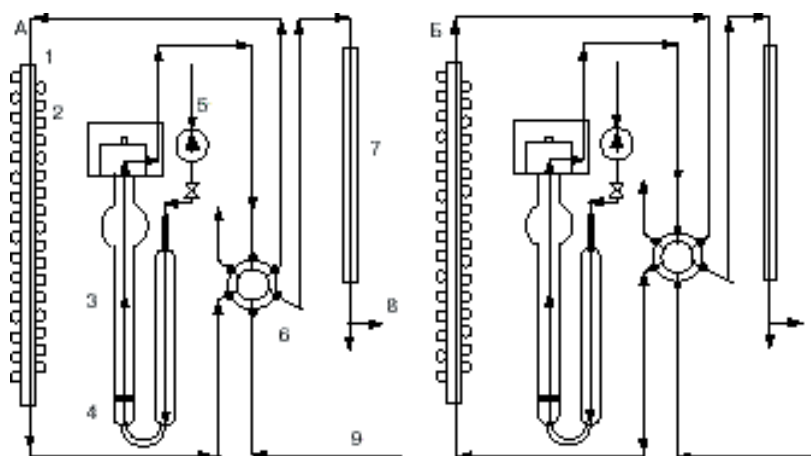


Рис. П.95. Система продувки с промежуточным улавливанием примесей воды [1]. А — продувка и улавливание, Б — десорбция: 1 — ловушка с адсорбентом; 2 — печь; 3 — сосуд с пробой; 4 — стеклянный фрит (пористый фильтр); 5 — продувочный газ; 6 — шестипозиционный газовый кран; 7 — дополнительный осушитель и криогенная ловушка; 8 — к разделительной колонке хроматографа; 9 — газ-носитель от хроматографа.

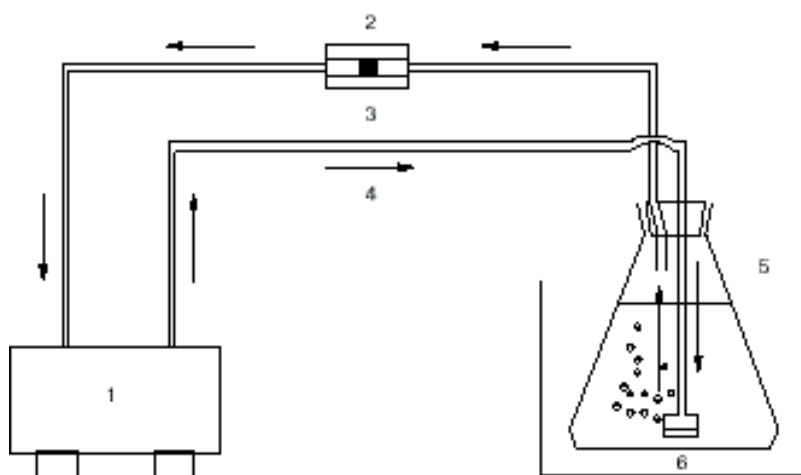


Рис. П.96. Устройство для стриппинга загрязнителей по методу замкнутой петли [1]. 1 — насос; 2 — адсорбционная ловушка; 3 — активный уголь; 4 — направление потока газа; 5 — проба воды; 6 — термостат.

газом-носителем и улавливаться в режиме «on-line» в микросорбционной ловушке [101]. Для этой цели можно использовать и криогенную ловушку, расположенную между мембраной и детектором [100].

Такой прием позволяет примерно в два раза снизить предел обнаружения целевых компонентов. Немаловажен и тот факт, что некоторые мембраны (например,

Purge & Trap System

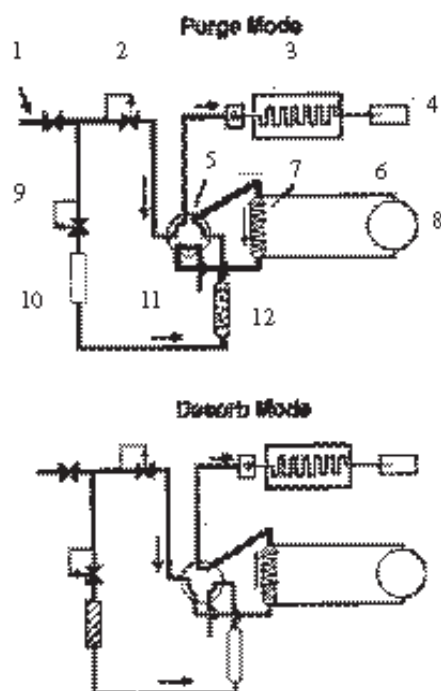


Рис. II.97. Система для продувки и улавливания загрязнений из воды [11]: 1 — регулятор давления; 2 — контроль расхода газа-носителя; 3 — аналитическая колонка в термостате; 4 — детектор; 5 — 6-ходовой кран; 6 — проволочное сопротивление; 7 — ловушка с сорбентом (22°C); 8 — контроль нагрева ловушки; 9 — контроль потока продувочного газа; 10 — фильтр с цеолитом 13X; 11 — отвод газа (выход в атмосферу); 12 — сосуд с анализируемой пробой.

силиконовые, см главу I) обладают способностью фракционировать загрязнения, выборочно пропуская в аналитический прибор вполне определенные соединения и не пропуская другие. Фракционирование соединений водной матрицы (или воздуха) может способствовать существенному повышению надежности результатов идентификации компонентов сложных смесей загрязнений [4].

В табл. II.50 перечислены картриджи с сорбентами и аналогичные им мембранные диски, которые применяются для пробоподготовки при извлечении вредных примесей из питьевой воды в методиках EPA, США [3].

Таблица II.50. Пробоподготовка в анализе питьевой воды [3]

Метод EPA	Соединения	Картриджи для ТФЭ	Empore диски
506	Фталаты и адипаты	C18, 500 мг	C18, 47 мм
507	Азот/фосфор пестициды	C18, 500 мг	C18, 47 мм
508.1	Хлор/азот пестициды	C18, 500 мг	C18, 47 мм
515.2	Хлорированные гербициды	ENV, 500 мг	СПЛ стирола и дивинилбензола
525.2	Среднетлетучие органические соединения	C18, 500 мг	C18, 47 мм
548.1	Эндотал	Триметиламинопропил на СГ	Анион X, 47 мм
550.1	ПАУ	C18, 500 мг	C18, 47 мм
552.1	Галоидуксусные кислоты и Далапон	Триметиламинопропил на СГ	Анион X, 47 мм

553	Бензидины и азотсодержащие пестициды	C18, ENV, 500 мг	C18, 47 мм
554	Карбонильные соединения	C18, 500 мг	C18, 47 мм
555	Хлорсодержащие кислоты	C18, 500 мг	C18, 47 мм
608	Пестициды		C18, 90 мм
1613B	Диоксины	C18, 500 мг	C18, 47 мм

Из табл. П.50 следует, что для многих приоритетных загрязнений, находящихся в поле зрения ЕРА (США), существуют эффективные методики пробоподготовки, основанные на ТФЭ — с помощью патронов с сорбентами или аналогичных им мембранных дисков. В России такого рода стандартных методик пока практически нет, а пробоподготовка в анализе загрязненной воды (при определении малолетучих токсикантов) заключается лишь в использовании жидкостной экстракции (см. раздел 2.2.2). Тем не менее, аналогичные зарубежным отечественные патроны с сорбентами и мембранные диски производятся в России [70, 71] и применяются для пробоподготовки в рутинных анализах.

2.3.5. Извлечение аналита из сорбционных ловушек

Сконцентрированные в ловушках (патроны и диски) загрязняющие воду примеси токсичных веществ обычно элюируют органическими растворителями (см. разделы 2.3.1 и 2.3.4). При этом выбор растворителя зависит от свойств сорбента, характера и природы матрицы (сточные, природные, питьевые воды и др.), состава и количества загрязнений и цели исследования (арбитражный анализ, экологическая экспертиза, рутинные анализы, определение отдельных наиболее важных приоритетных загрязнений, анализ представительной пробы, скрининг целевой и нецелевой и т.п.).

В общем случае, при выборе оптимальной сорбционно-десорбционной системой (см. также главу I) можно ориентироваться на данные табл. П.51.

Гораздо более эффективным является извлечение примесей из сорбентов и дисков с помощью сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Ее используют*, главным образом, при анализе твердых проб (почва, донные отложения, твердые отходы, полимеры и пр.), однако СФЭ применяется и при анализе загрязнений воздуха (для экстракции сорбционных трубок, содержащих тенакс, активный уголь или пенополиуретан) или воды (также для экстракции картриджей или мембранных дисков) [103].

Таблица П.51. Сорбционно-десорбционные системы при пробоподготовке в анализе загрязнений воды [3]

Сорбент		Увеличение элюирующей силы □	
Полярный	Гексан	Метанол Ацетонитрил	Вода
Полимерный	Вода	Водные смеси органических соединений	Этилацетат Метиленхлорид
Ионный	Вода, чистые органические растворители	Умеренные рН или буферы с низкой ионной силой	Высокие рН или буферы с высокой ионной силой
Неполярные	Вода, гексан	Водные органические смеси	Метанол, ацетонитрил

* Вопросы осушки проб газов и ЛОС в анализе воды и воздуха подробно рассмотрены в главе I и монографиях [4, 120, 121].

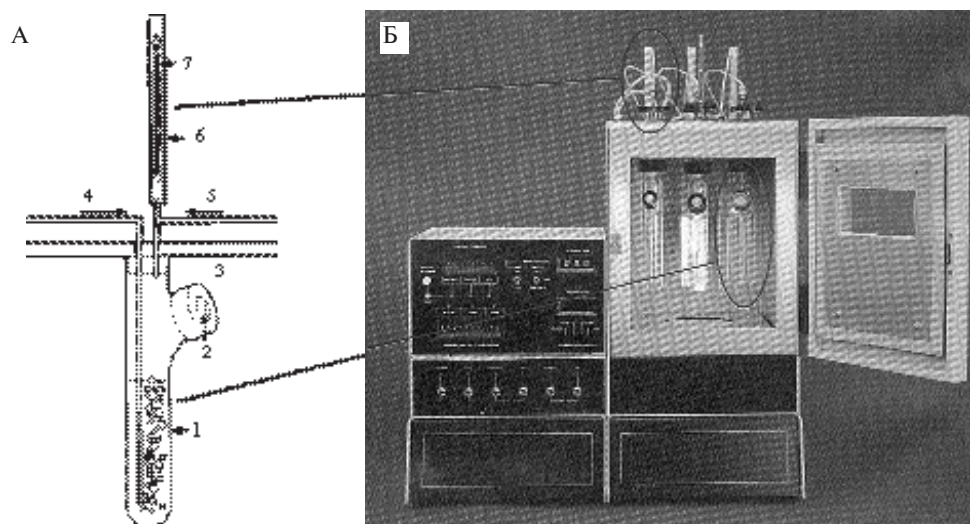


Рис. II.98. Термодесорбционное устройство фирмы «Супелко», США [11]. А — схема устройства; Б — общий вид: 1 — сосуд с пробой; 2 — отверстие для ввода пробы; 3 — воздушная баня для нагрева (30–200°C); 4 — выдувающий газ; 5 — сухой газ; 6 — обогреваемый кожух; 7 — термодесорбционная

Часто эту стадию пробоподготовки используют в газовой хроматографии или ВЭЖХ, ААС или спектрофотометрии. При этом иногда совмещают несколько стадий — дериватизацию целевых компонентов в растворе, ТФЭ-извлечение продуктов реакции, СФЭ целевых компонентов и их определение, например, методами ГХ или ВЭЖХ. Такая процедура, например, характерна для определения фенолов [104], алкильных соединений олова [105], тяжелых металлов, РЗЭ, актинидов и МОС [106], а также боевых отравляющих веществ и нитроароматических соединений (взрывчатки) в природных водах, источником которых являются старые боеприпасы [107, 108].

Для выделения ООС (бутил-, фенил- и циклогексилолово) к 150 мл воды добавляют 8 н уксусную кислоту и 0,1 М раствор NaOH и доводят pH до 5 (0,8 мл 1%-ного раствора тетраэтилбората натрия) и образующиеся продукты этилирования ООС экстрагируют 20 мл гексана при встряхивании смеси в течение 6 мин. Экстракт пропускают через диск Empore C18 (расход 20 мл/мин), продувают диск 3 мин воздухом, переносят его в ячейку для СФЭ (см. главу III), содержащую 7 г безводного сульфата натрия, и проводят экстракцию с использованием CO₂. Экстракт анализируют методом ГХ/ПФД на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с DB-17 при программировании температуры в интервале 40–300°C со скоростью 15°C/мин. Газ-носитель гелий (30 см/с) [105].

Следовые концентрации тяжелых металлов выделяют из воды [106] методом СФЭ с CO₂ с добавлением бис(трифторэтил)дитиокарбамината в качестве комплексообразователя, а для экстракции РЗЭ и актинидов к CO₂ добавляют □-дикетонаты (ацетилацетон, ТФАА, теноил ТФА, ГФАА и др. ацетилацетонаты). Для

извлечения из воды МОС также применяют CO_2 с добавлением комплексообразователя с последующим анализом экстракта методом сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) [109].

Для извлечения из картриджей и мембранных дисков сконцентрированных там примесей (после их высушивания) можно воспользоваться и термодесорбцией. Однако на практике этот прием используют редко, так как технически это достаточно трудно и в ряде случаев может привести к артефактам (подробнее — см. главы I и III) [4].

2.4. Твердофазная микроэкстракция

Другим перспективным вариантом извлечения загрязнений из воды является твердофазная микроэкстракция. Традиционная экстракция ЛОС из матрицы (см. выше) заключается в выдувании и улавливании примесей или газовой экстракции, используемой для концентрирования ЛОС, а также жидкостно-жидкостной экстракции, ТФЭ или СФЭ — для малолетучих и нелетучих органических соединений. Эти методы обладают разными недостатками, включая высокую стоимость и длительность.

Новая техника пробоотбора исключает большинство из недостатков, присущих традиционным способам извлечения из воды следовых количеств загрязняющих веществ. В 1994 г. была разработана новая техника пробоотбора — твердофазная микрофазная микроэкстракция (ТФМЭ). Этот метод не требует растворителей и сложной аппаратуры и может быть использован для концентрирования летучих и нелетучих компонентов из жидких или газообразных проб [11].

Устройство для ТФМЭ можно использовать в варианте газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. Оно представляет собой стеклянный шприц, к плунжеру (поршню) которого из нержавеющей стали прикрепляется тонкий стержень из плавленого кварца (диаметром около 0,5 мм), покрытая тонкой пленкой полимерной жидкости (полиакрилат или полидиметилсилоксан) — рис. П.84. Стержень в исходном состоянии располагается внутри толстой (диаметром около 0,7 мм) иглы шприца.

При отборе пробы, находящейся в закрытом сосуде (колбе), иглой шприца (рис. П.85) с втянутым в нее стержнем прокалывается пробка (прокладка) колбы (позиция 1 на рис. П.85), и при нажатии плунжера стержень выходит из иглы и погружается в анализируемую жидкость (позиция 2). В случае ПФА стержень располагается над поверхностью жидкости. В этой позиции стержень оставляется в жидкости на 2–15 мин, в течение которых аналит сорбируется на стержне при легком встряхивании колбы.

Затем плунжером стержень втягивается в иглу, и шприц вынимается из колбы (позиция 3). Игла шприца прокалывает прокладку испарителя хроматографа

* Для улавливания примесей токсичных веществ из воздуха (см. также главу I) фирма выпускает термодесорбционное устройство УО-89 (устройство обогатительное). Оно позволяет концентрировать из воздуха ЛОС в сорбционные трубки, из которых контролируемые компоненты при нагревании (250–300°C) вытесняются в хроматограф.

** Сорбционные и десорбционные характеристики Карбопаков и Карбоксенов подробно обсуждаются в главе I.

(позиция 4), и нажатием плунжера стержень выходит из иглы и попадает в горячую зону испарителя (позиция 5), после чего производится анализ (позиция 6). Все этапы этого процесса хорошо видны на рис. II.85.

Преимущества ТФМЭ перед традиционными способами извлечения примесей довольно значительны:

- экономичность (более 50 экстракций на одну трубку с волокном);
- быстрота (время пробообработки меньше на 70%, а для скрининга ЛОС нужно всего лишь 6 мин);
- минимальное количество используемого растворителя;
- хорошо сочетается с хроматографическим анализом и автоматическим устройством для ввода проб в хроматограф.

Выбор типа волокна с НЖФ зависит от молекулярной массы (М) и полярности анализируемых веществ. Низкомолекулярные и летучие соединения хорошо сорбируются кварцевым волокном с пленкой полидиметилсилоксана толщиной 100 мкм. Вещества с большой М и малолетучие соединения более эффективно поглощаются аналогичным волокном с пленкой в 7 мкм. В трубке с волокном, покрытым слоем полидиметилсилоксана толщиной 30 мкм, можно уловить для последующего анализа малолетучие вещества с большей М, чем в трубке со слоем НЖФ толщиной 100 мкм, и осуществить более эффективное улавливание неполярных малолетучих веществ, чем в трубке с пленкой НЖФ толщиной 7 мкм.

Для экстракции высокополярных соединений из полярных проб (например, воды) используют 85 мкм слой полиакрилата на кварцевом волокне. Более летучие соединения, такие как спирты и амины, быстрее и эффективнее экстрагируются (извлекаются) на волокне, покрытом пленкой полидиметилсилоксана — дивинилбензола толщиной 65 мкм.

Таким образом, выбирая метод пробоотбора и тип волокна, можно селективно извлекать из матрицы целевые компоненты (освобождаясь от мешающих примесей) для последующей идентификации и определения [197].

Новый метод экстракции загрязнений (ТФМЭ) из воды и почвы уже используют для идентификации и определения в сложных смесях токсичных веществ хлорорганических пестицидов, спиртов и фенолов, ВВ и других летучих и малолетучих соединений. Результат примерения пяти типов волокон для ТФМЭ пестицидов (малатиона и паратиона) из воды показал, что лучшим является волокно с 65 мкм пленкой ([110] полидиметилсилоксана/дивинилбензола (см. выше). После извлечения пестицидов на этом волокне и газохроматографического анализа на капиллярной колонке (25 м x 0,25 мм) с НР-5 при программировании температуры в интервале 40–250°C при использовании ПИД C_H оказался на уровне 0,5 ppb для каждого пестицида.

На рисунках II.86 и II.87 представлены хроматограммы хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, извлеченных из воды методом ТФМЭ [11]. Хлорорганические пестициды экстрагирования из 2 л воды (концентрация каждого компонента 200 ppb) в течение 15 мин (при быстром перемешивании пробы) на кварцевом волокне, покрытом полидиметилсилоксаном, пленка 100 мкм), после чего сорбированные на волокне пестициды анализировали методом ГХ/ЭЗД (300°C) на капиллярной колонке (15 м x 0,2 мм, пленка 0,2 мкм) с силиконом SPB-5 при программировании

температуры (120–180°C и далее — до 290°C) со скоростью 30°C/мин. Газ-носитель He (37 см/с). Игла шприца выдерживалась в испарителе хроматографа (260°C) в течение 3 мин для десорбции аналита.

При определении фосфорорганических пестицидов в 1,5 л воды (концентрация каждого компонента 50 ppb) использовали метод ПФА (вода насыщалась солью, pH=7,2). Аналит извлекали из пара (газа) над раствором пробы в течение 20 мин (при быстром перемешивании воды) на кварцевом колодке с полидиметилсилоксаном (пленка 100 мкм). Сорбированный на волокне аналит десорбировали в хроматографическую колонку при введении иглы в испаритель хроматографа (270°C). Разделение пестицидов проводили на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом RTE-5 при программировании температуры (60–300°C) со скоростью 12°C/мин. Детектор МСД (m/z=45–400). Газ-носитель He (30 см/с).

В табл. П.52 приведены результаты определения хлорорганических пестицидов в искусственной смеси (содержащей 50 ppb каждого компонента в воде) после извлечения пестицидов из воды с помощью ТФМЭ [11]. Этот же метод пробоподготовки успешно использовали для определения в воде легко- и среднелетучих органических соединений, причем для каждой смеси загрязнений подбирался «свой» тип волокна [11]

Таблица П.52. Метрологические характеристики результатов измерения содержаний пестицидов в воде методом ТФМЭ/ГХ [11] (n=10)

Соединения	C	S	Sr(%)
□-ВНС	0,72	0,07	9,2
□-ВНС	0,06	0,01	19,1
□-ВНС	0,53	0,06	10,5
□-ВСН	0,28	0,03	11,9
Heptachlor	1,01	0,10	10,2
Aldrin	1,25	0,06	4,8
Heptachlor epoxide	0,92	0,12	13,2
□-Chlordane	0,97	0,12	9,9
Endosulfan I	0,87	0,10	11,1
□-Chlordane	0,92	0,11	10,1
4,4'-DDE	0,92	0,07	8,1
Dieldrin	0,83	0,08	9,5
Endrin	0,68	0,06	9,1
Endosulfan II	0,72	0,09	13,0
4,4'-DDD	0,69	0,06	8,9
Endrin aldehyde	0,13	0,04	28,6
Endosulfan sulfate	0,54	0,06	11,9
4,4'-DDT	0,51	0,08	15,2
Endrin ketone	0,57	0,06	10,7
Methoxychlor	0,26	0,04	16,2

Как видно из табл. П.52, воспроизводимость результатов вполне удовлетворительна. Тем не менее в практической аналитике при использовании обычного (ручного) варианта шприца для ТФМЭ (существуют и автоматические шприцы, адаптированные с автосамплером «Вариан») воспроизводимость несколько хуже. В то же время, если хранить отобранную пробу (концентрат) пестицидов в сорбированном виде на волокне, то потери при хранении будут в 5–10 раз

меньше, чем при хранении аналита в виде раствора [197].

Для определения в воде следовых количеств (5 ppb) алифатических аминов (проба содержит 27% NaCl, pH = 9,5) применяли экстракцию целевых компонентов на кварцевом волокне, покрытом пленкой (65 мкм) полидиметилсилоксана/дивинилбензола [11]. Волокна выдерживали в воде в течение 20 мин при перемешивании раствора. Сконцентрированные на волокне амины десорбировали в течение 5 мин при температуре 270°C и разделяли на капиллярной колонке (30 м x 0,32 мм) с химически связанным полидиметилсилоксаном при программировании температуры в интервале 50–150°C. В качестве детектора использовали масс-спектрометр в режиме селективного детектирования ионов. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. II.88.

Летучие амины C₁–C₆ извлекали из сточных вод и загрязненных канализационными отходами речных вод на полидиметилсилоксановом волокне (100 мкм) [111]. После разделения аминов на капиллярной колонке Поралот (30 м x 0,32 мм) при программировании температуры (60–220°C) их определяли с помощью ТИД, а для подтверждения правильности идентификации целевых компонентов применяли ГХ/МС. Метод ПФА/ГХ/ТИД позволяет обнаруживать в стоках 3–56 мкг/л аминов, что ниже порога неприятного запаха, обусловленного этими одорантами.

Метод ТФМЭ полезен при определении запаха пищевых продуктов, обнаружении алкоголя в крови и сахара в моче, в криминалистических исследованиях и в парофазном анализе полимеров в твердых пробах (почва, донные отложения, твердые отходы на свалках и др.) [11]. Этот новый способ извлечения примесей загрязняющих веществ из воды и почвы уже активно применяют для обнаружения таких приоритетных и опасных токсикантов, как фенолы, пестициды, гербициды, ПХБ и диоксины в стандартных методиках [197].

На рис. II.89 приведена хроматограмма азот-фосфор-содержащих гербицидов после их извлечения из воды с помощью методики ТФМЭ [11]. Смесь гербицидов (концентрация 10 ppb) извлекали из воды на кварцевом колонке, покрытом пленкой полиакрилата, в течение 45 мин при перемешивании насыщенного солью раствора. Десорбцию осуществляли при 280°C в течение 8 мин. Разделение гербицидов проводили на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с фенилметилсилоксаном при программировании температуры в интервале 70–150–300°C. Высокая степень надежности получаемых результатов определялась применением в качестве детектора масс-спектрометра. ТФМЭ в комбинации с ВЭЖХ/МС [187] использовали для определения фосфорсодержащих пестицидов на уровне ppb в подземных водах. Определяемые содержания 5–37 нг/л.

Аналогичная методика является одной из лучших для определения в воде фенолов (рис. II.90). Образец воды (50 ppb фенолов в 1,8 мл насыщенной солью воды, pH = 2) экстрагировали методом ТФМЭ (полиакрилат, 85 мкм) в описанных выше условиях, а затем десорбировали фенолы (3 мин, 280°C) и разделяли их на аналогичной колонке (см. выше) с RTE-5 при программировании температуры (40–260°C) и применении масс-спектрометра в качестве детектора.

При определении в питьевой воде остаточных количеств стирола использовали технику ТФМЭ (полиакрилатная пленка, 85 мкм) и ГХ/ПИД [112]. Определя-

емые содержания 1–100 мкг/л при $Sr=1,9\%$. Отмечается более высокая точность

1	Дихлордифторметан		31	1,2-Дибромэтан	ЕС
2	Хлорметан		32	Хлорбензол	ЕС
3	Винилхлорид	ЕС	33	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	
4	Бромметан		34	Этилбензол	ЕС
5	Хлористый этил		35	м-Ксилол	ЕС
6	Трихлорфторметан		36	п-Ксилол	ЕС
7	1,1-Дихлорэтен	ЕС	37	о-Ксилол	ЕС
8	Дихлорметан	ЕС	38	Стирол	
9	транс-1,2-Дихлорэтен	ЕС	39	Изопропилбензол (кумол)	ЕС
10	1,1-Дихлорэтан	ЕС	40	Бромформ	
11	2,2-Дихлорпропан		41	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ЕС
12	цис-1,2-Дихлорэтен	ЕС	42	1,2,3-Трихлорпропан	
13	Хлороформ	ЕС	43	н-Пропилбензол	
14	Бромхлорметан		44	Бромбензол	
15	1,1,1-Трихлорэтан	ЕС	45	1,3,5-Триметилбензол	
16	1,1-Дихлорпропен		46	2-Хлортолуол	
17	Четыреххлористый углерод	ЕС	47	4-Хлортолуол	
18	1,2-Дихлорэтан	ЕС	48	трет-Бутилбензол	
19	Бензол	ЕС	49	1,2,4-Триметилбензол	
20	Трихлорэтен	ЕС	50	втор-Бутилбензол	
21	1,2-Дихлорпропан	ЕС	51	н-Изопропилтолуол	
22	Бромдихлорметан		52	1,3-Дихлорбензол	ЕС
23	Дибромметан		53	1,4-Дихлорбензол	ЕС
24	цис-1,3-Дихлорпропен	ЕС	54	н-Бутилбензол	
25	Толуол	ЕС	55	1,2-Дихлорбензол	ЕС
26	транс-1,3-Дихлорпропен	ЕС	56	1,2-Дибром-3-хлорпропан	
27	1,1,2-Трихлорэтан	ЕС	57	1,2,4-Трихлорбензол	ЕС
28	1,3-Дихлорпропан	ЕС	58	Гексахлорбутадиеп	ЕС
29	Тетрахлорэтен	ЕС	59	Нафталин	ЕС
30	Дибромхлорметан	ЕС	60	1,2,3-Трихлорбензол	ЕС

анализа по сравнению с ПФА. На этом же волокне можно сорбировать из воды в автоматическом режиме 24 ЛОС различных классов и определять их методом ГХ/ПВД в промышленных сточных водах [113]. Определяемые содержания 0,1-5 мкг/л (точность менее 4%).

Большинство работ по газохроматографическому определению низких содержащий сернистых газов посвящено экологическим анализам (воздух, вода, почва и др.). Газохроматографическим методам определения 6 наиболее распространенных биогенных соединений серы — H_2S , CO_2 , ДМС, ДМДС, CS_2 и CH_3SH — в объектах окружающей среды посвящен фундаментальный обзор, в котором собрана литература по этому вопросу за последние 20 лет [125]. Особое внимание уделено диметилсульфиду (ДМС), который является преобладающей формой летучих соединений серы в океанах (и атмосферном воздухе) и производится в морской воде определенными группами фитопланктона.

Для определения ДМС и других сернистых газов в воде их извлекают из матрицы с помощью твердофазной микроэкстракции на кварцевом волокне, обработанном полидиметилсилоксаном. Сернистые газы определяли в воде в интервале содержания 5–100 мг/л с ПФД. Для повышения точности определения ДМС и диметилсульфонийпропионата в морской воде применяли дейтерированные внутренние стандарты (ДМС образуется в морской воде — см. выше — как пер-

вичное производное гидролиза энзимов). Около 30 мл воды фильтровали через стекловолоконистый фильтр (поры 0,7 мкм) и выделяющиеся сернистые газы анализировали на хроматографе НР с МСД-детектором и 9-метровой колонкой с силиконом НР-1 [126].

ГХ/ПФД применяли для определения серусодержащих соединений в воде (и газах) после экстракции на полидиметилсилоксановом волокне [114]. Изучены профили десорбции соединений серы с волокна. Интервал определяемых соединений 5–100 мг/л.

Тонкая пленка (7 мкм) полидиметилсилоксана оказалась эффективной для экстракции из воды компонентов сложной смеси ПАУ и фталатов (концентрация 50 ppb) [11]. Шприц с волокном погружали в воду на 15 мин (при быстром перемешивании), а затем вводили в испаритель хроматографа (280°C) и выдерживали в течение 4 мин. После разделения контролируемых компонентов на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом РТЕ-5 при программировании температуры (60–320°C) со скоростью 10°C/мин их детектировали МСД ($m/z=45-465$). Газ-носитель гелий (40 см/с при 60°C). Хроматограмма приведена на рис. II.91.

Нитроароматические соединения (компоненты взрывчатки) выделяли из воды (концентрация 75 ppb) в течение 30 мин (быстрое перемешивание воды) в шприце с полимерной пленкой (полидиметилсилоксан и дивинилбензол) толщиной 65 мкм [11]. Экстракцию осуществляли в варианте ПФА (27% хлорида натрия, рН=9), а затем шприц выдерживали в испарителе хроматографа (260°C) в течение 5 мин и анализировали сорбат методом ГХ/МС после разделения компонентов на капиллярной колонке (15 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом РТЕ-5 при программировании температуры (60–300°C) со скоростью 12°C/мин. Газ-носитель He (30 см/с при 60°C), МСД ($m/z=45-450$). Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. II.92.

При извлечении из воды методом ТФМЭ полярных соединений на кварцевое волокно наносят полярные полимерные жидкости. Метод ПФА/ГХ/МС (селективное детектирование ионов) использовали для определения в воде (27% хлорида натрия, рН=2) спиртов, которые экстрагировали (при перемешивании воды) из паровой фазы над раствором в течение 20 мин на волокне, покрытом пленкой (60 мкм) карбовакс/дивинилбензол. Шприц вводили в испаритель хроматографа (270°C) и десорбировали сконцентрированные на волокне спирты в течение 5 мин в капиллярную колонку (30 м x 0,32 мм, пленка 4 мкм) с SPB SULFUR, температура которой программировалась в интервале (50–150°C) со скоростью 10°C/мин. Газ-носитель He (25 см/с при 50°C). Хроматограмма, полученная в этих условиях, представлена на рис. II.93.

Для определения в воде очень полярных спиртов (C_1-C_4) и эфиров (C_5-C_6) пробу воды (3,6 мл) насыщали до ~25% хлоридом натрия. Аналит выделяли с помощью ТФМЭ (полярное полимерное волокно) в течение 25 мин и определяли контролируемые компоненты методом ГХ/МС после их разделения на капиллярной колонке (30 м x 0,32 мм, пленка 5 мкм) с силиконовой НЖФ. Определяемые

* Детектор Холла.

содержания 0,008–2 мкг/л [155].

Всего 12 мин требуется для пробоподготовки методом ТФМЭ при контроле качества питьевой воды (определение три- и тетрахлорметанов и трихлорэтана) и технического процесса хлорирования воды [156]. Хлоруглеводороды извлекали из воды ТФМЭ на полидиметилсилоксановом волокне и определяли методом ГХ/ЭЗД. Определяемые содержания составляли 0,008–0,20 мкг/л при $S_r = 0,03–0,12$.

Аналогичная методика ТФМЭ/ГХ использовалась и для определения в воде среднелетучих органических соединений различных классов [11]. Примеси загрязнений извлекали из воды в варианте ПФА/ТФМЭ (4 мл воды, 27% хлорида натрия, $pH = 9,5$) на кварцевом волокне с полимерной жидкостью (полидиметилсилоксан/дивинилбензол, толщина пленки 60 мкм) в течение 15 мин при перемешивании раствора. Шприц с волокном вводили в испаритель хроматографа

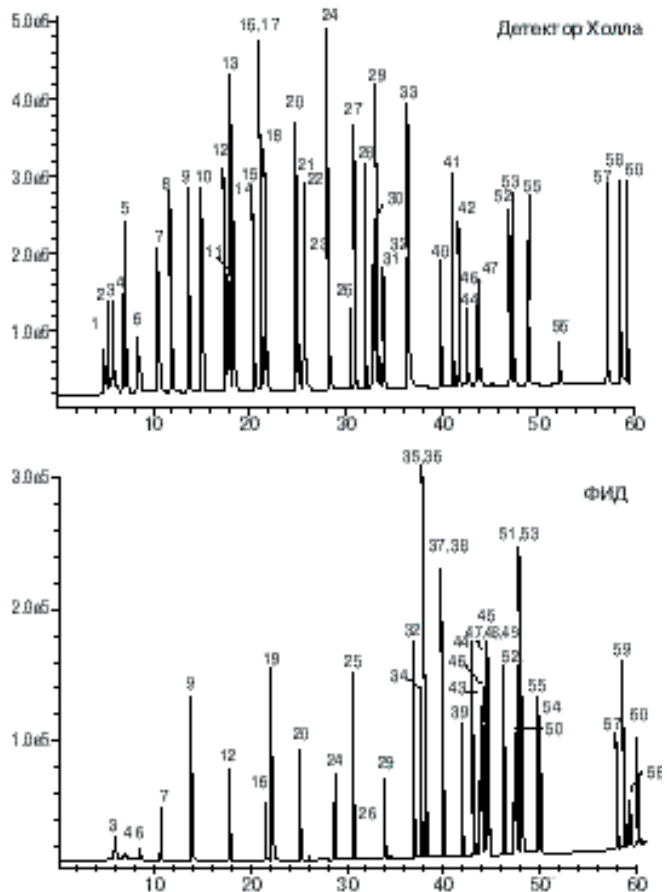


Рис. П.99. Анализ пробы воды с добавкой искусственной смеси летучих органических соединений методом стриппинга с улавливанием в ловушке в варианте ГХ/ФИД/ЭПД. Нумерация идентифицированных компонентов соответствует перечню в табл. П.55.

(270°C) и выдерживали в нем в течение 5 мин для десорбции аналита, после чего десорбированные соединения анализировали на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом РТЕ-5 при программировании температуры (60–300°C) со скоростью 12°C/мин с ПИД и гелием в качестве газа-носителя (30 см/с при 60°C). Концентрация соединений в воде 10 ppb. Хроматограмма этой смеси изображена на рис. II.94.

ТФМЭ применяли и для извлечения из воды и определения металлоганических соединений. Различные формы соединений олова определяли в окружающей среде методом ГХ/МС/ИСП [115] или в речной воде с помощью ГХ/АЭД [116] после их выделения из матрицы с помощью ТФМЭ. Пробоподготовка на основе ТФМЭ эффективна при определении в воде органических соединений свинца [117-119], причем для детектирования целевых компонентов использовали АЭД [118] или МСД [119]. В последнем случае при определении в воде ТЭС и Рb (2+) их сначала превращали в гидриды по реакции с тетраэтилборатом натрия, а затем экстрагировали полученные производные в варианте ПФА/ТФМЭ на кварцевом волокне с полидиметилсилоксаном (100 мкм). После термодесорбции в испарителе хроматографа (250°C) сконцентрированные на волокне гидриды разделяли на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с силиконом SPB-5 или ПЭГ при программировании температуры и применении МСД или ПИД в качестве детекторов. Предел обнаружения для ТЭС составил 0,1 ppt (ГХ/МС) и 100 ppt (ГХ/ПИД). После пробоподготовки методом ТФМЭ можно определить в водопроводной воде менее 1 нг/мл свинца.

Помимо рутинных экологических анализов метод ТФМЭ [11, 197] используют для экстракции и определения аромата пищевых продуктов; идентификации органических соединений в экспертизах, связанных с поджогами; в токсикологических анализах (см. главу IV) при определении алкоголя в крови и лекарств в моче; в варианте ПФА/ТФМЭ при определении загрязнений в почве и летучих примесей в полимерах и других твердых образцах (см. главу III).

2.5. Газовая экстракция

Газовая экстракция (продувка с последующим улавливанием)* относится к самым популярным способам пробоподготовки в анализе воды, особенно при определении газов и легколетучих органических соединений. Этот метод используют главным образом для анализа неполярных летучих органических соединений перед их газохроматографическим определением. Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливают на таких адсорбентах как тенакс или активный уголь, и/или конденсируют в криогенной ловушке. Ловушка с адсорбентом обычно встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревательным устройством, которое обеспечивает десорбцию сконцентрированных веществ. Схематическое изображение современной системы для выдувания примесей и их сбора в ловуш-

* Относительные коэффициенты чувствительности.

** Свидетель (в оригинале surrogate standard) используется для контроля полноты извлечения и учета потерь определяемых компонентов на различных стадиях подготовки пробы и анализа.

ке с последующем термодесорбцией приведено на рис. П.95.

Эта методика имеет существенные достоинства, поскольку обеспечивает выделение «чистой» пробы из грязной воды. Устройство для стриппинга может быть легко смонтировано на газовом хроматографе с подключенными последовательно детекторами ЭДЗ-ПИД, ФИД-ЭПД (детектор Холла) или МСД. Эта методика наиболее приемлема для анализа на уровне ppb низкомолекулярных, малорастворимых в воде и относительно малолетучих соединений с температурой кипения ниже 200°C. Вариантом метода является циркуляционная продувка (методом «замкнутой петли»). При помощи такой системы, изображенной на рис. П.96, могут быть проанализированы загрязнители в питьевой воде при очень низком их содержании — на уровне нг/л или ppt (часть на триллион).

Газ в системе циркулирует в течение 90 мин через пробу воды, обычно нагретую до 60°C, и через ловушку, содержащую очень небольшое количество активно-го угля. Сконцентрированные на угольном фильтре летучие вещества подвергают возвратно-поступательной микроэкстракции 50-100 мкл сероуглерода или хлористого метилена [1].

Коммерческий вариант системы для выдувания и улавливания (PT, Purge and Trap система) изображен на рис. П.97. Она предназначена для экстракции и концентрирования ЛОС из воды, почвы и донных отложений (см. также главу III) и широко используется в методиках EPA (США) по определению ЛОС в воде [11]. Эта система может быть использована и для экстракции ЛОС из пищевых продуктов, лекарственных препаратов и спиртных напитков.

PT-процедура (газовая экстракция) в основном применяется для выдувания и улавливания нерастворимых или малорастворимых в воде ЛОС. Ее можно использовать и для извлечения растворимых в воде ЛОС, но количественный анализ из-за плохого извлечения в этом случае проблематичен. Для повышения эффективности извлечения из воды растворимых и полярных соединений необходимо нагревание образца и увеличение времени экстракции.

Одним из наиболее значимых артефактов при такой системе пробоподготовки является накопление влаги (выдуваемой инертным газом из пробы воды) в ловушке с сорбентом, что может отрицательно сказаться на качестве хроматографического разделения и величине сигнала детекторов (например, ПИД). Поэтому следует удалять влагу из потока продувочного газа — азота или гелия в течение всей процедуры газовой экстракции. Это можно сделать с помощью адсорбентов, эффективно поглощающих влагу, например, цеолитов (позиция 10 на рис. П.97).

Существует несколько систем (устройств) для «сухого» выдувания и улавливания после стадии выдувания [11]. В одной из них (рис. П.97) выдувающий газ (9) непрерывно проходит через ловушку (7), а извлекаемая им из ловушки вода поглощается в трубке (фильтре) с цеолитом 13X (позиция 10 на рис. П.97). Когда процесс сухого выдувания заканчивается, ловушка быстро нагревается в статическом модуле (6, 8) до температуры подогрева («предварительная» температура), которая на 5-10°C ниже температуры десорбции. Когда ловушка (7) нагрета до этой температуры, вентиль (5) переключается на соединение с ловушкой, и поток продувочного газа (9) соединяется с потоком газа-носителя (2). В результате десор-

бирования из ловушки аналит транспортируется в потоке газа-носителя в хроматографическую колонку (3).

Можно воспользоваться и другой системой осушки [4] продувочного газа — установить патрон с осушителем (цеолиты, неорганические соли) на выходе из барботера (сосуда с анализируемой водой) через который пропускается продувочный газ (азот или гелий). Однако при этом следует иметь в виду возможные артефакты, связанные с неконтролируемым поглощением (потерей) части аналита в осушительных патронах. Поэтому выбирать осушитель надо с учетом состава аналита (химических свойств контролируемых компонентов). Чаще всего для этой цели применяют такие соли, как хлорид кальция и карбонат калия (поглощение ЛОС минимально) или цеолит 3А [4, 120, 121]. Особенно ценным осушителем* является цеолит 3А [122], который практически не поглощает ЛОС, но хорошо задерживает воду.

Сконцентрированные в результате газовой экстракции примеси загрязняющих воду веществ можно извлечь из сорбционных трубок с помощью жидкостной экстракции (подробнее см. главу I). Однако в этом случае происходит значительное разбавление аналита и повышение C_H . Наиболее распространенным способом извлечения контролируемых компонентов из сорбционных трубок является термодесорбция. Она позволяет примерно в 200 раз снизить C_H , но чревата возможными артефактами, связанными с термодеструкцией соединений пробы при высоких температурах (200–250°C) и повышением вероятности протекания других химических реакций на сорбентах, искажающих первоначальный состав пробы (см. главу I) [4].

Тем не менее, в экологических анализах термодесорбция применяется очень часто, особенно в хроматографическом анализе [1, 2, 4]. При выполнении измерений методом газовой хроматографии трубку с сорбентом помещают в предварительно нагретый испаритель хроматографа [123] или в специальное термодесорбционное устройство хромато-масс-спектрометра [4, 124]. Возможно и применение специальных термодесорберов, адаптированных для работы с хроматографами или другими аналитическими приборами. Такие устройства выпускаются рядом зарубежных фирм [3, 10–14]. Важным является момент сочленения (присоединения) такого индивидуального устройства к хроматографу с помощью

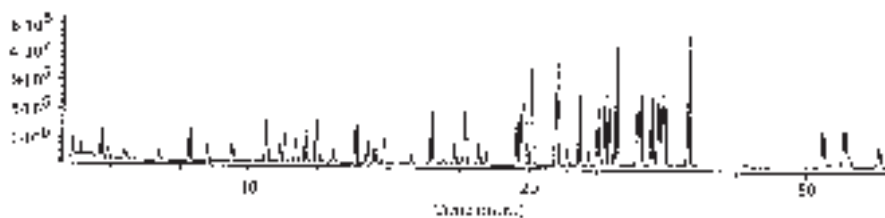


Рис. II.100. Анализ по схеме ПЛ/ГХ/МС пробы чистой воды (25 мл) с добавкой искусственной смеси стандартов летучих органических соединений. Продолжительность десорбции в колонку НР-624 1 мин.

специальных коммуникаций. Последние должны быть как можно более короткими и нагреваемыми, чтобы исключить возможность конденсации аналита по пути от термодесорбера до хроматографической колонки. Идеальным случаем является непосредственный контакт термодесорбционной трубки с испарителем хроматографа.

В экологической аналитической практике хорошо зарекомендовал себя динамический термодесорбер фирмы Супелко, США [1]. Он предназначен для извлечения летучих, малолетучих и нелетучих органических соединений из различных матриц сложного состава — воды, почвы, донных отложений, биологических проб, полимеров и др. В основу конструкции этого термодесорбера (рис. П.98) положен принцип газовой экстракции (см. рис. П.95 и П.96). При этом исключается необходимость использования больших объемов растворителей.

Экстрагируемые из воды соединения (1) через обогреваемые коммуникации (3) в токе выдувающего газа (4) и сухого газа (5) поступают в обогреваемую (6) термодесорбционную трубку (7), размером (11,5 см x 6 мм), заполненную сорбентом (сорбентами). Эта трубка может соединяться с системой ввода газового хроматографа или хромато-масс-спектрометра, и после нагревания аналит поступает в токе газа-носителя в хроматографическую колонку.

Устойство позволяет проводить одновременную десорбцию трех проб и осуществлять простой контроль и регулирование временных и температурных параметров в режиме мониторинга. Органические соединения испаряются и транспортируются в адсорбционную трубку при температурах существенно более низких, чем их т. кип., что снижает вероятность термодеструкции соединений пробы. Сухой (осушающий) газ, добавляемый в систему в процессе термодесорбции, препятствует элюированию паров воды в адсорбционную трубку. Сухие образцы, такие как пластики, могут быть проанализированы методом динамического ПФА. Нагреваемые втулки позволяют соединять систему с различными аналитическими приборами.

Аналогичный термодесорбер производится и в России (ОАО «Цвет», г. Дзержинск). Для определения загрязнений воды* используют криофокусирующее устройство, работающее по принципу газовой экстракции [145—147]. Летучие соединения выдуваются из воды и улавливаются сорбционными трубками, из которых с помощью термодесорбции током газа-носителя они вытесняются в начальную часть капиллярной колонки, охлаждаемую жидким азотом.

Термодесорбционные трубки в РТ-динамическом термодесорбере (см. рис. П.98) содержат обычные насадки с несколькими слоями адсорбентов, чтобы в одной трубке можно было бы улавливать широкий спектр органических соединений — ЛОС, малолетучие и нелетучие, полярные и неполярные, высокомолекулярные и низкомолекулярные [11].

В процессе РТ-экстракции низкомолекулярные соединения проходят через начальные слои (в многослойной ловушке) адсорбента, но улавливаются последующими слоями. Каждый слой адсорбента «дополняет» следующий, увеличивая активность (эффективность поглощения) сорбционной трубки. Однако при этом сорбируемые соединения не удерживаются так сильно, чтобы была затруднена их последующая термодесорбция из трубки в хроматограф.

Во время десорбции газ-носитель проходит через ловушку в обратном направлении току выдуваемого газа, чтобы анализируемые соединения не входили в контакт с «сильными» сорбентами внутренних слоев термодесорбционной трубки. Многослойные сорбенты, применяемые для заполнения термодесорбционных трубок в методиках EPA (США), перечислены в табл. II.53.

В аналогичных российских методиках, применяемых в экологических анализах воды в России и использующих газовую экстракцию, в качестве адсорбентов обычно используют Тенаксы GC и TA, полимерные смолы типа ХАД, силикагели и активные угли, реже — их смеси [4, 5, 38].

Фирма Супелко (США) разработала специальные трубки для газовой экстракции, содержащие различные наборы адсорбентов (см. табл. II.53) и предназначенные для использования в стандартных методиках EPA (США).

VOCARB 3000 — Карбопак В (слой 10 см), Карбоксен 1000 (6 см) и Карбоксен 1001 (1 см)**. Эта комбинация адсорбентов предназначена для эффективного улавливания и десорбции широкого круга органических соединений в методиках EPA — 502.2 и 524. Высокая термостабильность этих адсорбентов позволяет применять более высокую температуру десорбции (250°C), чем в традиционных ловушках (180°C) и быстрее вытеснить аналит, который хорошо сохраняется до анализа в подобных сорбционных трубках.

Таблица II.53. Сорбенты для термодесорбционных трубок, используемых в методиках EPA (США) для извлечения загрязнений из воды с помощью газовой экстракции [11]*

Метод EPA	Анализируемые соединения	Сорбенты
502.1	Галогенсодержащие ЛОС**	SP-2100 на хромосорбе WAW, Тенакс TA, силикагель, активный уголь или Карбопак В, Карбоксены 1000 и 1001
502.2.	ЛОС	То же
503.1	ЛОС — ароматические и ненасыщенные	SP-2100 на хромосорбе WAW и Тенакс TA или Карбопак В, Карбоксены 1000 и 1001
601	Галогенуглеводороды	SP-2100 на хромосорбе WAW, Тенакс TA, силикагель, активный уголь или Карбопак В, Карбоксены 1000 и 1001
602	Ароматические соединения	SP-2100 на хромосорбе WAW и Тенакс TA или Карбопаки В и С
603	Акролеин и акрилонитрил	То же
624	Галогенуглеводороды	SP-2100 на хромосорбе WAW, Тенакс TA, силикагель или Карбопак В и Карбоксены 1000 и 1001
1624	То же	То же
8010	Галогенсодержащие ЛОС	SP-2100 на хромосорбе WAW, Тенакс TA, силикагель, активный уголь или Карбопак В и Карбоксены 1000 и 1001
8015	Негалогенсодержащие ЛОС	Карбопаки С и В
8020	Ароматические ЛОС	SP-2100 на хромосорбе WAW и Тенакс TA или Карбопак В и Карбоксены 1000 и 1001
8021	ЛОС	То же
8240	ЛОС	SP-2100 на хромосорбе WAW, Тенакс TA, силикагель, активный уголь или Карбопак В и Кар-

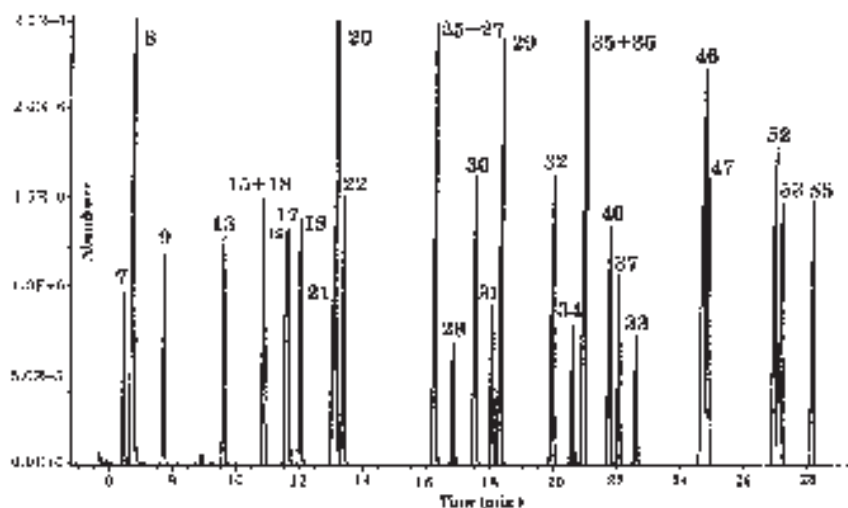


Рис. П.101. Анализ методом ПЛ/ГХ/МС пробы чистой воды, в которую добавлена искусственная смесь летучих органических соединений. Объем пробы 5 мл; колонка малого диаметра HP-5; прямое соединение ловушки с колонкой. Номера идентифицированных компонентов соответствуют перечню в табл. П.55.

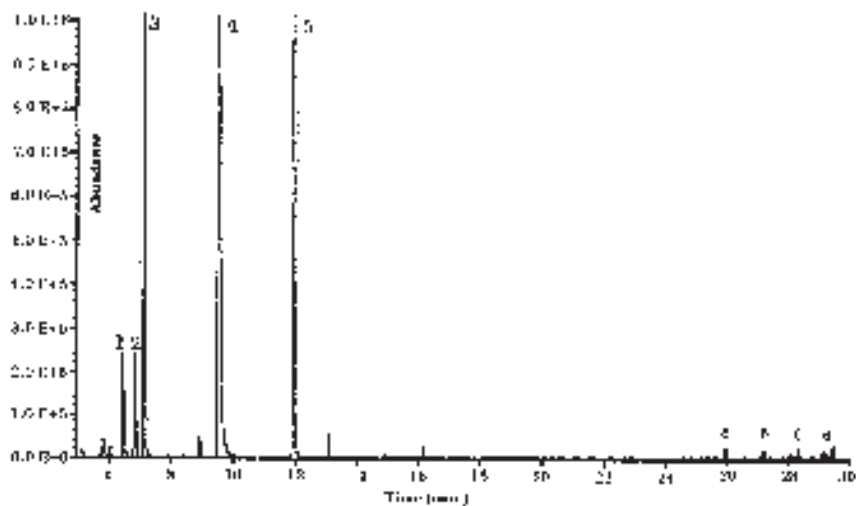


Рис. П.102. Анализ пробы речной воды методом ПЛ/ГХ/МС. 1 — Диметоксиметан, 2 — дихлорметан, 3 — сероуглерод, 4 — бромхлорметан, 5 — фторбензол (внутренний стандарт), 6 — алкилбензолы $C_{10}H_{14}$.

8260

ЛОС

боксы 1000 и 1001

То же

* В России подобные трубки не производятся.

** Летучие органические соединения.

VOCARB 4000 — Карбопак С (слой 8,5 см), Карбопак В (10 см), Карбоксен 1000 (6 см) и Карбоксен 1001 (1 см). Эту ловушку можно использовать для анализа проб воды, содержащих молекулы больших размеров.

ВТЕХТРАР — Карбопак С (слой 7 см) и Карбопак В (1,2 см). Эта ловушка предназначена для экстракции из воды бензола, толуола, этилбензола и изомерных ксилолов. Плохо удерживает метанол, что уменьшает мешающее влияние растворителя на хроматограмме. РТ-ловушки — VOCARB и ВТЕХТРАР содержат гидрофобные адсорбенты, что сокращает время, необходимое для осушки выдуваемого газа.

2.5.1. Рутинные анализы

Газовая экстракция чрезвычайно широко используется при извлечении из воды легколетучих органических загрязнений как в России [4, 5, 37, 38], так и за рубежом [1, 3, 6, 11-14]. Этот способ пробоподготовки применяют, в частности, при определении очень низких содержаний галоген- и ароматических углеводородов в питьевой и природных водах и обнаружении ультрамалых концентраций химических элементов в морской воде.

Методом газовой хроматографии решается актуальная задача изучения распределения CO_2 в морской воде, что необходимо для выяснения характера обмена углекислым газом между водой и атмосферой и исследования парникового эффекта. Разработана методика определения CO_2 в воздухе и в морской воде при отборе проб с борта судна [127]. Воду подкисляли, выделившийся CO_2 выдували инертным газом и сорбировали в ловушке с углем с последующей термодесорбцией и определением на хроматографе. Для калибровки детектора использовали стандартный образец газа, в котором содержание CO_2 было заранее определено с погрешностью 0,1% методом ИК-спектрометрии. Методика позволила собрать уникальную информацию о распределении CO_2 в толще воды Мирового океана.

Решение актуальной задачи определения в морской воде следов токсичных соединений ртути и олова основано на пробоподготовке с помощью газовой экстракции с одновременной дериватизацией целевых компонентов. Метилртуть определяли после этилирования по реакции с тетраэтилборатом натрия, выделения алкильных соединений ртути с помощью стриппинга и улавливания в хроматографической колонке. После термодесорбции извлеченных МОС их анализировали методом ГХ/ААС [128]. Предел обнаружения составил 0,5 нг/мл при объеме пробы около 200 мл.

Для газохроматографического определения химических форм нахождения соединений олова в морской воде (моно-, ди- и трифенилолово, моно-, ди- и трибутилолово и неорганические соединения олова) их восстанавливали до соответствующих гидридов в реакторе с NaBH_4 , продували воду и улавливали эти токсичные МОС в сорбционной трубке с Хромосорбом GAW DMCS [129]. Конечное определение осуществляли методом ГХ/МС/ИСП. Определяе-

* Стандартная российская методика.

мые содержания 0,02–10 мг/л.

После извлечения из воды методом газовой экстракции (или с помощью ТФЭ) и применения ГХ/АЭД [188, 189] или ГХ/МС/ИСП [190] можно определить в природных водах очень низкие (ppt) содержания неорганических соединений ртути [188, 189], олова и свинца [189], а также соединений селена (в виде летучего пиасселенола) [190].

После продувки воды инертным газом (азот или гелий) контролируемые компоненты можно улавливать не только в трубках с сорбентом, но и в жидкостном поглотителе или в криогенной ловушке. Предварительная дериватизация хлороформа, тетрахлорида углерода и трихлорэтилена в аддукты с пиридином (путем улавливания хлоруглеводородов в абсорбере с пиридином из продуваемого через воду потока газа) позволили определить эти соединения с ЭЗД на уровне 0,1 ПДК [130].

Лучшим детектором для определения низких содержаний дисульфида углерода в морской воде является ЭЗД [131]. Воду продували ультрачистым гелием и после криогенного улавливания летучих соединений их анализировали на капиллярной колонке с силиконом DB-624 при программированном повышении температуры колонки. Для повышения чувствительности ЭЗД к газу-носителю добавляли следовые количества кислорода. При этом S_H для CS_2 составил 30 фмоль при $S_T = 0,08$ в то время как для обычного варианта ЭЗД S_H составлял 1 пмоль.

Программирование температуры и различные детекторы (ПИД, ПФД, ЭЗД, АЭД) использовались для идентификации и количественного определения компонентов сложной смеси ЛОС серы и селена (ДМС, ДМДС, CS_2 , CH_3I и диметилселенид) в поверхностном слое воды в Атлантике. После продувки и улавливания в коротком охлаждаемом капилляре (250 x 0,32 мм) анализируемые вещества разделяли на капиллярной колонке (50 м x 0,32 мм) с SE-54 или на последовательно соединенных колонках такой же длины с OV-1701 и SE-54 [132].

2.5.2. Стандартные методики

Стриппинг (газовая экстракция) успешно применяют для извлечения из воды нескольких сотен летучих органических соединений в стандартных газохроматографических методиках, утвержденных на федеральном уровне в России, США и странах Европы [1, 11–14, 38]. Ниже приводится описание некоторых подобных методик для ЛОС.

2.5.2.1. Летучие органические соединения

Такие органические соединения как бензол, дихлорметан, тригалометаны и некоторые другие относятся к канцерогенам, поэтому их непрерывный экологический мониторинг является обязательным. Как в США, так и в странах ЕС летучие органические соединения включены в состав списка приоритетных загрязнителей (табл. П.54).

Летучие органические соединения анализируют, в основном, после стриппинга и промежуточного концентрирования в ловушке с использованием различных детекторов, включая ЭЗД, ПИД, ФИД, ЭПД и МСД. Последний детек-

тор особенно рекомендуется при необходимости подтверждения правильности идентификации компонентов. В качестве метода, альтернативного продувке с промежуточным улавливанием в ловушке, могут быть использованы статический парофазный анализ и прямой ввод пробы воды. В этом разделе описаны три методики, пригодные для рутинных анализов: продувка с ловушкой и КГХ с последовательным соединением детекторов ФИД и ЭПД (метод ЕРА 502.2), продувка с ловушкой и КГХ с масс-спектрометрическим детектированием (метод ЕРА 524.2) и, наконец, аналогичная Российская методика КГХ/МСД.

Чувствительность методов

- 0,01 — 0,1 ppb при использовании стриппинга в ловушку и анализе на капиллярном газовом хроматографе с последовательно соединенными ФИД и ЭПД (детектор Холла);
- 0,1 ppb при стриппинге в ловушку и масс-спектрометрическом детектировании в режиме сканирования;

Таблица II.54. Перечень важнейших летучих загрязнителей воды [1]

*Примечание: индекс ЕС означает, что данное соединение включено в список загрязнителей, приоритетных для Европейского Сообщества.

Методика 1. Стриппинг с концентрированием в ловушке и анализ по схеме ГХ/ФИД/ЭПД (метод ЕРА 502.2) [1]

Материалы

- Химикаты:
 - чистые стандарты или стандартные смеси летучих органических веществ в метаноле (фирма Sigma Aldrich, кат. № 38,525-5-VOC; смесь веществ по 200 мкг/мл каждого);
 - фторбензол как внутренний стандарт (ВСТ) для ФИД;
 - 2-бром-1-хлорпропан (ВСТ для ЭПД);
- Растворы:
 - раствор внутреннего стандарта в метаноле (5 мкг/мл);
 - растворы стандартных веществ в метаноле, приготовленные разведением исходного раствора до концентраций 5, 1 и 0,5 мкг/мл.
- Инструменты:
 - шприцы на 10-25 мл;
 - стеклянный шприц на 5 мл с наконечником Льюер-Лок (Luer-Lok) для измерения объема пробы и наполнения сосуда для стриппинга;
 - сосуды емкостью 5 мл с сетчатым разбрызгивателем для пробоотборника типа «продувка с улавливанием в ловушке» (ПЛ).
- Приборы:
 - капиллярный газовый хроматограф с пробоотборником ПЛ и соединенными последовательно детекторами ФИД и ЭПД*;
 - капиллярная колонка с толстой пленкой стационарной фазы.

Пробоподготовка

- Для отбора проб воды используют стеклянные емкости с завинчивающимися крышками (40-120 мл). Емкости должны быть заполнены полностью с тем, чтобы избежать испарения летучих соединений в газовую фазу над пробой.
- Пробы стабилизируют добавлением раствора 25 мг аскорбиновой кислоты или 3 мг тиосульфата натрия в 20 мл воды (пробы могут храниться максимум двое суток при температуре 4°C).
- В пробу воды (5 мл) вводят 10 мкл раствора внутреннего стандарта, в результате чего концентрация последнего составляет 10 мкг/л.
- Пробу переносят в трубку сетчатого разбрызгивателя пробоотборника объемом 5 мл устройства ПЛ.
- Начинают продувку пробы газом-носителем.
- После завершения продувки ловушку подвергают десорбции и одновременно начинают газохроматографический анализ образца.

Условия проведения анализа

Пробоотборник ПЛ-КГХ с детектированием ФИД/ЭПД

- Установочные данные
 - Конфигурация установки:
 - газовый хроматограф НР 5890, серия II
 - пробоотборник ПЛ 01 4460
 - детекторы ФИД и ЭПД
 - Параметры газохроматографического анализа:
 - Система ввода пробы Ловушка соединена переходником со стандартным испарителем с делением или без деления потока
 - Колонка 75 м x 530 мкм x 3 мкм, НР-624
 - Расход газа-носителя гелий, 10 мл/мин
 - Режим программирования температуры термостата 35°C в течение 10 мин, нагрев до 200°C с градиентом 3°C/мин
 - Детектор ФИД лампа 10,2 эВ; 250°C
 - Газы детектора ФИД поддув гелия, 20 мл/мин
 - Газы детектора ЭПД поддув водорода, 100 мл/мин
 - Параметры установки ПЛ
 - Наполнитель ловушки OV-1, тенакс или силикагель
 - Температура ловушки комнатная
 - Расход газа продувки 40 мл/мин
 - Продолжительность продувки 11 мин
 - Температура десорбции 180°C
 - Продолжительность десорбции 4 мин
 - Температура переходника 150°C
 - Расход газа-носителя 10 мл/мин

Результаты анализа

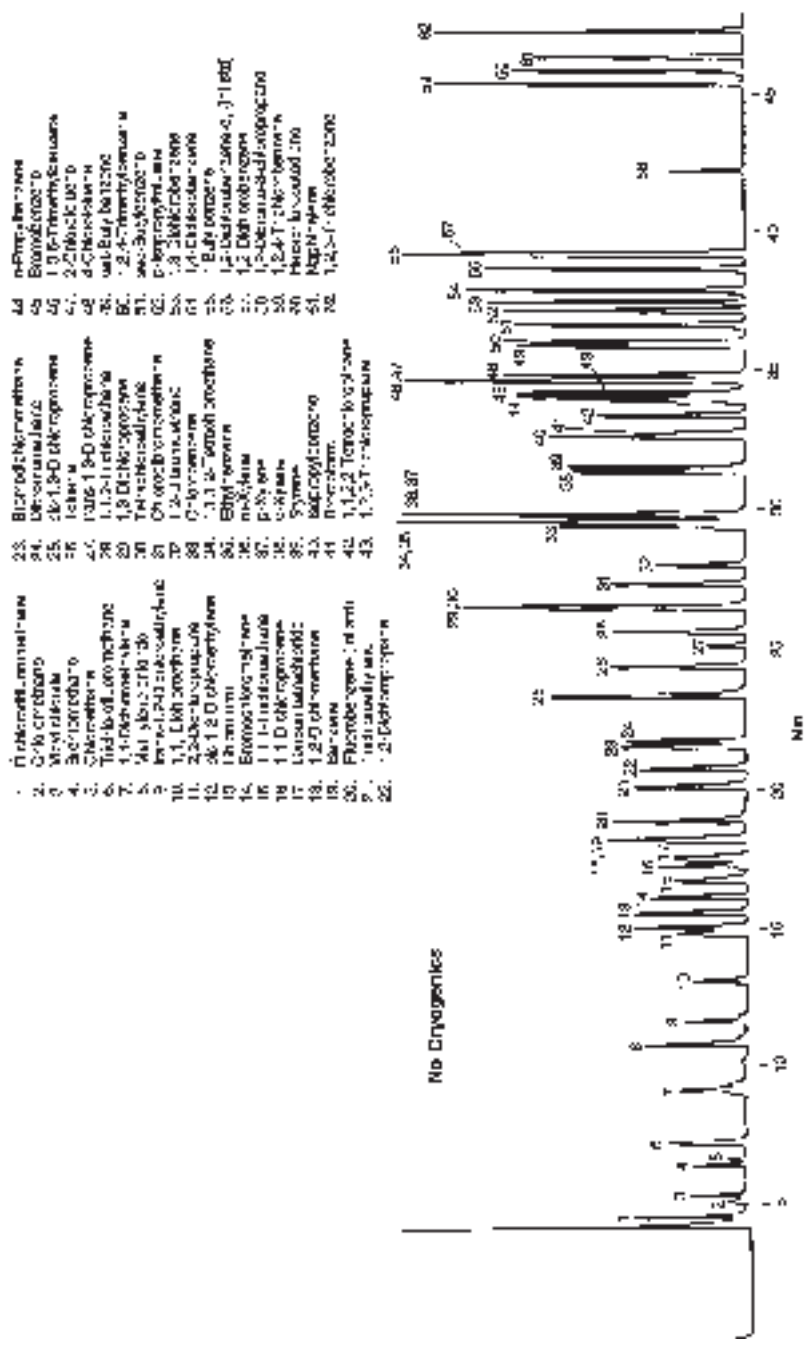


Рис. П.103. Хроматограмма ЛОС, извлеченных из воды (метод ЕРА 524.2) с помощью газовой экстракции [11]. Пояснения в тексте.

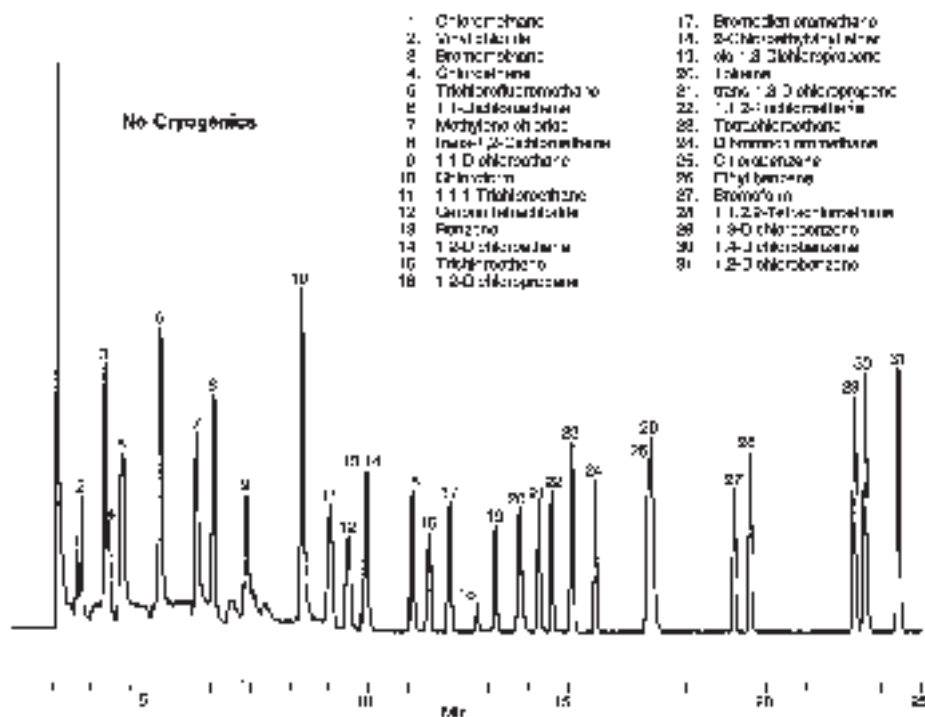


Рис. П.104. Хроматограмма ЛОС, извлеченных из воды (метод EPA 624) с помощью газовой экстракции [11]. Пояснения в тексте.

На рис. П.99 приведена хроматограмма пробы чистой воды, в которую была введена искусственная смесь стандартов летучих органических веществ.

Галогенсодержащие соединения детектируют с помощью ЭПД (верхняя хроматограмма), а ароматические и ненасыщенные соединения — с помощью ФИД (нижняя хроматограмма). Быстрая десорбция получается за счет большого расхода газа-носителя (20 мл/мин), что требует использования колонки большого диаметра. Как можно видеть из хроматограмм, пики хорошей формы получены как для быстро элюируемых компонентов, так и для выходящих из колонки в конце цикла разделения. Не наблюдается ухудшения разделения и при использовании двух соединенных последовательно детекторов.

Количественное определение может быть проведено как методом внешнего стандарта (сравнение с пробой чистой воды, в которую введено известное количество каждого соединения), так и методом внутреннего стандарта. В последнем случае должны быть определены относительные факторы отклика* для каждого соединения по отношению к внутреннему стандарту.

Примечания

1. Стандартные растворы готовят из чистых стандартов весовым (но не объемным) способом.

2. Вместо комбинации ФИД/ЭПД может использоваться комбинация ЭЗД/ПИД, однако ПИД имеет ограниченную чувствительность и неселективен. С другой стороны, ЭЗД чрезвычайно чувствителен, но дает очень разные отклики на различные вещества (например, хлорбензол с трудом детектируется ЭЗД). ЭПД в этом отношении имеет явные преимущества.
3. Колонка НР-624 с относительно большим внутренним диаметром выбрана по двум причинам. Во-первых, такая колонка позволяет задавать большой расход газа-носителя, что необходимо для быстрой и эффективной десорбции сконцентрированных в ловушке соединений. Во-вторых, выбранная стационарная фаза наиболее подходит для решения подобного рода задач, поскольку она обеспечивает оптимальное разделение компонентов смеси. Если используют стандартные колонки НР-1 или НР-5, разделяется меньшее число компонентов.

Методика 2. Стриппинг с концентрированием в ловушке и ГХ/МС-определением компонентов (метод EPA 524.2) [1]

Материалы

- Химикаты:
 - чистые стандарты или стандартные смеси летучих органических веществ в метаноле (фирма Sigma-Aldrich, № 38,525-5-VOC, смесь по 200 мкг/мл);
 - фторбензол (внутренний стандарт);
 - 4-бромфторбензол (свидетель**);
 - 1,2-дихлорбензол-d4 (свидетель);
- Растворы:
 - растворы внутреннего стандарта и свидетелей в метаноле с концентрациями 5 мкг/мл;
 - стандартные растворы веществ, приготовленные из исходных растворов разведением их метанолом до концентрации 20, 5 и 0,5 мкг/мл.
- Инструменты:
 - шприцы на 10-25 мл;
 - стеклянный шприц на 25 мл с наконечником Льюер-Лок для измерения объема пробы и заполнения устройства ПЛ;
 - сосуды емкостью 25 мл с сетчатым разбрызгивателем для пробоотборника ПЛ.
- Приборы:
 - капиллярный газовый хроматограф с устройством ПЛ и масс-спектрометрическим детектором;
 - капиллярная колонка с толстой пленкой стационарной фазы.

Пробоподготовка

- Для отбора проб воды используют стеклянные емкости на 40-120 мл с завинчивающимися крышками. Емкости должны быть заполнены полностью, чтобы избежать испарения летучих соединений в газовую фазу над пробой.

- Пробы стабилизируют добавлением раствора 25 мг аскорбиновой кислоты или 3 мг тиосульфата натрия в 20 мл воды (пробы могут храниться не более двух суток при температуре 4°C).
- В пробу воды (25 мл) вносят 5 мкл раствора внутреннего стандарта и 5 мкл раствора свидетеля. Это соответствует концентрации 1 мкг/л.
- Начинают продувку пробы.
- После завершения продувки ловушку подвергают десорбции и одновременно начинают анализ на капиллярном газовом хроматографе.

Условия проведения анализа

Пробоотборник типа ПЛ, газовый хроматограф
с масс-спектрометрическим детектором

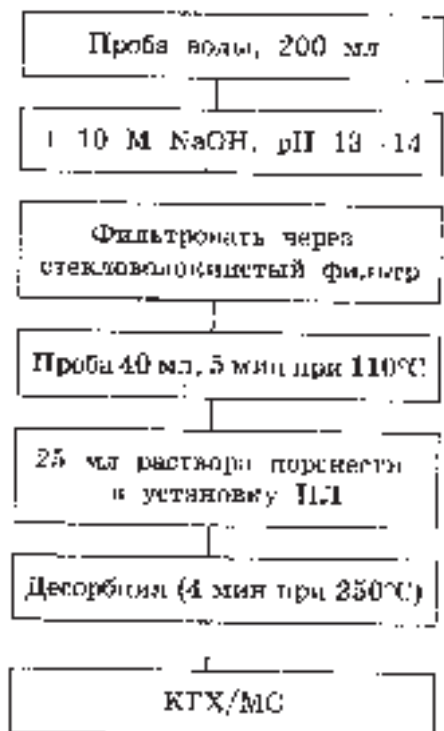
• Установочные данные

• Конфигурация установки:

- Газовый хроматограф НР 5890, серия II
- Пробоотборник ПЛ 01 4460
- Детекторы НР 5971 МСД со струйным сепаратором

• Параметры газохроматографического анализа

Схема проведения анализа



— Система ввода пробы	ловушка соединена переходником со стандартным испарителем с делением или без деления потока
— Колонка	75 м x 530 мкм x 3 мкм (НР-624)
— Газ-носитель	гелий, 10 мл/мин
— Программирование температуры при анализе	35°C в течение 5 мин, нагрев до 160°C с градиентом 6°C/мин; 6 мин при 160°C, нагрев до 220°C с градиентом 20°C/мин.
• Параметры масс-спектрального детектора	
— Сканирование	35-260 а.е.м.
— Порог	200
— Задержка на выход растворителя	0
— напряжение на ЭУ	400 В выше значения автонастройки
— Температура струйного сепаратора	150°C
— Температура переходника к МСД	250°C
• Параметры устройства для стриппинга	
— Наполнитель ловушки	активный уголь, тенакс, или силикагель
— Температура ловушки	25°C
— Расход газа продувки	40 мл/мин
— Продолжительность продувки	11 мин
— Температура десорбции	180°C
— Продолжительность десорбции	1 мин
— Температура переходника	150°C
— Расход газа-носителя	10 мл/мин

Результаты анализа

На рис. II.100 приведена хроматограмма по полному ионному току пробы воды объемом 25 мл, в которую введена смесь летучих органических веществ. Видно, что пики имеют хорошую форму как в случае легколетучих (дихлорфторметан, хлорметан, винилхлорид), так и менее летучих веществ (гексахлорбутадиен, трихлорбензол и нафталин). Особенно критичен анализ первых шести компонентов. При большом расходе газа-носителя в процессе десорбции она проходит быстро и эффективно, но только при использовании колонки большого внутреннего диаметра. Показано, что одной минуты достаточно для обеспечения достаточно высокого уровня возврата всех сконцентрированных в ловушке компонентов. При малом времени десорбции уменьшается также унос воды из пробоотборника ПЛ в колонку, что делает ненужным применение дополнительных осушителей.

Идентификацию осуществляли автоматически с помощью программного обеспечения МСД сравнением масс-спектров с библиотечными, или со спектрами компонентов искусственных градуировочных растворов.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Для

каждого вещества фактор отклика вычисляли по отношению к фторбензолу по крайней мере на трех уровнях калибровки. Калибровочные зависимости получали при проведении анализов проб воды, в которые было введено 5 мкл раствора ВСТ и 5 мкл растворов анализируемых веществ с концентрациями 0,5, 5 и 20 мкг/мл. Концентрации компонентов в этих растворах составляли 0,1, 1 и 4 мкг/л. Концентрации компонентов в пробе определяли, исходя из средних факторов отклика, по следующей формуле:

$$C_x(\text{мкг/л}) = \frac{S_x}{S_{\text{ст}}} \cdot C_{\text{ст}}(\text{мкг/л}) \cdot \text{RF},$$

где RF — фактор отклика (коэффициент чувствительности), S_x и $S_{\text{ст}}$ — площади пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта соответственно.

Добавляемые в пробу вещества-свидетели также определяют количественно. По результатам анализа судят об эффективности процесса извлечения компонентов в процессе стриппинга.

Характеристические ионы в виде масс-фрагментограмм интегрируют в определенные отрезки времени. Значения m/z ионов, выбранных для количественного определения и качественной идентификации, приведены в табл. II.55.

Примечания

1. Струйный сепаратор позволяет подключать колонку большого внутреннего диаметра к МСД модели HP 5971 или 5972. В качестве альтернативы может быть использована колонка малого диаметра при прямом соединении с масс-спектральным детектором. Однако различие между оптимальными расходами газа при десорбции и разделении компонентов требует либо деления потока между устройством ПЛ и капиллярной колонкой, либо криофокусирования в капиллярной колонке. Первый вариант сопряжен с потерей чувствительности, пропорциональной величине сброса, а второй требует более сложной установки и удорожает анализ за счет использования жидкого азота.
2. Пример использования колонки HP-5 (50 м x 0,25 мм) в комбинации с устройством пробоподготовки типа ПЛ приведен на рис. II.101. В этом случае расход газа при десорбции составлял 10 мл/мин, причем расход в линии сброса был равен 9 мл/мин, а в колонку направлялся газ со скоростью 1 мл/мин. В результате, как это можно видеть из хроматограммы, получены пики хорошей формы.

Таблица II.55. Массовые числа (m/z) ионов, используемых для количественного определения и качественной идентификации соединений, с типичными пределами детектирования при анализе по схеме ПЛ/ГХ/МС.

Соединение	Ионы, используемые при анализе		Детектируемый минимум, ppb
	количественном	качественном	
1. Дихлордифторметан	85	87	0,10
2. Хлорметан	50	52	0,13
3. Винилхлорид	62	64	0,17
4. Бромметан	94	96	0,11
6. Трихлорфторметан	101	103	0,08
7. 1,1-Дихлорэтен	96	61, 63	0,12
8. Дихлорметан	84	86, 49	0,03
9. транс-1,2-Дихлорэтен	96	61, 98	0,06

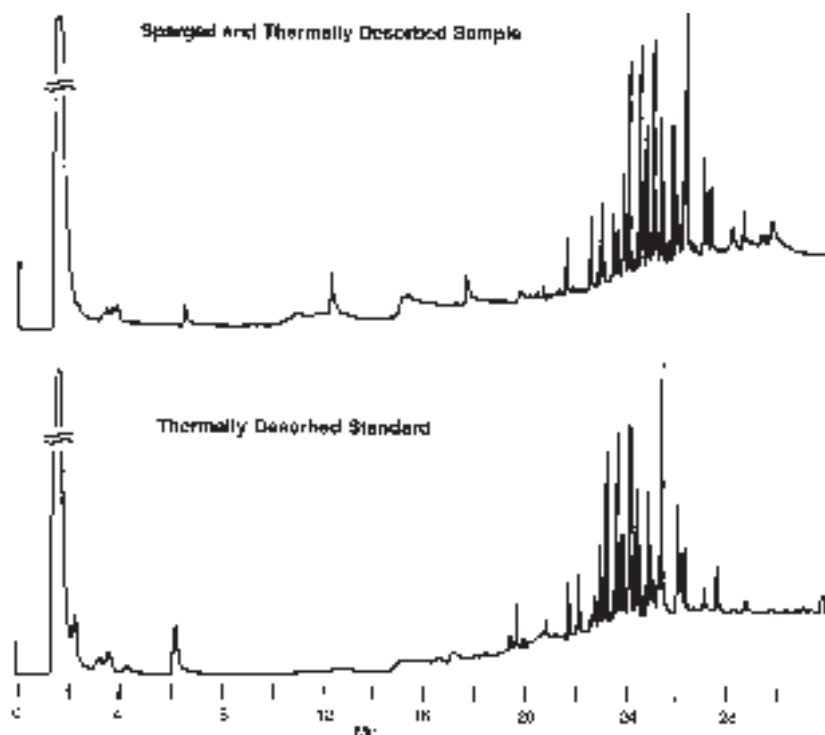


Рис. II.105. Хроматограмма ПХБ, полученная после их выделения из воды с помощью газовой экстракции (разбрызгивание) [11]. Пояснения в тексте. Вверху — проба (после извлечения разбрызгиванием и термодесорбции). Внизу — стандарт ПХБ после термодесорбции.

10. 1,1-Дихлорэтан	63	65, 83	0,04
11. 2,2-Дихлорпропан	77	97	0,35
12. цис-1,2-Дихлорэтен	96	61, 98	0,12
13. Хлороформ	83	85	0,03
14. Бромхлорметан	128	49, 13	0,04
15. 1,1,1-Трихлорэтан	97	99, 61	0,08
16. 1,1-Дихлорпропен	75	110, 77	0,10
17. Четыреххлористый углерод	117	119	0,21
18. 1,2-Дихлорэтан	62	98	0,06
19. Бензол	78	77	0,04
20. Трихлорэтен	95	130, 132	0,19
21. 1,2-Дихлорпропан	63	112	0,04
22. Бромдихлорметан	83	85, 127	0,08
23. Дибромметан	93	95, 174	0,24
24. цис-1,3-Дихлорпропен	75	110	
25. Тoluол	92	91	0,11
26. транс-1,3-Дихлорпропен	75	110	
27. 1,1,2-Трихлорэтан	83	97, 85	0,10
28. 1,3-Дихлорпропан	76	78	0,04
29. Тетрахлорэтен	166	168, 129	0,14
30. Дибромхлорметан	129	127	0,05
31. 1,2-Дибромэтан	107	109, 188	0,06
32. Хлорбензол	112	77, 114	0,04
33. 1,1,1,2-Тетрахлорэтан	131	133, 119	0,05
34. Этилбензол	91	106	0,06
35. м-Ксилол	106	91	0,05

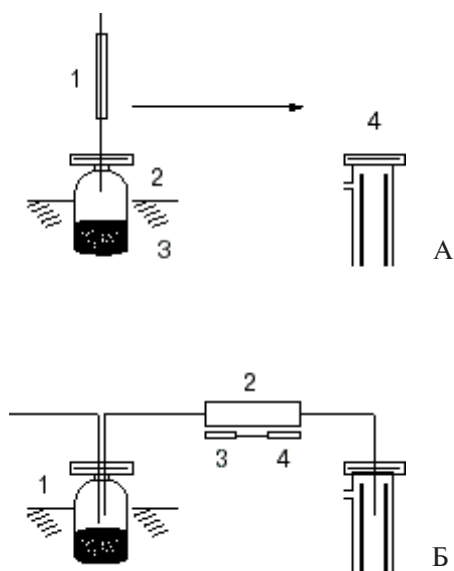


Рис. П.106. Статический и динамический парофазный анализ. А — Статический парофазный анализ: 1 — шприц; 2 — сосуд для образца; 3 — термостат; 4 — испаритель хроматографа. Б — Динамический ПФА: 1 — Термостатируемый сосуд в образцом; 2 — концентратор, состоящий из патрона для ТФЭ (3) и криогенной ловушки (4).

36. п-Ксилол	106	91	0,13
37. о-Ксилол	106	91	0,11
38. Стирол	104	78	0,04
39. Изопропилбензол (кумол)	105	120	0,15
40. Бромформ	173	175, 252	0,12
41. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан	83	131, 85	0,04
42. 1,2,3-Трихлорпропан	75	77	0,32
43. н-Пропилбензол	91	120	0,04
44. Бромбензол	156	77, 158	0,03
45. 1,3,5-Триметилбензол	105	120	0,05
46. 2-Хлортолуол	91	126	0,04
47. 4-Хлортолуол	91	126	0,06
48. трет-Бутилбензол	119	91	0,14
49. 1,2,4-Триметилбензол	105	120	0,13
50. втор-Бутилбензол	105	134	0,13
51. п-Изопропилтолуол	119	134, 91	0,12
52. 1,3-Дихлорбензол	146	111, 148	0,12
53. 1,4-Дихлорбензол	146	111, 148	0,03
54. н-Бутилбензол	91	134	0,11
55. 1,2-Дихлорбензол	146	111, 148	0,03
56. 1,2-Дибром-3-хлорпропан	75	155, 157	0,26
57. 1,2,4-Трихлорбензол	180	182	0,04
58. Гексахлорбутадииен	225	260	0,11
59. Нафталин	128		0,04
60. 1,2,3-Трихлорбензол	180	182	0,03
61. Фторбензол	96	77	
62. 4-Бромфторбензол	95	174, 176	
63. 1,2-Дихлорбензол-d4	152	115, 150	

3. Преимущество масс-спектрометрического детектирования ясно проиллюстрировано рисунком П.102, на котором представлена хроматограмма пробы речной воды. В пробе обнаружен ряд приоритетных загрязнителей, а также некоторые другие соединения, включая токсичный сероуглерод.

4. Описанный метод разработан для анализа примесей в диапазоне концентраций 0,02–200 ppb. Для анализа сильно загрязненных проб (например, сточных вод) рекомендуется сначала провести скрининг методом статического

ПФА, поскольку пробы с содержанием летучих веществ на уровне ppm могут серьезно загрязнять устройство для пробоподготовки (ПЛ).

Методика 3. Методические указания* по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде [38, 90]

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения для определения в ней содержания летучих органических соединений в диапазоне концентраций 0,001–0,2 мг/дм³ (ацетон, бензол, толуол, этилбензол, изомерные ксилолы, стирол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрахлорид углерода, бромдихлорметан, дибромхлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, бромформ).

Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, при доверительной вероятности 0,95.

Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических соединений основано на извлечении их из воды газовой экстракцией, концентрации на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке и идентификации по масс-спектрам.

Нижний предел измерения ароматических углеводородов в объеме пробы 0,05 мкг; галогенсодержащих соединений 0,07 мкг; четыреххлористого углерода 0,1 мкг; кислородсодержащих соединений 0,1 мкг.

Определению не мешают присутствие диоксида углерода, этанола, пентана, гексана, 2- и 3-метилоктанов, нонана.

Отбор проб

Пробы воды объемом 150–180 см³ отбирают согласно ГОСТу 4979-49, 2874-87-4, 17.1.5.04-81 в тщательно промытые и просушенные стеклянные емкости темного стекла с навинчивающимися пробками, не оставляя воздушного пространства под пробкой. Отобранные пробы воды хранят при +4°C, срок хранения — 5 дней.

Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300°C трубчатую электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости 15 см³/мин в течение 24 часов. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

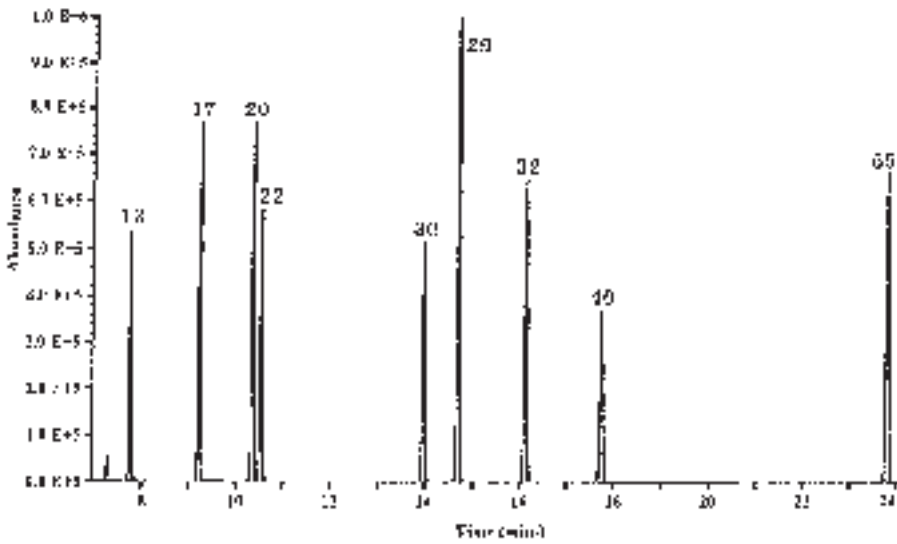


Рис. П.107. Статический парофазный анализ пробы чистой воды с добавкой летучих органических веществ (концентрации компонентов на уровне 1 ppm). Перечень компонентов см. в табл. П.55.

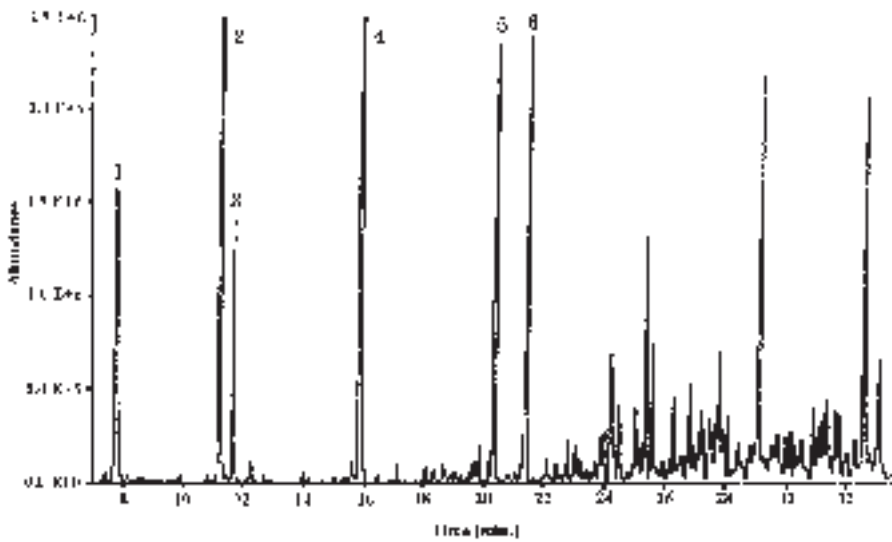


Рис. П.108. Статический ПФА пробы сточной воды. 1 — Метилизобутиловый эфир, 2 — бензол, 3 — фторбензол (ВСТ), 4 — фтортолуол, 5 — м-ксилол, 6 — п-ксилол.

Приготовление растворов

Исходный раствор ацетона в воде ($c = 1 \text{ мг/см}^3$). 50 мг ацетона вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят артезианской водой до метки и перемешива-

ют. Срок хранения — 1 месяц при 4°C.

Рабочий раствор ацетона в воде ($c = 4 \text{ мг/дм}^3$). 1 см³ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C.

Исходный раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола ($c = 1 \text{ мг/см}^3$). 50 мг каждого из ароматических соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C.

Рабочий раствор бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов и стирола ($c = 4 \text{ мг/дм}^3$). 1 см³ исходного раствора вносят в мерную колонку вместимостью 250 см³, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C.

Исходный раствор галогенсодержащих веществ ($c = 1 \text{ мг/см}^3$). 50 мг каждого из соединений вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят этиловым спиртом до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при +4°C.

Рабочий раствор галогенсодержащих веществ ($c = 4 \text{ мг/дм}^3$). 1 см³ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения — 1 месяц при 4°C.

Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газ-носитель гелий. Выход капилляра с помощью накладных гаек с прокладками из витона соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того, как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 6°C/мин до 250°C. Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс-спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах летучих органических соединений в воде. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентраций (мг/дм³) каждого соединения и строится по 4-м сериям градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см³ в соответствии с табл. II.56 помещают исходные растворы каждого из соединений, доводят артезианской водой до метки и перемешивают.

Таблица II.56. Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при опре-

деления концентраций летучих органических веществ

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего р-ра (с = 4 мг/дм ³), см ³	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20	50
Концентрация вещества, мкг/дм ³	1,0	2,0	4,0	8,0	20	40	80	200

Учитывая нелинейность детектора полного ионного потока в диапазоне концентраций 0,001–0,2 мг/дм³, градуировочный график разбивают на 2 поддиапазона: а) 0,001–0,02 мг/дм³ и б) 0,02–0,2 мг/дм³.

При построении градуировочного графика (а) в стеклянный прибор с пористой пластинкой с помощью стеклянного шприца вносят 100 см³ градуировочного раствора, подсоединяют к выходному патрубку прибора сорбционную трубку с тенаксом, к выходному газ-носитель гелий и при температуре 20°С в течение 10 мин проводят газовую экстракцию, пропуская гелий со скоростью 200 см³/мин. При построении градуировочного графика (б) газовую экстракцию проводят из объема 20 см³.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

Температура хроматографической колонки в течение 5 минут комнатная, а затем программируемая до 240°С со скоростью 6°С/мин

Температура термодесорбции	280-300°С
Расход газа-носителя	1,6 см ³ /мин
Шкала усилителя детектора полного ионного тока	2 В

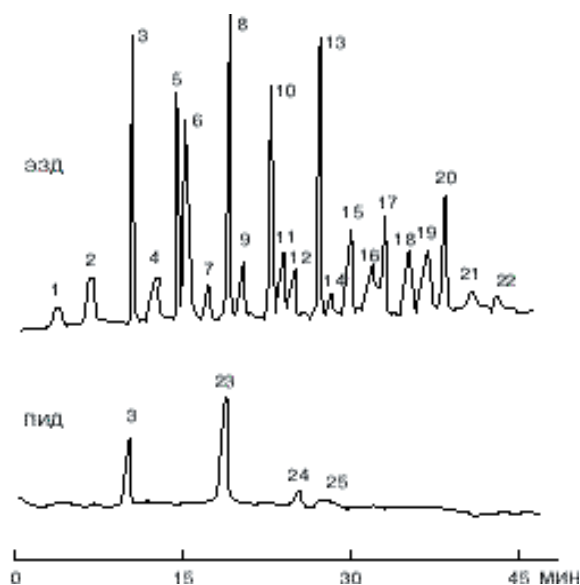


Рис. П.109. Хроматограмма загрязнений московской водопроводной воды [134]. Условия в тексте. 1— хлорэтан; 2 — 1,1-дихлорэтан; 3 — хлороформ; 4 — 1,1,1-трихлорэтан; 5 — тетрахлорид углерода; 6 — дихлорэтан; 7 — трихлорэтан; 8 — бромдихлорметан; 9 — цис-1,3-дихлорпропилен; 10 — транс-1,3-дихлорпропилен; 11 — 1,1,2-трихлорэтан; 12 — тетрахлорэтилен; 13 — 1,1,1,2-тетрахлорэтан; 14 — бромформ; 15 — 1,1,2,2-тетрахлорэтан; 16 — 2-хлортолуол; 17 — 4-хлортолуол; 18 — 1,3-дихлорбензол; 19 — 1,4-дихлорбензол; 20 — 1,2-дихлорбензол; 21 — 1,2,4-трихлорбензол; 22 — гексахлорбутадиен; 23 — толуол; 24 — этилбензол; 25 — н-нонан.

Ионизирующее напряжение в момент записи хроматограммы	20 эВ
Ионизирующее напряжение в момент записи масс-спектра	70 эВ
Ток эмиссии	50 мкА
Ускоряющее напряжение	3500 В
Температура ионного источника	270°С
Температура сепаратора	200°С
Диапазон сканируемых масс	25–236 а.е.м. (ат. ед. массы)
Скорость сканирования магнитного поля магнита	250 масс/сек

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи извлекают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него в направлении, обратном движению газа при ведении газовой экстракции, герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термопару от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2–3 минуты после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно (за 8–10 мин) нагревается от комнатной температуры до 300°С. Эту температуру выдерживают еще 1–2 минуты, после чего нагрев отключают. В течение этого времени газ-носитель полностью

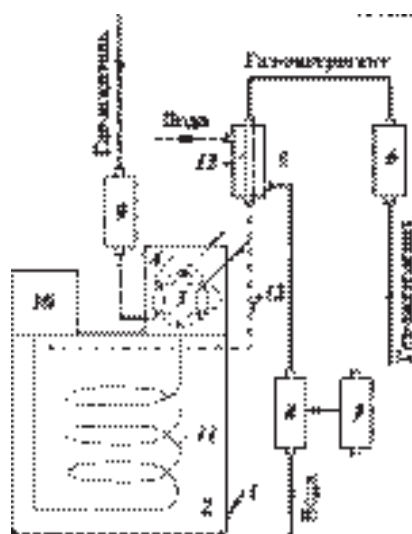


Рис. II.110. Схема установки для определения летучих примесей в потоке воды: 1 — газовый хроматограф; 2 — термостат хроматографических колонок; 3 — двухпозиционный шестиходовой газовый кран; 4 — термостат газового крана; 5 — мембранный экстрактор; 6 — блок стабилизации и измерения скорости потока газа-экстрагента; 7 — приспособление для подачи раствора с заданным содержанием определяемых летучих веществ; 8 — смеситель потоков водопроводной воды и градуировочного раствора; 9 — блок подготовки газа-носителя хроматографа; 10 — детектор постоянной скорости рекомбинации; 11 — хроматографическая колонка; 12 — термостатируемая трубка; 13 — гидрофобная многослойная мембрана. Пунктиром показан вариант газовой схемы хроматографа, предусматривающий суммарное определение летучих веществ в потоке воды без разделения в хроматографической колонке [139].

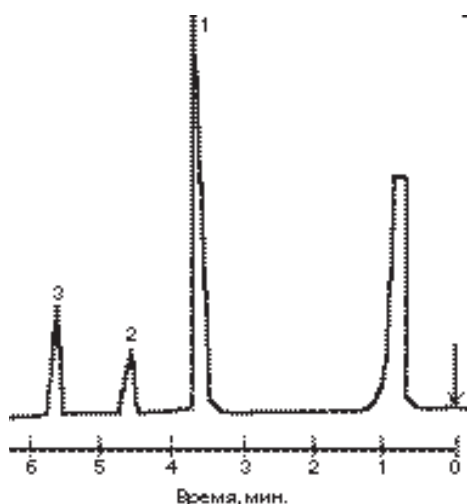


Рис. П.111. Типичная хроматограмма летучих примесей хлоруглеводородов в водопроводной воде [139]. Пояснения в тексте. 1 — хлороформ; 2 — тетрагидрид углерода; 3 — бромдихлорметан.

освобождает трубку от сконцентрированного в ней вещества и переносит его в U-образный охлажденный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 15 секунд погружают в стаканчик с налитой в него кипящей водой, в результате чего вещества переносятся в капиллярную хроматографическую колонку. После появления на хроматограмме всех хроматографических пиков нагрев термостата хроматографа отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный капилляр.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 4-х серий строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода, либо сразу после юстировки или ремонта хромато-масс-спектрометра.

Выполнение измерений

Стеклянные емкости с отобранными пробами воды извлекают из холодильника и выдерживают 2–3 часа при комнатной температуре. Затем с ними проводят все операции описанные выше. Одновременно с нагреванием стеклянного U-образного капилляра и переносом компонентов пробы в хроматографическую колонку включают компьютерную программу автоматического сканирования магнитного поля масс-спектра и сбора масс-спектрометрической информации. По окончании хроматографического анализа из массива масс-спектров формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация состоит в сравнении записанных масс-спектров со стандартными.

Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого идентифицированного вещества (мг/дм^3) определяют по

его градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока.

Варианты методик. В более современном варианте [11] методики 2 (см. выше) EPA 524.2 в качестве наполнителя ловушки использовали VOCARB 3000 (см. раздел 2.5), который является смесью Карбопака В и Карбоксенов 1000 и 1001.

Пробу воды (5 мл, концентрация каждого компонента 10 ppb) продували гелием (40 мл/мин) в течение 11 мин (сухим газом — 3 мин), поглощали аналит в ловушке с VOCARB 3000 и десорбировали (без криофокусирования) сконцентрированные примеси ЛОС в течение 4 мин при температуре 250°C в хроматограф. Контролируемые компоненты разделяли на капиллярной колонке (105 м x 0,53 мм, пленка 3 мкм) с VOCOL (фирменная фаза Супелко) при программировании температуры (35–200°C) со скоростью 10°C/мин при использовании в качестве детектора МС ($m/z = 35–260$). Газ-носитель He (10 мл/мин). Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. П.103.

Аналогичная пробоподготовка и в другой методике — EPA 624 [11]. Газовой экстракции подвергали пробу воды объемом 5 мл (концентрация каждого компонента 20 ppb), а извлеченные из воды компоненты ЛОС улавливали в трубке с VOCARB 3000. Остальные условия РТ-экстракции и ГХ/МС-определения целевых компонентов те же, что и в предыдущей методике (см. выше). Хроматограмма летучих органических соединений представлена на рис. П.104.

2.5.2.2. Хлоральгидрат

Хлоральгидрат — полярное хлорированное соединение, используемое в производстве ДДТ. Из-за своей токсичности оно включено в список приоритетных для ЕС загрязнителей [1].

Хлоральгидрат



ОН

2,2,2-Трихлор-1,1-этанediол

Принцип метода

Пробы воды подщелачивают до рН 13–14. В щелочной среде анализируемое вещество превращается в хлорорфом, который определяют после стриппинга и концентрирования в ловушке газохроматографически с масс-спектральным детектором.

Чувствительность метода

5–10 ppb

Описание методики

Концентрирование в ловушке и анализ

Материалы

- Химикаты
 - гидроксид натрия, ч.д.а.;
 - вода, чистая от примесей (на уровне воды Миллипор);
 - хлоральгидрат, ч.д.а.
- Растворы
 - 10 М раствор гидроксида натрия;
 - растворы хлоральгидрата в воде с концентрациями 100, 50, 20 и 10 мкг/л.
- Инструменты
 - сосуды для проб от устройства ПЛ;
 - ловушка Вокарб 4000 (фирма Supelco);
 - пипеттор Гамильтон Микролаб 1000;
 - стекловолокнистые фильтры;
 - набор стеклянной посуды.
- Приборы
 - установка ПЛ с нагревателем;
 - капиллярный газовый хроматограф с МСД;
 - капиллярная колонка.

Подготовка пробы

- 200 мл воды подщелачивают до pH 13-14 раствором NaOH (10 М).
- Если необходимо, взвешенные частицы удаляют из пробы фильтрованием через стекловолокнистый фильтр.
- Пробу объемом 40 мл нагревают до 110°C в течение 5 мин для превращения хлоральгидрата в хлороформ.
- Аликватную часть пробы (25 мл) переносят в установку ПЛ.

Условия проведения анализа на капиллярном хроматографе с МСД

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - КГХ/МС та же установка, что и в разд. 2.5.2.1 для летучих органических соединений
 - Установка ПЛ LSP 2000-Tekmar ALS 2050-Tekmar
- Параметры LSP 2000
 - Газ для продувки гелий
 - Ловушка Вокарб 4000 (Supelco)
 - В режиме ожидания 35°C
 - Продувка 10 мин
 - Охлаждение МСМ до 0°C
 - Предварительное нагревание 245°C
 - Десорбция 4 мин при 250°C
 - Нагрев 5 мин при 280°C
 - ВГВ отключен

— Автодренаж	включен
— Клапан	100°С
— Линия	200°С
— Температура установки	40°С
— Нагрев печи МСМ	90°С
— Число анализов на 1 пробу	1
— Выжигание	отключено
— Перенос пробы	60 с
• Параметры ALS 2050	
— Установка	0,1 мин
— Предварительная продувка	30 с
— Опрессование пробы	40 с
— Перенос пробы	60 с
— Перенос внутреннего стандарта	0 с
— Десорбция	4 мин
— Промывка	Двухкратная

Результаты анализа

Стандартные растворы хлоральгидрата анализируют описанным выше способом. Результаты количественного анализа получают, производя интегрирование пиков на хроматограммах, записанных с использованием ионов с m/z 83 и 85 масс-спектра хлороформа.

Градуировочный график строят по результатам анализа четырех растворов хлоральгидрата в воде.

Примечание

Необходимо помнить, что после превращения хлоральгидрата в хлороформ концентрация последнего в пробе со временем будет уменьшаться. Поэтому пробы необходимо проанализировать не позже, чем через 2-3 часа после их подготовки.

2.5.3. Спрэй — экстракция

Для извлечения из воды ЛОС в газовой фазе в последние годы получила распространение новая техника пробоподготовки — спрэй-экстракция (spray-extraction). Этот вариант газовой экстракции заключается в разбрызгивании водной пробы под давлением инертного газа через узкое сопло, в результате чего образуются очень мелкие капли водного раствора в экстракционной камере (жидкостном абсорбере).

В результате получается большая общая площадь поверхности между жидкостью и газом, что позволяет быстро достичь равновесия. Поток газа (с извлеченным из капелек жидкости аналитом) направляется в трубку с тенаксом, в которой концентрируются извлеченные из воды ЛОС. Далее — термодесорбция и определение целевых компонентов. Метод пробоподготовки на основе разбрызгивания жидкости (см. также раздел 2.5.2.1) очень чувствителен, и его применяют для анализа загрязненных вод с очень низкими содержаниями вредных примесей — менее

10–30 нг/л (при 2-х минутном отборе) [133].

Этот вариант пробоотбора часто используют в системе РТ-экстракция/ГХ/ПФА [134]. При этом разбрызгивание жидкости происходит в распылительной камере (см. раздел 2.5.2.1), в которой ЛОС извлекаются из водных проб объемом до 1 мл, а в процессе распыления генерируются импульсы ЛОС продолжительностью 4–7 с. Время экстракции и ее эффективность зависят от скорости потока экстрагирующего газа, температуры экстракции и свойств аналита [134].

Хорошим примером пробоподготовки с применением спрэй-экстракции является определение ПХБ в воде, содержащей 10 мкл концентрата этих супертоксикантов в 10 мл H_2O [11]. Экстракцию проводили при нагревании сосуда с пробой до 110°C, причем сначала нагревали 10 мин без газа-носителя, а затем в течение 30 мин пропускали разбрызгивающий газ (гелий) со скоростью 100 мл/мин. Одновременно подавали и сухой газ — гелий (см. рис. П.98) со скоростью 50 мл/мин.

Ловушка (адсорбционная трубка) с Карботрапом — 150 (см. главу I) размером (11,5 см х 4 мм) нагревалась предварительно до 80°C в течение 5 мин. После выдувания (разбрызгивания) и улавливания (концентрирования) ПХБ их десорбирования из трубки с Карботрапом 150 в токе гелия при температуре 350°C в течение 4 мин. Все коммуникации (соединение термодесорбера и хроматографа) нагревались до температуры ~240°C для предотвращения конденсации (и потери части аналита по пути в хроматограф).

Десорбированную из Карботрапа 150 смесь полихлорбифенилов анализировали на хроматографе с ЭЗД и капиллярной колонкой (30 м х 0,32 мм, пленка 1 мкм) с SPB-5 при программировании температуры от 40°C (2 мин) до 300°C (8 мин) со скоростью подъема температуры 12°C/мин. Газ-носитель гелий (6 мл/мин). Полученная в этих условиях хроматограмма ПХБ приведена на рис. П.105.

2.6. Статический и динамический парофазный анализ

Парофазный анализ (ПФА) широко используют при определении летучих веществ в таких объектах как вода, почва, полимеры и т.д. Имеющиеся в продаже автоматические дозаторы (автосамплеры) основаны на принципе статического или динамического ПФА, различия между которыми видны из схемы на рис. П.106.

В статическом парофазном анализе пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют для того, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Аликвоту газовой фазы вводят газовым шприцем или через петлю газового крана в насадочную или капиллярную колонку хроматографа. Вследствие низкой емкости капиллярной колонки, обычно используют режим ввода с делением пробы. В статическом ПФА предполагается, что проба отбирается после установления равновесия между газовой и жидкой фазой.

Для того, чтобы увеличить чувствительность, прибегают к динамическому парофазному анализу, в ходе которого фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с образцом инертным газом. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте (например, на тенаксе) или улавливают в криогенной ловушке и затем вводят в газовый хроматограф после термодесорбции. Если статический

ПФА применяется при анализе образцов, содержащих летучие примеси на уровне ppb, то динамический ПФА позволяет производить определение этих веществ на уровне ppb. Предварительная обработка пробы зачастую может помочь увеличить чувствительность и воспроизводимость результатов анализа. Наиболее известные методы такой обработки включают высаливание примесей сульфатом натрия или изменение рН пробы; при этом органические кислоты или основания переходят в газовую фазу [1].

Наряду с ТФМЭ (см. раздел 2.4) парофазный анализ (ПФА) относится к простым, удобным, быстрым и эффективным способам пробоподготовки и широко применяется при определении загрязняющих воду малорастворимых ЛОС. На основе ПФА разработан целый ряд стандартных методик анализа вод как в России [2, 4, 5, 25, 38, 120, 135], так и в других странах [1, 3, 6, 11–14].

Особенно эффективны комбинации ПФА/ГХ/МС или ПФА/ГХ/селективные детекторы (ЭЗД, ТИД, ПФД, ХЛД и др.), поскольку в этом случае можно достаточно быстро получить надежные результаты при обнаружении и количественном измерении содержаний ЛОС в водных матрицах сложного состава [4]. Ниже приводится одна из таких методик.

2.6.1. Ароматические и галогенуглеводороды

Статический парофазный анализ в сочетании с капиллярной хроматографией и масс-спектрометрией [1]

Материалы

- Химикаты:
 - чистые стандарты или стандартные растворы летучих органических веществ в метаноле;
 - фторбензол (ВСТ);
 - хлорид натрия, сульфат натрия или карбонат калия;
- Растворы:
 - раствор внутреннего стандарта в метаноле (1 мг/мл);
 - растворы стандартных веществ в метаноле (1 мг/мл);
- Инструменты:
 - шприцы на 10–25 мл;
 - стеклянный газовый шприц на 1–2 мл для введения равновесной паровой фазы;
 - флаконы емкостью 20 мл для ПФА с высокотемпературными прокладками и обжимными крышками;
 - термостатируемая ванная или печь.
- Приборы:
 - капиллярный газовый хроматограф с масс-спектральным детектором;
 - капиллярная колонка с толстой пленкой стационарной фазы.

Пробоподготовка

- Для отбора проб воды используют емкости с завинчивающимися крышками (40–120 мл). Емкости должны быть заполнены полностью, чтобы избежать испарения летучих соединений в газовую фазу над пробой.

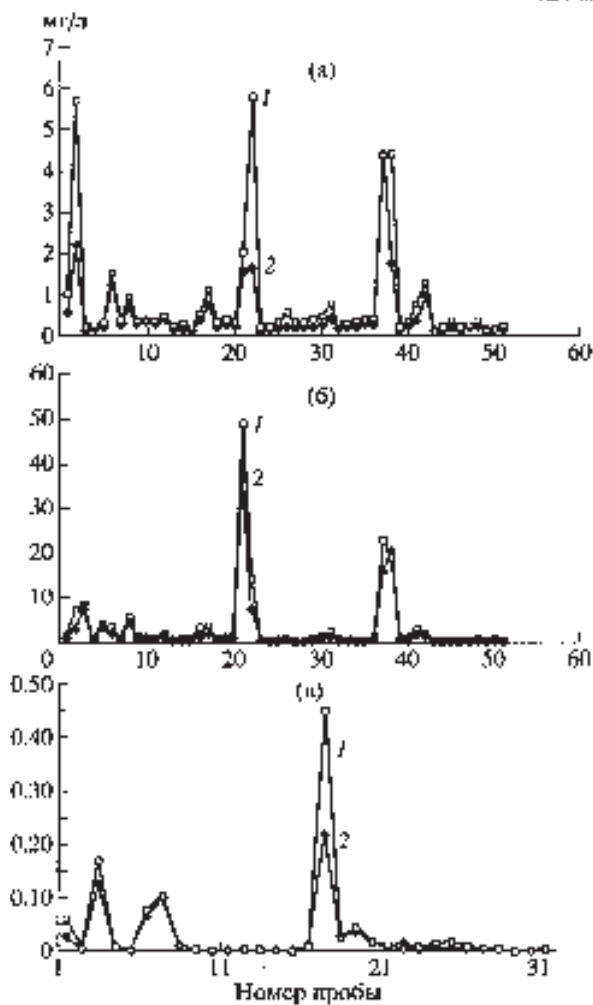


Рис. П.112. Валовое содержание алюминия (а), железа (б) и кадмия (в) в пробах сточной воды после микроволновой (1) и термической (2) минерализации [160].

- Пробы стабилизируют добавлением раствора 25 мг аскорбиновой кислоты и 3 мг тиосульфата натрия в 20 мл воды (они могут храниться не более двух суток при 4°C).
- Во флакон для ПФА емкостью 20 мл вносят 10 мл анализируемой воды, добавляют 10 мкл раствора внутреннего стандарта, что приводит к получению раствора с концентрацией фторбензола 1 ppm.
- Флакон герметизируют и термостатируют при 70°C в течение 30 мин.
- После установления равновесия 100 мкл газовой фазы вводят шприцем через испаритель хроматографа.

Условия проведения анализа

Капиллярная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

- Установочные данные
 - Конфигурация установки
 - Газовый хроматограф НР 5890, серия II
 - Детектор НР 5971 МСД
 - Параметры газового хроматографа
 - Система ввода пробы с делением потока и использованием соответствующего вкладыша с внутренним диаметром 2 мм
 - Колонка 50 м x 250 мкм x 1 мкм (НР-5)
 - Газ-носитель гелий, 1 мл/мин
 - Режим программирования термостата 50°C в течение 1 мин, нагрев до 200°C с градиентом 5°C/мин
 - Параметры масс-спектрометрического анализа
 - Сканирование 40–300 а.е.м.
 - Порог 500
 - Напряжение на ЭУ значение автонастройки
 - Температура переходника 250°C

Результаты

На рис. II.107 приведена хроматограмма, полученная при статическом парофазном анализе пробы чистой воды, в которую внесены летучие органические вещества (1 мкг/мл). На рис. II.108 представлен результат анализа пробы сточной воды, сильно загрязненной углеводородами и ароматическими соединениями. Приведенные примеры показывают, что статический ПФА может быть успешно использован при разведочном анализе летучих органических веществ в загрязненных водах. Однако количественный анализ провести труднее.

Концентрации загрязнителей могут быть определены методами внутреннего или внешнего стандарта. Для калибровки детектора пробу чистой воды с введенными в нее известными количествами определяемых веществ анализируют точно в тех же условиях, при которых анализировали исследуемый образец. При этом наиболее критичными параметрами являются температура и продолжительность термостатирования. Более того, должны быть приняты также во внимание эффекты матрицы, поскольку они влияют на распределение анализируемого вещества между жидкой и газовой фазами. Важным параметром матрицы в случае анализа воды является концентрация солей и рН, которые должны быть одинаковыми в градуировочной смеси и пробе (поэтому рекомендуется насыщать пробу солью). Если эти предосторожности соблюдены, можно получить хорошие результаты количественного анализа.

Примечания

1. Добавление соли в водную пробу (высаливание) приводит также к снижению предела детектирования, поскольку это уменьшает растворимость органических соединений и обеспечивает переход их в газовую фазу.
2. Использование полностью автоматизированного парофазного пробоотборника облегчает проведение статического ПФА и обеспечивает получение более точных результатов количественного анализа.

3. Объем аликвоты газовой фазы составлял 100 мкл. В этом случае может быть достигнут предел обнаружения 100 ppb. Если в колонку вводится проба объемом 1 мл, этот предел может быть снижен до 10 ppb, однако увеличение объема пробы не должно приводить к уширению пиков. Поток газа на входе в колонку должен быть достаточно велик, чтобы обеспечить быстрый перенос в колонку анализируемых компонентов.

2.6.2. Летучие органические соединения

Очень надежны методики определения ЛОС в воде, основанные на ПФА (пробо-подготовка) с последующим хроматографическим разделением контролируемых компонентов и определением их содержаний с помощью селективных детекторов [4]. В этом случае газохроматографический анализ равновесной паровой фазы предполагает нагрев образцов воды в замкнутом объеме с последующим отбором и анализом аликвотной части паров над раствором на хроматографе с ПИД, ЭЗД или детектором Холла. Пробу воды помещают в стеклянный флакон емкостью 10–30 мл, закрывают его пробкой из эластичной резины и плотно прижимают ее с помощью специального устройства. После термостатирования флакона в водяном термостате, водяной бане или сушильном шкафу при температуре 60–80°C в течение 30–70 мин с помощью стеклянного газового шприца отбирают 1–5 мл паровой фазы из флакона и вводят ее в испаритель газового хроматографа для анализа. Существуют способы автоматического термостатирования, ввода пробы и последующего анализа на специальной хроматографической аппаратуре [1, 11–14, 136].

Один из вариантов этого метода [137, 138] был использован для определения летучих галогенуглеводородов в питьевой воде в Москве. Для получения и анализа равновесного пара ЛОС в стеклянный сосуд емкостью 10 мл помещали 5 мл исследуемой воды, закрывали его резиновой пробкой с тонкой пленкой тефлона в нижней части пробки и с помощью специального устройства «обжимали» пробку алюминиевой фольгой. Герметически закрытый сосуд (флакон) с водой помещали в ячейку поворачивающегося барабана, термостатируемого водой при 70°C (приставка для анализа равновесного пара типа НС-250, Италия и ФРГ). Флакон выдерживали в термостате в течение 1–1,5 ч. Затем нагретым до 110°C стеклянным газовым или медицинским шприцем (предварительно многократно продутым воздухом) прокалывали пробку флакона и после 4-х кратной прокачки шприца отбирали 2,5 мл газовой пробы, которую вводили в испаритель хроматографа.

Разделение извлеченных из воды примесей ЛОС (в том числе и легколетучих углеводородов) осуществляли на кварцевой капиллярной колонке (50 м x 0,32 мм) с иммобилизованной силиконовой стационарной фазой SE-30 (полидиметилсилоксан, толщина пленки 5 мкм) при программировании температуры от 40°C (5 мин) до 250°C (скорость подъема температуры 5°C/мин), при которой колонка выдерживалась в течение 10 мин. Расход газа-носителя (азот или гелий) 10 мл/мин, температура испарителя и детектора 260°C и 250°C соответственно.

Полученная в этих условиях хроматограмма речной воды, загрязненной гало-

генсодержащими углеводородами, приведена на рис. П.109. Идентификация компонентов ЛОС в речной воде осуществлялась сравнением хроматограмм, полученных с помощью универсального ПИД, фиксирующего все ЛОС пробы, с хроматограммами, полученными с помощью селективных детекторов — ЭЗД (селективен к галогенсодержащим соединениям), ТИД (селективен к азотсодержащим соединениям) и ПФД (селективен к соединениям серы). Эта методика утверждена Минздравом России в качестве стандартной [38].

Еще более эффективным является определение легких галогенуглеводородов в воде методом проточного парофазного анализа (ППА). Он основан на извлечении ЛОС непосредственно из потока жидкости с помощью непрерывной газовой экстракции (мембранное разделение потоков газа и жидкости). Этим методом определяли растворенные в воде постоянные газы. (O_2 , N_2 и CO_2) и легкие хлоруглеводороды [139].

В первом случае (см. также главу I) постоянные газы определяли на колонке с цеолитом 5 А и Порапаком N с катарометром (газ-носитель He). Галогенуглеводороды (хлороформ, тетрахлорид углерода и бромдихлорметан) анализировали на хроматографе «Цвет-500» с ЭЗД и стеклянной колонкой (3 м x 3 мм) с 5% OV-101 на хроматоне N-AW-DMCS при 60°C (газ-носитель-азот). Схема установки для определения летучих примесей в потоке воды изображена на рис. П.110. Действие установки основано на извлечении летучих веществ непосредственно из потока жидкости методом непрерывной газовой экстракции. Пробы воды отбирали в специальный газовый экстрактор (5), где поток воды и газа-экстрагента (азот) разделялся многослойной (13) мембранной МДК (композитный материал, поверхность 18 см²). Летучие примеси диффундирующие из воды через мембрану, захватываются газовым потоком и поступают по термостатируемой трубке (12) прямо в детектор газового хроматографа (10), либо с помощью газового крана (3) в хроматографическую колонку (11).

Типичная хроматограмма легких галогенуглеводородов в водопроводной воде представлена на рис. П.111. Из этого рисунка видно, что как и в московской водопроводной воде (см. рис. П.109) самый большой пик — хлороформ, что связано скорее всего с технологией хлорирования воды. В табл. П.57 перечислены метрологические характеристики методики ППА и классического парофазного анализа (ПФА).

Таблица П.57. Определение галогенуглеводородов в водопроводной воде (Петродворцовый район Санкт-Петербурга) [139]

Соединения	К, 20°C	ПДК, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	
			ППА	ПФА
Хлороформ	7,8±0,2	0,03	5 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴
Тетрахлорид углерода	1,30±0,03	0,003	3 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
Бромдихлорметан	16,5±0,80	0,03	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴

Методом ГХ/ПФА определяли в воде винилхлорид, галометаны и фреоны [140]. Воду помещали в герметически закрываемый сосуд, добавляли NaCl и внутренний стандарт (фторбензол), а затем отдували ЛОС гелием (20 мл/мин) в мик-

роловушку с тенаксом ТА, охлаждаемую до $-30 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Ловушку нагревали (230°C), и ЛОС десорбировали в хроматографическую капиллярную колонку (60 м x 0,32 мм) с VOCOL (фирменная НЖФ Супелко). Масс-спектрометрический детектор работает в режиме селективного детектирования ионов. Степень извлечения примесей хлоруглеводородов из морской и водопроводной воды почти 100%, а C_H составляет 0,04 мкг/л.

ПФА/ГХ использовали для определения CO_2 в воде и водорослях озер [141, 142] (водоросли служат источником атмосферного CO_2), а также постоянных газов (CH_4 , CO и H_2) в морской, озерной и болотной воде [143]. В последнем случае измерения производили в полевых условиях на портативном газовом хроматографе с полупроводниковым детектором (SnO_2 — сенсор). Пробу воды (80–90 мл) герметизировали в сосуде (100 мл) и анализировали газовую фазу на колонке с цеолитом I3X с азотом в качестве газа-носителя. Предел обнаружения для водорода, метана и монооксида углерода составлял 1,4; 0,55 и 0,26 пмоль соответственно [143].

Эффективным приемом пробоподготовки при определении в воде фенола и хлорфенолов является сочетание дериватизации целевых компонентов (перевод их в ацетаты или метиловые эфиры) с последующим ПФА (80°C) и конечным определением методом ГХ/ПИД или ГХ/ФИД [144]. Относительная погрешность определения не превышает 18%.

Феноменальная чувствительность ЭЗД (фемтограммы) позволяет методом ПФА/ГХ/ЭЗД определять в воде очень низкие содержания (3 фг/л) гексафторида серы при пробе 1–2 л [150]. Это вещество можно использовать в качестве индикатора загрязненности (см. также главу I).

2.7. Микроволновая пробоподготовка

Последние годы ознаменовались широким применением микроволнового излучения в аналитической химии, особенно в экологических анализах [158]. Воздействие физических полей на химические процессы — направление не новое; достаточно вспомнить использование ультразвука или радиоактивного излучения. В этом ряду воздействие излучения микроволнового диапазона (сверхвысокой частоты) привлекло внимание аналитиков и экоаналитиков [159].

Первое и наиболее известное использование микроволнового излучения (МВИ) в химическом анализе — это ускорение разложения проб, в том числе в автоклавах при повышенных температурах и давлениях. Такое применение МВИ стало довольно обычным; ряд фирм, например, СЕМ, Milestone и др., выпускает соответствующее оборудование. Недавно, особенно в нашей стране, стали изучать механизм действия излучения, вычлняя для начала тепловую и нетепловую составляющие. МВИ ускоряет, иногда очень существенно, разложение геологических, биологических, высокополимерных и других образцов.

Другое, не столь устоявшееся направление использования МВИ в химическом анализе — это ускорение собственно аналитических реакций, например взаимодействия иона металла с реагентом, и интенсификация предварительной подготовки аналитических форм, способных к последующему взаимодействию.

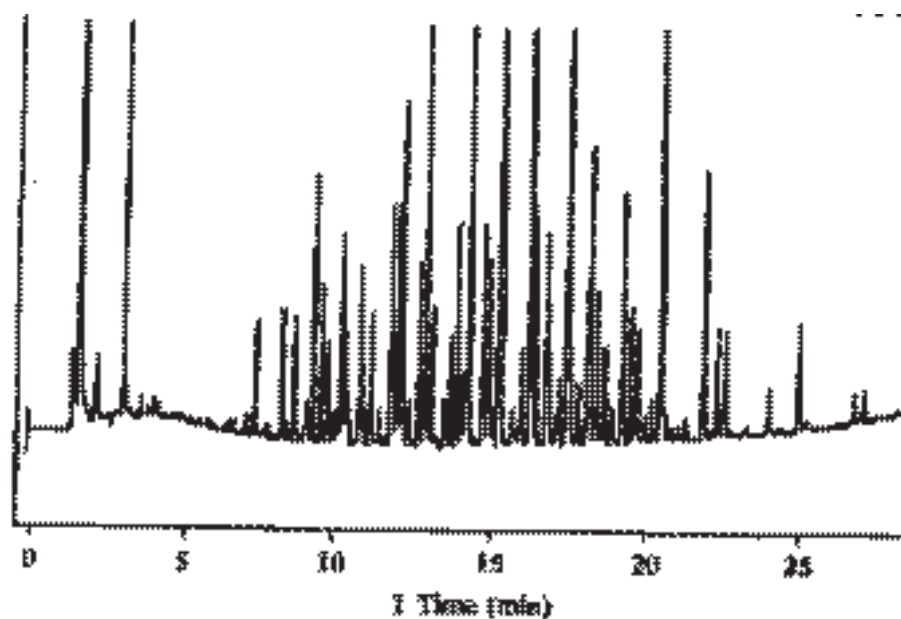


Рис. II.113. Анализ ПХБ. Раствор (5 мкл) введен без деления потока в режиме пульсирующего давления [1].

Последнее, в частности, относится к аналитической химии платиновых металлов, для которых характерны медленные превращения, особенно в случае кинетически инертных комплексов. Особое место занимает использование МВИ для указанных целей в потоке — проточно-инжекционном анализе и аналогичных методах.

Еще одно направление — приготовление сорбентов, экстрагентов, собственно аналитических реагентов. Можно указать на получение ксерогелей с иммобилизованными реагентами для целей тест-методов золь-гель технологией, когда МВИ значительно ускоряет сушку геля.

В экологической аналитической химии главным применением МВ-излучения оказалось его использование для повышения эффективности извлечения примесей токсичных химических соединений из матрицы: в анализе загрязненного воздуха — для десорбции целевых компонентов из сорбционных пробоотборных трубок (см. главу I); при анализе загрязненной воды (см. главу II) — для извлечения загрязняющих веществ из картриджей; в анализе почвы (глава III) — для извлечения летучих и малолетучих соединений из образцов почвы, донных осадков, твердых отходов и др., а также для выделения вредных примесей из биологических тканей (глава IV).

В качестве конкретного примера использования МВ-излучения в экоаналитике ниже обсуждается методика пробоподготовки при определении тяжелых

металлов в сточных водах Московского региона [160].

Сточные воды — стоки бытовые и производственные — сложный и малопредсказуемый объект анализа. Состав сточной воды даже в качественном отношении далеко не всегда можно заранее предвидеть, особенно, если предварительно она прошла химическую или биологическую очистку. Значительные проблемы возникают в тех лабораториях, где анализируют большое число стоков различных предприятий и где предусмотрена анонимность поступающих на анализ проб. Металлы в сточной воде присутствуют в самых разнообразных физических и химических формах. В соответствии с международными стандартами различают следующие формы нахождения металлов в воде: растворенные, взвешенные (суспендированные), кислотоекстрагируемые и общие (валовое содержание). В России требования к приему производственных сточных вод в канализацию устанавливаются на региональном уровне. В качестве ПДК металлов на выходах станций аэрации и очистки стоков принимают ПДК либо для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, нормирующие для большинства металлов валовое содержание всех форм, либо для водоемов рыбохозяйственного назначения, в которых нормируется содержание растворенных форм токсичных элементов. С этой точки зрения важно определение как растворенных форм металлов, так и определение валового их содержания [161].

На сегодняшний день сточные воды, в отличие от других объектов анализа, недостаточно обеспечены методическими разработками по химической подготовке к анализу, поэтому пробоподготовка сточной воды — первый камень преткновения химиков-аналитиков при определении содержания металлов. При определении валового содержания металлов в сточной воде обычно применяют мокрое озоление, поскольку в этом случае легче предотвратить потери летучих соединений. Стандартная процедура обычно заключается в обработке пробы HNO_3 и HCl , смесью HNO_3 и H_2O_2 , смесями кислот ($\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4$; $\text{HNO}_3\text{—HCl}$; $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4\text{—HF}$). Разложение азотной кислотой относится к числу наиболее распространенных способов пробоподготовки сточной воды при определении низких содержаний элементов, поскольку для нее достижима сверхвысокая степень очистки. Кроме того, HNO_3 не мешает при определении металлов методами спектрального анализа. В последние годы на смену традиционному озолению с использованием термического нагрева пришли методы микроволновой пробоподготовки [158]. Как и традиционное разложение, микроволновая минерализация возможна как в открытых, так и в закрытых системах. Во избежание неконтролируемых потерь летучих элементов предпочтительнее разложение в закрытой системе [162].

Аппаратура. Разложение проб сточной воды проводили в микроволновой системе MDS 2000 (CEM-Corporation, US), снабженной контролем давления, с использованием тефлоновых сосудов типа Advanced Composite Vessels.

Применяли атомно-абсорбционные спектрофотометры фирмы Перкин-Элмер модели 4100, Analyst 600 (электротермическая атомизация, поперечный нагрев графитовой кюветы, Зеemanовская коррекция фона) и 3300 (плазменная атомизация, дейтериевый корректор фона), фирмы Unicam Solaar 989 (электротермическая атомизация, продольный нагрев графитовой кюветы, Зеemanовская

коррекция фона). Источниками излучения служили лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы тех же фирм. Определения методом ICP-спектрометрии проводили на спектрометре индуктивно связанной плазмы Liberty-150 (Varian).

Таблица II.58. Условия разложения в микроволновой печи MDS-2000 [160]

Параметры	Программа						
	I			II			
Степень	1	2	3	1	2	3	4
Мощность, %	100	80	0	50	60	80	0
Давление, psi							
10 psi = 69 кПа	60	60	20	80	80	85	20
Время установления мощности, мин	12	8	0	15	15	20	5
Время выдержки при данной мощности, мин	1	2	5	5	5	5	5

Органический углерод определяли на анализаторе органического углерода TCM 480 фирмы Carlo-Erba Instruments.

При определении бихроматной окисляемости (ХПК) минерализацию проводили в реакторе COD фирмы Nach Company ($150 \pm 5^\circ\text{C}$).

Реагенты и растворы. Использовали HNO_3 ос. ч., дополнительно очищенную суббуйлерной перегонкой, HCl ос. ч., $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ х. ч., CsCl х. ч. В работе использовали ультрачистую воду, полученную на установке Milli-RX 20 (Millipore) с удельной электропроводностью $\approx 0,6$ мкС/см. Стандартные растворы металлов готовили соответствующим разбавлением основных стандартных растворов ГСО 0,5%-ной HNO_3 . В качестве модификаторов матрицы использовали 0,3%-ный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1%-ный раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Спектроскопические буферные растворы готовили растворением 250 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 М HCl (1 л) и 50 г CsCl в воде (1 л). Стандартные растворы для ICP-спектрометрии готовили разбавлением 0,5%-ной HNO_3 многоэлементного стандартного раствора металлов ICP multielement standard solution IV, 23 elements (Merck).

Объекты анализа и подготовка образцов. Объектами анализа являлись зашифрованные реальные пробы сточной воды, поступающие в ЗАО «РОСА» (Москва). Пробы различались по валовому составу, происхождению, содержанию сухого и прокаленного остатка, ХПК и др.

Подготовку образцов осуществляли традиционным методом минерализации азотной кислотой при нагревании на песчаной бане и минерализацией в микроволновой печи.

Эффективность пробоподготовки с помощью микроволновых систем для растительных объектов, пищевых продуктов, косметики и других объектов биологического происхождения неоспорима. Этот способ подготовки проб имеет ряд принципиальных преимуществ (эффективность, высокая производительность, возможность контроля за ходом процесса, безопасность работы), что и является причиной его широкого внедрения в мировую практику аналитической химии.

В то же время вопросы пробоподготовки сточных вод с использованием микроволнового разложения в научно-технической литературе затрагиваются крайне редко. Вероятно, это можно объяснить рутинностью работы лабораторий по анализу стоков, необходимостью выполнения большого объема работы для установления каких-либо закономерностей на реальных матрицах и сложностью интерпретации полученных данных [163].

Выбор условий микроволнового разложения проводили на реальных пробах сточной воды, контролируя изменение давления в системе и содержание металлов в минерализованных пробах в зависимости от объема пробы, содержания кислот и времени разложения. Условно пробы подразделяли на два типа. Первый тип, наиболее часто встречающийся — сточная вода без каких-либо очевидных внешних особенностей. Ко второму типу относили воду, явно содержащую значительное количество органических примесей — жиров, масел, нефтепродуктов. Оптимальные условия разложения (табл. II.58) для этих типов воды отличаются как по числу стадий и их продолжительности, так и по объему пробы. Максимальный объем пробы 50 мл. Именно такой объем достаточен для выполнения всех необходимых анализов (до 27 ингредиентов). Для разложения проб сточной воды в микроволновой печи в данной работе применяли программу № 1. Продолжительность микроволновой пробоподготовки составляет приблизительно 30 мин. Традиционная процедура термической минерализации занимает 3–4 ч.

Определение металлов методами спектрального анализа (пламенная и электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТ ААС), пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), ХПК и органического углерода в пробах сточной воды выполняли в соответствии с разработанными Аналитическим центром контроля качества воды «РОСА» методиками, прошедшими метрологическую аттестацию в Уральском НИИ метрологии и допущенными для целей государственного экологического контроля Государственным Комитетом РФ по охране окружающей среды [164].

Спектральное определение. Определение Cd, Be, V, Bi, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb проводили методом ЭТ ААС [165]. В качестве модификаторов матрицы использовали 0,3%-ный раствор $Mg(NO_3)_2$ и 0,1%-ный раствор $Pd(NO_3)_2$. Кальций и магний определяли методом пламенной ААС. В качестве спектроскопического буфера использовали $La(NO_3)_2$ [166]. Щелочные металлы определяли методом пламенной АЭС. В качестве спектроскопического буфера использовали CsCl [167]. Определение Al, Fe, Zn, Ba, Sr, Mn, Ni, Cu проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [168].

Биохроматную окисляемость (ХПК) определяли фотометрически с применением оборудования фирмы Nash [169].

Содержание органического углерода определяли хроматографически по методике [170].

Сравнительное определение металлов в сточных водах после различных методов пробоподготовки. С целью наибольшего обеспечения достоверности получаемых результатов были выполнены три основных серии экспериментов при наиболее варьируемых условиях: в разные периоды времени разными ана-

литиками на разных приборах разными методами. Предварительно было установлено, что метод конечного определения (для Fe, Mn, Zn — пламенная ААС или ICP, для Sr-пламенная ААС или ICP, для Cu, Ni — электротермическая ААС и ICP, для Cr — пламенная или электротермическая ААС и ICP) не влияет на результаты анализа. Первая серия экспериментов включала в себя около 30 проб. Подготовка проб к анализу проводилась двумя способами: обработкой HNO_3 (2,5 мл HNO_3 на 50 мл пробы) при нагревании на песчанной бане и минерализацией в микроволновой печи при использовании того же количества кислоты. Подготовленные пробы анализировали на содержание 18 элементов (Be, V, Bi, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr, Zn). Выяснилось, что на примере таких элементов, как Be, V, Bi, Co, Mo, As, Ag, Sb, сложно делать какие-либо выводы ввиду их редкого присутствия в анализируемых сточных водах. Результаты определения Mn, Cu, Cr, Ni чаще близки для разной пробоподготовки. В случае Fe, Cd, Sn, Se, Pb наблюдается некоторое повышение результатов при использовании микроволновой минерализации, а в случае Zn — занижение.

В следующей серии экспериментов в 11 пробах определяли Al, Fe, Zn, Ba, Cd, Pb, Na, Ca, Mg, Sr, Mn, Ni. Как следует из полученных данных, в пробах, прошедших микроволновую обработку, содержание Al, Fe, Cd, Mg, Pb и Ca несколько выше, что можно объяснить более полным извлечением этих элементов в раствор. Явно просматривается тенденция к повышению результатов при термической минерализации для цинка, что, вероятно, связано с небольшим загрязнением проб из атмосферы при длительном разложении в открытом стакане. Для Ba, Na, Sr, Mn, Ni каких-либо различий при использовании разной пробоподготовки не наблюдается (рис. II.112).

С целью подтверждения полученных данных на примере Al, Fe и Ca проведена третья серия аналогичных экспериментов, включающая более 30 проб. Перечисленные металлы выбраны в качестве определяемых показателей по той причине, что определение Al, Fe и Ca осуществляется практически во всех небольших лабораториях по анализу стоков; эти элементы всегда присутствуют в сточной воде в достаточных количествах и именно Al, Fe и Ca при наличии в пробах большого количества осадка или взвеси при обычной процедуре разложения затруднительно полностью перевести в раствор. Результаты анализов подтверждают более полное выделение этих элементов в результате микроволновой минерализации. В то же время, если принимать во внимание предусмотренные методиками погрешности определения, о явном повышении степени извлечения металлов из сточной воды при микроволновой минерализации на примере реальных проб говорить нельзя, поскольку для Al и Fe лишь в четырех случаях, а для Ca в двух случаях из пяти при использовании разной пробоподготовки наблюдается различие результатов анализов, превышающее 25%.

На рисунке в качестве иллюстрации приведены данные, полученные по алюминию, железу и кадмию.

Таблица II.59. Результаты определения химического потребления кислорода и органического углерода [160]

№ пробы	Пробоподготовка	ХПК, мг/л O ₂	Сорг, мг/л	ХПК/Сорг	Примечание
1	Без кислоты	373			Определение ХПК выполняли в день отбора Определения ХПК и Сорг выполняли спустя неделю с момента отбора
	Подкисленная	165	140	1,18	
	После микроволновой минерализации	250	139	1,80	
	После термической минерализации	213	136	1,57	
2.	Без кислоты	384			Определение ХПК выполняли в день отбора Определение ХПК и Сорг выполняли спустя неделю с момента отбора
	Подкисленная	82	59	1,39	
	После микроволновой минерализации	170	94	1,81	
	После термической минерализации	214	83	2,58	
3	Без кислоты	322			Определение ХПК выполняли в день отбора Определение ХПК и Сорг выполняли спустя неделю с момента отбора
	Подкисленная	148	104	1,42	
	После микроволновой минерализации	176	101	1,74	
	После термической минерализации	192	112	1,71	

Одновременно предприняты попытки оценить изменения органической матрицы сточной воды в результатах минерализации по общим химическим показателям и установить, влияют ли эти изменения на результаты определения металлов. Для сточной воды в качестве меры общего содержания органических веществ используют отношение показателя ХПК к содержанию в ней органического углерода. Выбраны три пробы сточной воды средней степени загрязнения органическими веществами. Исходные значения ХПК составляли 322–380 мг/л O₂. Пробы были минерализованы азотной кислотой двумя способами. В каждой серии подготовленных проб определяли содержание органического углерода и ХПК. Принимая во внимание снижение показателя ХПК по мере хранения проб с каждой парой минерализованных проб, анализировали неминерализованные пробы, подкисленные тем же количеством кислоты, которое добавляли при минерализации. Содержание органического углерода в исходных пробах, в пробах после термической и микроволновой минерализации практически одинаково. ХПК, определенное спустя неделю после отбора, в минерализованных пробах увеличивается по сравнению с подкисленными неминерализованными (табл. П.59). В то же время эти значения ХПК существенно ниже, чем определенные в день

отбора проб. Известно, что в условиях закрытой микроволновой системы HNO_3 разрушает почти все органические молекулы за исключением бензольных колец. Вероятно, повышение ХПК в минерализованных пробах по сравнению с неминерализованными связано с частичной деструкцией трудноокисляющихся органических веществ и образованием более низкомолекулярных, окисление которых серной кислотой при определении ХПК происходит легче.

Таблица II.60. Результаты анализа пробы сточной воды, минерализованной термическим способом и в микроволновой печи (n=5) [160]

Элемент	Метод анализа	Термическая минерализация		Микроволновая минерализация		
		среднее значение, мг/л	стандартное отклонение, мг/л	среднее значение, мг/л	стандартное отклонение, мг/л	
Al	ICP	0,75	0,032	1,17	0,050	
B		0,15	0,070	0,051	0,0033	
Ba		0,11	0,0045	0,12	0,0084	
Cu		0,070	0,0019	0,069	0,0025	
Fe		4,2	0,13	5,14	0,058	
Mn		0,18	0,0055	0,19	0,024	
Sr		0,18	0,0045	0,18	0,0045	
Zn		0,80	0,011	0,80	0,0058	
Cd		ЭТ ААС	0,0012	0,0002	0,0031	0,0008
Ni			0,010	0,0007	0,012	0,0007
Pb	0,026		0,0012	0,026	0,0005	
Ca	Пламенная ААС	49	0,72	48	0,68	
Mg		11	0,20	11	0,22	

Для проверки гипотезы о более полном переводе в раствор металлов, присутствующих в сточной воде в различных формах, при использовании микроволнового разложения пробу сточной воды объемом 0,5 л разделили на 10 равных частей. Первые 5 частей подвергали термической минерализации, следующие — микроволновой обработке. Подготовленные пробы анализировали на содержание металлов. Рассчитаны средние значения и стандартные отклонения (табл. II.60). Для данной конкретной пробы установлено, что только для B, Al, Cd и Fe различия в пробоподготовке значимы. Для Al, Cd и Fe микроволновая пробоподготовка обеспечивает более полное их выделение в раствор. Что касается бора, то почти трехкратное увеличение его содержания при термическом разложении пробы можно объяснить загрязнением пробы бором из стекла химического стакана при пробоподготовке.

Таким образом, при микроволновом разложении в закрытой системе важно не только достижение более полного разложения пробы, но и предотвращение загрязнения проб из воздуха, реактивов и посуды. Основное преимущество микроволновой пробоподготовки сточной воды заключается в резком уменьшении трудозатрат, повышении надежности результатов определения металлов за счет минимизации влияния различных факторов (качества и чистоты стеклянной посуды, чистоты помещения и реактивов, снижения субъективности оценки оператором хода и завершения процедуры мокрого озоленения пробы) и существенном сокращении продолжительности анализа [160].

Глава III. Почва

Почва относится к наиболее сложным матрицам в экологическом анализе, которые уже сами по себе содержат множество химических соединений различной природы, особенно органических веществ.

1. Эколого-химическая характеристика почвы

Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающим более 90% продуктов питания и сырья для производства самой разнообразной продукции.

Сама почва имеет сложный химический состав, причем содержание органических веществ в почве колеблется от <2% до 20% в болотистых почвах. Органические вещества подразделяют на негуминовые вещества и гумус. Негуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и соответственно полисахариды, легко разлагаемые и поэтому не попадающие под понятие «гумус».

Гумус определяется как комплексная и довольно устойчивая смесь коричневых или темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из тканей многочисленных отмерших организмов вещества — из остатков разложившихся растений, животных и микроорганизмов. Своеобразные физико-химические свойства делают гумус важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие; он служит источником азота, фосфора, серы и микроудобрений для растений. Кроме того, гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии [1].

Гуминовые вещества на 35–92% состоят из ароматических соединений, остальное — алифатические органические вещества. Среди ароматических составляющих определены фенолы, хиноны, бензойные кислоты и азотсодержащие гетероциклы. Алифатические составляющие — это преимущественно полиэферы. Гумус содержит также относительно устойчивую полисахаридную фракцию. Кроме того, в гумусе в относительно высокой концентрации содержатся стабильные свободные радикалы [1, 2].

Эколого-химическая характеристика качества почвы определяется важнейши-

ми для практического использования химическими данными, такими как общее содержание органических соединений (гумуса), азота (аммонийного, нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонаты кальция и магния), питательных веществ для растений — кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способностью к их биологическому усвоению. При определении качества почвы играют роль и более простые характеристики, например механический и фракционный состав, значение рН, сухой вес, удельный и насыпной вес, влагоемкость, гидроскопичность, теплота смачивания, объем пор и ионообменная емкость [1].

В почве происходят сложные физико-химические, биологические и другие процессы. Так, под воздействием одних микроорганизмов, хотя и очень медленно, окисляется оксид углерода, под воздействием других — разрушаются стойкие инсектициды, и т. д. В отличие от других объектов окружающей среды (воздуха, воды), где протекают и процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной мере. Более того, для некоторых веществ, в частности для тяжелых металлов, почва является емким акцептором. Тяжелые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Таким образом идет их накопление в почве. Наряду с этим в почве под воздействием различных факторов происходит постоянная миграция падающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния.

Загрязняющие почву вредные вещества могут переходить в воду (например, щелочные металлы, которые содержатся в почве в виде хорошо растворимых соединений), в растения и, следовательно, в организм животных. Эти вещества перемещаются с грунтовыми и дождевыми водами, при таянии снега. Нельзя также исключить перенос водой и ветром на большие расстояния опавших листьев, содержащих тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Наконец, с пылью от загрязненной почвы также могут переноситься на большие расстояния вредные вещества. Степень вреда, наносимого людям загрязнениями, зависит от способности растений поглощать загрязняющие почву вещества [1–3].

В почву вредные вещества могут попадать различными путями: из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, входящих в состав выбросов промышленных предприятий, а также с дождем и снегом. С атмосферными осадками могут выпадать азотная и серная кислоты, сульфаты, нитраты и прочие вещества, в результате чего происходит подкисление почвы. Наряду с этим наблюдается и подщелачивание почв вокруг металлургических предприятий, особенно вокруг алюминиевых заводов и ТЭС на расстоянии до 10–12 км от источников выбросов. В первую очередь это вызвано оседанием грубодисперсных фракций аэрозолей. Загрязняющие вещества могут быть внесены в почву и в виде удобрений, а также при поливе загрязненной водой. При этом с оросительной водой часто переносятся загрязненные илы, шлаки и шламы, содержащие вредные вещества, в частности, тяжелые металлы. [3]

Степень загрязнения почв вредными веществами, распределение и перенос их на расстояние зависят, с одной стороны, от мощности, характеристик и продолжительности работы предприятий, от интенсивности движения транспорта, с другой — от ландшафтно-геоморфологических условий (от сорбционной спо-

способности почвы, движения воды в горизонте, значения рН и др.). Основными источниками загрязнения почв вокруг промышленно развитых городов являются, главным образом, предприятия черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической и энергетической промышленности.

Почвы могут быть хорошим сорбентом многих химических веществ. Тяжелые металлы, попадающие с выбросами предприятий, прочно связываются уже в верхнем слое. Миграция их по профилю и попадание в грунтовые воды возможна при промывном режиме и кислой реакции фильтруемых растворов.

Изучению загрязнения почвы должно предшествовать исследование технологического процесса производства, состава используемых руд, топлива, характеристик пылегазоочистных сооружений. Это позволяет определить группу веществ, поступающих в окружающую среду. Например, предприятия цветной металлургии могут быть источниками загрязнения почв Cd, Pb, Ni, Zn, Hg, Cu, Fe, Mo, Sn, бенз[а]пиреном и другими веществами. Выбросы предприятий черной металлургии загрязняют почву Ni, Mn, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Sn, Pb, Zn. Вблизи предприятий нефтехимической промышленности возможно загрязнение почвы бенз[а]пиреном. Высокие концентрации бенз[а]пирена и других полициклических ароматических углеводородов, содержатся и в выбросах ТЭС. [1-3].

Максимальное содержание металлов в почвах наблюдается на расстояниях 1–5 км от источников загрязнения (ближняя зона). Они могут превышать фоновые уровни на 1–2 порядка. По мере удаления от источника загрязнения содержание металлов уменьшается и на расстоянии 15–20 км приближается к фоновому уровню. Глубина проникновения тяжелых металлов в загрязненных почвах обычно не превышает 20 см, при сильном загрязнении они проникают на глубину до 160 см. Опасность такого залегания состоит в том, что при кислой реакции среды имеется угроза поступления токсичных металлов в виде водорастворимых форм в грунтовые воды. Для почв, расположенных вне зоны влияния источника загрязнения, характерно, как правило, равномерное распределение тяжелых металлов [3].

Наибольшей миграционной способностью обладают Hg и Zn, которые, как правило, равномерно распределяются в слое почвы на глубине 0–20 см. Свинец чаще накапливается в поверхностном слое (0–2,5 см), кадмий занимает промежуточное положение между ними. Встречается накопление Pb, Cd и Hg и в гумусовых отложениях. Отмечено, что гумусовые горизонты почв загрязненных территорий значительно обогащены тяжелыми металлами.

Источником загрязнения объектов окружающей среды фтором являются предприятия по переработке фторсодержащего сырья (суперфосфатные и кирпичные заводы, предприятия по производству фторидов и др.), а также предприятия, на которых используют соединения фтора (предприятия черной металлургии, стекольные заводы, алюминиевые комбинаты и др.). Выбросы промышленных предприятий содержат газообразные соединения фтора (HF, SiF₄) и твердые (NaF, KF, Na₂AlF₆, Na₂SiF₆, CaF₂). Фтор, попадая в почву, мигрирует в растения, поэтому загрязнение фтором распространяется на площадях, значительно превышающих зоны влияния выбросов предприятий на почву. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что на растения воздействуют и газообразные фториды, содержащиеся в воздухе. Мелкодисперсные и газообразные соединения фтора

обычно переносятся с воздушными массами не далее 50 км. В атмосферных выпадениях вокруг алюминиевых заводов, кроме фтора, обнаруживается значительное содержание алюминия и щелочных металлов, особенно натрия, а также тяжелых металлов — свинца, марганца, меди и цинка. В кислых и нейтральных почвах, расположенных вокруг алюминиевых заводов, могут изменяться и другие свойства, обусловленные действием фторида натрия: рН в щелочную область может достигать 1,5–1,8 единиц.

Почва является эффективным поглотителем многих химических веществ. Они обычно удерживаются в поверхностном, плодородном слое. Среди таких веществ особое место занимают пестициды. Пестициды можно найти практически повсюду в окружающей среде, в том числе и в районах, где их никогда не применяли. Они переносятся ветром, водой, попадают туда с продуктами питания и фуражом. Устойчивость пестицидов в значительной степени зависит от типа почвы. Тяжелые глинистые почвы удерживают их дольше, чем легкие песчаные. Между тем, все они обладают весьма токсичными свойствами, и контроль за их содержанием в почве имеет большое значение для охраны здоровья [3].

Геохимическими и гигиеническими исследованиями установлены [4] количественные связи между содержанием металлов (ртуть, свинец, медь и др.) в атмосферном воздухе и выпадением их на территории городов (почва, снег). Это дает возможность по результатам изучения почв и снежного покрова проводить ориентировочную гигиеническую оценку загрязнения воздушного бассейна.

Качественные и количественные изменения при длительном пребывании в почве посторонних органических химических веществ и механизмы их перераспределения в почве до настоящего времени почти не изучены ни для одного такого вещества. Тем не менее установлено, что в процессе превращения органических веществ в почве большую роль играют как абиотические, так и биотические реакции, протекающие под воздействием находящихся в почве живых организмов, а также свободных ферментов. Лучше всего изучено поведение в почве наиболее токсичных загрязнителей, таких как ксенобиотики (например, пестициды), хлоранилины, фенолы и др. [1].

На рис. III.1 схематически показаны процессы и реакции загрязняющих почву пестицидов (продукты нефтехимического производства), кинетика превращения которых в почвенных системах пока еще не изучена.

За длительный период связанные остатки антропогенных химических веществ в почве в процессе микробиологического разложения и длительного превращения гуминовых материалов могут снова освобождаться в небольших количествах и тем самым становиться биологически активными по отношению к растениям, они требуют постоянного контроля. До тех пор пока они не минерализуются или каким-либо образом не войдут в углеродный обмен веществ, их следует рассматривать как посторонние для окружающей среды вещества [1, 2].

Одной из важнейших экологических проблем нашего времени является загрязнение окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД и ПХДФ). Эти соединения обладают крайне низкой растворимостью в воде и высокой устойчивостью в почвах (период полуразложения не менее 5–20 лет) [5]. Локальные участки диоксинового заражения, где

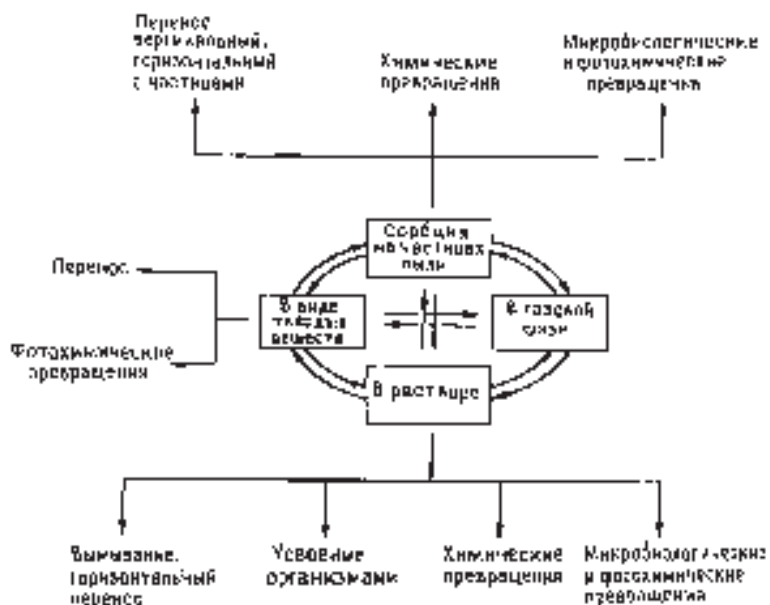


Рис. III.1. Поведение ксенобиотиков (пестицидов) в почве [1].

концентрации ПХДД/ПХДФ превышают значения ПДК в десятки раз, представляющие серьезную угрозу для здоровья населения, есть практически в любой промышленно-развитой стране и странах, пострадавших от индустриальных стран, например, во Вьетнаме. Пока еще нет дешевых методов детоксикации зараженных диоксинами почв. Сжигание, популярное для уничтожения многих опасных веществ, может приводить к еще большему количеству диоксинов из-за их вторичного образования, а использование органических растворителей для извлечения ПХДД/ПХДФ из почв чрезвычайно дорого.

2. Артефакты в анализе загрязнений почвы

После извлечения загрязняющих веществ из почвы (экстракция или термодесорбция) анализ полученного экстракта или конденсата ничем не отличается от аналогичной процедуры, принятой в газохроматографическом анализе загрязнений воздуха. Следовательно, все артефакты, которые могут привести к искажению результатов определения загрязняющих почву токсичных веществ (особенно результаты идентификации) в последнем случае будут аналогичны артефактам, характерным для хроматографирования загрязнений воздуха [6].

Отличия можно найти лишь на стадии извлечения токсичных веществ из матрицы (почвы). Термин «почва» является широким понятием, охватывающим множество веществ, находящихся на поверхности земли. Почва представляет собой рыхлый материал, содержащий минералы, органические вещества (5%), воду и воздух. Органическая часть образуется в результате разложения растительной биомассы. По приблизительной оценке, в 400 г богатой обработанной почвы может

содержаться ~200 млн грибков, 25 млн водорослей, 15 млн простейших бактерий, а также множество червей, клещей и насекомых.

Некоторые из почвенных микроорганизмов способны окислять СО с помощью имеющихся у них ферментных систем, ускоряющих эту очень медленную реакцию. Другие микроорганизмы способны разлагать стойкие инсектициды, присутствующие в почве. Почва действует как резервуар, в котором пестициды хранятся до тех пор, пока они не будут поглощены беспозвоночными, улетучатся в атмосферу, вымоются водой или разложатся. Стойкость пестицидов сильно зависит от типа почвы: тяжелые глинистые почвы удерживают их гораздо дольше, чем легкие песчаные почвы.

Если рассматривать почву лишь как резервуар, в котором в силу тех или иных причин (в основном из антропогенных источников) накапливаются вредные химические вещества органического и неорганического происхождения, то возможные артефакты, влияющие на правильность анализа (идентификации), следует искать именно на этой стадии аналитической процедуры. При извлечении загрязняющих веществ из почвы возможны следующие основные артефакты:

- внесение посторонних примесей растворителем-экстрагентом;
- неравномерное извлечение загрязнений различной природы;
- разложение целевых компонентов при термодесорбционном извлечении.

Наиболее характерными артефактами при экстракционном извлечении токсичных веществ из почвы (экстрагенты — вода или органические растворители) являются внесение в пробу примесей из растворителя или неравномерное извлечение из почвы соединений различных классов. В случае, когда эта «неравномерность» достигает 50–60% и более, искажаются не только результаты количественного определения загрязнений, но также (и это главное) плохо экстрагирующиеся примеси могут «потеряться» на фоне существенно больших концентраций других компонентов, что приведет к существенному искажению идентификации загрязняющих почву веществ.

Поэтому при анализе сложных смесей загрязнений почвы (например, содержащих N_2 , NO_x , NH_3 , CO_2 , PH_3 , углеводороды и сернистые соединения) следует или использовать термодесорбцию, или быть достаточно осмотрительным при выборе растворителя. В частности, при использовании в качестве экстрагентов воды, метанола, смесей воды и метанола и других полярных растворителей в водном растворе будут хорошо «открываться» лишь растворимые в воде соединения, а в полярных растворителях окажутся преимущественно полярные соединения (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и др.). С другой стороны, потенциальные артефакты можно использовать и для целей идентификации — сначала проанализировать водную вытяжку, затем экстракт контролируемых компонентов в полярном растворителе, неполярных растворителях и т. д. [6].

Третьим фактором, способным существенно изменить состав загрязняющих веществ при анализе почвы, является термодесорбция на стадии извлечения токсичных веществ из матрицы. В этом случае для устранения возможных артефактов следует осуществлять термодесорбцию в мягких условиях, медленно нагревая почву (или сорбционную трубку после улавливания загрязнений из почвы) от

~40°C до 150–200°C. Можно воспользоваться также импульсным нагревом образца или десорбцией в микроволновом поле (см. также главу I).

При экспрессном газохроматографическом определении в почве летучих органических растворителей можно легко избежать артефактов, обусловленных разложением пробы, если образец почвы (1 г) выдерживать в течение 1 ч в закрытой колбе при температуре 60°C, а затем исследовать равновесную паровую фазу на капиллярной колонке с силиконом при программировании температуры [7].

3. Отбор проб

При исследовании почвы важным этапом является отбор проб, который в методиках рекомендован в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02.84 [8]. Стандарт предназначен для контроля общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения*.

Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают послойно на глубине 0; 5 см и 5; 20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, закрываемые герметично крышками. Пробы анализируют в день отбора проб. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. При определении пестицидов пробы не следует хранить в пластмассовых емкостях. При необходимости длительного хранения (более месяца) проб в почву добавляют консервирующие средства, рекомендованные в каждом случае для конкретных веществ в методиках (формалин с хлоридом натрия, раствор хлороводородной кислоты и др.) [3].

На практике чаще всего пробы почвы извлекают с помощью лопаты (совка) с глубины ~20 см и складывают в мешочки из ткани. При необходимости изучения послойной (глубинной) миграции элементов пользуются специальным почвенным буром (известна площадь и глубина отбора пробы). Отбранная проба (400–500 г), освобожденная от камней и корней растений, рассыпается равномерным слоем на ровной поверхности и высушивается при обычной температуре (в отсутствие солнечного света) до воздушно-сухого состояния. Затем пробы просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и упаковывают в пакеты из плотной бумаги [4].

При определении вредных примесей возникает необходимость определения влажности почвы. Для этого навеску почвы помещают в химический стакан и доводят до постоянной массы. Для высокогумусовых, глинистых почв с высокой влажностью достаточно 15–20 г, навеска органических почв должна быть 15–50

* В настоящее время готовится новый стандарт [9].

г. Определение проводят дважды, температура нагрева $105\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Песчаные почвы нагревают 3 ч при $105\pm 2^\circ\text{C}$, загипсованные почвы нагревают 8 ч при $80\pm 2^\circ\text{C}$. Продолжительность последующего высушивания — 1 ч для песчаных почв и 2 ч для остальных почв [3].

Влажность почвы \square (в %) вычисляют по формуле

$$\square = (m_1 - m_0)100/(m_0 - m), \quad (\text{III.1})$$

где m_1 — масса влажной почвы со стаканом, г; m_0 — масса высушенной почвы со стаканом, г; m — масса стакана, г.

Вычисление \square проводят с точностью до $\pm 0,1\%$. При необходимости пересчета с воздушно-сухой почвы на абсолютно сухую определение гигроскопической влажности проводят аналогичным образом и учитывают в расчете результатов анализа.

Концентрацию исследуемого вещества в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле

$$c = a/b, \quad (\text{III.2})$$

где a — количество исследуемого вещества, найденное в пробе, мкг; b — масса исследуемой почвы, г.

При пересчете на абсолютно сухую почву в формулу вводят коэффициент K :

$$K = 100/(100 - \square). \quad (\text{III.3})$$

При концентрировании исследуемых веществ путем экстракции их из почвы жидкими растворителями или путем отгона в жидкости концентрацию вещества с (мг/кг) в почве вычисляют по формуле

$$c = aV_1/Vb, \quad (\text{III.4})$$

где a — содержание вещества, найденное в исследуемом объеме раствора, мкг, V_1 — общий объем раствора пробы, мл; V — объем раствора пробы, используемой для анализа, мл; b — масса исследуемой почвы, г.

В случае, когда анализируемое вещество в растворе пробы определено в виде концентрации (мкг/мл), то расчет концентрации вещества в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$c = aV/b \quad (\text{III.5})$$

где a — концентрация анализируемого вещества в растворе пробы мкг/мл; V — объем исследуемой пробы, мл; b — масса исследуемой почвы, г.

По сравнению с атмосферным воздухом, воздухом рабочей зоны и водой в случае почвы количественно нормированных соединений (в России) невелико [10, 11]. В основном это тяжелые металлы и пестициды, а для таких приоритетных загрязнений, как летучие органические соединения, количество существующих ПДК (ОДК) не более 20 [12].

Тем не менее, существует множество стандартных (раздел 5) и оригинальных методик (еще не прошедших государственную аттестацию [9]), которые позволя-

ют в полной мере оценить степень загрязненности почвы в любом регионе России [6].

Методикам пробоотбора, пробоподготовки и анализа загрязнений почв и донных отложений (а также воды, воздуха и биоматериалов) посвящен ряд обзоров [13–17] и монографии [18, 19]. Подробно описаны методики определения загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвесях [20], применение атомной спектроскопии для определения токсичных веществ в объектах окружающей среды [13], методы определения химических форм нахождения тяжелых металлов в почвах и донных осадках [15], а также применение гибридных методов (ГХ/МС, ГХ/ААС, ВЭЖХ/ГХ/ТСХ, ГХ/АЭД и др.) для определения органических соединений олова в природных водах, донных отложениях и биологических материалах [16] и обладающих канцерогенными свойствами бенз(с)акридинов и азааренов в почве, воде и воздухе [17]. Опубликованы монографии по токсикологии [5] и определению [192] диоксинов.

4. Извлечение загрязняющих веществ из почвы

Извлечение примесей токсичных химических веществ (антропогенного происхождения) из почв, донных отложений, твердых химических и бытовых отходов и др. относится к наиболее трудным стадиям аналитического процесса определения загрязняющих веществ в твердых образцах. Главными способами извлечения загрязняющих веществ из почвы являются:

- термодесорбция
- жидкостная экстракция
- экстракция в микроволновом поле
- экстракция субкритической водой
- сверхкритическая флюидная экстракция
- парофазный анализ

4.1. Термодесорбция

Термодесорбционное извлечение из почвы загрязняющих ее веществ состоит в нагревании образца почвы, помещенного в стеклянный или стальной контейнер, до температуры 150–300 °С с одновременным пропусканием через контейнер азота или гелия и улавливанием десорбированных примесей в трубке с одним или несколькими сорбентами [6]. Подобная аналитическая процедура используется при извлечении (концентрировании) примесей из загрязненного воздуха в трубках с сорбентами (см. главу I) и для выделения загрязняющих веществ из воды (газовая экстракция) методом выдувания и улавливания (см. главу II, раздел 2.5).

Как и в случае определения загрязнений воды, существует специальная техника газовой экстракции загрязнений почвы [21]. Термодесорбционные трубки (см. также главы I и II) заполняются сорбентами, способными улавливать широкий спектр различных ЛОС. Чаще всего предпочтение отдается таким сорбентам, как Карбортрапы (графитированные сажи) или углеродные молекулярные сита (Карбоксены и Карбо-

сивы). Для улавливания из почвы (с последующей термодесорбцией) малолетучих органических соединений C_5-C_{30} фирма Супелко [21] рекомендует стеклянные сорбционные трубки (11,5 см Ч 1–4 мм) с Карботрапом 370 зернением 60/80 меш — смесь Карбопаков F (40 мг), С (50 мг) и В (20 мг). Эти трубки имеют очень небольшой мертвый объем, а миграция аналита (концентрата) из адсорбента за период хранения минимальна.

После отбора пробы ЛОС из почвы эти трубки помещают в специальные контейнеры из инертного материала (стекла или нержавеющей стали) с тефлоновыми заглушками. Заглушки предохраняют аналит от внешнего загрязнения, проба сохраняется до анализа продолжительное время без изменений. При этом нет необходимости в интенсивной очистке или термодесорбционном извлечении примесей ЛОС, оставшихся от предыдущего эксперимента — трубка с сорбентом практически полностью «отдает» сконцентрированные в ней следовые количества ЛОС (максимальная температура десорбции 275°C).

Фирма Хьюлетт-Паккард [22] производит ультрачистые сорбенты для термодесорбционных трубок, которые не содержат посторонних примесей и могут быть использованы для определения очень низких (ppt) содержаний вредных примесей в почве, воде и воздухе. Технология очистки сорбентов (Тенаксы TA и GR, Хромосорб 106 и Карбосивы) состоит в длительном кондиционировании при оптимальной температуре. Как следует из рис. III.2, после такой очистки фон от оставшихся в сорбенте примесей ЛОС (нижняя хроматограмма) гораздо меньше фона от обычного (некондиционированного) сорбента (верхняя хроматограмма).

После улавливания ЛОС из почвы термодесорбционные трубки помещают в испаритель газового хроматографа или термодесорбционное устройство хромато-масс-спектрометра [6]. Существуют и специальные приборы для автоматического газохроматографического анализа загрязнений воды или почвы. Один из таких приборов изображен на рис. III.3. Эта автоматическая термодесорбционная система АСЕМ [21], представляющая собой комбинацию сорбционного и десорбционного устройств, позволяет проводить одноразовый или многократный (до 16 источников) пробоотбор для извлечения из почвы ЛОС с концентрацией на уровне ppb — ppt в режиме «on-line» с автоматической калибровкой.

Каждая проба собирается в трубке с высокочистым сорбентом (см. выше), переносится током газа-носителя в узкий капилляр из боросиликатного стекла с аналогичным сорбентом и десорбируется в начальную часть капиллярной колон-

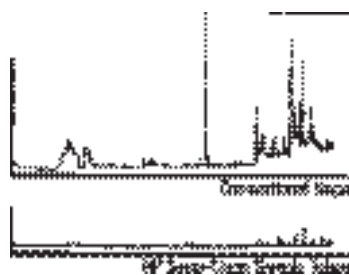


Рис. III.2. Хроматограммы остаточных количеств ЛОС на сорбентах после их очистки [22]. Пояснения в тексте.



Рис. III.3. Автоматический термодесорбер для анализа газовой выделений почвы методом газовой хроматографии [21]. Пояснения в тексте.

ки газового хроматографа (без криофокусирования). Диаметр капиллярной колонки 0,2–0,75 мм.

АСЕМ-систему используют для продолжительного (в режиме «on-line») процесса извлечения примесей ЛОС из почвы или твердых отходов (концентрирование/десорбция), а также воздуха или воды (см. главы I и II). Система экономична и позволяет производить измерения с высокой воспроизводимостью (времена удерживания компонентов аналита и эффективность извлечения ЛОС).

4.1.1. Летучие органические соединения

При экстракции ЛОС и МОС из почвы и донных отложений (выдувание и улавливание) с учетом сложности матрицы часто применяют технику ГХ/МС [23–25]. В этом случае возможна и прямая термодесорбция контролируемых компонентов из стеклянной трубки с 200 мг анализируемой почвы [26]. Такую методику можно использовать для скрининга хлоруглеводородов, пестицидов и ПАУ, но она наиболее эффективна для быстрого обнаружения в почве хлоруглеводородов. Предел обнаружения 30 пг/г почвы.

Для сравнительной оценки различных методов пробоотбора и хроматографирования твердых образцов проводили определение легких хлоруглеводородов (хлороформ и тетрахлорид углерода) в почвенном газе [27]. Газ концентрировали в трубке с Карботрапом, десорбировали аналит в токе ультрачистого гелий при 200°C и разделяли (после криофокусирования) компоненты пробы на капиллярной колонке (60 м Ч 0,32 мм) с силиконом DB-1 при повышении температуры колонки от –50°C до 250°C с ЭЗД. Степень десорбции 90%. C_H (объем газа 60 мл) составляет 0,001 мг/м³ при $S_r = 0,05$. При расходе 30 мл/мин не происходит проскока при пропускании через сорбционную трубку до 1 л газа. Патрон с отобранной пробой можно хранить в течение 30 дней при температуре 20°C.

Этот способ пробоподготовки позволил обнаружить более 20 ЛОС в садовой

почве [28]. Через образец почвы (1–3 г), нагретый до 150°C, в течение 7 мин пропускали ток азота (20 мл/мин) и поглощали ЛОС в трубке (4 см Ч 3,2 мм) с Тенаксом при 10°C. Затем ловушку с Тенаксом нагревали при 210°C в течение 5 мин и десорбировали током газа-носителя сконцентрированные примеси в капиллярную колонку с Пораплотом Q (10 м Ч 0,32 мм). Разделение компонентов ЛОС осуществляли при программировании температуры колонки (55–220°C) со скоростью 12°C/мин. Детектор МСД. По масс-спектрам и индексам удерживания были идентифицированы углеводороды, альдегиды, кетоны и сульфиды.

Газовую экстракцию с последующей термодесорбцией сконцентрированных в ловушке с сорбентом примесей ЛОС можно использовать и в анализе сильно загрязненных почв [29].

Образец почвы рассыпали равномерным слоем толщиной не более 0,5 см на плотной бумаге и высушивали на открытом воздухе, защищая от воздействия прямых лучей солнца, при 20°C в течение 16 ч. Затем 2 г высушенной почвы помещали в стеклянную трубку размером 200 x 8 мм и медленно нагревали в электрической печи термодесорбера 30 мин от 20 до 200°C при одновременном пропускании через трубку гелия с расходом 20–30 мл/мин. Для поглощения выделяющейся из почвы влаги применяли осушительный патрон с 0,5 г сульфата натрия и короткую стеклянную трубку размером 30 Ч 4 мм с молекулярными ситами 3А. Десорбированные из почвы примеси ЛОС поглощаются при комнатной температуре в трубке-концентраторе из кварца размером 200 Ч 4,5 мм с тенаксом GC.

Концентрационную трубку с тенаксом устанавливали в термодесорбционное устройство хромато-масс-спектрометра ЛКВ-2091 (фирма ЛКБ, Швеция) и при комнатной температуре продували гелием в течение 20–25 мин для удаления воздуха и паров воды. Расход гелия 20–30 мл/мин. После этого сконцентрированные на тенаксе примеси ЛОС вытесняли из ловушки током гелия (расход 10 мл/мин) в течение 20–30 мин в стальной V-образный капилляр (размером 250 x 0,6 мм), охлаждаемый жидким азотом. Температуру электропечи термодесорбера медленно повышали от 20 до 250°C. Максимальная температура достигалась примерно за 25 мин.

Сосуд Дьюара с жидким азотом заменяли стаканом с горячей водой, имеющей температуру не ниже 95°C. При этом сконденсированные в стальном капилляре примеси ЛОС в течение 6–8 с вытеснялись током газа-носителя (гелий) в хроматографическую колонку хроматомасс-спектрометра.

Разделение органических соединений, выделенных из почвы, осуществляли на кварцевой капиллярной колонке размером 30 Ч 0,25 мм с силиконовой неподвижной фазой SE-30 (толщина пленки 1,0 мкм) при программировании температуры колонки от 20°C (4 мин) до 280°C со скоростью 4 град/мин. Линейная скорость газа-носителя при 20°C составляла 0,9 см/мин. Ввод пробы осуществляли без деления потока.

Разделенные вещества идентифицировали методом библиотечного поиска путем сравнения масс-спектров изучаемых соединений с помощью компьютера с масс-спектрами индивидуальных соединений в библиотеке компьютера масс-спектрометра, содержащей данные примерно о 30000 соединений. Для повышения надежности идентификации дополнительно использовали индексы Ковача.

Примеси ЛОС, выделенные из почвы и идентифицированные, как описано выше, определяли методом внутреннего стандарта (вещество сравнения — бензол).

В качестве примера рассмотрим определение по предложенной методике состава сложной смеси ЛОС, которыми загрязнена почва г. Горловки, расположенного в одном из наиболее неблагоприятных в экологическом отношении регионов Донбасса (Украина). Как видно из табл. III.1, в почвах окрестностей г. Горловки, где функционирует несколько крупных химических предприятий, идентифицировано 114 токсичных органических соединений различных классов*, основные из которых перечислены в табл. III.1-А. Наиболее характерными соединениями для почв региона являются алкилбензолы, нитросоединения и хлоруглеводороды, содержание которых (см. табл. III.1-А) лежит в диапазоне 0,05–3,1 мг/кг.

Конкретно оценить степень загрязнения исследованных почв затруднительно, так как для большинства обнаруженных в почвах загрязняющих веществ (табл. III.1) отсутствуют нормы ПДК. Наиболее высокие содержания алкилбензолов (превышение ПДК в 2–6 раз) обнаружены в районе Коксохимического завода и завода «Стирол», что можно объяснить наличием газовых выбросов процессов синтеза ароматических углеводородов и пиролиза углеводородного сырья. Хлоруглеводороды скорее всего попадут в почву с отходами химического производства и накапливаются на свалке, где их содержание достигает 0,65 мг/кг (табл. III.1-А). Не менее значительно содержание в почвах токсичных нитросоединений (0,03–3,1 мг/кг), используемых в технологических процессах Химзавода, производящего взрывчатые вещества. Нормы ПДК этих веществ в почвах отсутствуют, но их высокая опасность для экологии любого региона не вызывает сомнений, так как многие хлоруглеводороды и нитросоединения являются потенциальными канцерогенами.

Таблица III.1. Содержание летучих органических загрязнений в почвах г. Горловки (мг/кг) [29]

Идентифицированное соединение	Свалка Химзавода	Склад ЛВЖ* Химзавода	Завод «Стирол»	Коксохи- мический завод	ПДК, мг/кг
Метилхлорид	0,5	—	—	—	—
Пропан**	—	—	—	2,2	—
Изобутан	—	—	—	4,0	—
Изобутилен	3,7	—	—	2,5	—
Метиламин	—	—	0,05	—	—
Ацетальдегид***	1,1	1,5	0,04	—	10
Бутан	—	—	—	10	—
Бутилен	0,6	—	—	0,5	—
Метилнитрозамин	—	—	0,05	—	—
Метанол	0,3	0,6	0,1	—	—
Изопентан	1,2	—	—	12,2	—
Ацетон	—	1,8	1,5	—	—
Этанол	—	1,4	—	—	—
Фуран	1,3	0,7	0,7	—	—

* Методом газовой хроматографии с термоионным детектором идентифицированы также о- и п-нитротолуолы (содержания 0,1–0,23 мг/кг).

н-Пентан	0,7	0,3	0,3	8,4	—
Пентен-1	1,6	—	0,15	0,7	—
Сероуглерод	—	—	—	1,2	—
Диметилсульфид	0,3	—	0,08	1,2	—
Метилнитрат	—	—	3,1	—	—
2-Метилпентан	0,7	0,8	0,25	1,9	—
3-Метилпентан	0,3	—	—	1,3	—
Пентен-2	1,6	—	0,15	0,7	—
2-Метилпропаналь	—	0,06	—	—	7-10
Нитрометан	—	—	3,1	—	—
Циклопентен	0,20	—	—	0,3	—
Циклопентан	0,15	—	—	1,3	—
Бутаналь	—	0,07	0,27	—	7-10
2-Бутанол	—	0,05	0,25	—	—
Гексен-1	0,1	0,04	0,20	—	—
н-Гексан	0,6	0,02	0,25	1,5	—
2-Метилфуран	0,15	0,30	0,20	—	—
Хлороформ	0,40	—	0,18	—	—
3-Метилпентен-2	—	—	0,16	—	—
2,2-Диметилбутан	—	0,16	—	—	—
Гексен-2	0,35	—	—	—	—
2,3-Диметилбутан	—	—	—	0,12	—
Метилциклопентан	0,40	—	0,04	1,7	—
Бутилнитрит	—	—	0,15	—	—
2,4-Диметилпентан	0,30	—	—	0,06	—
Нитроэтан	—	—	0,12	—	—
Этилацетат + уксусная кислота	—	0,35	—	—	—
Изобутанол	—	0,06	—	—	—
3-Метилбутаналь	—	0,05	—	—	7-10
Бензол	1,5	0,40	0,60	1,70	0,3
Тетрахлорид углерода	—	—	0,04	—	—

Идентифицированное соединение	Свалка Химзавода	Склад ЛВЖ* Химзавода	Завод «Стирол»	Коксохи- мический завод	ПДК, мг/кг
Циклогексан	0,30	0,06	0,05	5,60	—
Изопропилнитрат	—	—	0,03	—	—
2-Метилгексан	0,75	0,12	0,22	0,20	—
н-Бутанол	—	0,03	—	—	—
Циклогексен	—	—	0,05	—	—
3-Метилгексан	—	0,09	0,08	0,13	—
Гептен-1	—	—	0,10	—	—
Диметилциклопентан	—	—	—	0,14	—
Пентаналь	—	0,05	0,09	—	7-10
н-Гептан	0,40	0,21	0,60	0,90	—
Гептен-2	—	—	0,07	—	—
Метилциклогексан	0,40	—	0,10	1,80	—
2,5-Диметилгексан	—	—	0,08	—	—
2,3-Диметилгексан	—	—	0,02	1,40	—
Толуол****	0,60	0,22	0,50	2,00	0,3-0,5
2-Метилгептан	0,50	—	0,05	0,70	—
3-Метилгептан	—	—	0,50	0,50	—
Диметилциклогексан	—	—	0,09	0,40	—
Октен-1	—	0,08	0,15	—	—
н-Октан	0,40	0,27	0,70	1,0	—
Бутилацетат	—	—	0,30	—	—
Хлорбензол	0,65	—	0,10	—	—
Этилциклогексан	—	—	—	0,60	—
Диметилгептан	—	—	0,20	0,45	—
Этилбензол	0,05	0,04	0,65	0,90	0,3-0,5
m,n-Ксилолы	0,20	0,10	0,25	1,80	0,3
o-Ксилол	0,40	0,04	0,15	0,70	0,3
2-Метилоттан	—	—	0,15	0,10	—
3-Метилоттан	—	—	—	0,08	—
2,3,4-Триметилгексан	—	—	0,22	—	—
Стирол	—	—	0,12	0,05	0,1
Амилнитрат	—	—	0,16	—	—
Гептаналь	—	0,10	—	—	7-10
Нонен-1	—	0,13	0,28	—	—
н-Нонан	0,50	0,35	2,70	1,0	—
Пропилциклогексан	—	—	—	0,30	—
Изопропилбензол	—	—	0,35	—	0,5
Бензальдегид	—	—	0,17	—	7-10
н-Пропилбензол	—	0,05	—	—	0,3-0,5
1-Метил-3-этилбензол	—	0,04	0,13	0,40	0,3-0,5
1-Метил-4-этилбензол	—	0,06	0,10	0,44	0,3-0,5
1,3,5-Триметилбензол	—	—	0,12	—	0,3-0,5
1,2,4-Триметилбензол	—	—	0,16	0,50	0,3-0,5
2,6-диметилотктен-2	—	—	0,15	—	0,3-0,5
втор.-Бутилбензол	—	—	0,15	—	0,3-0,5
н-Декан	0,30	0,30	0,35	0,90	—
□-Метилстирол	—	—	—	0,05	0,5
1,2,3-Триметилбензол	—	—	0,08	—	0,3-0,5
1-Метил-4-изопропилбензол	0,4	0,27	0,17	—	0,3-0,5
1-Метил-3-н-пропилбензол	—	0,10	0,06	—	0,3-0,5
1-Метил-4-н-пропилбензол	—	—	0,04	—	0,3-0,5

Идентифицированное соединение	Свалка Химзавода	Склад ЛВЖ* Химзавода	Завод «Стирол»	Коксохи- мический завод	ПДК, мг/кг
Диметилэтилбензолы (сумма)	—	0,25	—	—	0,3-0,5
Ацетофенон	—	—	0,03	—	—
1-Метил-2-н-пропилбензол	—	—	0,02	—	0,3-0,5
Этилстирол	—	—	0,10	—	0,1
Нонаналь	1,1	0,07	0,08	—	7-10
1,2,3,4-Тетраметилбензол	—	—	0,04	—	0,3-0,5
н-Ундекан	0,07	0,02	0,24	—	—
Бутилциклогексан	—	—	—	0,3	—
Камфора	—	—	0,10	—	—
Фенилпентан	—	—	0,08	—	0,3-0,5
Нафталин	0,20	0,05	0,07	0,07	0,3-0,5
Деканаль	—	0,09	0,10	—	7-10
н-Додекан	0,40	0,13	0,17	—	—
н-Тридекан	0,40	0,04	0,14	—	—
н-Тетрадекан	0,35	—	—	0,05	—
н-Пентадекан	0,20	—	—	—	—
н-Гексадекан	0,30	—	—	—	—

Примечание: Последовательность соединений в таблице соответствует последовательности расположения пиков на хроматограмме.

* Легковоспламеняющиеся жидкости.

** Для углеводородов бензина (парафины, изопарафины) ПДК в почве не установлены. Можно ориентироваться на C_n стандартной методики [11], равную 0,01–0,03 мг/кг.

*** Здесь и далее по аналогии с другими альдегидами (формальдегид, ацетальдегид), для которых ПДК равны 7 и 10 мг/кг соответственно.

**** Здесь и далее по аналогии с бензолом, кумолом и ксилолами, для которых ПДК равны 0,3–0,5 мг/кг.

Таблица III.1-А. Основные классы токсичных органических соединений, обнаруженных в почвах г. Горловки (Украина) [29]

Класс соединений	Содержание, мг/кг	ПДК, мг/кг	Превышение ПДК
Углеводороды (парафины, изопарафины, олефины, нафтены)	0,004-1,6	—	—
Ароматические углеводороды	0,05-1,5	0,3-0,5	2-6 раз
Альдегиды	0,01-1,5	7-10	Нет
Кетоны, спирты, эфиры, кислоты, фураны	0,05-1,8	—	—
Соединения серы	0,1-6,0	0,4*	3-15 раз
Нитросоединения	0,03-3,1	—	—
Хлоруглеводороды	0,12-0,65	—	—

* ПДК для сероводорода.

Степень извлечения ЛОС из почвы методом газовой экстракции определена в результате многократных экстракций одного и того же образца почвы в одинаковых условиях. Для однократной экстракции степень извлечения составляет $(89 \pm 3)\%$. Данная методика предназначена в основном для определения качественного состава загрязняющих почву соединений антропогенного происхождения и не претендует на высокую точность. Для боль-

шинства обнаруженных в почве веществ погрешность лежит в диапазоне $\pm(20-35)$ отн. %. Методика позволяет выявлять приоритетные загрязнения, наиболее характерные для данных почв, и затем определять их (в частности, методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором) с гораздо меньшей погрешностью. Так, хлорбензол, ароматические углеводороды и изомеры нитротолуола можно определять в почве в диапазоне 0,01–0,1 мг/кг с относительным стандартным отклонением 0,2–0,3.

Использование газовой экстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрией дает возможность достаточно быстро и корректно оценивать состав смесей ЛОС, содержащихся в твердых образцах различной природы.

Как видно из табл. III.1, из 112 ЛОС, идентифицированных в почве г. Горловки, 77 соединений относятся к углеводородам нефтяного происхождения (н-парафины, изопарафины, н-олефины, изоолефины, нафтены и ароматические углеводороды C_7-C_{10}). Источником загрязнения почвы в этом регионе, как упоминалось выше, являются сточные воды, сбросы и выбросы нефтехимических предприятий (например, НПО «Стирол»), которыми так насыщен город.

С помощью описанной методики на основе ГХ/МС можно не только идентифицировать все углеводороды, но и другие гораздо более токсичные соединения (см. табл. III.1), характерные для промышленных предприятий города.

4.1.2. Малолетучие органические соединения

Выдувание и улавливание на сорбенте с последующей термодесорбцией и ГХ/МС-анализом сорбата относится к перспективным методам исследования сложных смесей легко- и малолетучих органических соединений, выделяемых твердыми отходами на химических и бытовых свалках. Правда, определение малолетучих соединений чаще бывает полуколичественным, так как добиться полного извлечения этих веществ при относительно низких температурах (50–150°C) вряд ли возможно. С другой стороны, повышение температуры до 200–300°C приводит к термодеструкции исходного образца, и учесть артефакт такого рода (связанный с изменением качественного состава пробы) практически невозможно [6, 30].

В продуктах термоллиза бытовых отходов определяли ароматические углеводороды C_6-C_{12} и ПАУ после их извлечения методом газовой экстракции [31]. С помощью ГХ/МС удалось добиться C_H для большинства контролируемых компонентов на уровне 10 нг. Для определения ЛОС, загрязняющих почву и попадающих в воздух в районе свалки отходов [22], их выдували из отобранных проб в течение 11 мин при 30–120°C, улавливали на сорбенте и десорбировали при температуре 250–255°C (2 мин) в хроматограф, где компоненты смеси ЛОС разделяли на капиллярной колонке (30 м x 0,2 мм, пленка 1,11 мкм) с НР-ВОС при программировании температуры (35–180°C) и детектировании с помощью МСД ($m/z=45-450$). Для анализа оказалось достаточным пробы газа объемом 5 мл (концентрация компонентов около 100 ppb). Температура испарителя 220°C, газ-носитель гелий (0,5 мл/мин). Все коммуникации хроматографа (ловушка — хроматограф) прогревались до 120–280°C для предотвращения конденсации высококипящих соединений. Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. III.4. В загрязненной почве были идентифицированы ароматиче-

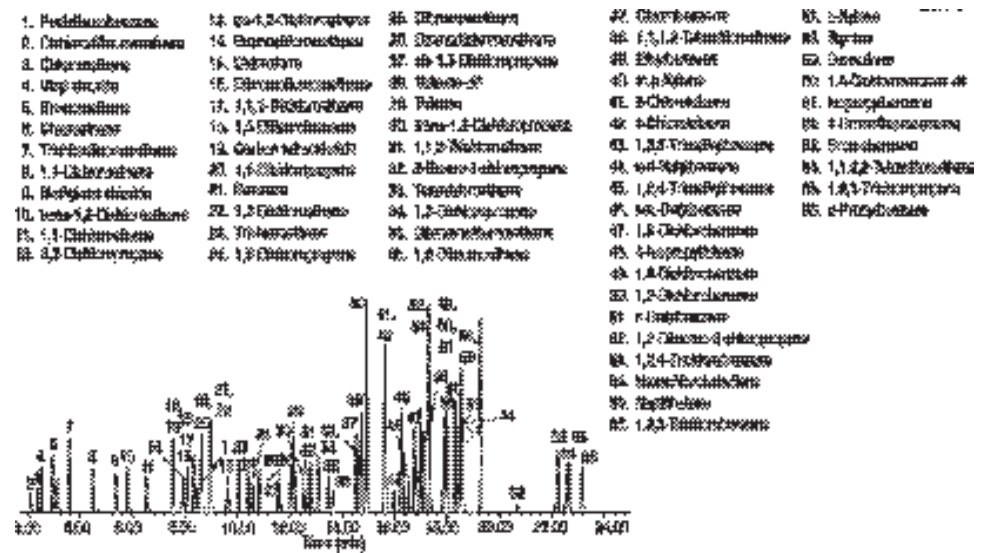


Рис. III.4. Хроматограмма ЛОС, полученная после их выделения методом газовой экстракции из проб на свалке твердых отходов [22]. Пояснения в тексте.

ские и галоидные углеводороды.

В аналогичном варианте можно обнаружить и определить в почвах или твердых отходах компоненты смеси труднолетучих органических соединений, состоящей из фталатов. Их выделяли из почвы при нагревании образцов, а десорбированные фталаты анализировали методом ГХ/ЭЗД. Компоненты смеси разделяли на sdвоенных капиллярных колонках (30 м Ч 0,53 мм) с силиконами различной полярности (что повышает надежность идентификации фталатов) при программировании температуры и применении sdвоенного ЭЗД (300°C). Газ-носитель He (20 см/с), температура испарителя 260°C. Полученная хроматограмма представлена на рис. III.5.

Летучие органические соединения, выделяющиеся из отходов производства боевых отравляющих веществ (GB, GD и VX) на территории США улавливали после продувания образцов стандартными сорбционными трубками, используемыми в армии США [32]. Трубки экстрагировали хлороформом, и аликвотную часть экстракта вводили в патрон с силанизированной стекловатой для испарения растворителя, а затем при нагревании переводили сконцентрированные вещества в трубку с Тенаксом ТА. После термодесорбции аналита и криофокусирования компоненты смеси ОВ анализировали методом ГХ/ПФД и ГХ/ХЛД. Эти детекторы (ПФД и ХЛД), селективные к азот-, серу- и фосфорсодержащим органическим соединениям, позволяют надежно идентифицировать целевые компоненты (даже в отсутствие масс-спектрометра).

Для определения в почвах лозита применяли ГХ/ААС [33], а следовые концентрации чрезвычайно токсичного и опасного гептила (несимметричный диметилгидразин) обнаруживали в почвах с помощью ГХ/МС [34]. Токсичные

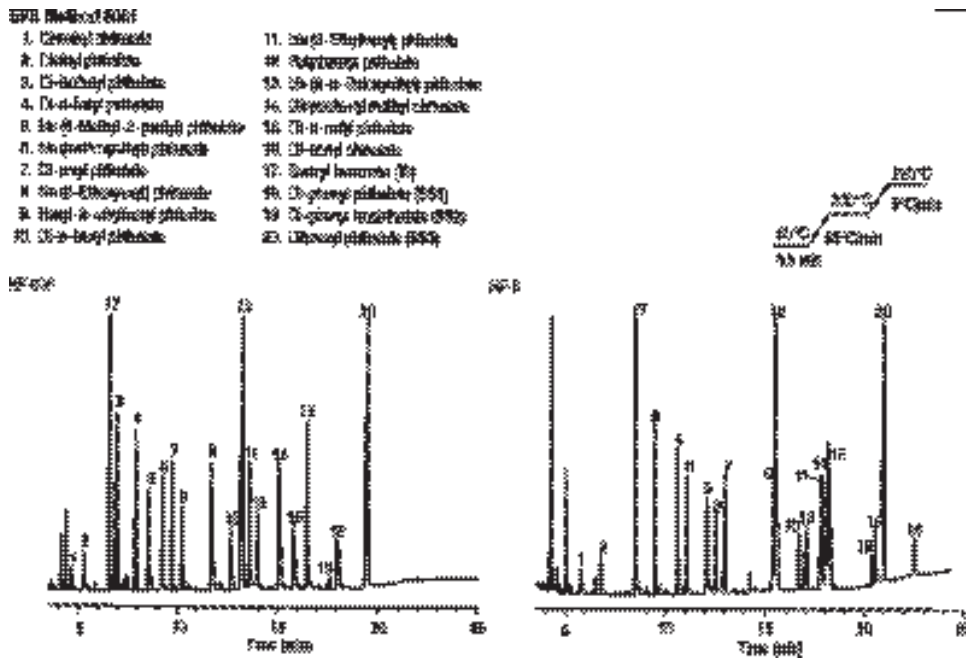


Рис. 3.5. Хроматограмма фталатов, выделенных из почвы термодесорбцией [22]. Пояснения в тексте.

органические соединения в продуктах выщелачивания промышленных отходов после их извлечения (ТФЭ, ТФМЭ, экстракция органическими растворителями и др.) определяли с использованием гибридных методов (ГХ/МС, ВЭЖХ/МС, ВЭЖХ/ЯМР и биотесты), а неорганические соединения анализировали методом МС/ИСП [35]. Для определения степени загрязнения почвы нефтепродуктами применяли высокоскоростную газовую хроматографию с периодичностью анализов каждые 1–3 мин [36].

4.1.3. Металлорганические соединения

При исследовании неустойчивых летучих металлорганических соединений (Cd, Zn, Hg, Pb, Se, Te, As, Sb, Bi, Sn и др.), содержащихся в газах в местах захоронения отходов из отстойников сточных вод [37], их улавливали из 20 л газа в криогенной ловушке (22 см Ч 6 мм) с Супелкопортом, обработанным 10% SP 2100, вытесняли из ловушки с помощью термодесорбции (программированный нагрев от -100°C до 180°C) и анализировали методом ГХ/МС/ИСП. Идентификацию компонентов сложных смесей органических соединений проводили, используя комбинацию масс-спектров, t_R и зависимости типа t_R — $T_{кип}$.

Предварительное превращение МОС (ртуть, олово, свинец) в летучие гидриды в реактора с NaBH_4 , продувание гелием и улавливание производных в трубке с Хромосорбом 102 позволили выделить эти опасные соединения из почв и донных осадков [38]. После термодесорбции компоненты смеси разделяли на капилляр-

ной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с ВРХ-5 с АЭД. Предел обнаружения для диметилртути 1,6 пг.

Для определения органических соединений олова (ООС) в твердых образцах применяли различные сочетания трех аналитических методов — рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА), АЭД/ИСП и ГХ/ПИД/ПФД [39]. РФЛА пригоден для суммарного определения ООС в твердых веществах и растворах; для низких содержаний (менее 25 мкг/мл) олова (в любой форме) использовали спектроскопию с АЭД/ИСП, а детальное исследование сложных смесей ООС возможно с помощью газовой хроматографии после получения производных (этилирование) и применения комбинации универсального (ПИД) и селективного (ПФД) детекторов.

Для анализа морских осадков, углей и других гетерогенных материалов можно использовать комбинацию установки для пиролиза с газовым хроматографом [40]. Применяя АЭД, в продуктах пиролиза определяли такие элементы, как С, N, S, O, P, As, Hg и Se.

При определении МОС (самой токсичной формы существования металлов) в объектах окружающей среды (почва, твердые осадки, природные воды и др.) наиболее перспективными методами остаются ГХ/ААС [41, 42] и ВЭЖХ/ААС [43], а также ГХ/АЭД [44] и ГХ/ИСП [45]. После выделения токсичных МОС из почвы и донных отложений их определяют на уровне нг-пг. Особенно важны анализы бутилолова, ТЭС и его аналогов [43]. Атомно-эмиссионный детектор дает возможность в одной пробе определять одновременно 2–3 десятка элементов, например, органические соединения германия, олова и свинца с пределом обнаружения 0,5; 0,1 и 0,05 пг соответственно в природных водах и осадках [44]. Метод ГХ/МС используют обычно после этилирования МОС (Sn, Hg, Pb, As и Se), часто в режиме «on-line», для одновременного многоэлементного анализа [45].

4.2. Жидкостная экстракция

В отличие от термодесорбции (выдувание ЛОС из почвы при нагревании, улавливание на сорбенте и снова термодесорбция и вытеснение аналита в хроматограф) жидкостная экстракция (ЖЭ) свободна от возможных артефактов, связанных с термическим разложением пробы. Ее используют, главным образом, для извлечения из почв и твердых образцов (донные осадки, твердые бытовые и химические отходы, пластмассы и др.) малолетучих и нелетучих соединений.

Главным «инструментом» жидкостной экстракции все еще остается аппарат Сокслета (рис. III.6), предназначенный для длительной экстракции органическими растворителями (гексан, ацетон, метилхлорид и др.) малолетучих аналитов из твердых матриц. Эта инертная система, выполненная целиком из стекла, проста в использовании и легко очищается от предыдущих проб.

Образцы почвы (или другие твердые вещества) помещают в экстракционные гильзы (рис. III.6) из высокочистой целлюлозы (Б) или из высококачественного боросиликатного стекла (В); в основание последней впаян диск (пластина) из пористого стекла (40–60 мкм). Экстракционные гильзы с образцом помещают в экстрактор (1), а пары горячего растворителя из колбы (2) «омывают» образец

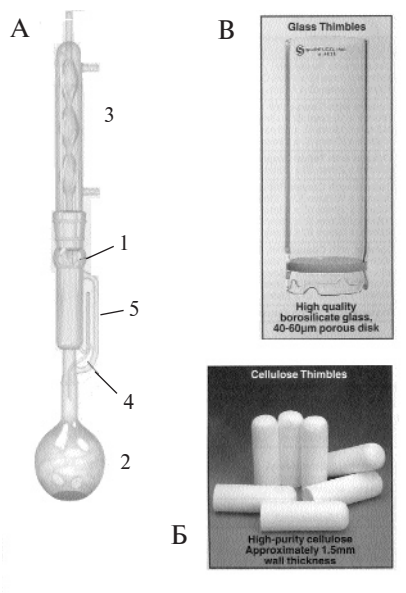


Рис. III.6. Аппарат Сокслета (А) и экстракционные гильзы (Б и В): 1 — экстрактор; 2 — колба с растворителем; 3 — обратный холодильник; 4 — сиффон; 5 — сливная трубка [21].

(извлекая из него анализируемые соединения), стекают по трубке (5) и конденсируются в колбе (2), где собирается аналит [21]. Испарению растворителя и потере (вместе с ним) части аналита препятствует обратный холодильник (3).

Жидкостную экстракцию широко применяют для извлечения из почв и донных осадков ПАУ, ПХБ, пестицидов, хлорфенолов, металлоорганических соединений и других малолетучих токсичных веществ [13-17, 25].

Методом ГХ/МС идентифицировали компоненты сложной смеси газрязней почв (хлорбензолы, изомеры гексахлорциклогексана, ДДТ, ПХБ, ПАУ и др.) после их ускоренной экстракции толуолом [46]. Оптимальный режим экстракции — две стадии (по 35 мин) при 80 и 140°C и давлении 15 МПа. Еще более сложную смесь токсикантов (ПАУ, фталаты, фенолы, амины, нитрозамины, нитроароматические соединения, галогенуглеводороды, спирты, кислоты и др.), содержащихся в твердых отходах, анализировали этим же методом после извлечения с помощью жидкостной экстракции и разделения на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом НР-5MS при программировании температуры [22]. Газ-носитель гелий, температура испарителя 250°C, проба 1 мкл. Полученная в этих условиях хроматограмма изображена на рис. III.7.

Достаточно полное извлечение ЛОС и менее летучих соединений из почвы является предпосылкой для последующей надежной идентификации компонентов экстракта с помощью ГХ/МС. Показательным примером подобного рода является идентификация нескольких десятков малолетучих органических загрязнений почвы (пестициды, фталаты, ПХБ и ПАУ и др.), проведенная с помощью

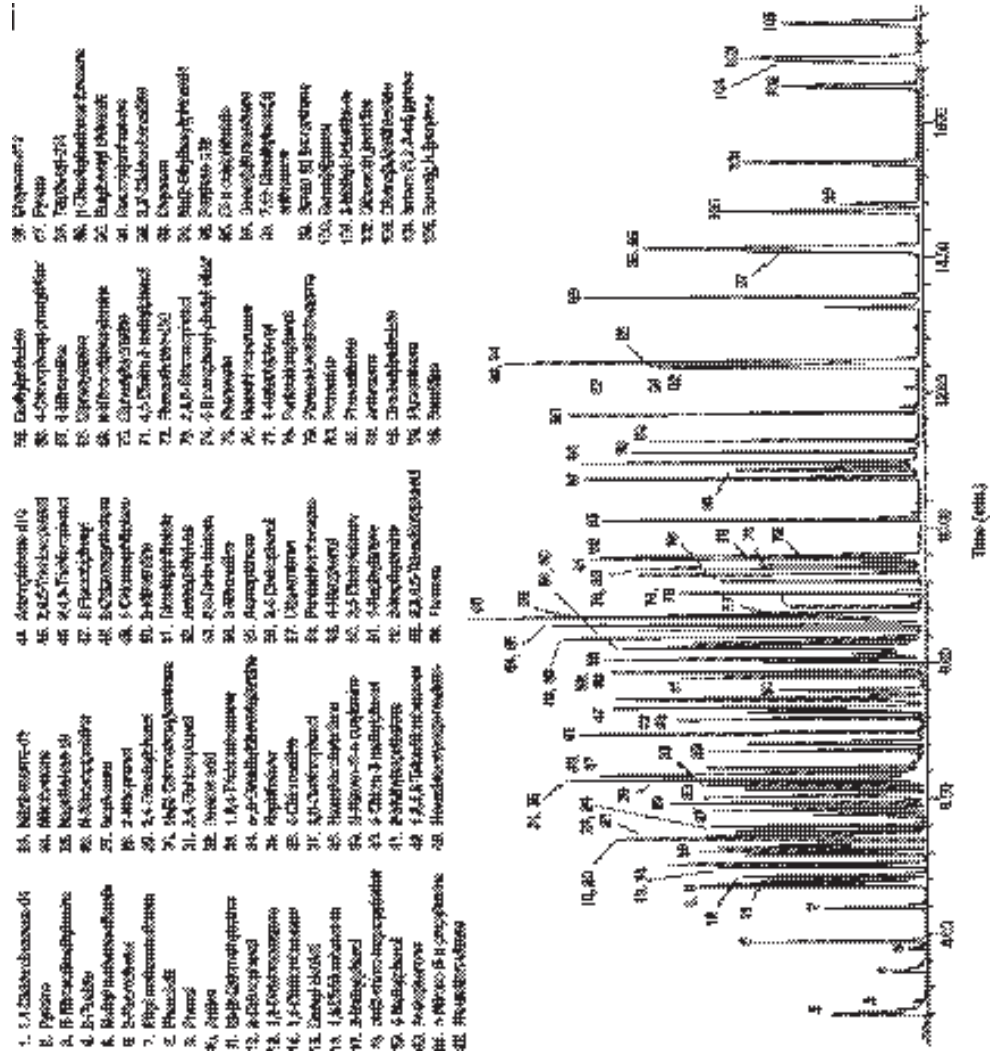


Рис. III.7. Хроматограмма смеси труднелетучих органических соединений, идентифицированных методом ГХ/МС после их выделения из твердых отходов с помощью жидкой экстракции [22]. Пояснения в тексте.

масс-спектрометрического детектора после хроматографического разделения компонентов на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с HP-5MS при программировании температуры. Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. III.8, а соответствующая методика [22] является стандартной в США (метод EPA-525/625).

4.2.1. Полициклические ароматические углеводороды

19 приоритетных ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии после высушивания почвы на воздухе в течение 24 ч и экстракции образца ацетоном в аппарате Сокслета [47]. C_H равен 0,05 мг/кг. В другой аналогичной методике [48] определяли ПАУ в твердых образцах методом ВЭЖХ/УФД/ФЛД после их экстракции ацетоном и очистки экстракта на колонке (А) из нержавеющей стали (20 Ч 3) мм с Хромосфером □. Анализируемые соединения элюировали из колонки в течение 2 мин смесью метанола и воды (40/60) с расходом растворителя 0,5 мл/мин. Затем 50 мкл экстракта хроматографировали на аналитической колонке (В) размером (250 Ч 4,6) мм с Хромосфером 5 РАН при градиенте элюирования разделяемых компонентов в течение 40 мин смесью ацетонитрила с водой (50/50) с расходом 1,5 мл/мин при температуре 35°C. Выходящие из колонки ПАУ фиксировались одновременно двумя детекторами — УФД (220 нм) — верхняя хроматограмма и ФЛД (с программированием длины

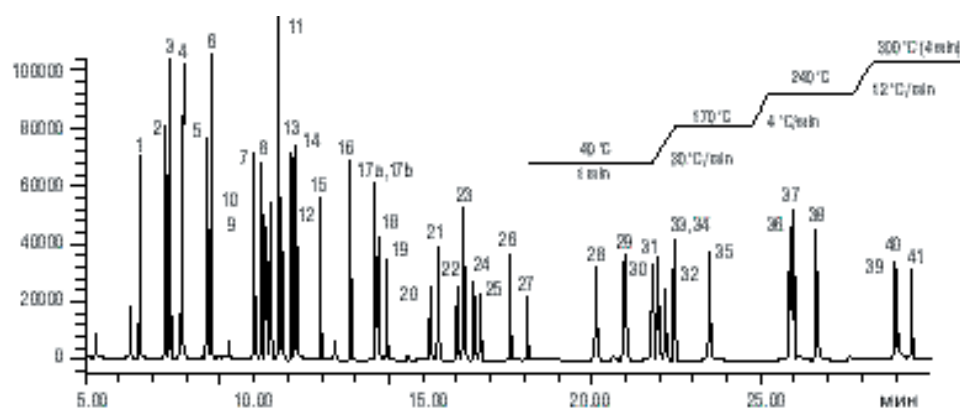


Рис. III.8. Идентификация малолетучих органических загрязнений почвы [22]: 1. гексахлорциклопентадиен; 2. диметилфталат; 3. аценафтилен; 4. 2-хлорбифенил; 5. диэтилфталат; 6. флуорен; 7. 2,3-дихлорбифенил; 8. гексахлорбензол; 9. симазин; 10. атразин; 11. пентахлорфенол; 12. линдан; 13. фенантрен; 14. антрацен; 15. 2,4,5-трихлорбифенил; 16. гептахлор; 17а ди-н-бутилфталат; 17в. алахлор; 18. 2,2',4,4'-тетрахлорбифенил; 19. альдрин; 20. гептахлорэпоксид; 21. 2,2',3,4,6-пентахлорбифенил; 22. гамма-хлордан; 23. пирен; 24. alpha-хлордан; 25. транс-нонахлор; 26. 2,2',4,4',5,6-гексахлорбифенил; 27. бутилбензилфталат; 29. бис-(2-этилгексил)адипат; 30. бензо(а)антрацен; 31. хризен; 32. 2,2',3,3',4,4',6-гептахлорбифенил; 33. метоксихлор; 34. 2,2',3,3',5,5',6,6'-октахлорбифенил; 35. бис(2-этилгексил)фталат; 36. бензо(в)флуорантен; 37. бензо(л)флуорантен; 38. бензо(а)флуорантен; 39. индено(1,2,3-с,d)пирен; 40. дибенз(а,h)антрацен; 41. бензо(г,h,i)перилен.

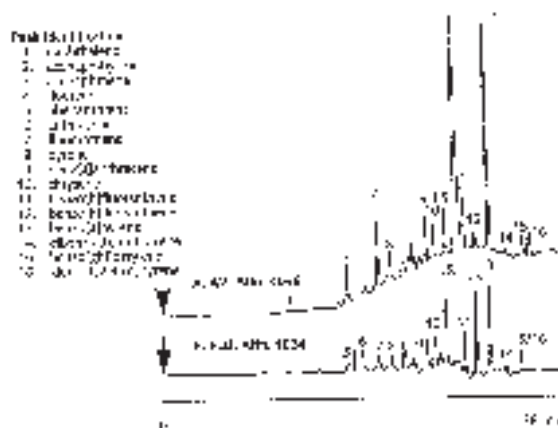


Рис. III.9. Хроматограмма ПАУ, полученная методом ВЭЖХ/УФД/ФЛД после их выделения из твердых образцов экстракцией ацетоном и предварительной очистки экстракта на колонке с Хромосфером [48]. Пояснения в тексте.

волны) — нижняя хроматограмма (рис. III.9).

Исследование (метод ГХ/МС) извлечения ПАУ из почв различными растворителями (метиленхлорид, ацетон и смеси ацетона с гексаном различного состава) показало [49], что наиболее эффективна экстракция ацетоном в течение 20 мин при температуре 120°C. Для этих же целей можно использовать один метиленхлорид [50], 2-метоксиэтанол [51] или смесь гексана, метиленхлорида и метанола [52]. В первом случае [50] дихлорметановый экстракт труднолетучих органических соединений разделяли на колонке с силикагелем на фракцию полярных веществ и фракцию, содержащую нитроарены, углеводороды и карбазолы. Затем нитроарены восстанавливали и переводили в пентафторпропиламидные производные, которые экстрагировали бензолом и анализировали на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с SE-54 (пленка 0,25 мкм) при программировании температуры (60–150–300°C) и с применением в качестве детекторов ПИД и МС. В большинстве проб идентифицированы N-флуорен, N-пирен и N-флуорантен. Азаарены (азотсодержащие гетероциклические соединения) элюировали метиленхлоридом, а затем отделяли от других веществ на колонке (30 Ч 1,8) см с силикагелем. Алканы элюировали гексаном, ПАУ — бензолом, азотсодержащие соединения — смесью хлороформа и спирта, полярные вещества — смесью тетрагидрофурана и спирта. Фракцию азотсодержащих соединений разделяли на короткой колонке (30 Ч 1,1) см с оксидом алюминия, и выделенную фракцию азааренов анализировали методом ГХ/МС на капиллярной колонке (25 м Ч 0,2 мм) с CPB-5 при программировании температуры в интервале 60–280°C.

Примерно такая же пробоподготовка при определении ПАУ в почвах, когда они экстрагируются спиртом [51]. К 25 мг почвы добавляют 25 мл 2-метоксиэтанола, встряхивают смесь 15 мин, фильтруют, разбавляют водой, и полученный раствор очищают в патроне с силикагелем С₈. Фракцию ПАУ элюируют пентаном

(2 Ч 2 мл), упаривают элюат при комнатной температуре до объема 50–100 мкл и анализируют его на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм, пленка 1 мкм) с силиконом DB-5 при программировании температуры (90–190–260°C) с ПИД (280°C). Предел определения 15–35 мкг/кг.

Для определения ПАУ и жирных кислот в осадках сточных вод [52] их подвергли щелочной обработке и разделяли на три фракции (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и полярные соединения) на колонке с оксидом алюминия. После элюирования смесью гексан/метилхлорид/метанол полученный экстракт анализировали методом ГХ/МС и УФ-флуоресценции.

При пробоподготовке для определения ПАУ в почвенных экстрактах методом ВЭЖХ можно использовать колонку с силикагелем (Видак C₁₈) и два последовательно соединенных детектора — УФД и ФЛД (рис. III.10). Как видно из этого рисунка, хроматограмма стандартной смеси ПАУ (внизу) помогает идентифицировать целевые компоненты (ПАУ) в реальных образцах почвы (вверху) [22].

Можно использовать и один ФЛД при разных длинах волн (275 и 390 нм). Этим способом определяли приоритетные ПАУ в грязевом отстойнике (рис. III.11). Найденные содержания ПАУ лежат в интервале 0–5 мкг/мл.

Новый метод определения ПАУ в гумусовых слоях лесных почв основан на омылении (гидролизе органических соединений) с применением УЗ-бани, экстракции гексаном, очистке методом ТФЭ и ГХ/МС-анализе на капиллярной колонке (25 м Ч 0,25 мм) с силиконовой НЖФ и программированием температуры (85–160–300°C) с применением дейтерированных стандартов. К навеске почвы (2,5–40 г) добавляют 40–60 мл 2М раствора КОН в смеси (10:1) NaOH и воды и раствор внутреннего стандарта. Смесь нагревают 1 ч на УЗ-бане* при 65°C, оставляют на ночь, добавляют 25 мл 2М раствора КОН, выдерживают еще 1 ч при 65°C на УЗ-бане, центрифугируют (3000 об/мин), отделяют жидкость

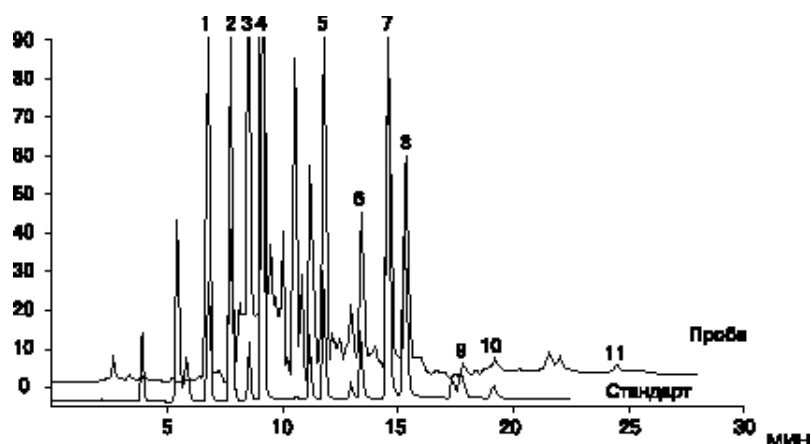


Рис. III.10. Хроматограмма приоритетных ПАУ, выделенных из почвы: 1 — фенантрен; 2 — антрацен; 3 — флуорантен; 4 — пирен; 5 — хризен; 6 — бенз(б)флуорантен; 7 — бенз(к)флуорантен; 8 — бенз(а)пирен; 9 — бенз(г,х,и)перилен; 10 — индено(1,2,3-сд)пирен; 11 — коронен [22].

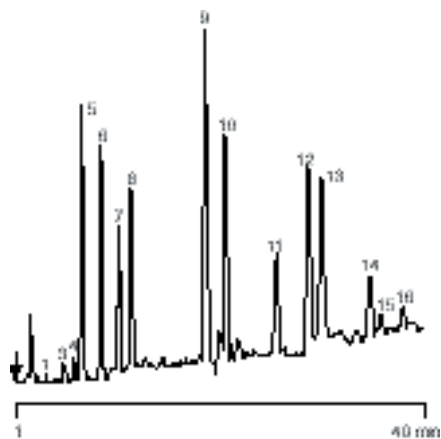


Рис. III.11. Хроматограмма ПАУ, обнаруженных в грязевом отстойнике, полученная на колонке (150 Ч 3 мм) с СР-Экосфером 4 РАН в токе метанола и воды при температуре 25°C с ФЛД: 1 — нафталин; 2 — аценафтилен (не детектируется ФЛД); 3 — аценафтен; 4 — флуорен; 5 — фенантрен; 6 — антрацен; 7 — флуорантен; 8 — пирен; 9 — бенз(а)антрацен; 10 — хризен; 11 — бенз(б)флуорантен; 12 — бенз(к)флуорантен; 13 — бенз(а)пирен; 14 — бенз(г,н,и)перилен; 15 — дибенз(а,н)антрацен; 16 — индено(1,2,3-сд)пирен [22].

над осадком, остаток экстрагируют еще раз 20–40 мл метанола. Объединенные экстракты встряхивают по 10 мин с гексаном (3 Ч 50 мл), сушат раствор гексана над безводным сульфатом натрия, добавляют 100 мкл толуола и концентрируют экстракт натрия, добавляют 100 мкл толуола и концентрируют экстракт до объема 200–300 мкл при 30°C и давлении 260–275 Па в роторном испарителе. Остаток пропускают через колонку с 1 г оксида алюминия (9% воды) и 750 мг силикагеля, элюируют ПАУ 3 мл гексана и 10 мл смеси (20:1) гексана и эфира, концентрируют экстракт до объема 200–300 мкл и хроматографируют его [53].

В последние годы при определении токсичных веществ в водных экстрактах стали успешно применять капиллярный электрофорез [69]. На рис. III.12 приведена электрофореграмма ПАУ, выделенных из почвы с помощью жидкостной экстракции [22]. Приоритетные ПАУ разделяли на капилляре (250 Ч 0,1) мм с Гиперсилом C₁₈ или C₈ (частицы 3 мкм) при 20°C в буферном электролите (90/10 или 70/30 акрилонитрила и HCl 25 мМ, рН=8) при напряжении 25–30 кВ с УФ-детектором (214/20 нм).

4.2.2. Взрывчатые и отравляющие вещества

Для повышения полноты извлечения из почвы остатков ВВ и родственных соединений в местах обезвреживания снарядов применяли жидкостную экстракцию при УЗ-обработке [55]. ВВ и ПАУ извлекали из почвы ацетонитрилом, разделяли компоненты экстракта с помощью ВЭЖХ на двух соединений последовательно колонках с C₁₈ и Супелкосилом LC-РАН в режиме градиентного элюирования смесью растворителей (метанол-вода) за 80 мин (для идентификации целевых компонентов) или разделяли на колонке с Супелко LC₈ в потоке смеси воды, метанола и тетрагидрофурана (УФ-детектор, 220 нм) — для количественного определения. Степень извлечения ВВ (тринитротолуол и др.) 97–107%. Методика может быть применена и для определения ВВ в воде (C_н равен 0,067–0,37 мг/л).

* Ультразвук уже давно используют для более эффективной и быстрой экстракции ПАУ из фильтров в анализе воздуха [54].

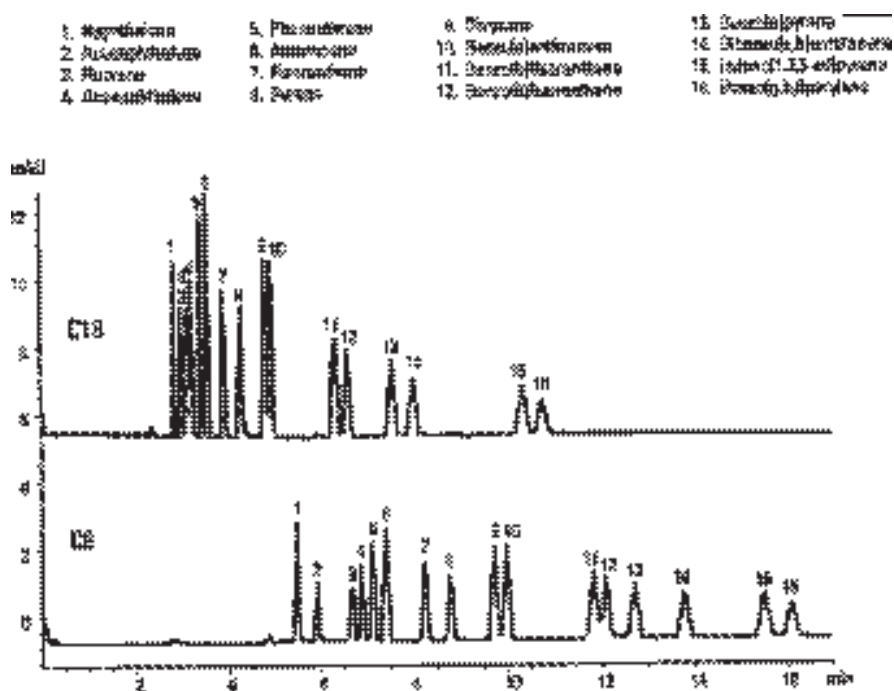


Рис. III.12. Электрофореграмма почвенного экстракта ПАУ [22]. Пояснения в тексте.

При определении люизита (2-хлорвинилдихлорарсин) и продуктов его гидролиза (2-хлормышьяковистая кислота и 2-хлорвиниларсиноксид) в почве их экстрагировали в виде производных 0,1% раствором 1,3-пропандитиола в гексане и определяли после разделения на капиллярной колонке с помощью АЭД [56]. Степень превращения и экстракции люизита 100%, а C_H в почве и воде — на уровне ppb.

Жидкостную экстракцию применяли и при определении в почве и воде (в полевых условиях) алкил-м-фосфоновых кислот (ОВ нервно-паралитического действия) [57]. Пробоподготовка основана на извлечении их из почвы (Калифорния, США) водой и концентрировании в патроне с сильноосновным анионообменником. Из патрона кислоты элюировали (см. главу II) 1%-ным раствором аммиака в метаноле, выпаривали элюат досуха, получали производные целевых компонентов по реакции с бис (триметилсилил) трифторацетамидом, разбавляли смесь продуктов реакции (ТМС-производные фосфоновых кислот, образующиеся в течение 15 мин при 60°C) гексаном и разделяли компоненты смеси на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом HP-5 при программировании температуры (60–200°C) со скоростью 10°C/мин и использовании АЭД. Окончательная идентификация компонентов — с помощью ГХ/МС. Продолжительность разделения 10 мин.

Зарин, зоман, трибутилфосфат и родственные соединения, относящиеся к

опасным ОВ, после выделения из почвы и воды в концентраторе с Тенаксом ТА [77] анализировали (после термодесорбции) методом капиллярной газовой хроматографии на колонке (15 м Ч 0,53 мм) с силиконом DB-1 при программировании температуры в интервале 50–190°C.

4.2.3. Гептил

Очень важна эффективная пробоподготовка при определении в почве гептила — несимметричного диметилгидразина (НДМГ). Его применяют в производстве регуляторов роста растений и (наряду с монометилгидразином) — в качестве компонента жидких ракетных топлив (см. также главы I и II).

При попадании в почву (аварийные проливы на полигонах и падение отдельных частей ракет) происходит окисление НДМГ кислородом воздуха с образованием и накоплением продуктов его трансформации (диметиламин, диметилнитрозамин, метилендиметилгидразин, тетраметилтетразен, N,N-диметилформамид, гуанидин, триазолы и др.), которые по токсичности могут превосходить сам гептил [58, 59]. Образующиеся соединения достаточно стабильны и могут накапливаться в почве, представляя собой потенциальную угрозу (Алтай, Казахстан и др. регионы), поскольку нет даже ориентировочных безопасных уровней их воздействия на человека [59].

Для извлечения гептила из почвы можно использовать экстракцию смесью метанол/вода с последующим получением производных по реакции с п-нитробензальдегидом [58]. Количественное определение осуществляли методом ГХ/МС или ГХ/АЭД после разделения продуктов реакции на капиллярной колонке (30 м Ч 0,3 мм) с полисилоксаном при программировании температуры в интервале 100–240°C.

Другой способ заключается в экстракции образцов почвы водой [59] с последующим получением производных НДМГ и родственных соединений по реакции с ацетоном [6, 60]:



Экстракты, полученные из водных смывов с образцов глины, исследовали методом ГХ/МС. Аналогичным образом анализировали экстракты, полученные после УЗ-обработки водных экстрактов [59]. Хроматограмма экстракта, полученная при УЗ-обработке образца, выдержанного 4 года, представлена на рис. III.13. Из этой хроматограммы видно, что в смеси присутствуют несколько основных продуктов трансформации НДМГ, которые были идентифицированы как азотсодержащие соединения. Наиболее стабильными и характерными для всех исследованных образцов глины оказались соединения, приведенные в табл. III.2.

Таблица III.2. Качественный и количественный состав экстрактов, полученных из смывов с образцов глины, хранившейся 0,5 года (1) и 1 год (2), 4 года (3) и при ультразвуковой обработке образца, хранившегося 1 год (4) и 4 года (5) [59].

№	Соединение	m/z	Концентрация в мг/л	
			Смыв	УЗ

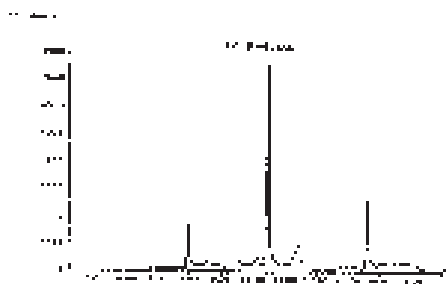


Рис. III.13. Хроматограмма экстракта, полученного при ультразвуковой обработке образца глины [59].

		1	2	3	4	5
1	НДМГ*	100	0,1	0,07	0,01	—
2	Диметиламиноацетонитрил	83	20	—	—	—
3	Гуанидин	59	—	—	13,5	14,0
4	N,N-диметилформамид	73	6,4	4,3	4,6	10
5	1-метил-1,2,4-триазол	83	42,8	36,6	39,8	45,5
6	Диметил-1,2,4-триазол	97	10,8	8,9	17,8	9,5
7	Азотсодержащее соединение	124	0,4	—	—	—
8	Азотсодержащее соединение	139	0,4	—	—	—

*— количество НДМГ определяли по продукту его конденсации с ацетоном.

Из этой таблицы следует, что извлечение НДМГ из почв водой с УЗ-обработкой значительно эффективнее, чем просто получение водного экстракта. Кроме того, очевидно, что хотя концентрация самого НДМГ в почве снижается за 4 года почти в 10 раз, количество продуктов его трансформации почти не меняется с течением времени.

4.2.4. Фенолы

При определении следовых количеств фенолов в почвах пробоподготовка проводится по схеме: экстракция водой [61] или органическими растворителями [62–64] с обязательной УЗ-обработкой [61–63] и получением производных фенолов [62] в случае сложных матриц.

Для выделения хлорфенолов из 10 г сухой почвы [64] применяли метод ускоренной экстракции раствором ацетонитрила в воде при 125°C (3 раза по 10 мин). Из экстракта, насыщенного хлоридом натрия, хлорфенолы извлекали методом ТФМЭ на полиакрилатном волокне (см. раздел 2.4 в главе II) при pH=2, а затем исследовали аналит методом ГХ/МС, разделяя его компоненты на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с РТЕ-5 (полидифенилдиметилсилоксан). Диапазон определяемых содержаний 1,1–6,7 мкг/кг при $S_r=0,07-0,20$ ($n=6$).

Пентахлорфенол и его углеводородные растворители в древесине, почвах и водах определяли из навески в 1 г, из которой целевые компоненты экстрагировали смесью фреона 113 с метанолом в УЗ-бане [63]. Эффективность экстракции составила 94–115%. Для обнаружения и определения углеводов использовали ГХ/ИК-Фурье, а сам пентахлорфенол определяли методом ГХ/ПИД с $S_H 28$ нг.

Для углеводов C_H равен 0,1 мг.

Для анализа фенольной смолы, накапливающейся на шоссе дорогах, применяли ГХ/ПИД [62]. Пробу экстрагировали тетрагидрофураном с применением ультразвука, а в полученном экстракте проводили гидротермическое разложение смолы с одновременным метилированием продуктов разложения по реакции с $(CH_3)_4NOH$. В реакционной смеси определяли анизол, образующийся из фенольной смолы. При определении концентрации 300 мкг/кг с фенольной смолы $S_r = 0,036$ ($n = 6$).

При изучении факторов, влияющих на извлечение фенола и крезолов водой из образцов почвы с использованием УЗ-обработки, было выяснено [61], что значительное влияние на эффективность экстракции фенолов оказывает лишь рН водного раствора. Вклад остальных факторов (продолжительность увлажнения образцов почвы и продолжительность УЗ-обработки) является незначительным.

Для установления оптимального значения рН изучена зависимость массы извлекаемого фенола от кислотности водного раствора (рис. III.14). Изменение рН в широком интервале (2–12) не оказывает существенного влияния на извлечение фенолов из почв. Максимальное извлечение достигается в сильнощелочной среде при концентрациях щелочи 1, 2, 5 М, в этих условиях фенолы полностью находятся в ионной форме. Именно ионизация оказывает решающее влияние на десорбцию фенолов: в щелочной среде образуются фенолят-ионы, в кислотной — наблюдается эффект протонизации фенолов, причем щелочная среда предпочтительней, поскольку обеспечивает более полное извлечение фенолов [61].

Фенолы чаще всего определяют в почвах и твердых материалах методом газовой хроматографии (рис. III.15), но после жидкостной экстракции очень удобно использовать метод ВЭЖХ (рис. III.16). В последнем случае компоненты экстракта выделенных из почвы фенолов разделяли на колонке (4,6 Ч 150 мм, частицы 5 мкм) с ZORBAX C_{18} и смесью 20% акрилонитрила и 80% 0,01 М H_3PO_4 в качестве подвижной фазы (градиентное элюирование, скорость потока 1,5 мл/мин) при тем-

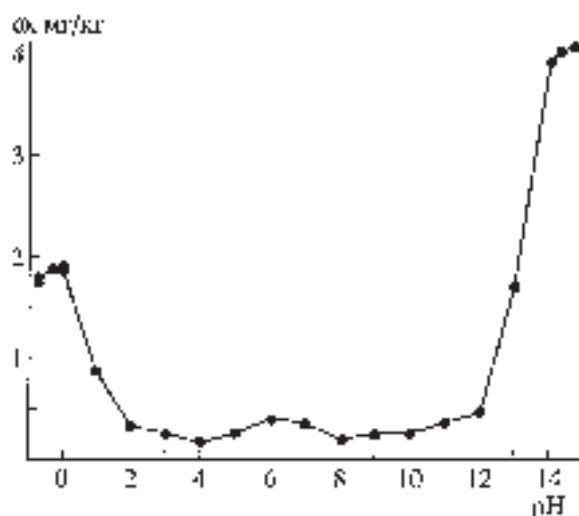


Рис. III.14. Зависимость извлечения фенола из почвы от кислотности водного раствора [61].

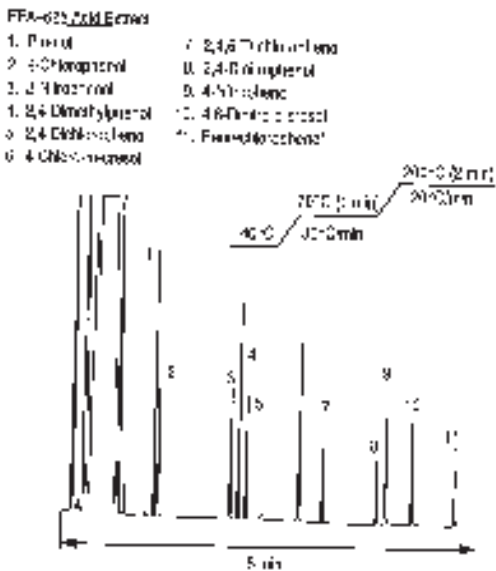


Рис. III.15. Хроматограмма фенолов, полученная после экстракционного извлечения их из почвы [22]. Капиллярная колонка (25 м x 0,32 мм, пленка 0,52 мкм) с Ультра 2 (поперечноситый фенилметилсиликон). Детектор ПИД, газ-носитель He, проба 1 мкл.

пературе 35°C и применении УФД (254 нм) [22].

4.2.5. Пестициды и полихлорбифенилы

Главным методом определения в почвах остаточных количеств пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) остаются газовая хроматография с селективными детекторами (ЭЗД, ТИД и МСД) и ВЭЖХ/УФД, а для их выделения из образцов почв — жидкостная экстракция с последующей очисткой экстракта методом ТФЭ (см. раздел 2.2. в главе II) и его концентрированием.

Иногда в процессе жидкостной экстракции прибегают к дериватизации целевых компонентов, что позволяет добиться более надежных результатов иденти-

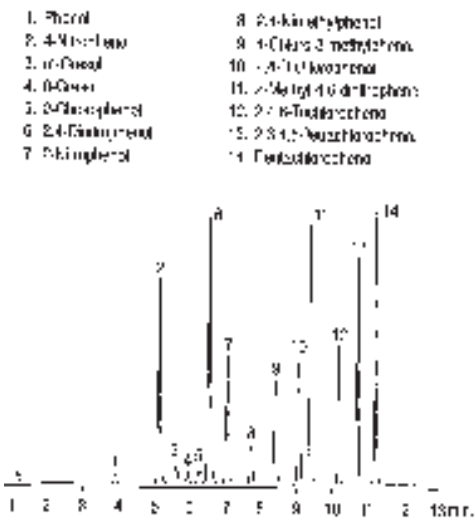


Рис. III.16. Хроматограмма фенолов, полученная методом ВЭЖХ/УФД после экстракционного извлечения их из почвы [22]. Пояснения в тексте.

фикации. Одним из самых эффективных способов идентификации компонентов анализа является хроматографирование смесей контролируемых компонентов одновременно с двумя детекторами, например, при определении хлорсодержащих пестицидов — комбинация ЭЗД и детектора Холла, а в случае сложной смеси хлор-, фосфор- и азотсодержащих пестицидов — применение МСД или АЭД [6].

Навеску сухой почвы (80 г) экстрагируют в аппарате Сокслета 150 мл смеси (2:1) метанола и воды в течение 24 ч при температуре 105°C, упаривают экстракт при 50°C до объема 50 мл и анализируют 2 мкл полученного концентрата на капиллярной колонке (60 м Ч 0,25 мм, пленка 0,1 мкм) с силиконом DB-5 с программированием температуры (50–140°C) со скоростью 3°C/мин и далее до 280°C со скоростью 10°C/мин. Этим способом при использовании ТИД можно определять пестициды с C_H 0,5 мкг/кг почвы [65].

Жидкостная экстракция в комбинации «on-line» с ГХ/АЭД позволяет в одном эксперименте определять пестициды различной природы [66]. Около 1 мкл изооктанового экстракта пестицидов вводили непосредственно в капиллярную колонку (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом HP-1 при повышении температуры колонки от 110°C (4 мин) до 270° со скоростью 20°C/мин, а детектирование осуществляли с помощью АЭД по эмиссионным линиям углерода, хлора, азота и серы. Полученные результаты приведены в таблице III.3.

Аналогичную методику использовали и для выделения из почвы и определения хлорсодержащих пестицидов [22]. Экстракт (5 ppb пестицидов в изооктане) анализировали на хроматографе с микро-ЭЗД [6] и капиллярной колонкой (10 м Ч 0,1 мм, пленка 0,17 мкм) с силиконом HP-1 при программировании температуры и использовании гелия в качестве газа-носителя (0,6 мл/мин). Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. III.17.

Определение 2,4-декамба и мекопропа в продуктах выщелачивания почвы осуществляли методом ГХ/ЭЗД после получения производных пестицидов с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии 0,5 мл серной кислоты при 60°C в течение 2 ч [67]. Комбинация дериватизации с применением специфичного к галогенам ЭЗД дает возможность надежно идентифицировать контролируемые компоненты даже в очень сложных матрицах.

Таблица III.3. Идентификация и определение пестицидов методом газовой хроматографии с АЭД [66].

Элемент	Эмиссионная линия элемента, нм	C_H , пг	C_H , пг	Линейный динамический диапазон, мкг/мл
Азот	174	40	10	0,5—100
Сера	181	4	1	0,1—100
Углерод	193	2	0,5	0,01—100
Хлор	479	70	20	0,1—100

Прием дериватизации был использован и при определении остаточных количеств этилентиомочевина (ЭТМ) в почвах, воде и с/х продуктах [68]. ЭТМ, обладающая канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, является также метаболитом фунгицидов группы этиленбисдифтиокарбаминовой кислоты (поликарбамина, манеба, цинеба и др.). Для определения ЭТМ в почве (воде, фруктах, овощах, корнеплодах и зерновых) его извлекали метанолом с одновременным получением бензильного производного по реакции с бензилхлоридом. Добавляли HCl, подкисленный раствор экстрагировали хлороформом, удаляли

растворитель и получали производное с перфтормасляным ангидридом в присутствии триметиламина. Полученное гептахлорпроизводное экстрагировали бензолом и хроматографировали экстракт с ЭЗД на трех колонках с НФЖ различной полярности — силиконами OV-17, OV-210 и SE-30.

После экстракционного извлечения из почвы сложная смесь азот/фосфор-содержащих пестицидов анализировалась методом ГХ/ТИД (рис. III.18). Пестициды разделяли на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с

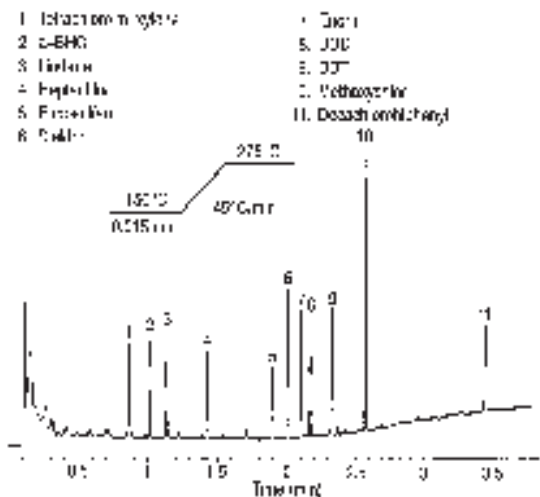


Рис. III.17. Хроматограмма хлор-содержащих пестицидов, полученная методом ГХ/ЭЗД после экстракционного извлечения их из почвы [22]. Пояснения в тексте.

силиконом HP-5MS при программировании температуры (80–178–205–310°C) со скоростью подъема температуры по этапам — 30,2 и 30°C/мин соответственно [22]. Конечная температура (310°C) выдерживалась в течение 4 мин. Давление газа-носителя (гелий, 30 см/с при 80°C) также программировалось. Температура детектора (ТИД) 290°C, а расход поддувочного газа (гелий) и водорода составлял 30 и 4 мл/мин соответственно; температура испарителя 260°C.

Определение линдана, гептахлора, диэльдрина, эндрина и ДДТ в почве основано на экстракции образцов метанолом, разбавлении экстракта водой до содержания растворителя 70%, фильтровании экстракта и очистке его методом ТФЭ (см. раздел 2.3 в главе II) в патроне с 500 г силикагеля S_{18} . Мешающие примеси элюировали из патрона с сорбентом 1%-ным водным раствором метанола, высушивали сорбент воздухом и элюировали контролируемые компоненты гексаном [70]. Полученный экстракт анализировали на капиллярной колонке (30 м Ч 0,32 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом DB-5 при 220°C с ЭЗД (300°C). Испаритель 250°C.

Степень извлечения пестицидов метанолом 83–106%, что лучше, чем при экстракции смесью метанола с водой или ацетонитрила с водой. Продолжительность анализа 24 мин. Эту методику применяли для изучения выщелачивания линдана из почв дождевой водой и его перемещения в слоях почвы.

Для определения пестицидов в растворах (вода, почвенные экстракты, экс-

EPA-416 (pesticides) (continued)

1. Dieldrin	11. Chlorpyrifos	17. Terbufos	33. Azinphos	39. Endosulfan	45. Isazoxystrobin
2. DDT	12. Carbaryl	18. Fenoxystrobin	34. Fenitrothion	40. Fenoxystrobin	46. Fenoxystrobin
3. Dieldrin	13. Chlorpyrifos	19. Dieldrin	35. Fenitrothion	41. Fenoxystrobin	47. Fenoxystrobin
4. Dieldrin	14. Chlorpyrifos	20. Dieldrin	36. Fenitrothion	42. Fenoxystrobin	48. Fenoxystrobin
5. Dieldrin	15. Chlorpyrifos	21. Dieldrin	37. Fenitrothion	43. Fenoxystrobin	49. Fenoxystrobin
6. Dieldrin	16. Chlorpyrifos	22. Dieldrin	38. Fenitrothion	44. Fenoxystrobin	50. Fenoxystrobin
7. Dieldrin	17. Chlorpyrifos	23. Dieldrin	39. Fenitrothion	45. Fenoxystrobin	51. Fenoxystrobin
8. Dieldrin	18. Chlorpyrifos	24. Dieldrin	40. Fenitrothion	46. Fenoxystrobin	52. Fenoxystrobin
9. Dieldrin	19. Chlorpyrifos	25. Dieldrin	41. Fenitrothion	47. Fenoxystrobin	53. Fenoxystrobin
10. Dieldrin	20. Chlorpyrifos	26. Dieldrin	42. Fenitrothion	48. Fenoxystrobin	54. Fenoxystrobin

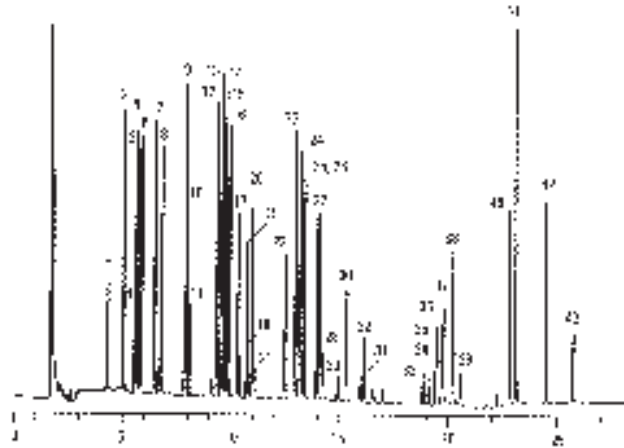


Рис. III.18. Хроматограмма азот/фосфорсодержащих пестицидов, полученная после извлечения их из почвы с помощью жидкостной экстракции [22]. Пояснения в тексте.

тракты твердых отходов и др.) можно использовать капиллярный электрофорез [22, 69]. На рис. III.19 изображена электрофореграмма почвенного экстракта пестицидов, полученная на капилляре (64,5 см Ч 50 мкм) в буферном электролите (50 мМ бората; pH=9,3; 50 мМ SDS) при температуре 25°C и напряжении 30 кВ. Детектор УФД (208/8 нм и 350/80 нм) [69]. Концентрация каждого пестицида около 1 ppm.

Полихлорбифенилы, добавляемые к пестицидам для усиления их действия, такие же опасные супертоксиканты, как и сами пестициды. Трудности анализа ПХБ связаны с тем, что существует более 200 изомеров этих соединений, и в почве наряду с пестицидами может присутствовать одновременно несколько десятков ПХБ.

Уникальная хроматограмма (рис. III.19-А) разделения всех 209 изомеров ПХБ [173] была получена на капиллярной колонке из плавленого кварца (100 м Ч 0,25 мм, пленка 0,10 мкм) с CP-Sil 5 C18 (специальная НЖФ для разделения ПХБ) при программировании температуры от 75°C (2 мин) до 150°C со скоростью 15°C/мин и далее — от 150°C до 300°C со скоростью подъема температуры 0,75°C/мин. Детектор ЭЗД (300°C), поддувочный газ азот (35 мл/мин), газ-носитель гелий (350 кПа), температура испарителя 250°C (1 мин). Величина пробы 1 мкл.

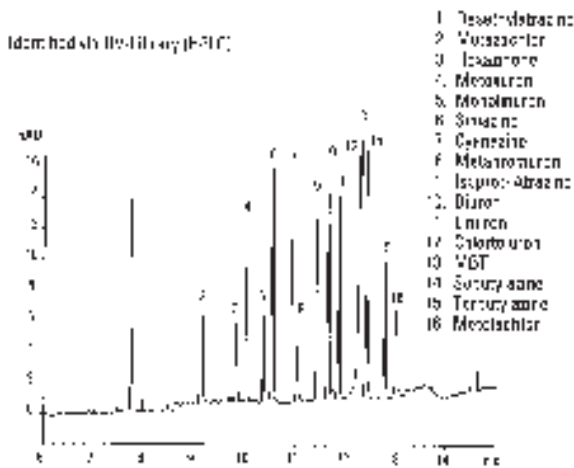


Рис. III.19. Электрофореграмма почвенного экстракта пестицидов [22, 69]. Пояснения в тексте.

Такую хроматограмму можно использовать в качестве эталона для идентификации ПХБ в почве или воде методом сравнения хроматографических спектров [6], полученных в одинаковых условиях.

При определении следовых количеств ПХБ в почвах пробоподготовка примерно такая же, что и при анализе пестицидов: экстракция контролируемых компонентов органическим растворителем, очистка с помощью ТФЭ (см. раздел 2.3 в главе II), элюирование и концентрирование аналита и его анализ методом ГХ/ЭЗД. На рис. III.20 и III.21 приведены хроматограммы ПХБ и смеси ПХБ с хлорсодержащими пестицидами, полученные после экстракционного извлечения этих токсичных соединений из почвы.

В первом случае изомерные ПХБ разделяли на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом HP-5MS при программировании температуры и применении микро-ЭЗД (его чувствительность значительно выше, чем у традиционных вариантов ЭЗД). Температура детектора 330°C, газ-носитель He (1,4 мл/мин), проба 1 мкл. Как видно из этой хроматограммы, в приведенных выше условиях все изомеры ПХБ полностью разделяются.

Капиллярная колонка (30 м Ч 0,53 мм, пленка 0,5 мкм) с более полярной НЖФ — силиконом HP-608 [22] позволяет разделить смесь ПХБ с хлорсодержащими пестицидами (рис. III.21) при программировании температуры и применении ЭЗД (320°C). Газ-носитель гелий (20 см/с при 80°C), температура испарителя 250°C, поддувочный газ — азот (65 мл/мин), объем пробы 1 мкл.

4.2.6. Сложные смеси загрязнений

Пробоподготовка во многом определяет надежность получаемых результатов, особенно правильность идентификации целевых компонентов [6]. Тем не менее, часто даже при тщательной предварительной обработке пробы в анализе остается много мешающих примесей, и надежная идентификация традиционными методами остается проблематичной.

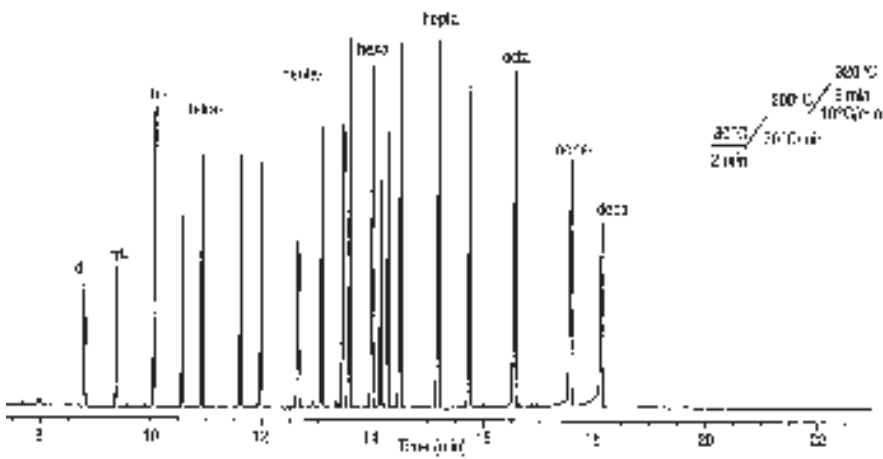


Рис. III.20. Хроматограмма почвенного экстракта ПХБ [22]. Пояснения в тексте.

Так, при определении в почве и поверхностных водах хлорсодержащих пестицидов (см. также главу II) вполне достаточно жидкостной экстракции и очистки экстракта методом ТФЭ (см. выше). При использовании специфического к хлорсодержащим пестицидам ЭЗД или детектора Холла (идеально — их комбинации) после такой пробоподготовки результаты будут надежными.

Однако при анализе более сложных матриц, например, почвенных экстрактов, содержащих пестициды с атомами хлора, фосфора, азота и др., или в случае

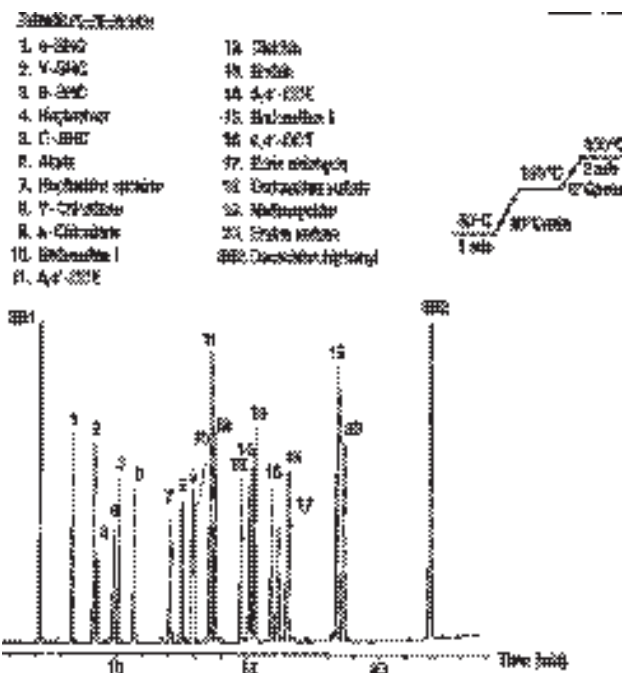


Рис. III.21. Хроматограмма почвенного экстракта ПХБ и пестицидов [22]. Пояснения в тексте.

сильно загрязненных почв (нефтеродукты, ПАУ, ПХБ, хлорфенолы, нитроароматические соединения и др.) результаты идентификации целевых компонентов будут далеко не однозначными даже после самой тщательной пробоподготовки. В подобных случаях в составе загрязнений следует разбираться с помощью ГХ/МС, ГХ/АЭД или их комбинации, или с привлечением других гибридных методов [6].

Примером сложной смеси загрязнений почвы может служить хроматограмма на рис. III.22 (смесь ПАУ, ПХБ, пестицидов, фталатов и др.) или хроматограммы на рис. III.7 и III.8 (амины, нитрозамины, амиды, хлор- и нитрофенолы, ароматические нитросоединения, хлоруглеродороды, фталаты, ПАУ, пестициды, ПХБ, кетоны и др.). Во всех этих случаях после соответствующей пробоподготовки (см. выше) был использован метод ГХ/МС. Однако не менее надежным, а иногда просто необходимым, является метод ГХ/АЭД, с помощью которого можно установить присутствие в анализируемом образце почвы (воды или воздуха) любых функциональных групп, а уже на следующем этапе идентификации — конкретные соединения методами ГХ/ПВД/ЭЗД/ПФД/ТИД и др. или с помощью ГХ/МС.

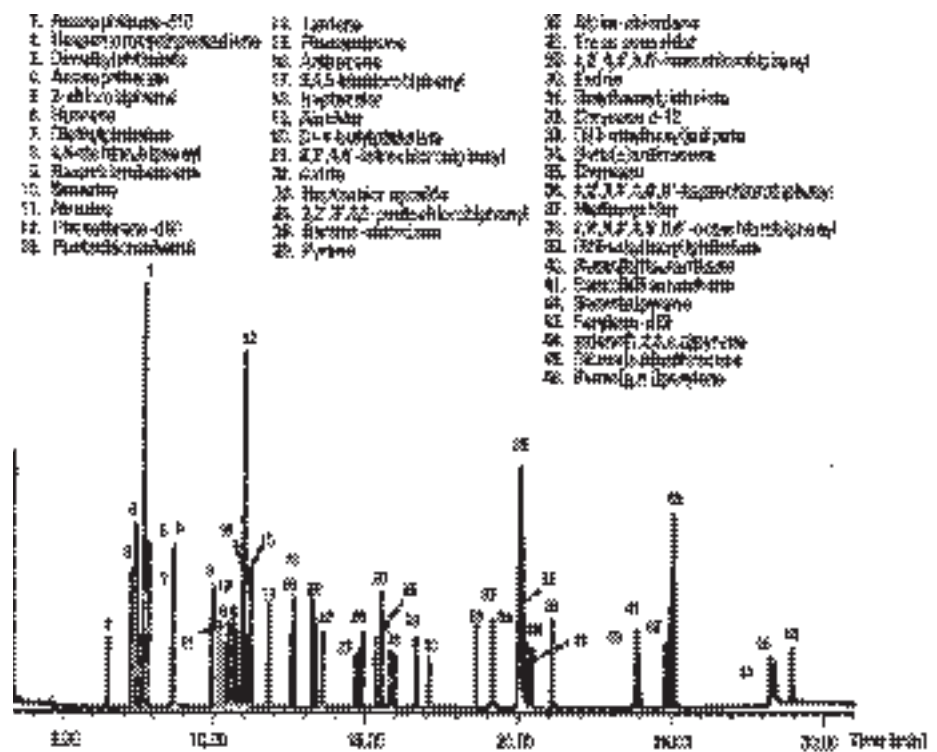


Рис. III.22. Хроматограмма малолетучих органических соединений, выделенных из почвы с помощью жидкостной экстракции [22]. Капиллярная колонка (30 м x 0,25 мм) с силиконом HP-5 MS. Программирование температуры (45–160–300°C). Детектор МСД ($m/z = 5-450$). Испаритель 250°. Газ-носитель He. Проба 6 мкл.

Хорошим примером подобной методики может служить, например, обнаружение неизвестных соединений на свалке твердых химических отходов (рис. III.23 и III.24).

Рис. III.23 иллюстрирует скрининг неизвестных токсичных соединений в экстракте твердых отходов на химической свалке [71]. На хроматографе с АЭД были идентифицированы 9 различных элементов, после чего в аналогичных условиях были идентифицированы индивидуальные соединения (бензальдегид и хлоруглеводороды), попадающие в атмосферный воздух из химических отходов (рис. III.24). Эти опасные компоненты разделяли на капиллярной колонке (25 м Ч 0,2 мм) с Ультра 2 (фенилметилсиликон) при программировании температуры и применения АЭД [71]. Сравнение двух хроматограмм на рис. III.24 — соединения углерода (вверху) и хлорсодержащие ЛОС (внизу) показывает, что АЭД дает возможность практически однозначно идентифицировать целевые компоненты даже в очень сложных матрицах.

Другим примером эффективности использования пробоподготовки в комбинации с селективным детектором может служить определение компонентов сложных смесей серусодержащих соединений в донных осадках [72]. Образцы экстрагировали смесью толуол/метанол (1:3) в течение 40 ч, экстракт очищали от элементной серы на колонке с порошкообразной активной медью (см. главу II) и разделяли на три фракции методом ТФЭ, используя колонку с оксидом алюминия.

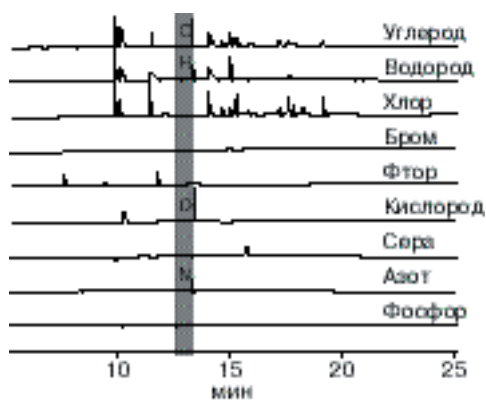


Рис. III.23. Хроматографические профили элементов, обнаруженных в твердых отходах на химической свалке [71].

Сорбированные на Al_2O_3 соединения элюировали различными органическими растворителями: галоидные углеводороды — пентаном, ПАУ — толуолом, гетероциклические соединения — смесью толуол/метанол. В последней фракции методом ГХ/ПФД определяли высокомолекулярные соединения серы — дибутилтиофен и его алкильные гомологи. Методику использовали для исследования загрязнений в донных осадках р. Эльба.

Аналогичным образом можно определять и галогенсодержащие токсиканты различной природы, используя комбинацию пробоподготовки и специфичный к галоидам ЭЗД. При определении в почве трифторацетата натрия [73] навеску (1–2 г почвы) заливали 4 мл воды, встряхивали, экстрагировали в течение 20 мин

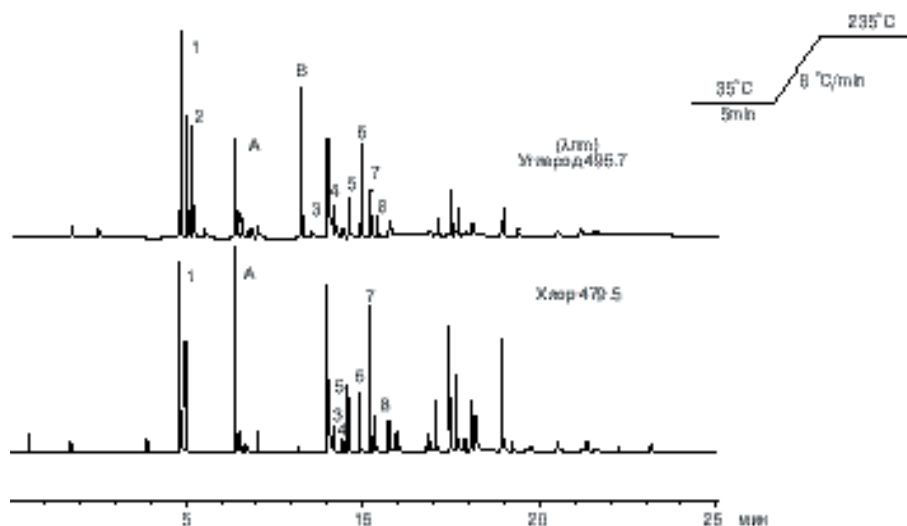


Рис. III.24. Хроматографическое разделение и идентификация токсичных хлорсодержащих органических соединений, выделенных из твердых отходов на химической свалке [71]: 1 — хлортолуол; 2 — бензальдегид; А — 1,4-дихлорбензол; В — нитробензол; 3 — хлорбензальдегид; 4 — бензилхлорид; 5 — дихлортолуол; 6 — борнилхлорид; 7 — трихлорбензол; 8 — хлорбензилхлорид.

(20–22°C), центрифугировали 15–20 мин, экстрагировали жидкость над осадком гексаном (2 Ч 3 мл), отбирали органический слой, добавляли к водному слою 100 мкл 2 М HCl и 3 мл этаноламина, встряхивали и отделяли органическую фазу.

К 100 мкл полученного раствора добавляли 5 мл ацетона и 20 мкл раствора реагента (500 мкл пентафторбензилбромида в 10 мл 2,2,4-триметилпентана), перемешивали и нагревали 1 ч в закрытом сосуде. Полученный продукт (пентафторбензильное производное) анализировали на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с силиконом DB-5 (пленка 1,5 мкм) при программировании температуры (60–120°C) со скоростью 4°C/мин с ЭЗД. Такая комбинация пробоподготовки, дериватизации и использования специфического к галогенам ЭЗД позволяет добиваться абсолютной надежности идентификации целевого компонента [6].

Тщательная пробоподготовка в сочетании с ГХ/ПИД и ГХ/ПФД/ХЛД-серный дает возможность определять в сложных экологических пробах (экстракты почв, донных отложений, уличной пыли и др.) целую гамму токсичных азот- и серусодержащих соединений (CS₂, ДМДС, тиофен, бензтиофен, дибензтиофен, бензтиазолы и др.) [74, 75], а также следовые количества пестицидов, ПХБ, триазинов и др. токсикантов с помощью ГХ/АЭД и ГХ/МС [76].

После жидкостной экстракции загрязняющих почву веществ можно использовать все приемы пробоподготовки водных образцов (см. главу II) и применять соответствующие методики для определения контролируемых компонентов в почве и донных осадках: анилины и нитроароматические соединения (ГХ/МСД/ТИД); пестициды, полихлорбифенилы и полибромбифенилы (ГХ/ТИД/ЭЗД); бензидины (ВЭЖХ/детектор Холла); гербициды на основе феноксиуксусных

кислот и бентазон (ГХ/МС и ВЭЖХ/УФ); гербициды на основе фенилмочевины и пиразон (ВЭЖХ/УФ); триазиновые гербициды (ВЭЖХ/УФ и ГХ/МС); хлоральгидрат (дериватизация и ГХ/МС).

4.2.7. Диоксины

Особенно важен анализ почвы на диоксины (хотя в России ПДК для диоксинов в почве не установлена), из которой они попадают в поверхностные и подземные воды и теоретически могут оказаться в питьевой и даже в водопроводной воде*.

В настоящее время в России функционирует 160 промышленных технологий, в результате которых в окружающую среду поступают диоксины и родственные им соединения. Диоксины, ПХБ, ДДТ и другие супертоксиканты входят в список 12 наиболее токсичных органических веществ, содержания которых должны обязательно контролироваться в объектах окружающей среды во всех странах мира.

Для определения диоксинов в почве их извлекают экстракцией органическими растворителями, очищают экстракт методом ТФЭ (см. раздел 2.3.1 в главе II) и после концентрирования элюата исследуют его методом ГХ/МС высокого разрешения [6, 78].

20 г сухой почвы смешивают с сульфатом натрия в соотношении (1:1) и экстрагируют образец 300 мл смеси гексана с ацетоном (1:1) в проточном экстракторе в течение 30 мин при температуре 70°C. При этом ацетон испаряется и остается экстракт целевых компонентов в н-гексане. Далее экстракт пропускают через многослойную колонку: слой силикагеля, импрегнированного концентрированной серной кислотой, слой силиката калия, а между ними слой сульфата натрия. Вся органика осмолается и остается в этой колонке, а экстракт диоксинов упаривают в роторном испарителе до объема 5 мл [79, 80].

Полученный экстракт очищают от оставшихся примесей органических соединений (углеводороды, хлоруглеводороды и др.) на колонке с оксидом алюминия, используя в качестве элюента для промывки сорбента (см. раздел 2.3.1. в главе II) гексан и 5%-ный раствор метиленхлорида в гексане. Эти фракции отбрасываются, а окончательное элюирование диоксинов осуществляют смесью метиленхлорида с гексаном (1:1). Элюат собирают и упаривают до 1 капли, которую анализируют методом ГХ/МС.

Для определения органических загрязнений снежного покрова [157] (Финский залив) талый снег (3–6 л) после добавления системы внутренних стандартов (по 1 мкг/л для макроколичеств и 1 нг для диоксинов и дибензофуранов) экстрагировали н-гексаном (2 Ч 100 мл), подкисляли экстракт (рН=2) и снова экстрагировали метиленхлоридом (2 Ч 100 мл). Экстракт анализировали методом ГХ/МС для обнаружения органических соединений различных классов. Были обнаружены и определены количественно пестициды, ПАУ, алкилфенолы, алкилфосфаты, алкилнафталины, жирные кислоты, а также диоксины и дибензофураны. Концентрации диоксинов составляли 1–100 пг/л. ПДК для диоксинов в воде (Россия) составляет 20 пг/л.

Обычно для анализа применяют капиллярные колонки с различными силико-

* В США для почвы ПДК диоксинов составляет 1 нг/кг.

новыми НЖФ и программирование температуры в интервале 100–300°C. Однако на неполярных и среднеполярных силиконах можно получить лишь хорошее групповое разделение диоксинов, например, на метилсиликонах (HP-1, SPSil 5CB, DB-1, OV-101 и др.). Полное разделение всех изомерных диоксинов и дибензофуранов можно получить на высокополярных НЖФ, содержащих цианопропильные группы, например, CPSil 88 (100% цианопропилсиликон), который рекомендован в США для разделения диоксинов и дибензофуранов [81] — метод EPA 8280. Аналогами этой НЖФ являются DB-23, SP-2330, Silar-10CP и др.

Сказанное можно проиллюстрировать хроматограммой на рис. III.25. Как видно из рис. III.25, происходит не только групповое разделение изомеров (тетра-, пента-, гекса-, гепта- и окта-), но и полное разделение изомеров в каждой из групп, в частности, разделение всех наиболее токсичных изомеров 2,3,7,8-ГХДД (верхняя хроматограмма). Эта высокополярная НЖФ (в комбинации с оптимальным программированием температуры) дает возможность полного разделения диоксинов, причем время удерживания изомеров четко возрастает с увеличением количества атомов хлора в молекуле диоксина.

Надежная (достоверная) идентификация изомерных диоксинов и дибензофуранов возможна лишь в случае полного разделения контролируемых компонентов (высокоэффективная капиллярная колонка с силиконовой НЖФ и оптимальный вариант программирования температуры) и использования изотопномеченных (^{13}C) стандартов (метод изотопного разбавления) и масс-спектрометра (или его комбинации с ЭЗД) в качестве детектора [6]. Совершенствование техники хромато-масс-спектрального определения диоксинов позволило внедрить в экоаналитическую практику рутинные методики для контроля на содержание супертоксиантов пищевых продуктов (мясо, рыба, молоко, масло и др.), овощей, фруктов и зелени, для определения диоксинов и дибензофуранов в воздухе (выбросы химических и мусоро-сжигательных заводов, атмосфера и воздух рабочей зоны), воде (сточные, поверхностные воды, питьевая и водопроводная вода), в почве и донных отложениях [82–86, 192].

На рис. III.26 приведена хроматограмма диоксинов, выделенных из городского мусора, а идентифицированные по масс-спектрам изомерные диоксины перечислены в табл. III.4.

Таблица III.4. Ионы, регистрируемые в режиме СИД во время ХМС анализа экстракта образца городского мусора [82]

Определяемое соединение	Формула	m/z	Теоретическое отношение
Гептахлордибензо-п-диоксин	$\text{C}_{12}\text{HO}_2\text{Cl}_7$	421,8	44
		423,8	100
		425,8	97
Гептахлордибензофуран	$\text{C}_{12}\text{HOCl}_7$	405,8	44
		407,8	100
		409,8	97
		457,7	88
Октахлордибензо-п-диоксин	$\text{C}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_8$	459,7	100
		441,7	88
Октахлордибензофуран	$\text{C}_{12}\text{OCl}_8$	443,7	100
		469,7	88
Октахлор[^{13}C]-дибензо-п-диоксин	$^{13}\text{C}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_8$	471,7	100

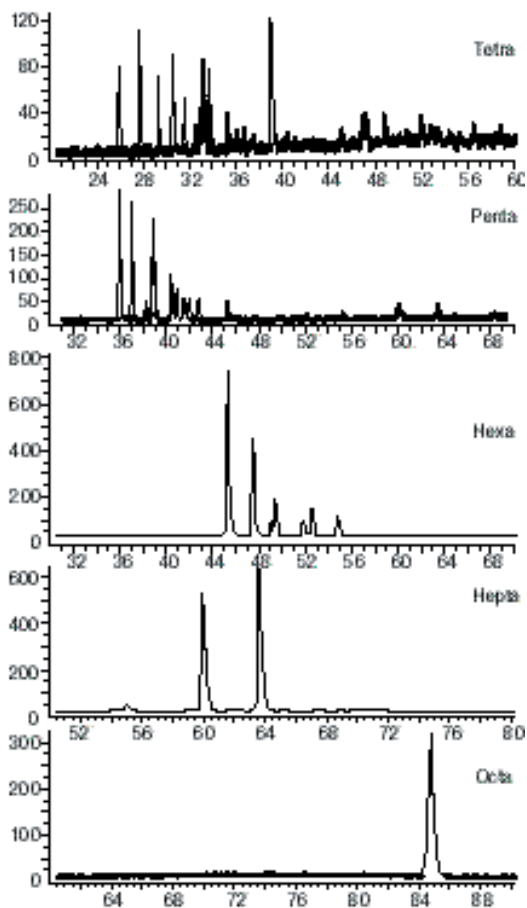


Рис. III.25. Хроматограмма разделения диоксинов, полученная на капиллярной колонке из плавленного кварца (50 м Ч 0,25 мм) с цианопропилсиликоном CPSil88 при программировании температуры в пределах 80–190–230°C и применении масс-спектрометра в качестве детектора (вариант селективного мониторинга ионов) [135].

Как видно из рис. III.26 и табл. III.4, два соединения, которые надо было определить количественно, представляют собой изомеры молекулярной формулы $C_{12}HO_2Cl_7$ (молекулярная масса 422). Идентификация проводилась в режиме СИД — селективного ионного детектирования. Оказалось, что пики 2 и 4 (хроматограмма на рис. III.26) соответствуют двум изомерам формулы $C_{12}HO_2Cl_7$. Надежность идентификации не вызывала сомнений, так как в конце анализа было обнаружено точное совпадение времен удерживания пиков 2 и 4 с временами удерживания стандартов, проанализированных в тех же условиях хроматографического эксперимента.

На рис. III.27 представлены масс-хроматограммы сложной смеси загрязняющих веществ в экстракте образца почвы, в котором были идентифицированы изомеры диоксинов (ТХДД) по масс-спектрам и эталонным образцам. Предел обнаружения ТХДД в образце почвы составил 0,5 пг/г почвы (анализ на приборе высокого разрешения). Суммарная концентрация ТХДД, которая была определе-

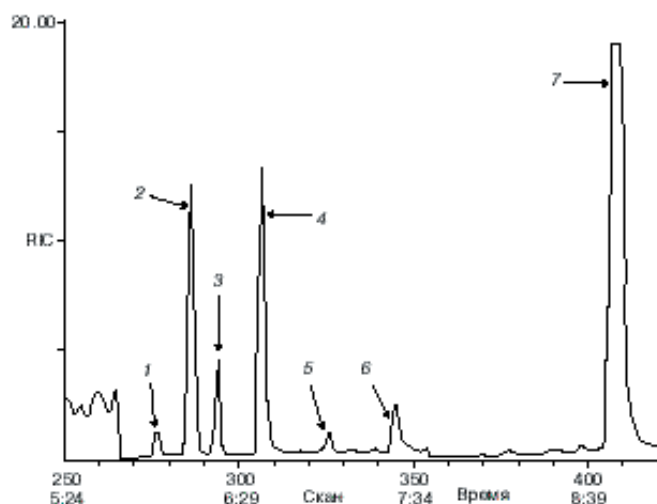


Рис. III.26. ГХ/МС-анализ экстракта городского мусора: хроматограмма зарегистрирована по суммарному ионному току, полученному при сканировании 12 ионов [82].

на с помощью масс-спектрометра низкого разрешения, составила 20 пг/г. Различие между полученными результатами обусловлено наличием мешающих компонентов, которые зарегистрированы масс-спектрометром низкого разрешения и исключены при использовании масс-спектрометра высокого разрешения.

4.2.8. Металлорганические соединения

Серьезные успехи, достигнутые в области газохроматографического анализа углеводородов и их производных послужили стимулом для использования этого метода в анализе неорганических и металлорганических соединений.

Металлорганические соединения относятся к одним из самых токсичных и опасных загрязнений объектов окружающей среды (воздух, вода, почва, донные осадки, растительность, пищевые продукты и др.) [41]. До недавнего времени идентификация и определение металлорганических соединений (МОС) в смесях с органическими соединениями было проблематичным, поскольку чисто спектральные методики не дают информации об индивидуальных МОС, особенно в смесях с ЛОС, а в газовой хроматографии, способной разделять практически любые смеси веществ, отсутствовали элементспецифические детекторы.

Теперь положение изменилось, и такие хроматографические детекторы, как ААС, МПД и АЭД способны в одной пробе детектировать 20–30 элементов в форме МОС или неорганических соединений [87–89]. Особенно эффективны элементспецифические детекторы — ААС [90] и АЭД [90, 91], широко применяемые для обнаружения очень низких содержаний МОС в различных объектах, а также для целей идентификации ЛОС с различными функциональными группами на фоне углеводородов. В последнем случае, в частности, возможно получение «профилей» О-, N- и серусодержащих соединений в бензине и сырой нефти и экологических пробах.

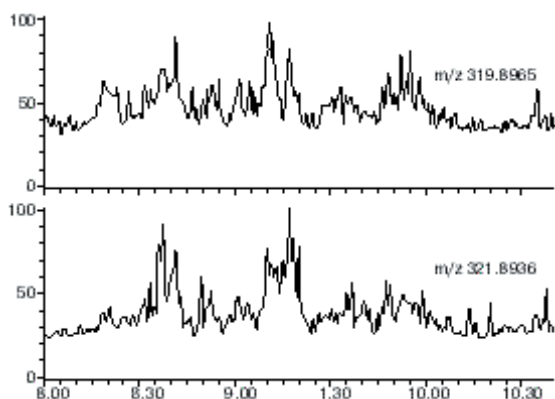


Рис. III.27. Определение изомеров ГХДД в экстракте образца почвы, проведенное при среднем значении (12000) разрешения масс-спектрометра [82].

Не утратил своего значения и ЭЗД — с его помощью можно надежно идентифицировать и определять многие неорганические вещества и МОС в форме комплексов с диэтилдитиокарбаминатами, соединения ртути — в виде алкильных производных, соединения селена — в виде пиаселенолов, а также определять неорганические ионы (цианиды и роданиды — в виде бромциана; фторид-ион — в виде фторсиланов; йодиды — в форме моноацетона и т. д.) [92, 93].

Следовые количества металлов (кадмий, медь, никель, свинец, цинк) в почвах можно определять прямым методом с помощью ААС и АЭД-спектрометров после экстракции водным раствором, содержащим нитрат аммония [94]. Однако гораздо чаще (особенно при необходимости определения МОС или их смесей с ЛОС) применяют ГХ/ААС или ГХ/АЭД, причем целевые компоненты предварительно дериватизируют и определяют их в виде летучих производных — гидридов или алкильных соединений [95].

Соединения ртути Ртутьорганические соединения определяют в почве, донных отложениях и твердых отходах после их извлечения из образцов методом ЖЭ с одновременным получением производных целевых компонентов [6].

Для определения диэтилртути в донных осадках методом ГХ/ААС пробу обрабатывали раствором ЭДТА в *n*-октане и после центрифугирования вводили концентрированный раствор в хроматографическую систему [96]. Предел обнаружения 0,1 нг при $S_r = 0,014$. При определении степени метилирования ртути в донных отложениях использовали стабильные изотопы и ГХ/МС/ИСП [97]. На основе измерения величин изотопных соотношений были рассчитаны скорости метилирования ртути, которые могут быть очень низкими. В 0,3 г сухого образца S_H для CH_3Hg и Hg составлял соответственно 2 и 0,01 пг/г.

ГХ/МС-метод определения неорганической ртути в почвах [98] основан на предварительном алкилировании ртути действием $K_3[Co(CN)_5CH_3]$ в среде насыщенного раствора хлорида натрия с последующим сорбционным выделением (метод ТФЭ) производных. S_H для CH_3HgCl и $(CH_3)_2Hg$ составляет 1 ppm ртути.

Полностью автоматизированная газохроматографическая система для определения химических форм нахождения ртути в донных отложениях (природных водах, рыбе и других биологических объектах) предполагает выделение галогенидов металлов и этилртути из матрицы действием бромида калия и солей меди,

экстракцию их метиленхлоридом и анализ экстракта на газовом хроматографе с атомно-флуоресцентным детектором. Предел обнаружения 0,2 нг ртути [99].

Соединения свинца Газохроматографический метод идентификации и определения алкильных соединений свинца в экологических пробах, основанный на использовании ААС с непламенной атомизацией, заключается в предварительном превращении контролируемых компонентов в бутилпроизводные по реакции Гриньяра или экстракции три- и диалкилсвинца в виде дитиокарбаминатов [100].

Для определения свинецорганических соединений в торфе и воде используют ГХ/АЭД/ИСП с предварительным получением производных (бутилирование в ацетатном буферном растворе по реакции с тетрабутилборатом тетрабутиламмония) [101]. Продукты реакции экстрагируют гексаном и выделяют при подкислении раствора. Предел обнаружения 13 нг/л (для воды). Полученные данные сопоставлялись с результатами определения соединений свинца по методике, основанной на получении производных по реакции Гриньяра.

При определении $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ в дорожной пыли и дождевой воде было синтезировано летучее производное триметилсвинца — $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_2\text{H}_5$ [102]. Пробы пыли экстрагировали водой, добавляли ацетатный буфер (рН=2) и 100 мкл 0,35%-ного раствора тетраэтилбората натрия в щелочи (1%-ный раствор). Полученные летучие продукты — реакции — $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_2\text{H}_5$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ поглощали в V-образной ловушке с 10% OV-101 на хромосорбе W-HP, охлаждаемой жидким азотом. Затем ловушку нагревали до 63°C и вытесняли аналит в токе гелия в систему ГХ/ААС (детектирование при 283,3 нм).

Соединения олова Список приоритетных для ЕС загрязнителей включает 8 оловоорганических соединений (моно-, ди-, три- и тетраалкилированные ООС; см. главу II), которые после дериватизации могут быть проанализированы методом капиллярной хроматографии с АЭД или масс-спектрометрическим детектором [6].

Обнаружение, идентификацию и определение токсичных алкильных соединений олова в донных отложениях, почве, воде и тканях рыб чаще всего осуществляют путем дериватизации их в летучие гидриды [103, 104] или этильные производные [105]. Сначала алкильные соединения олова превращают в хлориды действием HCl, экстрагируют хлориды органическим растворителем (гексан, этилацетат, смесь HCl и метанола, толуола и бутилацетата и др.) и восстанавливают их в соответствующие гидриды в реакторе с NaBH_4 или в этильные производные в реакторе с $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [6].

Смеси гидридов анализируют обычно на капиллярных колонках с силиконовыми НЖФ, а в качестве детекторов применяют ЭЗД, ПФД, ААС или АЭД. Применение ЭЗД позволяет определять в донных осадках 0,03 мкг/г трибутиллова и 0,02 мкг/г трициклогексиллова [6].

Моно-, ди- и тризамещенные ООС экстрагировались из почвы 0,25%-ным раствором трополона (2-гидрокси-2,4,6-циклогептатриен-1-он) в эфире [106]. Экстракты обрабатывали 2 М раствором этилмагнийбромида (реакция Гриньяра), и полученные производные (тетразамещенные ООС) хроматографировали на стеклянной капиллярной колонке с силиконовой НЖФ и с ПФД. Одна из

полученных хроматограмм приведена на рис. III.28.

Экстракцию трополоном (циклический кетон) широко используют для извлечения ООС из вод в стандартных методиках США и ЕС (см. главу II) с последующим превращением целевых компонентов в алкильные производные по реакции Гриньяра и их анализом методами ГХ/МС или ГХ/АЭД. Можно воспользоваться и методиками на основе ГХ/ПФД. Так, при определении трибутилолова, диметилбутилолова и метилдибутилолова в донных осадках и рыбе к образцам добавляли 40 мл концентрированной HCl, выпаривали 2 ч и добавляли 10 мл 48% HBr, экстрагировали 100 мл 0,05%-ного раствора трополона в пентане в течение 2 мин.

Органический слой отделяли, высушивали безводным сульфатом магния и получали производные целевых компонентов по реакции Гриньяра с пентилмагнийбромидом. Продукты реакции очищали, высушивали, концентрировали выпариванием в роторном испарителе и вводили 5 мкл полученного концентрата в хроматограф с ПФД и капиллярной колонкой (12 м Ч 0,53 мм) с ВР-1 (пленка 3 мкм), температура которой программировалась в интервале 50–250°C со скоростью 10°C/мин. Внутренний стандарт — 3 мкг диметилхлорида олова. Детектирование ПФД в диапазоне 300–800 нм (максимум при 380 нм) [107].

Для определения трибутилолова и продуктов его разложения (ди- и монобутилолово) в донных осадках на севере Испании [104] использовали ЖЭ, генерирование и криогенное улавливание гидридов с последующим их анализом методом ГХ/ААС. Самая низкая чувствительность была достигнута лишь для трибутилолова, которое является самым токсичным из всех ООС и имеет очень высокую т. кип.

Другая методика определения этих же ООС основана на извлечении их из морских и речных отложений в гаванях с помощью смеси метанола и хлороводородной кислоты с последующим взаимодействием с $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ в среде уксусной кислоты. Образовавшиеся этильные производные собирали в охлаждаемой жидким азотом (–196°C) ловушке, нагревали ее до 200°C и десорбированные соединения анализировали методом ГХ/ААС [105]. Время анализа 4 мин (без пробоподготовки), а C_H равен 0,44 нг олова/г сухого остатка (р. Майн).

Высокой надежностью обладает методика обнаружения очень низких содержаний моно-, ди-, три- и тетраалкильных соединений олова, выделенных из донных осадков и природных вод в форме соответствующих диэтилдитиокарбаминатов и затем превращенных в производные по реакции с пентилмагнийбромидом [108]. Продукты реакции хроматографировали на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм, пленка 0,17 мкм) с силиконом НР-1 при программировании температуры от 60–80°C до 230°C со скоростью 15–20°C/мин с применением АЭД. C_H равен 0,05 пг.

Этот детектор является элементспецифическим и дает возможность однозначной идентификации элементов (в том числе металлов и МОС) в самых сложных матрицах. Рис. III.29 иллюстрирует возможности АЭД при идентификации ООС в морских донных осадках [71]. После извлечения из образцов с помощью ЖЭ соединения олова разделяли на капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с силиконами НР-1 и НР-5 при программировании температуры и применении АЭД. Как видно из этой хроматограммы, многочисленные ЛОС различных классов, обыч-

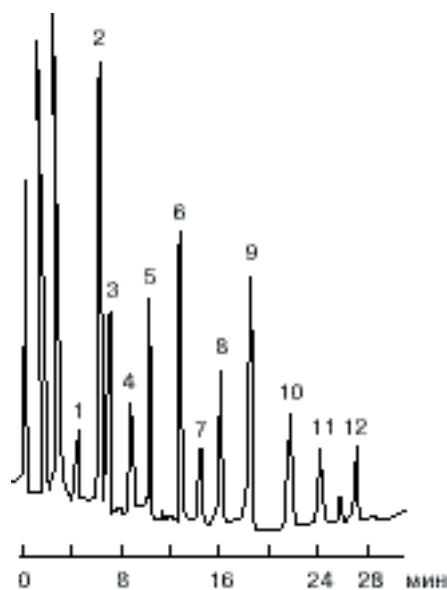


Рис. III.28. Хроматограмма раствора, содержащего алкильные соединения олова [106], полученная на стеклянной капиллярной колонке (30 м x 0,3 мм) с силиконом PS-225 и ПФД при программировании температуры в интервале 20–220°C: 1 — диметилдиэтилолово; 2 — триметилбутилолово; 3 — метилтриэтилолово; 4 — диметилэтилбутилолово; 5 — тетраэтилолово; 6 — метилдиэтилбутилолово; 7 — диметилдибутилолово; 8 — бутилтриэтилолово; 9 — метилэтилдибутилолово; 10 — дибутилдиэтилолово; 11 — метилтрибутилолово; 12 — трибутилэтилолово.

но присутствующие в загрязненных осадках и почвах, не дают пиков в режиме регистрации эмиссионных линий олова (303 нм) и не мешают идентификации целевых компонентов.

Следует упомянуть и оригинальную методику определения следовых количеств технеция в различных матрицах [109]. Технеций извлекали из почвы в виде комплекса с 4%-ным раствором трипентиламина в 2 М серной кислоте, очищали экстракт методом ТФЭ на колонке с силикагелем С18 (элюирование 1 М раствором аммиака). В элюате определяли Тс методом МС/ИСП. Методика позволяет отделить Тс от больших количеств α -излучающих радионуклидов и от обычно трудноотделяемого рутения.

4.3. Экстракция субкритической водой

Экстракционное извлечение загрязняющих веществ из почвы, донных отложений и твердых отходов органическими растворителями (см. раздел. 4.2) являются далеко не идеальным способом пробоподготовки. Органические растворители токсичны, дороги, а экстракция образцов почвы в аппарате Сокслета может длиться от 8 до 40 ч. Гораздо более эффективным растворителем, особенно для труднолетучих супертоксикантов типа диоксинов, оказалась вода в сверхкритическом состоянии — при температуре 250°C и давлении 50 атм. Этот способ пробоподготовки требует минимального количества времени (15–20 мин на собственно экстракцию), прост, дешев и позволяет извлекать из почвы целевые компоненты на 80–85%.

Большинство малолетучих органических соединений можно быстро и доста-

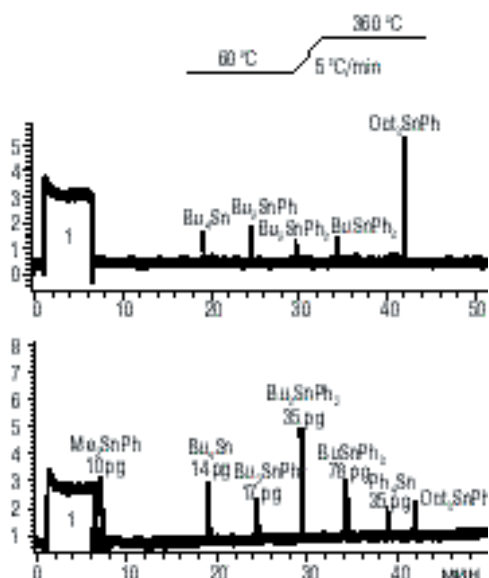


Рис. III.29. Идентификация органических соединений олова в морских осадках с помощью АЭД (внизу). Вверху — стандартный раствор соединений олова [71]. 1 — пик растворителя.

точно полно (70–80%) извлекать из почвы горячей водой под высоким давлением (аналогично СФЭ с помощью CO_2 , см. раздел 4.4), причем водные растворы иногда анализируют без дальнейшей пробоподготовки [110]. Анализ выполняют методом ГХ/МС после разделения контролируемых компонентов на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с силиконом DB–5.

4.3.1. Полициклические ароматические углеводороды

При определении ПАУ в донных осадках [111] образцы сначала экстрагируют горячей водой под высоким давлением, а затем очищают аналит методом ТФЭ в колонке с сорбентом, которая функционирует как колонка для жидкостной хроматографии и удаляет большинство органических соединений, сопутствующих ПАУ. Около 780 мкл полученного элюата (см. раздел 2.3 в главе II), содержащего ПАУ, вводили в автоматический газовый хроматограф для анализа. Чувствительность метода в 800 раз выше, чем в традиционных системах пробоподготовки, а для анализа требуется всего 10 мг образца. S_H менее 0,01 мкг/г при $S_r = 0,03–0,28$.

Для определения растворимости сорбата (10%-ная смесь ПАУ и пестицидов с песком) в сверхкритической воде (250°C и давление 400 бар) его помещали в термостат хроматографа (в уравнивающей ячейке), через которую пропускали постоянный поток воды (100 мкл/мин), после чего ее содержимое экстрагировали органическим растворителем и анализировали экстракт с помощью ГХ/ПИД и ГХ/МС [112]. Оказалось, что подъем температуры воды на 50°C увеличивает

растворимость органического сорбата на порядок. Например, растворимость хлорталонила возрастает с 0,27 мкг/г при 25°С до 23400 мкг/г при 250°С, т. е. Увеличивается в 13200 раз.

Простая и экспрессная методика определения в почве ПАУ, ПХБ и ароматических аминов [113, 114] с предварительным выделением их экстракцией горячей водой состоит в следующем. Образцы почвы (0,1–1 г) помещают в стальную ампулу емкостью 3,5 мл, добавляют воду, закрывают ампулу и нагревают ее в течение 15–60 мин при 250°С. После охлаждения извлекают из воды содержащиеся в ней органические соединения методом ТФМЭ (см. раздел 2.4 в главе II) и определяют ПАУ методом ГХ/МС, а ПХБ — с помощью ГХ/ЭЗД.

4.3.2. Пестициды

Экстракция горячей водой дает возможность извлекать из почв пестициды на 82–103% [115]. 200 мг почвы, содержащей 13 пестицидов, экстрагировали горячей водой (8 мл) при 90°С и скорости потока 0,5 л/мин, очищали экстракт на колонке с силикагелем С18 и анализировали хроматографическим методом.

Для экспрессного определения в почве хлорсодержащих гербицидов их извлекали из образцов субкритической водой, очищали экстракт, получали производные и анализировали их методами ГХ/МС и ГХ/ЭЗД [116]. Сухую почву (1,5 г) экстрагировали водой при температуре 100–150°С, экстракт гербицидов сорбировали на анионообменном диске SAX диаметром 1 см (см. раздел 2.3.4 в главе II), после чего в элюате (непосредственно на диске) получали производные гербицидов по реакции с N,O-ди (триметилсилил) трифторацетамидом, которые анализировали после разделения на капиллярной колонке (20 м x 0,32 мм) с силиконовой НЖФ. C_H составляет 0,01–0,5 ppm.

Диоксины Особенно удачным оказался метод экстракции суперкритической водой для извлечения из почвы диоксинов и родственных им супертоксикантов [6]. Для выделения полихлорированных дибензофуранов и полихлорированных нафталинов из почв, загрязненных промышленными предприятиями [17], использовали метод экстракции горячей водой при повышенных температуре и давлении. Количественная экстракция достигалась при 300°С и давлении 50 атм, после чего экстракт анализировали с помощью ГХ/МС. Отмечается, что после такой экстракции органических соединений токсичность почвы снижалась на 90%.

Специальная установка для экстракции супертоксикантов (диоксины, ПХБ, ПАУ, пестициды) суперкритической водой позволяет добиться извлечения для многих из них на уровне 85%, что ранее для этих соединений было невозможным* [79, 80].

Использование органических растворителей для извлечения диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) из почв чрезвычайно дорого [118]. Наиболее экономически доступным было бы извлечение диоксинов из почв с помощью воды, но при обычных условиях вода является слишком полярным растворителем и не обеспечивает высокой растворимости большинства органических загрязнителей. Однако при повышении ее температуры до 250°С полярность воды снижа-

ется примерно в 2,5 раза и сравнима с полярностью метанола или ацетонитрила при обычной температуре; кроме того, происходит снижение вязкости и поверхностного натяжения. Такие изменения приводят к тому, что растворимость в воде многих липофильных органических загрязнителей возрастает на 4–5 порядков [112, 118].

Для субкритической экстракции при равновесном давлении использована специальная установка (рис. П.29-А) на базе жидкостного хроматографа.

* Исследования по использованию воды в суперкритических условиях для извлечения диоксиноподобных веществ из почв, а также их дехлорирования в водной фазе проводятся в лаборатории аналитической экотоксикологии Ин-та проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН (Москва) [192].

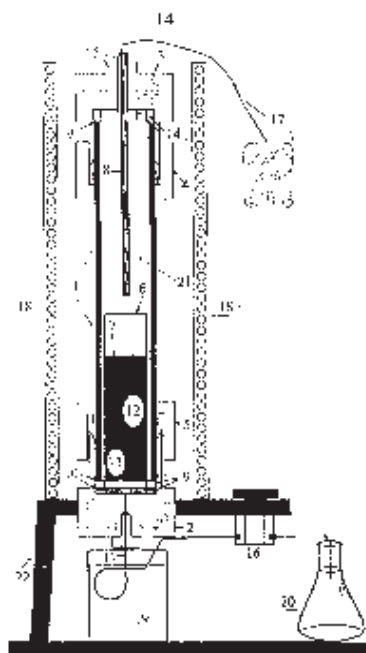


Рис. III.29-А. Установка для экстракции в субкритических условиях при равновесном давлении [193].

- | | |
|--|---|
| 1 — колонка, $l = 25$ см,
$d = 21$ мм | 12 — фильтры из кварцевого
волокна |
| 2 — нижняя крышка | 13 — сетка |
| 3 — верхняя крышка | 14 — алюминиевые прокладки |
| 4 — верхняя гайка | 15 — устройство закрепления и
герметизации трубки для
термопары |
| 5 — нижняя гайка | 16 — кран |
| 6 — патрон для образца | 17 — термопара |
| 7 — образец | 18 — нагреватель |
| 8 — трубка для термопары | 19 — стакан с водой |
| 9 — тефлоновые прокладки | 20 — приемник |
| 10 — металлические кольца | 21 — растворитель |
| 11 — охлаждаемый капилляр | 22 — штатив |

Почву помещают в патрон (6) и удерживают ее слоем кварцевой ваты (12) и стальной сеткой (13). Колонку (1) заполняют водой, нагревают (18) ее до нужной температуры, отключают кран (16), и вода из колонки (1) проходит через слой почвы (6), а экстракт собирают в колбе (20) и анализируют методом ГХ/МС. Из табл. III.5 видно, что степень извлечения из почв низких содержаний диоксинов экстракцией субкритической водой может достигать 96% [192, 193].

Таблица III.5. Результаты экстракции ПХДД из искусственно заряженных почв водой в субкритических условиях [198]

Матрица	$t, ^\circ\text{C}$	Объем воды, мл	Конгенер	Конц., нг/л	Степень извлечения, %
Песок	250-260	20	2,3,7,8-ТХДД	166	96
			1,2,3,7,8-ПХДД	141	84
			1,2,3,6,7,8-ГкХДД	177	74
			ОХДД	122	74
Глина	245-265	58	2,3,7,8-ТХДД	125	62
			1,2,3,7,8-ПХДД	142	73
			1,2,3,6,7,8-ГкХДД	79	29
			ОХДД	53	27
Чернозем	250-270	61	2,3,7,8-ТХДД	141	74
			1,2,3,7,8-ПХДД	211	114
			1,2,3,6,7,8-ГкХДД	218	82
			ОХДД	138	76

Для извлечения из почв диоксинов к 20 г почвы добавляют 80 мл воды и экст-

рагируют в течение 1 ч в проточном экстракторе при 250°C и равновесном давлении (примерно 50 атм). При этом собственно экстракция занимает 15–20 мин, а остальное время (около 45 мин) требуется для «разогрева» экстрактора. Полученный экстракт снова экстрагируют метилхлоридом и очищают от сопутствующих примесей органических соединений на многослойной колонке и колонке с оксидом алюминия (далее та же процедура, что и при экстракции органическими растворителями — см. раздел 4.2).

Результаты экстракции при 250°C реальных вьетнамских почв (загрязненных диоксидами во время войны Вьетнама и США) представлены в табл. III.6, а для искусственно зараженных почв — на рис. III.30 и III.31.

Таблица III.6. Результаты экстракции ПХДД и ПХДФ из вьетнамских почв [118]

Конгенер	Почва 1–5 г		Почва 2–20 г	
	перешло в водную фазу при 250°C, 56 мл	осталось в почве	Вода при 250°C, 70 мл	Смесь гексана-дихлорметан (1:1), 25°C 200 мл
2,3,7,8-ТХДД	190	8,5	21,7	15,5
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,7	0,14	1,3	0,60
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,09	0,01	<п.о.	<п.о.
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,007	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,3	0,3	7,8	2,7
ОХДД	2,14	2,3	74,4	10,2
2,3,7,8-ТХДФ	1,4	0,1	<п.о.	<п.о.
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,1	0,05	<п.о.	<п.о.*

*п.о. — предел обнаружения.

Из табл. III.6 следует, что все изомерные диоксины и дибензофураны (особен-

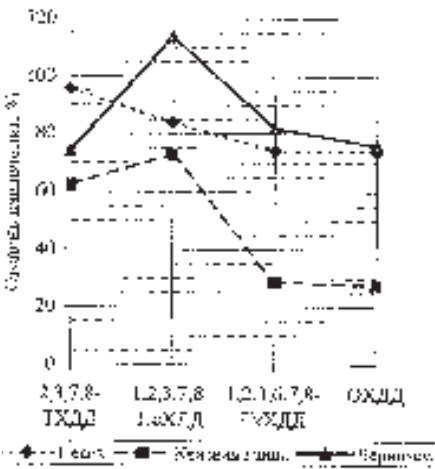


Рис. III.30. Степень извлечения ПХДД водой при 250°C [118].

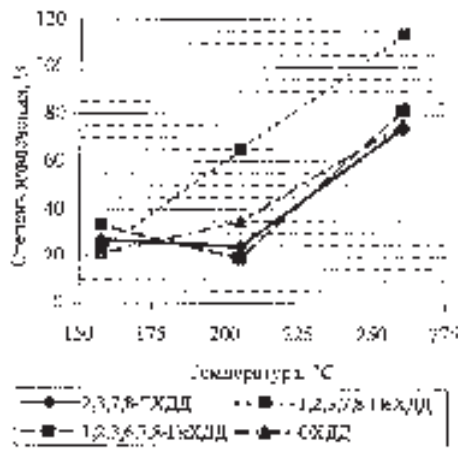


Рис. III.31. Влияние температуры на степень извлечения ПХДД из чернозема [118].

но 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ) практически полностью вымываются из почвы субкритической водой, а экстракция органическими растворителями (смесь гексана и метилхлорида) гораздо менее эффективна. Из рис. III.30 и III.31 видно, что повышение температуры экстракции со 150–200° до 250° увеличивает степень извлечения диоксинов примерно с 50 до 80% и более.

Специфика диоксиновой токсичности состоит в том, что серьезную опасность представляют только латеральные 2,3,7,8-галогензамещенные конгенеры [175, 176], и для детоксикации достаточно удалить один атом галогена из этих положений гетероцикла [118]. Это можно сделать на уже упоминавшейся выше установке для экстракции супертоксикантов субкритической водой [80, 118]. На этой установке в присутствии катализатора (железные опилки) происходит дехлорирование диоксинов, что важно для технологии анализа и безопасности персонала [80, 193].

4.4 Сверхкритическая флюидная экстракция

Некоторые жидкости в сверхкритическом состоянии (CO_2 , N_2O , NO , *n*-парафины C_3 – C_6 , CCl_3F , NH_3 , Xe , Ar , SF_6 , бензол, а также CO_2 и N_2O с добавкой 2–10% метанола, изобутан и др.) оказались удобными, недорогими и достаточно эффективными экстрагентами для извлечения малолетучих органических соединений из почвы и донных отложений, твердых отходов и золы мусоросжигательных заводов, городской пыли и твердых атмосферных частиц [6].

Подробное описание техники и методологии пробоподготовки с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), возможности ее использования с различными аналитическими методами для определения загрязнителей в различных экологических образцах, а также преимуществ СФЭ перед традиционными способами извлечения загрязняющих веществ из матрицы содержится в обзорах [119, 120] и монографии [121].

СФЭ — это лабораторная техника, позволяющая избежать многих рутинных трудностей пробоподготовки и быстро, эффективно и недорого подготовить образец к анализу. С помощью СФЭ можно извлекать контролируемые компоненты из высоковязких и труднорастворимых материалов, включая пудры (порошки) и чувствительные к нагреву аналиты из таких матриц, как илы (донные осадки), пищевые продукты и пластики [21].

С помощью СФЭ обычно экстрагируют твердые пробы (см. выше), но можно извлекать компоненты и из жидких проб (см. главу II), если они адсорбированы на донных осадках или инертном носителе, например, диатомитовой земле. СФЭ-жидкость можно продувать через анализируемую жидкость подобно тому, как реализуется вариант метода газовой экстракции — выдувание и улавливание (см. главу II).

Физическая форма растворителя (твердая, жидкая или газообразная) зависит от температуры и давления окружающей среды. На рис. III.32 дается комбинация давления и температуры, называемая критической точкой — когда дополнительное увеличение давления не может сделать материал (среду) жидкой, и дополнительное увеличение температуры не может превратить среду в газ.

В критической точке и выше (рис. III.32) материал приобретает свойства и

Рис. III.32. Диаграмма состояния среды (материала) в зависимости от температуры и давления [21].

жидкости, и газа и называется суперкритическим флюидом: комбинация жидкости с низкой вязкостью и высокой растворяющей способностью, обладающей высокой проницаемостью газов. Растворяющую силу суперкритических флюидов можно контролировать. С увеличением давления возрастает плотность флюида и увеличивается его растворяющая сила. По этой причине, увеличивая или уменьшая давление суперкритической жидкости, можно экстрагировать компоненты пробы по группам (фракциям, классам, видам и пр.), т. е. фракционировать соединения пробы, что очень важно для последующей идентификации ее компонентов. Выбирая соответствующие условия для СФЭ (экстракция при такой плотности, ниже которой матрица сама становится растворимой), можно удалять аналит из матрицы, которая растворяется в суперкритической жидкости, например, CO_2 [138].

Температура также влияет на процесс СФЭ (см. рис. III.32). Эффект увеличения температуры при экстракции чистым CO_2 можно легко оценить. Увеличение температуры от 50 до 200°C увеличивает извлечение ПХБ и ПАУ более чем в два раза [122].

Добавление к CO_2 таких органических модификаторов, как метанол, служит альтернативой увеличения давления и температуры. Модификатор может быть введен отдельно через цилиндр для смешения газов или может быть добавлен с пробой в экстракционный сосуд. Добавление пробы позволяет быстро оценить эффективность выбранного модификатора. Эта СФЭ-техника легко реализуется в режиме статической экстракции за 5–30 мин с последующей динамической экстракцией, чтобы собрать аналит. Ограничением потока является нагрев, чтобы минимизировать конденсацию экстрагируемых аналитов.

Ограничитель состоит из узкой (малого диаметра) трубки (1 м x 50 мкм) из плавленого кварца или металла: скорость потока контролируется изменением внутреннего диаметра или длины трубки. Аналиты обычно собирают в раство-

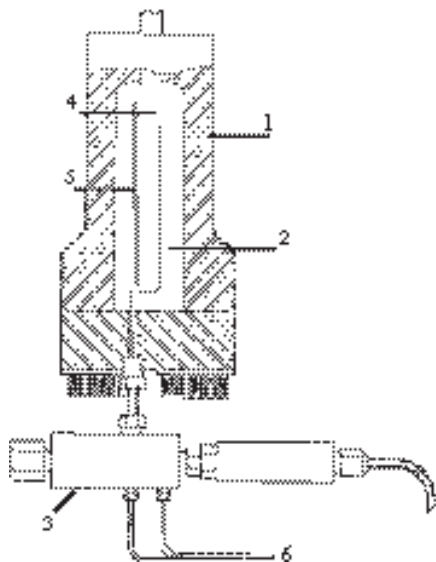


Рис. III.33. Устройство для СФЭ (термический насос фирмы Супелко-SFE-400) [21]: 1 — стальной сосуд высокого давления; 2 — суперкритическая CO_2 ; 3 — переключатель (передатчик) давления; 4 — нагревательный элемент; 5 — выходная трубка; 6 — подвод к экстракционной ячейке.

ритель (сборная колба емкостью 15 мл). Для повышения эффективности экстракции можно использовать силикагель С18 или полимерные сорбенты [21].

Сила сольватации суперкритической жидкости зависит от ее физических свойств, таких как плотность и коэффициент диффузии, которые изменяются с температурой и давлением. Контроль за этими двумя переменными величинами позволяет получить воспроизводимые результаты СФЭ. Эта техника может быть реализована в термическом насосе (фирма Супелко) — рис. III.33. Это устройство для получения суперкритического CO_2 (SFE-400) оснащено микропроцессором, который регулирует нагрев жидкого CO_2 , находящегося внутри стального сосуда высокого давления (1), чтобы достичь суперкритического состояния CO_2 (2) и желаемого давления экстракции. Сначала жидким CO_2 заполняется сосуд (1), после чего переключателем давления (3) величина P передается в микропроцессор, который модулирует нагревательный элемент (4), нагревающий жидкий CO_2 и повышающий давление до достижения суперкритического состояния CO_2 . Далее микропроцессор поддерживает (модулируя нагревание) это давление в течение всего времени экстракции.

Когда выбранное давление в сосуде (1) достигнуто, CO_2 находится в суперкритическом состоянии. Поток флюида управляется (приводится в движение) за счет разницы давлений между сосудом (1) и ограничителем на выходном отверстии (5). Чтобы приготовить флюид для контакта с пробой (6), его сначала охлаждают до комнатной температуры, а затем нагревают до температуры экстракции.

Серийные коммерческие экстракторы для СФЭ выпускаются несколькими фирмами [21, 22, 126]. Подробная схема одного из них (фирма Хьлетт-Паккард) изображена на рис. III.34.

Хотя принцип экстракции «сверхкритической» жидкостью известен достаточно давно (она используется, например, для извлечения кофеина из кофе), в ана-

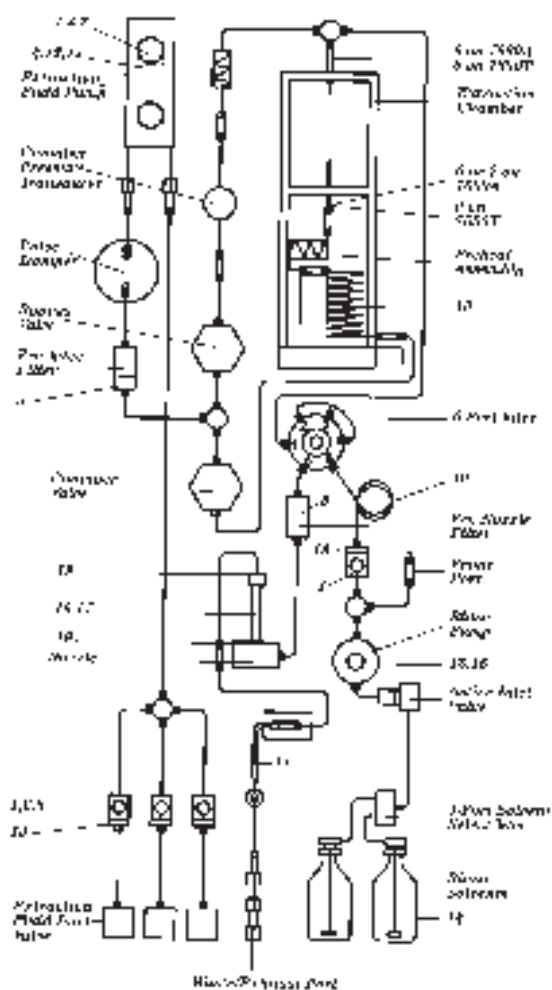


Рис. III. 34. Схематическое изображение устройства сверхкритического флюидного экстрактора HP 7680 (фирма Хьюлетт-Паккард) [22].

литических целях СФЭ стала применяться только недавно [121-123]. Аналитики вновь открыли этот метод в качестве мощного и селективного инструмента пробоподготовки, легко сочетающегося с хроматографическими методами разделения. Наиболее важными характеристиками сверхкритической флюидной экстракции являются высокие уровни выхода при сравнительно небольшой продолжительности экстракции (обычно 30 мин) и высокая селективность [123, 124].

Таблица III.7. Характеристики вариантов сверхкритической экстракции [123].

Вариант	Достоинства	Недостатки
СФЭ в режиме «on-line»	Низкая величина C_{11} , меньшее загрязнение, полная автоматизация	Эффекты «памяти», матричные эффекты, одноразовый анализ, малый объем пробы для представительного анализа
СФЭ в режиме «off-line»	Большие объемы пробы,	Более низкая чувствительность

возможность проведения различных анализов (повторяемость), возможность применения различных методов разделения, полная автоматизация, возможность применения дополнительной очистки и дериватизации.

(большие дозируемые объемы).

Схема на рис. III.35 иллюстрирует принципы обеспечения селективности, используемые в современных приборах для СФЭ. Они обеспечиваются за счет применения полярных и неполярных модификаторов подвижной фазы, контроля за плотностью и температурой сверхкритической жидкости в ходе экстракции, выбора наполнителя для ловушки и, наконец, выбора растворителей для вытеснения сорбата из ловушки [123].

Сверхкритическая флюидная экстракция может сочетаться с разными методами разделения, причем в любом из двух вариантов: «off-line» и «on-line» (в первом случае экстрактор и хроматограф работают независимо друг от друга, а во втором они соединены между собой соответствующими интерфейсом и функционируют как единое целое). С момента внедрения автоматических устройств для перемещения сосудов с отобранными пробами от установки для СФЭ к автосамплерам газовых и жидкостных хроматографов различие между этими двумя вариантами фактически исчезло или стало небольшим. В таблице III.7 приведены достоинства и недостатки каждого из вариантов СФЭ.

Преимуществом сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) перед традиционными методами является возможность контролировать растворяющую способность жидкости в сверхкритическом состоянии изменением ее плотности, а использование CO_2 в сверхкритическом состоянии позволяет отказаться от применения в лаборатории токсичных хлорсодержащих растворителей. Другим достоинством CO_2 является относительная инертность, дешевизна, легкость достижения критических параметров и простота очистки. Актуальным является необходимость дополнительных экспериментов, связанных с автоматизацией процесса СФЭ, изучением матричных эффектов, кинетики и полноты экстра-

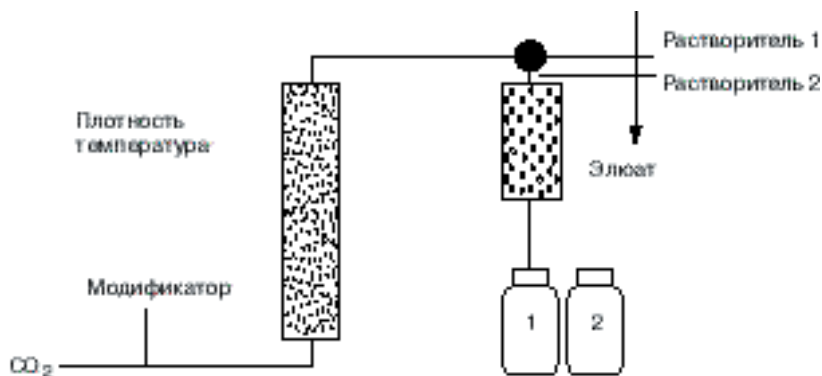


Рис. III.35. Способы обеспечения селективности при экстракции сверхкритической жидкостью [123].

кции [119]. В частности, методика вымораживания матрицы в ловушке с дезактивированным наполнителем позволяет успешно анализировать различные промышленные образцы: полимерные присадки, нефть и пестициды в почве, ПАУ и пестициды в пищевых продуктах и др. [125].

Особенно перспективно непосредственное сочетание («on-line») СФЭ и газохроматографического анализа [127, 128]. При определении пестицидов и ПАУ в объектах окружающей среды экстракция осуществляется в течение 15 мин при температуре 50–60°C и давлении 14–20 мПа. Далее газохроматографический анализ на капиллярной колонке (25 м x 0,25 мм) с силиконом CP–Sil 19CB (толщина пленки 0,2 мкм) при программировании температуры колонки в интервале 50–300°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин [127].

4.4.1. Пестициды, ПАУ, ПХБ и диоксины

Эти опасные супертоксиканты внесены в список приоритетных загрязнений воды, воздуха и почвы в России, США и большинстве стран Европы [9, 12, 123].

Чаще других методов СФЭ (экстрагент-СО₂) используют при выделении, концентрировании и определении следовых количеств хлорсодержащих пестицидов, ПХБ* и ПАУ в почвах и твердых частицах атмосферной пыли [129]. После улавливания аэрозольных частиц фильтрами из стекловолокна [40], а паров ЛОС в ловушках с сорбентами (тенакс, карбопак С, сферосил ХОА 200, флорисил и сорбенты на основе силикагеля с привитыми функциональными группами С18), их экстрагируют жидким СО₂ в аппарате Сокслета. Полученный экстракт разделяют на несколько фракций с помощью ВЭЖХ (ПАУ, нитро-ПАУ, карбазолы, кислородсодержащие ПАУ и фенолы, ПАУ с NH₂-группами и азаарены), которые анализируют методом газовой хроматографии с ЭЗД или масс-спектральным детектором. Токсичные вещества разделяют на капиллярной колонке (50 м x 0,32 мм) с силиконом SE-52 или HP-5 (пленка 0,17–0,25 мкм) при программировании температуры от -30°C до 300°C. Предел обнаружения 1 ppb [129].

Перспективным вариантом СФЭ является использование NO при 40°C и давлении 39,2 мПа для выделения полихлордibenзо-п-диоксинов и дибензофуранов из летучей золы мусоросжигательных печей с последующим газохроматографическим анализом целевых компонентов. Экстракцию (эффективность 90%) изомеров тетрахлордibenзо-п-диоксинов можно осуществить за 1 ч (в отличие от 20-часовой экстракции бензолом в аппарате Сокслета). Отмечается различие экстракционных свойств NO и СО₂, хотя с добавками 10% бензола эти экстрагенты имеют сходную эффективность. Экстракт анализировали на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с силиконом DB-5 при программировании температуры колонки в интервале 65–300°C и применении ЭЗД [130].

Сравнительное изучение различных методов экстракции высокомолекулярных ЛОС (фенолы, ПХБ, хлорфенолы, ПАУ и др.) из твердых образцов окружающей среды [131–133] при использовании различных жидкостей в сверхкритическом состоянии (этан, изобутан, СО₂, N₂O, а также СО₂ и N₂O с добавками 5% метанола) показало значительные преимущества СФЭ перед традиционными

* Полихлорбифенилы; добавляют к пестицидам для усиления их действия.

методами извлечения токсичных веществ из твердых атмосферных частиц и почвы. Пробу (20–50 мг) помещали в ячейку для экстракции, через которую пропускали поток экстрагента. Выходящие из ячейки ЛОС поглощали в абсорбере с 2 мл метилхлорида. Выпаривали CH_2Cl_2 до объема 100 мкл и анализировали концентрат на капиллярной колонке (60 м x 0,25 мм) с DB-5 (пленка 0,25 мкм) при программировании температуры и использовании масс-спектрометрического детектора. Показано, что наиболее эффективным экстрагентом ПАУ из твердых проб является N_2O с добавкой 5% метанола [131].

Степень извлечения пирена одинакова при СФЭ с использованием CO_2 или изобутана, при УЗ-экстракции толуолом или экстракции метанолом в аппарате Сокслета [132]. При экстракции 16 основных малолетучих загрязнений почв (ПХБ, ПАУ и др.) различными методами [133] СФЭ с помощью жидкого CO_2 с добавкой 2% метанола оказалась гораздо более эффективной, чем экстракция в аппарате Сокслета или с применением ультразвука. Наибольшая полнота извлечения ПАУ из сажи достигалась при использовании комбинации экстрагентов — толуола и жидкого CO_2 в аппарате Сокслета [134].

Методики определения загрязнений в почвах методом ГХ/МС достаточно информативны, а степень надежности идентификации зависит от конкретного способа извлечения контролируемых компонентов. При этом лучшими оказались методики, основанные на СФЭ [121]. Сказанное можно проиллюстрировать хроматограммой (рис. III.36) разделения 15 приоритетных ПАУ, полученной после извлечения ПАУ из 10 г почвы методом СФЭ (диоксид углерода, 100°C, давление 4000 пси) и анализа экстракта на капиллярной колонке (30 м x 0,25 мм) с РТЕ-5 при программировании температуры (50–320°C) и использовании масс-спектрометрического детектора [21]. Сравнение хроматограмм, полученных в режиме полного ионного тока (вверху) и селективного детектирования ионов (внизу), не оставляют сомнений в надежности проведенной идентификации ПАУ. Проба 1 мкл. Извлечение ПАУ из почвы осуществляли на экстракторе модели SFE-400 (см. рис. III.33).

СФЭ относится к наиболее эффективным методам извлечения низких содержаний токсикантов из морских осадков, твердых атмосферных частиц и твердых частиц дизельных выхлопов [135]. При этом CO_2 с добавкой 10% метанола оказался более эффективным экстрагентом, чем чистый CO_2 или CO_2 , модифицированный диэтиламином или толуолом. Эти же жидкости в сверхкритическом состоянии более чем на 80% извлекают из почвы и морских осадков микропримеси хлор- и фосфорсодержащих пестицидов и ПАУ [136], что было показано в хроматографическом эксперименте на сложной смеси токсикантов, состоящей из ПАУ, 41 хлорсодержащих пестицидов и 47 фосфорсодержащих пестицидов. При анализе использовали хроматографирование пробы с помощью набора селективных детекторов — ЭЗД, ТИД и масс-спектрометра.

Комбинация СФЭ и капиллярной хроматографии при сравнительном изучении СФЭ n-алканов C_8 – C_{15} , производных бензола и ПАУ из почв и нефтяных сланцев [137] различными флюидными растворителями (CO_2 , SF_6 , 20% SF_6 в CO_2 и N_2O) при различных температурах (30° и 80°C) и давлениях (7 и 37,5 мПа) показала, что с изменением природы флюидного растворителя, температуры и давле-

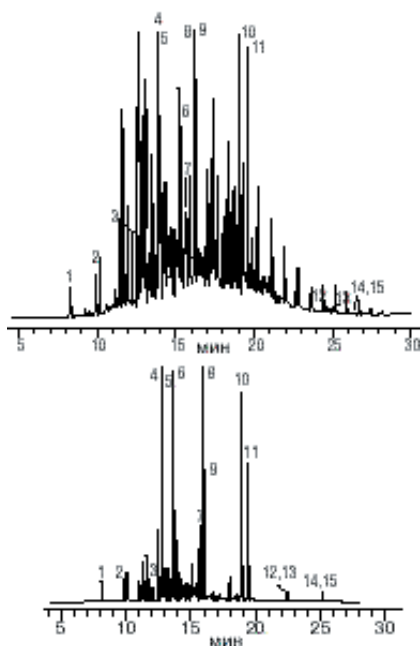


Рис. III.36. Идентификация приоритетных ПАУ в почве [21]: 1. нафталин; 2. 2-метилнафталин; 3. аценафтилен; 4. аценафтен; 5. дибензофуран; 6. флуорен; 7. пентахлорфенол; 8. фенантрен; 9. антрацен; 10. флуорантен; 11. пирен; 12. бенз(а)антрацен; 13. хризен; 14. бенз(в)флуорантен + бенз(к)флуорантен; 15. бенз(а)пирен.

ния можно варьировать селективность СФЭ по отношению к различным классам химических соединений и отдельным компонентам.

Последнее обстоятельство свидетельствует о возможности использования СФЭ для повышения надежности идентификации супертоксиантов в смесях загрязнений различной природы. Основные достижения в области СФЭ и СФХ (сверхкритической флюидной хроматографии), теория метода и его практическое применение (в том числе и при определении загрязнений в объектах окружающей среды) обсуждаются в монографиях [121, 123].

В качестве удачного примера такого рода идентификации можно привести способ СФЭ-извлечения ПАУ и полихлорированных диоксинов (ПХД), сконцентрированных из загрязненного воздуха на различных адсорбентах (флорисил, ХАД, тенакс и силикагель С-18) [138]. После суточной экспозиции этих токсикантов адсорбенты экстрагировали в течение 80 мин CO_2 в сверхкритическом состоянии (давление 41,4 мПа) или 45 мин с помощью CO_2 , модифицированного метанолом. В первом случае степень извлечения оказалась равной 54–98%, во втором — 71–105%.

Использование в качестве экстрагента оксида азота (I) ускоряет экстракцию ПАУ — для инден [1,2,3-cd] пирена степень извлечения за 30 мин составляет 54%, в то время как с помощью CO_2 извлечение в 54% достигается за 80 мин. Для ПХД степень извлечения обоими экстрагентами близка и увеличивается с ростом температуры и давления.

В этом же эксперименте была показана возможность практически полного разделения ПАУ и ПХД в варианте СФЭ, что существенно упрощает и значительно повышает надежность последующей газохроматографической идентифи-

кации этих чрезвычайно опасных соединений [138]. При 250°C и давлении 39,5 мПа (продолжительность экстракции 15 мин) ПХД экстрагируются на 83–100%, а ПАУ не экстрагируются вовсе. В то же время при давлении 62 мПа в течение 80 мин из адсорбентов извлекается более 82% всех ПАУ и лишь 0,4–1,7% ПХД.

Диоксины выделяли из низко- и высокоуглеродной золы, образующейся при сжигании бытовых отходов, с помощью СФЭ при использовании в качестве флюида смеси CO₂ с добавкой 10% толуола или альтернативный метод ускоренной экстракции толуолом при повышенных давлении и температуре [141].

Для извлечения ПХБ и хлорсодержащих органических пестицидов из морских донных отложений лучшим методом оказалась СФЭ с последующим анализом экстракта с помощью ГХ/ЭЗД [142]. Оптимальные условия экстракции (80°C и давление 3,5 мПа) позволили достичь гораздо более полного извлечения токсикантов, чем экстракция в аппарате Сокслета. Ускоренную экстракцию органическими растворителями (вместо CO₂) проводили в установке для СФЭ (150°C и повышенное давление) для извлечения из почвы компонентов сложной смеси ПАУ, ПХБ, фенолов и нефтяных углеводородов [143]. Эффективность извлечения превышала 75%. Нефтяные углеводороды при разливах нефти извлекали из почвы, песка и глины с помощью СФЭ аргоном в течение 30 мин при 150°C и давлении 50 кПа, после чего исследовали аналит методом ГХ/ПИД [144].

Улучшенная методика выделения из почв следовых количеств полярных кислотных гербицидов основана на применении СФЭ (флюиды — смесь ацетона с метанолом) при повышенных давлении и температуре (105 атм и 150°C) с одновременным синтезом производных (простых и сложных эфиров) при помощи обычных реагентов, добавляемых непосредственно в экстрагент [145]. Методика проверена на шести гербицидах: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, силвекс, трихлопир, бентазон, дикамб и 2,4,5-Т. В этом варианте СФЭ возможно выделение и неполярных пестицидов.

СФЭ оказалась полезной и при идентификации (методом ГХ/МС) и определении нитроароматических ЛОС в природных водах, источниками которых является выделение взрывчатых веществ из старых боеприпасов [139], а также для селективного извлечения из почвы хлор- и серусодержащих ЛОС, которые идентифицировали после разделения с помощью элементспецифического радиочастотного плазменного детектора [140].

В природоохранных лабораториях СФЭ применяют, в основном, при анализе твердых проб (донные отложения, почва, твердые отходы и др.), однако она может быть использована и при анализе загрязнений воздуха (для экстракции токсичных веществ из сорбционных трубок с тенаксом, активным углем или пенополиуретаном) или при анализе воды (также для экстракции картриджей или мембранных дисков) [123, 124] (см. главу II).

Применение для целей пробоподготовки метода СФЭ позволяет более полно извлекать загрязняющие вещества из матрицы (воды или почвы) или из ловушки с сорбентом (при анализе загрязнений воздуха). В этом случае (получение более представительной пробы, чем в традиционных вариантах экстракции или термодесорбции) существенно повышается надежность результатов идентификации загрязняющих веществ и уменьшается возможность артефактов.

Кроме того, сама СФЭ может служить инструментом идентификации, поскольку при варьировании условий экстракции (давление, температура, растворитель и др.) можно еще до хроматографического разделения целенаправленно выделять из анализируемой смеси группы (фракции) ЛОС, содержащие однотипные соединения или соединения одного класса. Хорошим примером такого рода может служить (см. выше) разделение ПАУ и диоксинов в варианте СФЭ [138].

4.4.2. Металлорганические соединения

Исследования последних лет показали, что лучшим методом извлечения металлорганических соединений (МОС) из почв и донных осадков является СФЭ. В качестве экстрагентов-флюидов применяют как традиционный CO_2 , так и CO_2 с добавкой метанола, а также флюиды вместе с реагентами для одновременного получения производных МОС [6].

Соединения олова Это одни из самых токсичных загрязнений почвы и, особенно, донных осадков, куда они попадают из краски, защищающей днища судов от коррозии (см. также главу II).

После СФЭ (CO_2) можно надежно идентифицировать и определить в почве 6 тетраалкильных соединений олова и ионогенных органических соединений олова на уровне ppm методом ГХ/АЭД [146]. Трибутилолово выделяли из донных отложений с помощью СФЭ (оптимальные условия экстракции: 60°C и давление 35 мПа) с использованием в качестве экстрагента 5,1 М раствор метанола и CO_2 [147]. Время экстракции 30 мин, полнота извлечения 82%. C_H составляет 1,08 мкг/г при $S_r = 0,069$ ($n = 5$).

На рис. III.37 представлена хроматограмма ООС, полученная после их извлечения из донных отложений методом СФЭ. Компоненты смеси ООС разделяли на капиллярной колонке (25 м x 0,32 мм, пленка 0,17 мкм) с НР-1 (поперечно-шитый метилсиликон) при программировании температуры и применении АЭД (330°C). Газ-носитель He (100 кПа), проба 1 мкл.

Однако гораздо чаще анализируют не просто аналит, полученный после СФЭ, а комплексные соединения МОС, например, с диэтилдитиокарбаминатом диэтиламмония [148] или натрия [149] или производные, полученные по реакции Гриньяра с пентилмагнийбромидом [150]. В первом случае [148] при определении ООС в почвах и осадках сначала синтезировали комплекс ионных соединений олова с диэтилдитиокарбаминатом диэтиламмония, а затем экстрагировали его СФЭ (CO_2 , модифицированный 3% метанола) в течение 30 мин при температуре 60°C и давлении 45,6 мПа в динамическом варианте СФЭ (см. выше). Возможен также вариант предварительного получения производных с пентилмагнийбромидом [148], после чего как карбаминатные производные, так и продукты реакции Гриньяра анализировали методом ГХ/АЭД.

Аналогичная методика (ГХ/АЭД) использовалась и для определения в донных отложениях $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ после СФЭ (CO_2 и комплексообразователь — диэтилдитиокарбаминат натрия) [149]. Степень извлечения очень высока — 91,5–93,3 (± 3 –4%), за исключением трихлорида бутилолова, полнота выделения которого из осадков существенно ниже ($62 \pm 5,1\%$). ООС разделяли на капиллярной колонке (25 м x 0,32 мм) с силиконом НР-5 при программировании

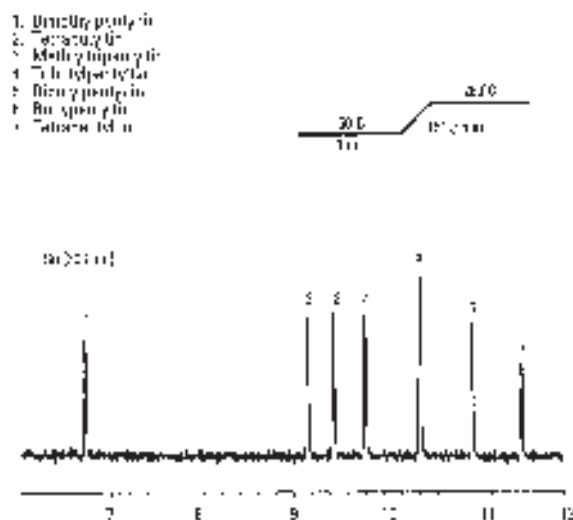


Рис. III.37. Хроматограмма олово-органических соединений, полученная после их извлечения из донных осадков методом СФЭ [22]. Пояснения в тексте.

температуры в интервале 55–260°C.

Ртуть и другие элементы. Найдены оптимальные условия извлечения органических и неорганических соединений ртути из песка [151] и других матриц (ил, зола, бумага, песок) [152] посредством СФЭ с CO_2 [151] или с использованием в качестве флюида смеси CO_2 с метанолом [152].

Органические соединения ртути, олова и свинца извлекали с помощью СФЭ из образцов почвы и осадков и анализировали экстракт методом ГХ/ААС в режиме «on-line» [150]. К пробам добавляли комплексообразующий агент для превращения ионных МОС в комплексы, которые экстрагировали CO_2 с добавкой 5% метанола, после чего полученные продукты переводили в производные по реакции с пентилмагнийбромидом и анализировали их на хроматографе.

На рис. III.38 изображена хроматограмма органических соединений ртути, полученная после их извлечения из почвы методом СФЭ, на капиллярной колонке (25 м x 0,2 мм, пленка 0,11 мкм) с НР-5 (поперечношитый фенилметилсиликон) при программировании температуры и применении АЭД (300°C). Селективное детектирование ртути при 254 нм. Газ-носитель гелий (0,75 мл/мин), температура испарителя 300°C, проба 1 мкл.

После СФЭ (CO_2) металлорганических соединений (олово, железо, мышьяк) их анализировали методом сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) на капиллярной колонке (10 м x 50 мкм) с силиконом SPB-30 [153]. Давление мобильной фазы (CO_2) программировалось от 100 атм (5 мин) до 250 атм со скоростью 25 атм/мин и далее — от 250 до 400 атм (5 мин) со скоростью 80 атм/мин. В условиях изотермического разделения (75°C) на хроматограмме последовательно появлялись пики: метиленхлорид (растворитель), тетрабутилолово, трибутилоловохлорид, трифенилоловохлорид, фенилолово и бис(дифениларсино)этан.

При температуре 40°C, давлении 20 мПа и расходе флюида 1 мл/мин с помощью СФЭ выделяли из почвы чрезвычайно токсичные фосфорорганические

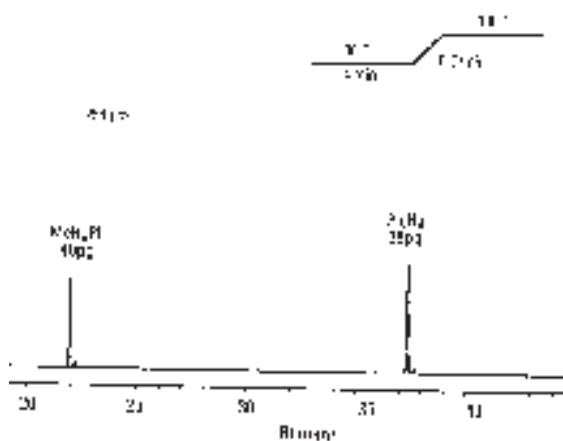


Рис. III.38. Хроматограмма ртуть-органических соединений, полученная после их извлечения из почвы методом СФЭ [22]. Пояснения в тексте.

соединения (этилпинаколилметилфосфонат, 2-метилциклогексилэтилметилфосфонат и др.) [154]. Извлечение улучшается, если к образцу почвы добавлять метанол. Соединения фосфора анализировали методом ГХ/ПИД (проба 1,5 мкл) на капиллярной колонке (20 м x 0,25 мм, пленка 0,25 мкм) с силиконом CP-Sil-5CB при температуре 115°C.

Не менее токсичные соли диметиларсиновой и монометиларсиновой кислот, а также соединения As (3+) и As(5+) выделяли из почвы с помощью СФЭ (CO₂, давление 20 и 40 мПа и температура 40 и 80°C) с одновременным получением производных по реакции с метилтиогликолятом [155]. Полученные соединения — (CH₃)₂AsSR, CH₃AsS₂R₂, S₂R₂ и AsS₃R₂ (R везде CH₂COOCH₃) поглощались в ловушке с гексаном (полнота извлечения 103%) и анализировались методом ГХ/ПИД на капиллярной колонке (7 м x 0,22 мм) с силиконом ВР-5 при программировании температуры в пределах 60–200°C или методом СФХ/ПИД на капиллярной колонке (20 м x 0,1 мм) с силиконом ДВ-5 с постепенным повышением давления сверхкритической мобильной фазы от 9 до 20 мПа. В случае газовой хроматографии (в отличие от СФХ) ПИД более чувствителен к производным мышьяка (C_H равен 1–3 мкг/мл).

СФЭ ионов меди из твердых образцов с использованием комплексообразования с хелатообразующим агентом (бензоилацетон) и применении в качестве флюида CO₂ (60°C, давление 25 мПа, расход флюида 28 мл/мин) позволяет достичь эффективности извлечения около 60%. При добавлении в экстрактор 5% метанола извлечение возрастает до 73%, а при добавлении неионогенных ПАВ оно достигает 91% [156].

4.5. Экстракция в микроволновом поле

Замечательное свойство высокочастотного излучения (микроволнового поля) ускорять извлечение загрязняющих веществ из матрицы и делать его более эффективным (см. также главу II) оказалось особенно ценным в анализе почв, донных осадков и твердых отходов [6, 14, 168]. Микроволновое поле (МВ) благотворно влияет на эффективность извлечения из почвы микропримесей токсичных веществ как

при нагреве самих образцов (термодесорбция), так и при их извлечении из почвы или донных отложений с помощью жидкостной экстракции (при МВ-облучении). По эффективности МВ-нагрев в комбинации с ЖЭ не уступает СФЭ загрязнений [14]. Пробоподготовка в анализе почв с применением МВ-поля позволяет получать более воспроизводимые результаты, уменьшает количество возможных артефактов за счет термического разложения образцов и дает возможность выделения из исследуемых матриц более представительных проб, чем в случае традиционных приемов пробоподготовки. Последнее особенно важно, так как представительная проба во многом способствует получению более достоверных результатов идентификации контролируемых компонентов, чем в иных случаях [6].

4.5.1. Фенолы, ПАУ и пестициды

На примере анализа смеси из 95 органических соединений была исследована эффективность четырех методов экстракции для выделения их из почвы. При этом лучшим методом оказалась экстракция в МВ-поле [158]. Изучение условий экстракции 16 фенольных соединений и 20 хлорорганических пестицидов из почвы, песка и органического компоста смесью [1:1] гексана с ацетоном в закрытом тefлоновом экстракторе, помещенном в МВ-нагреватель, показало [159], что экстракция в МВ-поле по эффективности и воспроизводимости значительно лучше, чем в аппарате Сокслета и УЗ-бане (см. также главу II). Микроволновой нагрев осуществляли в приборе СЕМ (модель 1000) в течение 10 мин при 115°C (при 100%-ной мощности — 1000 Вт). После экстракции и соответствующей обработки экстракта его анализировали методами ГХ/ЭЗД/ПВД и ГХ/МС. Степень извлечения фенольных соединений гораздо больше 70%, исключая некоторые нитрофенолы, а для пестицидов она существенно превышает 60%.

Микроволновая экстракция органическими растворителями стала рутинным методом пробоподготовки при определении в почвах хлорсодержащих пестицидов [160], а также фенолов, ПАУ, ПХБ и других опасных токсикантов [14]. При определении в почве и природных водах семи гербицидов (атразин, симазин, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, молинат и бромацин) образцы почвы экстрагировали метанолом при воздействии МВ-поля, экстракт разбавляли водой (1:10, добавляли NaCl до содержания 10% и извлекали гербициды методом ТФМЭ (см. раздел 2.4 в главе II). Конечный экстракт анализировали методом ТФМЭ/ГХ/МС, что позволило получить C_H на уровне 0,1–10 нг/мл (для воды) и 5–200 нг/г в почве.

После извлечения сложной смеси ПАУ и ПАС из осадков методом жидкостной экстракции в МВ поле [174] компоненты полученного экстракта разделяли на капиллярной колонке из плавленого кварца (25 м x 0,25 мм, пленка 0,12 мкм) с CP-Sil 5 CB при программировании температуры от 40°C (4,5 мин) до 300°C (10 мин) со скоростью 10°C/мин с применением ПВД. Газ-носитель гелий (195 кПа). Температура испарителя программировалась от 35°C (после 45 с пары растворителя выбрасывались в атмосферу) до 340°C со скоростью 3°C/с. Полученная в этих условиях хроматограмма ПАУ представлена на рис. III.39.

Пробоподготовка в анализе почвы с применением СФЭ (см. раздел 4.4) или экстракции органическими растворителями при МВ облучении особенно эффек-

тивна в комбинации с последующим определением целевых компонентов (пестициды, ПХБ, ПАУ, фенолы, МОС и др.) методом сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ или СКХ) [6, 123].

Сверхкритические жидкости обладают некоторыми характеристиками, которые делают привлекательным их использование и в качестве подвижной фазы (вместо газа-носителя) в процессе хроматографирования. Повышая давление элюента (газа-носителя или легколетучей жидкости) выше критического, его переводят в состояние промежуточное между газом и жидкостью. В потоке такого флюида можно заставить передвигаться по хроматографической колонке не только летучие, но и нелетучие вещества, например многоядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и даже полимеры.

Метод, предусматривающий применение в качестве подвижной фазы сжатых газов и флюидов, является как бы промежуточным между газовой и жидкостной хроматографией и называется сверхкритической хроматографией (СКХ). Благодаря внедрению новой техники хроматографирования, основанной на использовании сдвоенных колонок, а также совершенствованию приборного обеспечения, СКХ переходит сейчас в разряд рутинных методов анализа, обладающих существенными преимуществами перед традиционной жидкостной хроматографией высокого давления в плане эффективности разделения и экспрессности. Более того, этот метод не требует применения экзотических детекторов: разделяемые компоненты можно регистрировать с помощью таких стандартных детекторов для газовой хроматографии, как ТИД и ЭЗД [123].

В качестве яркой иллюстрации возможностей сверхкритической хроматографии можно привести разделение всего лишь за 6 мин шестнадцати приоритетных ПАУ (рис. III.40) или сложной смеси пестицидов с использованием сдвоенных колонок (рис. III.41).

Как видно из этих рисунков, использование приемов СКХ позволяет добить-

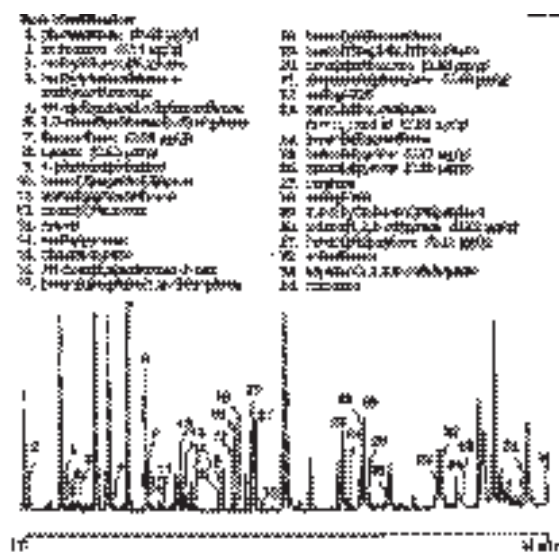


Рис. III.39. Хроматограмма смеси ПАУ и ПАС после их выделения из осадков методом жидкостной экстракции в МВ-поле [174]. Пояснения в тексте.

ся гораздо более эффективного и быстрого разделения супертоксикантов, чем в случае традиционных приемов газовой хроматографии.

4.5.2. Металлорганические соединения

Микроволновую обработку образцов почв и донных осадков уже широко применяют в практической экоаналитике — при определении ПАУ, ПХБ, пестицидов, фенолов и других труднолетучих токсикантов, в том числе и металлорганических соединений.

Недавно начат серийный выквук отечественной микроволновой системы пробоподготовки СМ-6, которая выполнена на основе микроволновой печи с корпусом из нержавеющей стали*. Разложение проб производится в герметичных контейнерах производства фирмы SEM Corporation (США), представляющих собой тефлоновые сосуды в корпусе из высокопрочных полимеров. Контейнеры полностью герметичны, что обеспечивает сохранение в пробе летучих компонентов (ртуть, мышьяк и др.) МС-6 снабжена выносным микропроцессорным блоком управления, позволяющим в диалоговом режиме задавать параметры нагревания (разложения) или использовать стандартные программы разложения образца, записанные в памяти прибора (рис. III.42).

Применение герметичных контейнеров позволяет мгновенно нагревать с помощью микроволнового излучения полярные растворители, проводить химические реакции при повышенном давлении (до 12 атм) и температуре (до 200°C), вследствие чего процесс разложения (нагревания) ускоряется в сотни раз по сравнению с традиционными способами термодесорбции. Безопасность работы гарантируется надежностью контейнеров, снабженных системой аварийного

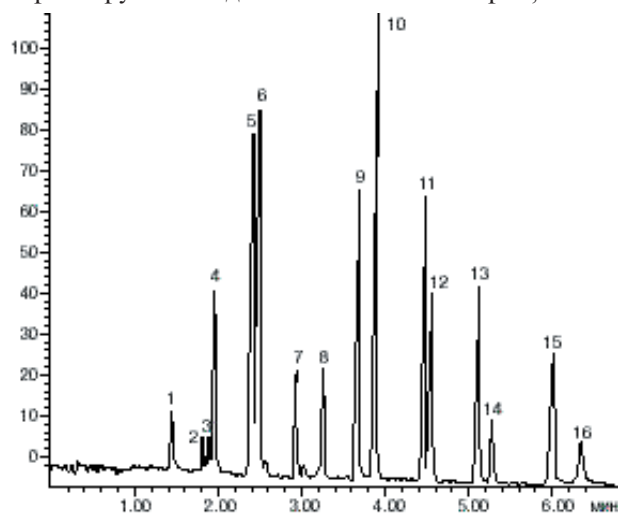


Рис. III.40. Сверхкритическая флюидная хроматография стандартной смеси ПАУ: 1 — нафталин; 2 — аценафтилен; 3 — аценафтен; 4 — флуорен; 5 — фенантрен; 6 — антрацен; 7 — флуорантен; 8 — пирен; 9 — бенз(а)антрацен; 10 — хризен; 11 — бенз(в)флуорантен; 12 — бенз(к)флуорантен; 13 — бенз(а)пирен; 14 — диберз(а,н)-антрацен; 15 — бенз(г,н,и)-периллен; 16 — идено(1,2,3-сд)пирен [123].

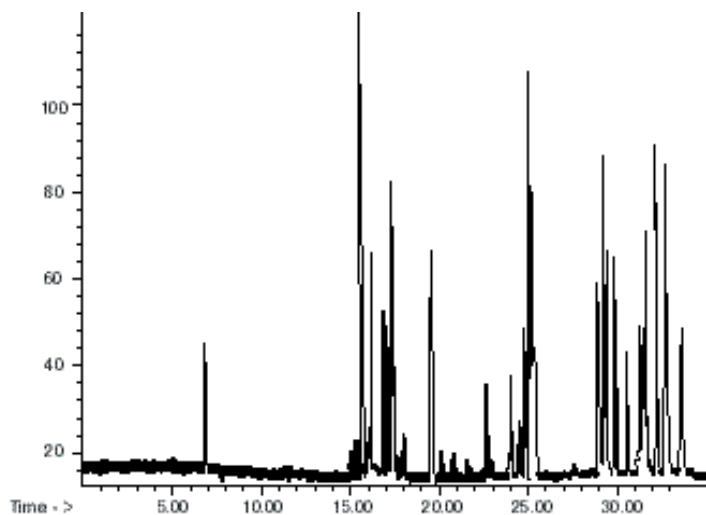


Рис. III.41. СКХ смеси пестицидов [123].

сброса давления, а также наличием многоступенчатой блокировки.

Помимо МВ нагрева образцов почв, донных осадков и твердых отходов с целью повышения эффективности извлечения из этих образцов токсичных примесей химических соединений, система МС-6 предназначена для разложения (озоления) проб пищевых продуктов, продовольственного сырья и биологических материалов (см. главу IV) при проведении анализа химического состава проб различными методами — вольтамперометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия, газовая хроматография или ВЭЖХ и др.

Микроволновая система пробоподготовки МС-6 позволяет одновременно обрабатывать 6 проб. Потребляемая мощность до 1200 Вт, а время разложения (нагревания) пробы колеблется в диапазоне 20–40 мин при массе образца от 0,5 до 2 г.

Пробоподготовка в анализе почв и донных отложений на содержание МОС с использованием микроволнового нагрева образцов особенно эффективна (для получения надежных результатов аналитического определения и результатов идентификации контролируемых компонентов), если в процессе извлечения МОС из матрицы осуществлять одновременную дериватизацию [170] целевых компонентов (свинец-, олово-, ртуть-, кадмийорганические соединения и др.), например, получая этилпроизводные МОС в реакторе с тетраэтилборатом натрия [171], что может быть реализовано и в автоматическом режиме [172].

Экспрессное определение оловоорганических соединений (ООС) в донных отложениях (см. также раздел 4.4.2) основано на их экстракции раствором уксусной кислоты в метаноле при МВ обработке образца [162]. Затем ООС в экстракте этилируются при взаимодействии с $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ при одновременной реэкстракции продуктов реакции (этилпроизводных ООС) изооктаном снова в МВ-поле

* «Химаналит» НТФ «Вольта» (Санкт-Петербург).

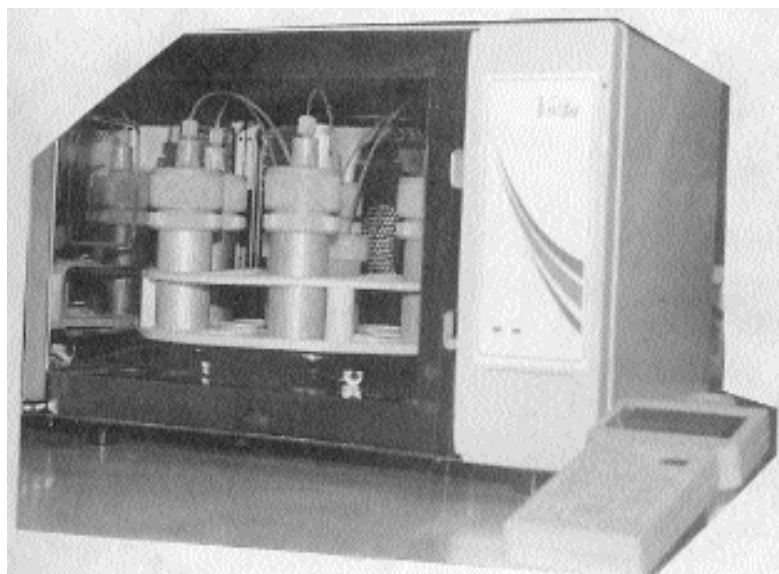


Рис. III.42. Микроволновая печь MS-6 для пробоподготовки экологических проб, биологических объектов, растительных материалов, пищевых продуктов, лекарственных препаратов и др. (фирма «Вольта», Санкт-Петербург).

с последующей десульфуризацией экстракта. Конечный экстракт анализируют методом ГХ/ПФД на капиллярной колонке (25 м x 0,25 мм) с силиконом CP-Sil 8 CB при программировании температуры (60–280°C). Предел обнаружения 4 пг (метилолово) и 73 пг (дидодецилолово) при $S_r = 0,05–0,10\%$. Время анализа 18 мин. С помощью этой методики [162] были обнаружены соединения бутил- и фенилолово в различных пробах окружающей среды во Франции, Испании и Греции.

Экстракция в МВ-поле и получение этилпроизводных ООС позволило реализовать экспрессное определение моно-, ди- и трибутилолово в экологических пробах [163]. Конечное определение занимает 3 мин и осуществляется методами ГХ/АЭД/ИСП и АЭД/ИСП после разделения продуктов реакции этилирования на капиллярной колонке (30 м x 0,32 мм) с силиконом DB-210. Эти же ООС определяли в донных отложениях и биологических материалах с использованием точно такой же методики [164]. Извлечение ООС (моно-, ди- и трибутилолово) при МВ обработке образцов достигает эффективности в 90%.

После извлечения МОС из почвы, донных осадков или твердых отходов с использованием МВ-облучения целевые компоненты можно определять и методом ВЭЖХ/МС/ИСП [165, 166] или прямым методом (без хроматографического разделения), например, в варианте ПИА/ААС [167]. Экстракция в закрытом сосуде, помещенном в МВ-печь, дает возможность практически полного выделения ООС из твердых проб для последующего анализа с помощью ВЭЖХ/МС/ИСП [166].

Следовые количества ртути в донных отложениях определяли методом про-

точно-инжекционного анализа с ААС (холодные пары) и с предварительным превращением ртутьорганических соединений в гидриды в реакторе с NaBH_4 (восстановитель) [167]. Ртуть и ее соединения экстрагировали из проб раствором азотной кислоты при МВ-нагревании образцов. C_H равен 0,01 мкг/г ртути при S_r менее 0,03. Определению мешают медь и никель.

Идентификация и мониторинг различных химических форм мышьяка в почве выполнялись методом ВЭЖХ/МС/ИСП [165]. Пробоподготовка при быстром определении четырех соединений мышьяка в почве предполагает их выделение раствором фосфорной кислоты в МВ-печи с последующим разделением компонентов на анионообменной колонке с использованием подвижной фазы, содержащей фосфатный буферный раствор в метаноле. Результаты хорошо согласуются с данными метода атомно-флуоресцентной спектроскопии. Предел обнаружения 1–2 мг, а степень извлечения соединений мышьяка не менее 70–80%.

4.6 Парофазный анализ

Парофазный анализ (ПФА) относится к одному из самых популярных методов определения загрязняющих веществ в воде (см. раздел 2.6 в главе II) и почве. Он прост, быстр, дешев и обладает хорошими метрологическими характеристиками, в том числе и низким пределом обнаружения. ПФА используют для определения летучих веществ в таких объектах, как вода, почва, твердые отходы, полимеры и др. [123].

Для сокращения времени анализа при определении CO_2 в почве [177] использовали криогенную ловушку, поглощающую из образца воду. Почву смешивали с персульфатом калия, фосфорной кислотой и деионизованной водой, продували 10 мин кислородом и помещали в автоклав (120°C) на 4 ч. Выделяющийся при нагревании CO_2 поглощали в ловушке (медный змеевик), помещенный в баню, охлаждаемую смесью льда и спирта (-72°C). После десорбции из ловушки CO_2 определяли в равновесном паре на колонке (3 м x 4,6 мм) с Пирапаком QS с катаметром в качестве детектора. Методика позволяет на 5 ч сократить это трудоемкое определение по сравнению с традиционными способами.

Экспрессное газохроматографическое определение летучих растворителей в почве [178] предусматривает 9-кратный отбор паровой фазы над исследуемым образцом. Проба почвы (1 г) выдерживалась в закрытой колбе 60 мин при 100°C , после чего несколько мл паровой фазы анализировали на капиллярной колонке с силиконовой НЖФ при программировании температуры. Для определения ЛОС (ароматические и галогенуглеводороды) в почве, воде и воздухе [179] методом ПФА/ГХ использовали хроматограф с двумя параллельными колонками и двумя детекторами (см. также раздел 2.5 в главе II) — ЭЗД и ПИД. Возможно также применение комбинации других детекторов — ФИД, МСД или детектор Холла. Образец почвы готовили в виде кашицы с водой (для улучшения десорбции) и после выдерживания образца при 95°C анализировали равновесную паровую фазу.

Аналогичные методики, использующие для разделения смесей ЛОС капиллярные колонки и программирование температуры [22] позволяют быстро определять в почве галогенуглеводороды C_1 – C_6 и ароматические углеводороды C_6 – C_8 . В

первом случае (хроматограмма на рис. III.43) галоидные углеводороды разделяли на капиллярной колонке (25 м x 0,32 мм, пленка 0,52 мкм) с НР-1 (поперечношитый метилсиликон) с ЭЗД. Газ-носитель гелий (49 см/с). Концентрация каждого компонента 10 ppb. При определении ароматических углеводородов в варианте ПФА/ГХ/ПИД их разделяли на такой же капиллярной колонке. Газ-носитель гелий (24 см/с). Хроматограмма представлена на рис. III.44.

При определении в почве менее летучих соединений анализировали (после нагревания образца) не паровую фазу, а ее концентрат, полученный с помощью ТФМЭ (подробнее, см. раздел 2.4 в главе II). Так, МОС, извлеченные методом ТФМЭ из объектов окружающей среды, на модифицированном полимерной жидкостью кварцевом волокне, определяли с помощью ГХ/АЭД на уровне пикограммов [180]. Аналогичным способом (ПФА/ТФМЭ/ ГХ/ПФД) определяли бутилолово в осадках [181]. При этом C_H для моно-, ди- и трибутилолова составил 16,9; 1,58 и 0,17 нг/г соответственно.

ТФМЭ в комбинации с ГХ/МС использовалась для пробоподготовки и определения в экологических пробах токсичных продуктов разложения люизита [182]. Экстракт анализируемых соединений (2 мл) подкисляли 10 мМ HCl и помещали в сосуд, где синтезировали производные целевых компонентов по реакции с 1 мкл 1,3-пропан- или 1,2-этандитиола. В полученный раствор продуктов реакции вводили шприц с полидиметилсилоксановым волокном и через определенное время переносили его в систему ввода хромато-масс-спектрометра. После термодесорбции (250°C) в течение 5 мин производные продуктов разложения люизита определяли с C_H на уровне 0,6 мкг.

Более надежна методика определения люизита в почве, воде и строительных материалах, основанная на реакционной газовой хроматографии [183]. Почву и стройматериалы измельчали, отбирали фракцию (0,5–1,0) мм и помещали навеску образца (0,3 г) в сосуд с эластичной мембраной объемом не менее 15 мл. Отби-

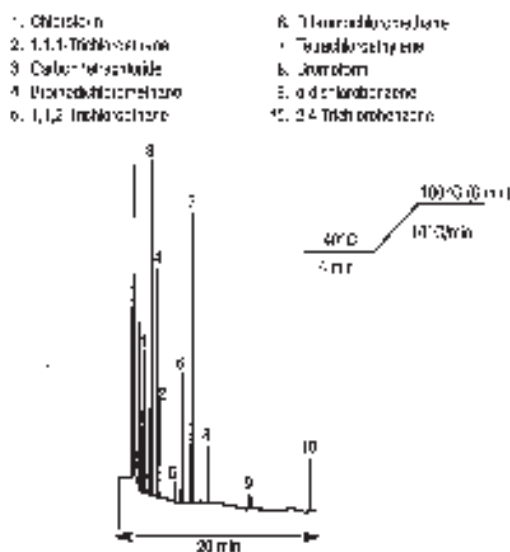
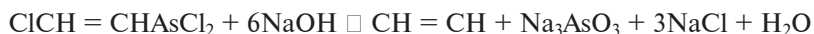


Рис. III.43. Хроматограмма выделенных из почвы галогенуглеводородов. Анализ методом ПФА/ГХ/ЭЗД [22]. Пояснения в тексте.

рали 5 мл воздуха и добавляли шприцем 5 мл 30%-ного раствора NaOH. Смесь выдерживали 30 мин при 50°C (при периодическом перемешивании), охлаждали до комнатной температуры и 1 мл паровоздушной смеси вводили в испаритель хроматографа. В результате реакции люизита со щелочью образуется ацетилен:



Привлекательность способа определения люизита (см. также раздел 4.2) с превращением в ацетилен заключается в простоте химической стадии и возможности использования чувствительного ПИД. Ацетилен хроматографировали на колонке (2 м x 3 мм) с Полисорбом-1 при 50°C. В воде люизит также определяли в виде ацетилена после пробоподготовки с использованием ПФА. Для почвы C_H составил 0,05 мг/кг при S_r = 22–25%. В табл. III.8 представлены результаты определения люизита (более 300 проб) на предприятии по производству ОВ.

Таблица III.8. Определение люизита в почве и стройматериалах (С в мг/кг; Р = 0,95; n=6) [183]

Материал	C ± σ	S _r , %
Грунт	0,09±0,02	22,2
Штукатурка	0,24±0,07	29,2
Керамическая плитка	0,60±0,16	25,0
Кирпич	0,12±0,05	24,5

Методом ГХ/МС определяли ПАУ в илистых отложениях после пробоподготовки на основе ПФА и выделения целевых компонентов с помощью ТФМЭ [184]. Образцы (концентрация 10–20 ppm) выдерживали 10 суток, добавляли известное количество стандартных соединений (нафталин, антрацен, пирен и др.), смешивали с дистиллированной водой и вносили в раствор шприц с полидиметилсилоксановым волокном. Анализ осуществляли в режиме мониторинга выбранных ионов. Предел обнаружения составил 1–1,5 мкг/кг сухого образца. Установлена корреляция между степенью извлечения ПАУ из ила и условиями экстракции (время адсорбции, pH среды, содержание солей и температура).

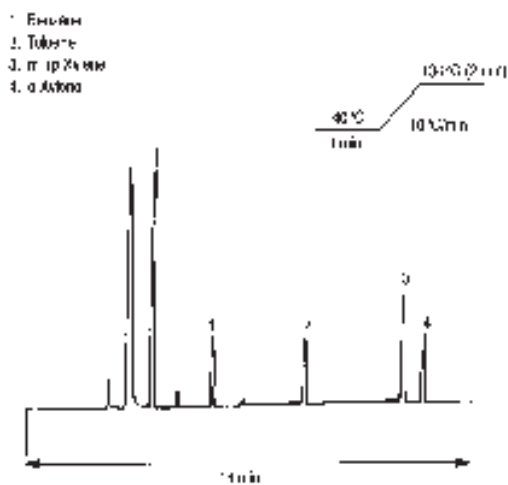


Рис. III.44. Хроматограмма выделенных из почвы летучих углеводородов. Анализ методом ПФА/ГХ/ЭЗД [22]. Пояснения в тексте.

Пробоподготовка с использованием ПФА применяется в комбинации с газовой хроматографией [123, 185], ВЭЖХ [123, 186] и спектральными методами [13, 15].

5. Стандартные методики

Как уже упоминалось выше (см. раздел 3), в России основные стандартные (официальные) методики посвящены определению в почве [3, 4, 8-11] и донных отложениях [20] металлов и пестицидов [9, 11], а для таких приоритетных загрязнений почвы, как летучие органические соединения, методик очень мало [12].

В этом разделе в качестве примера приведено несколько официальных методик, утвержденных в 80-е годы Минздравом СССР и в 90-е годы Госстандартом РФ.

5.1. Медь, никель, цинк [3, 187] (подвижные формы)

Cu	А.м. 63,64
Ni	А.м. 58,71
Zn	А.м. 65,37

Металлы широко распространены в природе. Температура плавления меди 1083°C, никеля 1452°C, цинка 419°C. Медь растворима в азотной и концентрированной серной кислотах, никель — в разбавленной азотной кислоте, в серной и хлороводородной кислотах растворяется труднее, щелочи на металл не действуют. Цинк растворим в слабых растворах минеральных кислот, в концентрированных растворах щелочей и аммиака.

Предельно допустимые концентрации меди 3,0 мг/кг, никеля — 4,0 мг/кг, цинка — 23,0 мг/кг почвы.

Принцип анализа. Определение основано на извлечении металлов и их соединений из почвы и измерении атомного поглощения на атомно-абсорбционном спектрофотометре с использованием ламп с полым катодом и силы тока 15; 30; 30 мА соответственно на длинах волн 324,7 нм для меди, 213,9 нм для никеля и 232 нм для цинка.

Нижний предел обнаружения меди 0,08 мкг/мл, никеля — 1,0 мкг/мл, цинка — 0,05 мкг/мл раствора пробы. Измеряемые концентрации меди 2–25 мг/кг, никеля 3,36–42 мг/кг, цинка 18,4–25 мг/кг почвы.

Определению не мешают другие металлы.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с набором ламп с полым катодом для меди, никеля и цинка.

Сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм.

Аппарат для встряхивания ТУ 64-1-2451-78.

Колбы конические вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Баня водяная.

Фильтры бумажные «синяя лента».

Хлороводородная кислота, хч, пл. 1,18 г/см³, разбавленная (1:1).

Уксусная кислота, хч, осч.

Азотная кислота, хч, пл. 1,4 г/см³, 35%-ный раствор.

Серная кислота, хч, пл. 1,84 г/см³, разбавленная (1:3) и (1:5).

Аммиак водный, 25%-ный раствор.

Аммония ацетат, чда. 1 н. раствор.

Цинк металлический.

Меди сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Никель (проволока) чда.

Вода дистиллированная и бидистиллированная.

Исходный стандартный раствор цинка, содержащий 100 мкг/мл Zn. В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 0,1 г металлического цинка в 2 мл хлороводородной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Исходный стандартный раствор меди, содержащий 100 мкг/мл Cu. Растворяют 0,393 г сульфата меди в колбе вместимостью 1 л. Навеску растворяют сначала в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляют 1 мл серной кислоты (1:5) и доводят объем раствора до метки водой.

Исходный стандартный раствор никеля. Растворяют около 1,0 г никелевой проволоки в 15 мл 35%-ной азотной кислоты, добавляют 5 мл серной кислоты (1:3) и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе и вычисляют содержание никеля в 1 мл раствора.

Рабочие стандартные растворы меди и цинка, содержащие 1,0 и 0,5 мкг/мл, никеля, содержащий 1,0; 0,5 и 0,25 мкг/мл, готовят в день анализа пробы соответствующим разбавлением исходных стандартных растворов меди, никеля и цинка бидистиллированной водой.

Ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH=4,8. В мерной колбе вместимостью 1 л разбавляют 108 мл 98%-ной уксусной кислоты бидистиллированной водой до 800-900 мл, приливают 75 мл 25%-ного водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют pH и, если необходимо, доводят pH до 4,8 соответствующим добавлением исходных растворов аммиака или уксусной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до 1 л водой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH=4,6. Растворяют 115,6 г ацетата аммония в 1,5 л воды и 171,4 мл уксусной кислоты в 3 л воды. Затем растворы смешивают.

Ацетилен в баллоне с редуктором.

Градуировочный график. График зависимости показаний прибора от концентрации металлов в пробе строят в день анализа проб для каждого металла.

Для построения калибровочного графика исследуют рабочие стандартные растворы, содержащие 1,0; 0,5; 0,25 мкг/мл металла в условиях анализа пробы. По полученным средним данным показаний прибора из пяти определений строят график.

Ход анализа. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, разминают крупные комья, отбирают пробу массой 200 г методом квартования и просеивают через капроновое сито.

При определении меди и цинка 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу вместимостью 100 мл, приливают 50 мл буферного раствора с pH=4,8. Суспензию взбалтывают 1 ч и отстаивают в течение суток. Затем пробу фильтруют через фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата отбрасывают, а последующие используют для анализа.

При определении никеля в пробе 5 г почвы помещают в колбу вместимостью 100 мл, добавляют 50 мл буферного раствора с pH=4,6 и выдерживают на водя-

ной бане 20 мин при 90°C. Суспензию взбалтывают и фильтруют через фильтр «синяя лента». Первые фракции фильтрата отбрасывают, а последующие используют для анализа.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр включают в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим: горючий газ — ацетилен, давление 101 080 Па, газ-окислитель — воздух, давление — 101 080 Па, длина волны для Cu — 324,7 нм, Zn — 213,9 нм, Ni — 232 нм. Вносят в пробирку пробу, измеряют оптическую плотность раствора и по градуировочному графику находят содержание металлов в пробе.

Расчет. Концентрацию металлов в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле III.5. (см. раздел 3).

5.2. Ртуть [3, 188]

Предельно допустимая концентрация 2,2 мг/кг почвы.

5.2.1. Атомно-абсорбционный метод

Принцип анализа. Измерение массовой концентрации ртути основано на определении концентрации паров ртути в газовой фазе по атомной абсорбции резонансного излучения ртути при $\lambda = 253,7$ нм.

Нижний предел обнаружения 0,03 мкг в 100 мл раствора, точность измерения $\pm 20\%$, измеряемые концентрации 0,015–100 мг/кг почвы.

Мешающее влияние сопутствующих веществ в почве устраняется в процессе обработки пробы почвы.

Ход анализа. Заливают 10 г воздушно-сухой почвы 25 мл азотной кислоты пл. 1,4 г/см³ и нагревают, не допуская бурного газообразования, до кипения и кипят 10 мин. Затем вводят 5 мл хлороводородной кислоты пл. 1,19 г/см³ и 5 мл бихромата калия, кипятят еще 15 мин, следя за тем, чтобы сохранялась желтая окраска раствора, свидетельствующая об избытке бихромата калия. При необходимости добавляют раствор бихромата калия порциями по 1 мл. Затем добавляют 200 мл воды и раствор фильтруют через беззольный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают водой до pH=4–5, после чего объем фильтрата доводят до метки водой и перемешивают (раствор А). Одновременно проводят контрольный опыт, для чего в стакан помещают 25 мл азотной кислоты, 5 мл хлороводородной кислоты и раствор бихромата калия в количестве, равном объему раствора бихромата калия, использованного при обработке пробы. Смесь кипятят 25 мин. После охлаждения добавляют 200 мл воды и фильтруют в условиях анализа пробы (раствор В). По 100 мл растворов В и А последовательно, начиная с контрольной пробы, наливают через воронку в реактор анализатора, предварительно промытые разбавляющим раствором и водой, и проводят измерения в соответствии с инструкцией, прилагаемой к анализатору.

За результат измерения принимают среднее арифметическое из показателей анализатора для двух параллельных проб.

Расчет. Концентрацию ртути в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле

$$c = 1(a-b)10^{-3} \cdot 500 \cdot 1000/1000 \cdot 100m = (a-b)/200m,$$

где a — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении пробы почвы; b — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении контрольной пробы; m — навеска анализируемой почвы, г; $1/1000$ — цена деления анализатора, мкг.

Степень округления результата 0,005 мг/кг.

При измерении концентрации ртути в почве в диапазоне от 0,3 до 10 мг/кг из растворов при обработке пробы почвы (А) и контрольной пробы (В) для измерения на анализаторе используют 5 мл, помещают в колбы вместимостью 100 мл, доводят объем до метки разбавляющим раствором и анализируют, как описано выше.

При наличии ртути в почве от 3 до 100 мг/кг 5 мл растворов пробы почвы и контрольной пробы разбавляют до 1 л разбавляющим раствором и анализируют.

Концентрацию ртути (мг/кг) в почве вычисляют в первом случае по формуле

$$c = a-b/10m, \text{ степень округления } 0,1 \text{ мг/кг,}$$

во втором случае

$$c = a-b/m, \text{ степень округления } 1,0 \text{ мг/кг.}$$

Примечание. В связи с высокой чувствительностью метода необходимо соблюдать условия работ, рекомендуемых для анализа веществ особой чистоты (чистота лабораторного помещения, применяемой посуды, контроль за содержанием ртути в реактивах и в воздухе помещения, где проводят анализ, хранение отобранных проб).

5.2.2. Фотометрический метод [3, 189]

Принцип анализа. Определение основано на извлечении ртути из почвы с использованием трубки Пемфильда с последующим фотометрическим анализом соединения ртути с дитизоном.

Нижний предел обнаружения 1 мг/кг почвы, точность измерения $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 1–20 мг/кг почвы.

Метод специфичен.

Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при $\lambda = 490$ нм.

Трубки Пемфильда.

Воронки делительные, ГОСТ 3616-74.

Воронки стеклянные с длинным концом (около 30 см), диаметром 0,5 см.

Посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-74, 20292-80, 10394-72.

Газовая или бензиновая горелки.

Почвенный бур.

Свинца диоксид, чда.

Азотная кислота, хч, пл. 1,4 г/см³, 1 н. раствор.

Калия перманганат, хч, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, хч. пл. 1,84 г/см³, 1 н. раствор.

ЭДТА, 1%-ный раствор.

Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

Натрия сульфит, 20%-ный раствор.

Хлороформ для наркоза.

Дитизон, 0,001%-ный раствор в хлороформе (хранят при 5°C в темной склянке); 0,0005%-ный раствор готовят из 0,001%-ного раствора дитизона разбавлением хлороформом в день анализа.

Ртуть оксид (желтая).

Исходный стандартный раствор ртути, содержащий 100 мкг/мл Hg. Растворяют 0,018 г желтого оксида ртути в мерной колбе вместимостью 100 мл в небольшом количестве 1 н. серной кислотой. После растворения навески объем раствора доводят до метки 1 н. серной кислотой.

Рабочий стандартный раствор ртути, содержащий 1 мкг/мл Hg, готовят из исходного стандартного раствора ртути соответствующим разбавлением 1 н. серной кислотой.

Вода дистиллированная.

Градуировочный график. В делительные воронки вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего стандартного раствора ртути, что соответствует 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг ртути. Объем раствора доводят до 18 мл 1 н. азотной кислотой. К раствору добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до появления розовой окраски, затем стандарты обрабатывают в условиях анализа пробы. Хлороформные экстракты с дитизонатом ртути переносят в пробирки и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм. По полученным средним данным из пяти определений строят график зависимости оптической плотности от содержания ртути (мкг).

Ход анализа. Почву высушивают до воздушно-сухого состояния. Смешивают 1 г почвы с 0,25 г диоксида свинца и через воронку с оттянутым концом вносят в нижний шарик трубки Пемфильда. Пробы нагревают сначала в копящем, а затем в окислительном пламени до красного каления. Трубка находится под углом 10–15°C. Продолжительность отгонки ртути 5–6 мин. Затем шарик оплавливают и в запаянный конец трубки наливают 1 мл азотной кислоты пл. 1,4 г/см³. Оставляют на несколько минут, затем сливают раствор в делительную воронку. Ополаскивают несколько раз трубку 18 мл воды. К раствору добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до появления розовой окраски, которую устраняют, добавляя 1 каплю 3%-ного раствора пероксида водорода. Смесь перемешивают и добавляют 1 мл 1%-ного раствора ЭДТА и 4 мл 20%-ного раствора сульфита натрия. После перемешивания к раствору добавляют 4 мл 0,0005%-ного раствора дитизона в хлороформе. Смесь встряхивают 1 мин. Хлороформный экстракт переносят в пробирку и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм.

Содержание ртути в пробе находят по градуировочному графику.

Одновременно с определением ртути определяют влажность, которая учитывается при пересчете результатов на сухую почву.

Расчет. Концентрацию ртути в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле III.2 (раздел 3).

5.3. Свинец [3, 189]

Предельно допустимая концентрация 20,0 мг/кг почвы.

Полярнографический метод

Принцип анализа. Определение основано на способности ионов свинца восстанавливаться на ртутном капаящем электроде.

Нижний предел обнаружения 0,5 мкг, точность измерения $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 10,0–100 мг/кг почвы.

Мешают определению свинца ионы кадмия Cd^{2+} и меди Cu^{2+} в концентрациях, превышающих концентрацию свинца в 100 раз.

Аппаратура и реактивы

Полярнограф осциллографический ПО-5122.

Полярнографическая ячейка (анод, насыщенный каломельный электрод, капилляр, имеющий $t > 5,0$ с).

Печь муфельная.

Баня песочная.

Агатовая или яшмовая ступка с пестиком.

Тигли фарфоровые или кварцевые.

Посуда мерная стеклянная, ГОСТ 1770-74, 20292-74, 10394-72.

Фильтры беззольные.

Свинец металлический, чда.

Хлороводородная кислота, хч, пл. 1,19 г/см³, 20%-ный раствор.

Азотная кислота, хч, пл. 1,4 г/см³, разбавленная (3:2).

Серная кислота, хч, пл. 1,84 г/см³.

Исходный стандартный раствор свинца, содержащий 100 мкг/мл Pb. Растворяют 0,1 г свинца в колбе вместимостью 250 мл в 20 мл азотной кислоты (3:2). Раствор упаривают до 3–5 мл, приливают 15 мл хлороводородной кислоты пл. 1,19 г/см³, перемешивают и упаривают до 3–5 мл. Эту операцию повторяют 3 раза, после чего приливают 20 мл 20%-ной хлороводородной кислоты и нагревают до образования прозрачного раствора хлорида свинца. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем до метки 20%-ной HCl и перемешивают.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл Pb, готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Газообразные азот или аргон, в баллонах с редукторами.

Градуировочный график. В пробирки вносят 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,85; 1,0; 1,5; 2,0 мл рабочего стандартного раствора свинца, что соответствует содержанию свинца 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,5; 10,0; 15,0; 20,0 мкг. Объем раствора доводят до 10 мл 20%-ной хлороводородной кислотой и анализируют аналогично пробам. На полученной полярнограмме измеряют высоты пиков ($E = -0,65$ В) и по средним данным из пяти измерений строят график зависимости высоты пика от содержания свинца. График проверяют в день анализа пробы.

Ход анализа. Пробу почвы высушивают до воздушно-сухого состояния, растирают в ступке, просеивают через алюминиевое или капроновое сито с размером ячеек 1–2 мм. Методом квартования отбирают среднюю пробу 0,2–0,3 кг. Затем вновь измельчают в ступке, просеивают через сито с размером ячеек 0,25 мм. Отбирают 10–20 г почвы и растирают в ступке до состояния пудры. Помещают 1 г почвы в тигель, смачивают 10–15 каплями серной кислоты пл. 1,84 г/см³ и остав-

ляют на 15–20 ч. Затем тигель с пробой нагревают на песочной бане до удаления паров SO_3 и прокаливают в муфельной печи 1 ч при 450–500°C. Пробу охлаждают в эксикаторе, растворяют в 2–3 приема в 10 мл 20%-ной хлороводородной кислоты при нагревании и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл. Объем фильтра доводят до метки 20%-ной хлороводородной кислотой и тщательно перемешивают. Помещают в ячейку для полярографирования 5 мл фильтрата, пропускают инертный газ 10–15 мин и оставляют раствор на 3 мин. Затем снимают дифференциальную полярограмму в следующем режиме: начальное напряжение 0,4 В; амплитуда развертки 0,9; диапазон тока 0,2–0,5 мкА; скорость наложения потенциала 0,5–1,0, задержка 3,5–4,0 с. Измеряют высоту пика ($E_p = -0,65$ В). Содержание свинца в пробе находят по градуировочному графику.

Расчет. Концентрацию свинца в почве с (мг/кг) вычисляют по формуле III.4 (раздел 3).

5.4. Фториды [3] (общее содержание и водорастворимые подвижные формы)

Методика распространяется на все типы почв антропогенно загрязняемых фторидами.

Предельно допустимая концентрация водорастворимых соединений фтора 10 мг/кг почвы.

Принцип анализа. Определение общего содержания фторидов и их водорастворимых форм основано на измерении концентрации ионов фтора на фоне буферного раствора (хлорида натрия и нитрата лантана, $\text{pH} = 5,8 \pm 0,1$) с использованием фторидного электрода ЭФ-VI.

Нижний предел обнаружения водорастворимых фторидов 0,75 мг/кг, общего содержания фторидов — 0,18 мг/кг почвы, точность измерения $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 2–200 мг/кг почвы.

Мешающее влияние железа(III) и алюминия(III) устраняют путем маскирования ЭДТА и ацетат-ионами. Определению фторидов мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы (Th^{4+} , Zr^{4+} , Ze^{4+} и Ln^{3+}).

Аппаратура и реактивы

Высокоомный pH-метр-милливольтметр типа pH-340, pH-121, или иономер ЭВ-74.

Вольтметр универсальный цифровой 137-27А, ТУ 2710.005ЭЗ.

Электрод вспомогательный лабораторный ЭВЛ-1МЗ, ТУ 25.05. 2234-77.

Электрод фторидный ЭФ-VI.

Электроды стеклянные лабораторные.

Электрическая печь СНОЛ-1.

Центрифуга.

Термостат ТС-80 МУ 4.2. ТУ 1382-63.

Шкаф сушильный.

Тигли никелевые, ГОСТ 492-73.

Тигли фарфоровые № 4.

Чашки фарфоровые, ГОСТ 9147-73.

Ступка агатовая.

Мерные колбы и пипетки, ГОСТ 1770-74 и 20292-74.

Фильтры «синяя лента».

Натрия фторид, хч или чда.

Исходный стандартный раствор фторида натрия, 0,1 М. Растворяют 4,1990 г фторида натрия, высушенного до постоянной массы при 105°C, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Значение рF=1 (концентрация фторида 1,9 г/л). Раствор хранят в полиэтиленовой емкости, устойчив 6 месяцев.

Рабочие стандартные растворы фторида натрия: 0,01 М, рF=2 (концентрация 190 мг/л) готовят из исходного стандартного раствора разбавлением в 10 раз; 0,001 М, рF=3 (концентрация 19 мг/л); 0,0001 М, рF=4 (концентрация 1,9 мг/л); 0,00001 М, рF=5 (концентрация 0,19 мг/л) готовят последовательным разбавлением стандартных растворов фторида натрия в 10 раз водой. Растворы устойчивы 1-2 недели при хранении в закрытых полиэтиленовых емкостях.

Натрия гидроксид, чх или чда, 50%-ный раствор.

Лантана нитрат, чда, 0,01 М раствор. Растворяют 3,2490 г безводного нитрата лантана в 500 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, перемешивают и доводят объем раствора до метки водой.

Уксусная кислота, ледяная, чда.

Хлороводородная кислота, чда, 5 М раствор.

Азотная кислота, хч.

ЭДТА.

Аммония карбонат, хч.

Натрия хлорид, хч.

Калия-натрия карбонат, хч.

Буферный раствор. В стакан вместимостью 1 л вносят 1 г ЭДТА, 58 г хлорида натрия, 57 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют приблизительно до 700 мл водой. Затем раствор нейтрализуют 50%-ным раствором гидроксида натрия до рН=5,8±0,1 прибавляют 10 мл 0,01 М раствор нитрата лантана и 3 мл 0,01 М раствора фторида натрия. Смесь переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой. При хранении в закрытой полиэтиленовой емкости раствор устойчив 2 месяца.

Вода дистиллированная.

Фторселективный электрод. Новый электрод погружают в 0,001 М раствор фторида натрия на сутки, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Если электрод используют ежедневно, его хранят в 0,0001 М растворе фторида натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

Градуировочный график. Готовят стандартные растворы с концентрацией фторидов $2 \cdot 10^{-5}$ М, $4 \cdot 10^{-5}$ М, $6 \cdot 10^{-5}$ М, $8 \cdot 10^{-5}$ М, $2 \cdot 10^{-4}$ М, $4 \cdot 10^{-4}$ М, $6 \cdot 10^{-4}$ М и $8 \cdot 10^{-4}$ М путем последовательного разбавления водой растворов фторидов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М и $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Включают иономер в сеть переменного тока, дают прибору прогреться 30 мин, в гнездо электрода сравнения подключают вспомогательный электрод, а в гнездо стеклянного электрода подключают индикаторный фторселективный электрод. Разность электродных потенциалов измеряют в полиэтиленовых стаканах вместимостью около 50 мл, куда помещают магнит в полиэтиленовой оправе. Стакан помещают на магнитную мешалку, вносят в него 10 мл буферного раствора и 10 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и секундомер и через 1 мин записывают показания разности электродных потенциалов, которая соответствует начальной точке на градуировочной кривой.

После измерения содержимое стакана выливают, стакан и электрод ополаскивают дистиллированной водой и приступают к следующим измерениям, данные о которых внесены в таблицу (см. таблицу).

Стандартный раствор фторида, 10 мл	Содержание фторида в 10 мл, мкг	Разность электродных потенциалов, мВ	Стандартный раствор фторида, 10 мл	Содержание фторида в 10 мл, мкг	Разность электродных потенциалов, мВ
1 . 10 ⁻⁵ М	1,9	264	4 . 10 ⁻⁴ М	76,0	208
2 . 10 ⁻⁵ М	3,8	259	6 . 10 ⁻⁴ М	114,0	196
4 . 10 ⁻⁵ М	7,6	249	8 . 10 ⁻⁴ М	152,0	190
6 . 10 ⁻⁵ М	11,4	243	1 . 10 ⁻³ М	190,0	183
8 . 10 ⁻⁵ М	15,2	239	10 мл буферного раствора и 10 мл воды	0	272
1 . 10 ⁻⁴ М	19,0	233			
2 . 10 ⁻⁴ М	38,0	224			

По средним результатам строят графики зависимости разности потенциалов (мВ) от содержания фторидов (мкг). Если при изменении концентраций растворов в десять раз, при котором рF изменяется на единицу, разность электродных потенциалов не изменяется на 56 ± 3 мВ, то фторидный электрод следует регенерировать в 0,001 М растворе фторида натрия в течение суток, а затем тщательно отмывать дистиллированной водой.

Ход анализа. Почву высушивают до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито Кноппа с ячейками размером 1 мм и растирают до состояния пудры. В 0,5 г воздушно-сухой почвы определяют содержание гигроскопической влаги (в %), которое учитывают при пересчете результатов на абсолютно сухую почву (см. раздел 3).

Иономер подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Измерения проводят на шкале диапазонов $-1 +4$ и на шкале «мВ».

Определение общего содержания фторидов. Смешивают 1 г почвы с 10 г щелочного плава (калия-натрия карбоната), помещают в никелевый тигель и сплавляют в муфельной печи 4 ч при 900°C. Затем плав дважды выщелачивают горячей водой и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Фильтрат нейтрализуют 5 М хлороводородной кислотой, добавляют 10 г карбоната аммония для осаждения карбонатов железа и других металлов, выпаривают на водяной бане до удаления запаха аммиака. По окончании выпаривания пробу фильтруют в полиэтиленовый цилиндр, дважды выщелачивают дистиллированной водой (горячей) и доводят до метки водой. Параллельно ставят холостой опыт, используя все указанные реактивы.

Нейтрализуют 10 мл фильтрата кислотой до $\text{pH}=5,8 \pm 0,1$ с использованием иономера, перемешивают, измеряют разность электродных потенциалов, как при построении градуировочного графика. Содержание фторидов в пробе находят по градуировочному графику.

Определение водорастворимых (подвижных) форм фторидов. Помещают 10 г почвы в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл, добавляют 50 мл воды. Содержимое стакана центрифугируют 15 мин, отбирают 10 мл, добавляют 10 мл буферного раствора и анализируют фториды, как описано выше.

Расчет. Концентрацию фторидов с (мг/кг) вычисляют по формуле III.5 (раздел 3).

5.5. Бензин (топливный) [3]

Основной частью топливного бензина являются парафиновые, нафтеновые, непредельные углеводороды с температурой кипения от 40 до 205°C. Плотность бензина 0,71–0,74 г/см³, хорошо растворим в этаноле.

Принцип анализа. Определение основано на равновесном концентрировании бензина из почвы и газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел обнаружения 0,01 мг/кг почвы, точность измерения ±25%, измеряемые концентрации 0,01–0,3 мг/кг.

Определению не мешают бензол, толуол, ксилолы.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 2 м, диаметром 3 мм.

Шкаф сушильный с регулятором температуры с точностью ±1°C или ультрамикротермостат УТ-15.

Флаконы стеклянные емкостью 45 мл с резиновыми пробками и навинчивающимися пластмассовыми колпачками.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106.

Шприц медицинский вместимостью 5 мл, А-5.

Бензин, марки А-72.

Этанол, 96%-ный.

Ацетон.

Газообразные азот, воздух, водород в баллонах с редукторами.

Исходный стандартный раствор бензина, содержащий 0,01 мг/мл бензина. Растворяют 1 мг бензина в этаноле в колбе вместимостью 100 мл.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 0,05; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50 мкг/мл бензина, готовят разбавлением исходного стандартного раствора бензина водой.

Вода дистиллированная.

Инертон AW-DMCS, фракция 0,16–0,20 мм.

Трипропионитриламмин (ТПНА), чда.

Насадка для хроматографической колонки состоит из ТПНА, нанесенной в количестве 20% от массы носителя на инертон AW-DMCS. ТПНА растворяют в ацетоне и в полученный раствор вносят твердый носитель так, чтобы раствор полностью покрыл твердый носитель. Смесь осторожно встряхивают и перемешивают до полного удаления растворителя.

Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, закрывают с обеих концов стеклянной ватой, помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору, и кондиционируют 10 ч при 100°C.

Градуировочный график. В стеклянные флаконы вносят по 10 г контрольной почвы и наносят по 2 мл рабочих стандартных растворов, что соответствует содержанию 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мкг бензина. Флаконы герметично закрывают, тщательно встряхивают и оставляют на 1 ч. Стандарты обрабатывают в условиях анализа пробы. Равновесную паровую фазу 5 мл вводят в испаритель прибора для хроматографического разделения. На хроматограмме вычисляют площади пиков стандартов и по средним результатам из пяти опре-

делений строят график зависимости площади пика (мм^2) от содержания бензина (мкг).

Ход анализа. На месте отбора пробы около 10 г почвы помещают в флакон, предварительно доведенный до постоянной массы, закрывают пробкой, фиксируют металлическим колпачком и доставляют в лабораторию. Одновременно отбирают почву для определения влажности. Пробу необходимо исследовать в день отбора.

Взвешивают флакон с почвой и по разности масс вычисляют навеску. Затем флакон с почвой термостатируют 15 мин при 100°C , периодически встряхивая. Не извлекая флакон из термостата, через резиновую пробку отбирают 5 мл паровоздушной смеси в предварительно подогретый шприц и вводят через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель хроматографа для разделения в условиях: температура термостата колонок 100°C , испарителя — 150°C , расход азота 20 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 200 мл/мин; скорость диаграммой ленты 600 мм/ч; время удерживания бензина 45 с, этанола — 3 мин 45 с.

Бензин определяют в виде суммы углеводородов $\text{C}_4\text{—C}_9$, которые на хроматограмме выходят одним пиком. Измеряют площади пика бензина на хроматограмме и по градуировочному графику находят его содержание в пробе.

Расчет. Концентрацию бензина в почве с (мг/кг) вычисляют в пересчете на абсолютно сухую почву.

$$c = a \cdot V_1/V \cdot v$$

где a — содержание вещества, найденное в исследуемом объеме раствора, мкг ; V_1 — общий объем раствора пробы, мл ; V — объем раствора пробы, используемой для анализа, мл ; v — масса исследуемой почвы, г ; c — концентрация вещества в почве, мг/кг .

5.6. Методика определения суммарного содержания нефтепродуктов в почве, внесенная в Государственный реестр. Флуориметрическое

определение суммарного содержания нефтепродуктов в почве [190]

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02». Диапазон измеряемых концентраций 0,005–20 мг/г. Влияние органического вещества почвы устраняется в процессе пробоподготовки. Методика не обеспечивает характеристик погрешности, приведенных ниже, при определении легких нефтепродуктов (бензина), а также индивидуальных соединений, входящих в состав нефтепродуктов.

Характеристика погрешности измерений

Настоящая МВИ обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей величин, приведенных в табл. III.9.

Таблица III.9. Характеристика погрешности измерений для доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений	Характеристика погрешности МВИ □, %
От 0,005 до 0,25 включительно	45
Свыше 0,25 до 20,0 включительно	35

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы
При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

Средства измерений

Анализатор жидкости «ФЛЮОРАТ-02»	ТУ 4321-001-20506233-94
Весы лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104-88Е
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Пипетки мерные с одной отметкой 2-го класса 2-2-25, 2-2-50, 2-2-10	ГОСТ 29169-91
Пипетки градуированные 2-го класса вместимостью 1, 2, 5, 10 см ³	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 2-50-2	ГОСТ 1770-74Е
Цилиндр мерный вместимостью 25 см ³	ГОСТ 1770-74Е
Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 мг/см ³)*	ГОСТ 7422-97

*Допускается использование СИ и СО с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

Вспомогательные устройства

Сито с размером отверстий 1 мм	
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 19908-90
Устройство для встряхивания проб ППЭ-6 («Экрос», Санкт-Петербург) или аналогичное	
Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см)	
Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50 и 100 см ³ типа В-1	ГОСТ 25336-82
Воронка химическая	ГОСТ 25336-82
Бюкс (стаканчик для взвешивания)	ГОСТ 25336-82
Колба коническая типа К-1 вместимостью 100 см ³	ГОСТ 25336-82
Муфельная печь любого типа, обеспечивающая температурный режим от 150 до 600°	
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678-86

Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-3375-78
Хлороформ, х.ч. или ч.д.а.	ТУ 6-09-4263-76

Приготовление реактивов и растворов для анализа

Оксид алюминия 2 степень активности по Брокману. Перед использованием оксид алюминия прокаливают при температуре 600°C в течение 4 часов, после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3% от массы сорбента и выдерживают перед применением в течение суток в сосуде с пришлифованной пробкой. Срок хранения в бюксе с пришлифованной пробкой 6 месяцев.

Раствор НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ стандартного образца (аттестованной смеси) состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 мг/см³), разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 6 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Градуировочный раствор нефтепродуктов в гексане, массовая концентрация 10 мг/дм³. 5 см³ раствора нефтепродуктов в гексане (см. выше) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 6 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Лабораторная посуда для приготовления смесей должна быть вымыта концентрированной серной кислотой, а затем многократно (не менее 5–6 раз) ополоснута дистиллированной водой, высушена при 105–110°C и перед использованием ополоснута гексаном, который используется при анализе проб.

Метод измерения

Флуориметрический метод измерения массовой доли нефтепродуктов в почве основан на их экстракции из образца хлороформом, хроматографической очистке экстракта после замены растворителя на гексан и измерения интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на приборе типа «ФЛЮОРАТ-02».

Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка хроматографической колонки, отбор и подготовка проб к анализу, контроль чистоты растворителей, приготовление растворов для градуировки прибора и градуировка прибора.

Отбор и подготовка пробы

Влажные почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, и измельчают в ступке или на специальном истирателе. Просеивают через сито 1 мм.

Проверка чистоты гексана

Подготавливают анализатор жидкости «Флюорат-02» к работе и помещают в канал возбуждения светофильтр № 1, а в канал регистрации — светофильтр № 3.

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф» (модификации «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» или «J0» (модификации «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»). Записывают в журнал полученное значение ($\Phi_{\text{гекс}}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП с концентрацией $C_{\text{нп}}=10$ мг/дм³ в гексане и нажимают клавишу «Ф» (или «J0»). Записывают полученное значение ($\Phi_{\text{нп}}$) в журнал. Рассчитывают минимальную концентрацию НП в гексане ($C_{\text{мин}}$), которую можно измерить, по формуле

$$C_{\text{мин}}=0,1[\Phi_{\text{гекс}}/(\Phi_{\text{нп}} - \Phi_{\text{гекс}})] C_{\text{н}}$$

Гексан пригоден для выполнения определения, если полученное значение $C_{\text{мин}}$ превосходит 0,1 мг/дм³ при анализе незагрязненных или слабо загрязненных почв и 0,5 мг/дм³ при анализе загрязненных. В противном случае растворитель необходимо заменить или произвести его очистку. Очистка гексана производится путем перегонки с активированным углем (из расчета 25 г на 1 дм³). Отбирают среднюю фракцию, кипящую при 68–69°C.

Контроль чистоты хлороформа

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 см³ помещают 15 см³ хлороформа и досуха выпаривают в токе воздуха. Остаток растворяют в 5 см³ гексана и измеряют концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе на анализаторе в режиме «Измерение». Хлороформ пригоден для выполнения определения, если полученное значение концентрации НП не превосходит 0,1 мг/дм³ при анализе незагрязненных или слабо загрязненных почв и 0,5 мг/дм³ при анализе загрязненных. В противном случае растворитель необходимо заменить или произвести его очистку путем перегонки.

Способы установления градуировочной характеристики и контроля стабильности

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации — светофильтр № 3.

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродукта и чистого растворителя — гексана.

Для модификаций «Флюорат-02-2» и «Флюорат-02-3». Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Полученное значение регистрируют в журнале.

Для настройки режима «Градуировка» используют раствор НП в гексане с концентрацией 10 гм/дм³. Устанавливают следующие значения параметров: F5-0, C=10,00, помещают в кюветное отделение кювету с указанным раствором и нажимают клавишу «Г». Полученное значение градуировочного множителя регистрируют в журнале. Допускается вводить известное значение этого множителя

«А» с клавиатуры прибора.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М». Входят в меню «Градуировка», устанавливают $C0=0$ и $C1=10,00$. Значение параметра «J0» устанавливают по гексану, а «J0» — по раствору НП с концентрацией 10 мг/дм^3 . При этом значении параметров «C2»-«C6» и «J2»-«J6» должны быть равны нулю. В кюветное отделение помещают кювету с гексаном, при помощи клавиши со стрелками устанавливают курсор на ячейку со значением параметра «J0» и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором с концентрацией НП, равной 10 мг/дм^3 , и нажимают клавишу «Ent». После окончания градуировки переходят в окно «Измерение».

Для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора приготавливают 1–2 контрольные смеси с концентрацией НП $1-10 \text{ мг/дм}^3$, для чего отбирают $V_k, \text{ см}^3$ ($0,5 < V_k < 5$) раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3 , разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрацию НП в полученной смеси ($C_k, \text{ мг/дм}^3$) рассчитывают по формуле:

$$C_k = 100V_k/50$$

Измеряют концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации НП в смесях отличается от C_k не более, чем на 10%. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

В случае отказа при градуировке (E13) необходимо заменить гексан на более чистый.

Подготовка хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить хроматографическую колонку. Для этого в носик колонки помещают небольшое количество ваты, промытой хлороформом. Затем к 2 г оксида алюминия (см. выше) прибавляют 10 см^3 гексана, взбалтывают и заполняют суспензией колонку, не допуская осушения слоя оксида алюминия. После заполнения колонки и после пропускания каждой пробы колонку с оксидом алюминия промывают 10 см^3 гексана. Последние порции гексана ($2-3 \text{ см}^3$) собирают и измеряют концентрацию нефтепродуктов, которая должна быть близкой к нулевой (не более $0,05-0,2 \text{ мг/дм}^3$). В противном случае промывку колонки продолжают. Колонка пригодна к использованию в течение рабочего дня.

Выполнение измерений

Подготовка пробы и измерение концентрации НП в экстракте

Навеску пробы (табл. III.10) помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 .

Таблица III.10. Навеска почвы в зависимости от типа и ожидаемого содержания нефтепродуктов

Тип почвы	Ожидаемое содержание	Масса навески, г
-----------	----------------------	------------------

	нефтепродуктов, мг/г	
Незагрязненные почвы и слабозагрязненные почвы и грунты	менее 0,1	1
Почва в черте города и возле промышленных объектов	0,1-1	0,5
Сильнозагрязненные почвы	более 1	0,2

К пробе добавляют при помощи пипетки 10 см³ хлороформа и экстрагируют в течение 15 мин при встряхивании. Затем экстракт фильтруют через фильтр «красная лента», ополаскивают колбу 5 см³ хлороформа и промывают им почву на фильтре, объединяя фильтраты. Фильтрат помещают в стаканчик вместимостью 50 см³ и досуха выпаривают в токе воздуха. Остаток растворяют в 5 см³ гексана. Полученный раствор переносят в хроматографическую колонку с 2 г оксида алюминия. Колонку промывают 10 см³ гексана, предварительно ополоснув им стаканчик. Элюат собирают в мерный цилиндр, записывают его объем и измеряют концентрацию нефтепродуктов в режиме «Измерение».

Одновременно фиксируют пропускание раствора (для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» при нажатии клавиши «Т», для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» оно индицируется непосредственно при измерении концентрации НП). Полученные значения записывают в рабочий журнал.

Если измеренное значение концентрации нефтепродуктов в экстракте «С_{изм}» оказывается выше 10 мг/дм³, или же значение «Т» меньше, чем 0,75 (75%), то в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³ отбирают 2-5 см³ экстракта и разбавляют до метки гексаном. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в режиме «Измерение».

Одновременно готовят холостую пробу. Для этого в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см³ помещают 15 см³ хлороформа и досуха выпаривают в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 5 см³ гексана и измеряют концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе на приборе «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Записывают в рабочий журнал полученное значение С_{хол}.

Примечание. Допускается проводить упрощенную пробоподготовку, если на серии представительных проб установлено, что результаты, полученные при упрощенной и стандартной пробоподготовке, различаются на величину, меньшую значения характеристики МВИ (табл. III.9).

Упрощенная пробоподготовка

Упрощенную пробоподготовку рекомендуется проводить при анализе свежезагрязненных и фоновых (незагрязненных) проб.

Навеску почвы (табл. III.10) помещают в сухую колическую колбу вместимостью 100 см³. К пробе добавляют при помощи пипетки 10 см³ гексана и экстрагируют в течение 15 минут при встряхивании. Затем экстракт фильтруют через фильтр «красная лента», ополаскивают колбу 5 см³ гексана и промывают им почву на фильтре, объединяя фильтраты. Затем раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки гексаном, перемешивают и измеряют концентрацию нефтепродуктов.

Одновременно фиксируют пропускание раствора (для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» при нажатии клавиши «Т», для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» оно индицируется непосредственно при измерении концентрации НП). Полученные значения записывают в рабочий журнал.

Если значение «С_{изм}» оказывается выше 10 мг/дм³, или же значение «Т» меньше, чем 0,75 (75%), то в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³ отбирают 2-5 см³ экстракта и разбавляют до метки гексаном. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в режиме «Измерение».

Обработка результатов измерений

Концентрацию нефтепродуктов в пробе почвы вычисляют по формуле:

$$X = C_{\text{изм}} \cdot V_1 \cdot K - C_{\text{хол}} \cdot V_2 / m$$

где X — содержание НП в пробе почвы, мг/г; С_{изм} — концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на приборе, мг/дм³; С_{хол} — концентрация НП в растворе холостой пробы, мг/дм³; V₁ — объем гексана при определении С_{изм}, дм³; V₂ — объем гексана при анализе холостой пробы (0,005 дм³); K — разбавление экстракта, т. е. соотношение объемов мерной колбы и экстракта; m — масса навески почвы, г.

Если холостую пробу не готовят (при упрощенной пробоподготовке), то

$$X = C_{\text{изм}} \cdot V_1 \cdot K / m$$

Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

Результат анализа X (мг/г), характеристика погрешности □, % (табл. III.9), P=0,95 или X ± □, мг/г, P=0,95, где

$$\square = \square \cdot X / 100, \text{ мг/г.}$$

Следует отметить, что качество приведенных выше (см. раздел 5) методик невысокое (что относится и ко многим другим экологическим методикам определения загрязнений в воздухе и воде [12].) Во-первых, это касается их надежности (имеется в виду идентификация целевых компонентов); во-вторых, сама идеология экоаналитических измерений в России [191] отсутствует. Положение таково, что для каждого из нормированных соединений (воздух, вода, почва и биосреды), а их более 7000 (для которых существуют ПДК), разработана и утверждена на официальном уровне своя персональная методика [9, 12].

Трудно представить, что будет делать аналитик (если следовать официальным методикам), когда нужно будет определить качественный и количественный состав реального объекта окружающей среды (вода, воздух или почва), загрязненного, как правило, десятками и сотнями токсичных химических веществ.

В США и странах Европы положение со стандартными методиками несколько иное. Их методики (в силу разных причин) более надежны, и каждая из них, как правило, предназначена для определения не одного единственного загрязнителя, а целой группы (класса, вида и пр.) токсичных веществ, характерных для конкретного объекта (воды, воздуха, почвы и др.). В качестве примера (см. также главы I и II) можно привести методику определения ароматических и галогенсодержащих углеводородов в природных водах, когда в одном эксперименте надежно идентифицируются и определяются количественно (параллельный анализ с двумя селективными хроматографическими детекторами — ФИД и ЭЗД или детектор Холла) более 60 приоритетных загрязнителей (см. раздел 2.5 в главе II).

Хочется надеяться, что существующее в России положение скоро изменится — будут утверждены списки приоритетных загрязняющих веществ, подлежащих обязательному контролю на территории страны, а качество экологических методик существенно повысится.

Тем не менее, в случае отсутствия достаточно надежных официальных российских методик заинтересованный аналитик может воспользоваться оригинальными методиками или официальными методиками США или стран ЕС, которые приведены в этой монографии (см. главы I и II).

Литература

1. Корте Ф. и др. — Экологическая химия. Основы и концепции. Пер. с нем., М.: Мир, 1997, с. 396.
2. Ревелль П., Ревелль Ч. — Среда нашего обитания. Загрязнение воды и воздуха. Пер. с англ., М.: Мир, 1995, с. 296.
3. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пенигина И. А. — Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989, с. 368.
4. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: Минздрав СССР, 1990, с. 16.
5. Худолей В. В. и др. — Токсикология диоксинов. М.: Изд. «Джеймс», 2000.
6. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 1999, с. 624.
7. Guide to Environmental Analytical Methods. Ed. Wagner R. E., Genium Publ. Corp., 1992, p. 204.
8. ГОСТ 17.4.4.02-84. Почва. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. М. Изд. Стандартов, 1985, с. 11. ГОСТ 17.4.3.01-83 (Стандарт СЭВ 3847-82). Почвы. Общие требования к отбору проб. Издание официальное. М.: Изд. Стандартов, 1984.
9. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия». Санкт-Петербург: Госстандарт РФ, Изд. «Крисмас+», 1998, с. 260-262 и 414-430.
10. Общесоюзные санитарно-гигиенические и санитарно-эпидемиологические правила и нормы. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочных допустимых уровней (ОДУ) химических веществ в почве. № 6229-91. М.: Минздрав СССР, 1991.
11. Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы (нормативные материалы). М.: Минздрав РФ, 1993, с. 145. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве. М.: Минздрав РФ, 1993, с. 13.
12. Перечень основных действующих методических документов по методам контроля химических веществ в объектах окружающей среды, воздухе рабочей зоны, пищевых продуктах и добавках. Издание официальное. М.: Минздрав РФ, 1998, с. 24.
13. Dean J/ e.a. — J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, v. 12, N 2, p. 19–87.
14. Clement R. E., Yang P. W. — Anal. Chem., 1999, v. 71, N 12, p. 257–292.

15. Tack F. M. G., Verloo M. G. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1995, v. 59, N 2, p. 225–238.
16. Dirx W. M. R. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1994, v. 286, N 3, p. 309–318.
17. Motohashi N. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 710, N 1, p. 117–128.
18. Keith L. H. — *Environmental sampling and analysis: a practical guide*. Lewis Publ. Inc., 1991, p. 120.
19. *Compilation of EPA Sampling and analysis methods*. Ed. Keith H., Lewis Publ. Inc., 1991, p. 803.
20. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. Руководящий документ. РД 52.10.556–95. Методические указания. Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. М.: 1996, с. 50.
21. SUPELCO Chromatography products, 1996, p. 242 (applications), p. 718.
22. HEWLETT-PACKARD Chemical Analysis and Accessories Consumables. 1998/1999, p. 520. Agilent Technologies Consumables and Accessories Catalog 2000/2001, p. 596.
23. De Smaele T. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1995, v. 21, N 7, p. 419.
24. Hirner A. V. — Там же, 1997, v. 23, N 5, p. 375–376.
25. Richardson S. D. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 18, p. 4477–4496.
26. Strein T. G., Cuppett C. M. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1257.
27. Doskey P. V. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1996, v. 738, N 1, p. 73–81.
28. Yokouchi Y., Sano M. — Там же. 1991, v. 555, N 1–2, p. 297–301.
29. Растянный Е. Г., Другов Ю. С. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 9, с. 1429–1434.
30. *Chemical speciation in the environment*. Eds. Ure A. M., Davidson C. M. Blaskie: 1995, p. 408.
31. Disdier B. e.a. — *Analisis*, 1999, v. 27, N 3, p. 235–241.
32. O'Neill H. J. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1997, p. 804.
33. Zhou L. e.a. — *J. of Instrumental Analysis*, 1997, v. 16, N 5, p. 41–44.
34. Самсонов Д. П. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1998, и. 53, № 2, с. 191–195.
35. Benfenati E. e.a. — *Int. Congress on Anal. Chem., Abstr.*, v. 2, Moscow, 1997, p. N–16.
36. Klemp M. A. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1996, p. 1311.
37. Feldmann J., Hirner A. V. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1995, v. 60, N 2–4, p. 339–359.
38. Reuther R. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1999, v. 394, N 2–3, p. 259–269.
39. Flavier A. S., Johnson B. P. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1995, p. 271.
40. Uden P. C. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1992, v. 18, N 1, p. 23–26.
41. Donard O. F. X., Michel P. — *Analisis*, 1992, v. 20, N 6, p. 45–49.
42. Антонович В. П., Безлущкая И. В. — *Журн. аналит. химии*, 1996, т. 51, № 1, с. 116–123.
43. Chau Y. K. — *Analyst*, 1992, v. 117, N 3, p. 571–575.
44. Lobinski R. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1992, v. 18, N 1, p. 24.
45. Prange A., Jantzen E. — *Winter Conf. Plasma Spectrochem.*, San Diego, 1994, p. 77.
46. Hubert A. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 6, p. 1294–1300.
47. Jacob J. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1990, v. 337, N. 1, p. 73.
48. Oostdijk K. C. — *Chrompack News*, 1994, v. 21, N 4, p. 16–17.
49. Barnabas I. J. e.a. — *Analyst*, 1995, v. 120, N 7, p. 1897–1904.
50. Warzecha L. — *Chem. anal. (пол.)*, 1993, v. 38, N 3, p. 303–313, 571–573.
51. Auer W., Malissa H. — *Anal. chim. acta*, 1990, v. 237, N 2, p. 451–457.
52. Lancar I. T. e.a. — *J. Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1999, v. 96, N 3, p. 352–363.
53. Hartmann R. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1996, v. 62, N 2, p. 161–173.
54. Другов Ю. С. и др. — *Методы анализа загрязнений воздуха*. М.: Химия, 1984, с. 368.
55. Checkai R. T. e.a. — *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1992, v. 48, N 3–4, p. 217–227.
56. Albro T. G. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1994, p. 524.
57. Creasy W. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 709, N 2, p. 333–344.
58. Савчук С. А. и др. — *Журн. аналит. химии*, 1998, т. 53, № 7, с. 759–763.
59. Буряк А. К. — Автореф. докт. дисс., Институт физ. химии РАН, Москва: 2000.
60. Holtzclaw J. W. e.a. — *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 14, p. 2952–2956.
61. Коренман Я. И. и др. — *Журн. аналит. химии*, 2001, т. 56, № 2, с. 188–191.
62. Nishino R., Saito T. — *Jap. Anal.*, 1996, v. 45, N 10, p. 915–920.
63. Besner A. e.a. — *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, N 2, p. 442–446.
64. Wenrich L. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 3, p. 545–551.
65. Fresenius' J. Anal. Chem., 1991, v. 339, N 6, p. 405–408.

66. Goosens E. C. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1995, v. 18, N 1, p. 38–44.
67. Hong M. K. e.a. — *J. AOAC Int.*, 1996, v. 79, N 4, p. 998–1004.
68. Новикова К. Ф., Алдошина Т. В. — Тез. докл. Всеросс. симпоз. по теории и практике хроматографии и электрофореза. М.: 1998, с. 102.
69. HP Capillary Electrophoresis System. Application Compendium., Eds. Ross J., Serve M., 1998, p. 65–68.
70. Mottaleb M. A., Abedin M. Z. — *Anal. Sci.*, 1999, v. 15, N 3, p. 382–388.
71. HEWLETT–PACKARD Chemical Analysis Columns and Supplies. 1996/1997, p. 400.
72. Heininger R., Cleans E. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1995, v. 353, N 1, p. 88–92.
73. Tomkins B. A. — *Anal. Lett.*, 1994, v. 27, N 14, p. 2703–2718.
74. Kumata H. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, N 11, p. 1976–1981.
75. Dietz E. A. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1996, v. 19, N 9, p. 485–491.
76. Frischenschlager H. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1996, v. 22, N 4, p. 256–260.
77. Hancock J. R., Peters G. R. — *J. Chromatogr.*, 1991, v. 538, N 2, p. 249–257.
78. Ferrario J. e.a. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, N 4, p. 647–652.
79. Материалы XXV годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии. Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2000, с. 117.
80. Материалы XXVI годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2001, с. 120.
81. CHROMPACK Guide to Chromatography. General Catalog. Netherlands, Middeburg, 1994, p. 74.
82. Карасек Ф., Клемент Р. — Введение в хромато–масс-спектроскопию. Пер. с англ., М.: Мир, 1993, с. 237.
83. Kluev N. A. e.a. — *Int. Congress on Anal. Chem.*, Moscow, 1997. Abstr., Vol. I, RAS, М.: 1997, p. N-92, N-95.
84. Fierstone D. e.a. — *J. AOAC Int.*, 1996, v. 79, № 5, p. 1174–1183.
85. Клюев Н. А., Бродский Е. С., Сойфер В. С. — В сб. Отчет Научного совета РАН по аналитической химии за 1997 г., М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 1998, с. 5–6.
86. Сойфер В. С. — Тезисы докл. III Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «ЭКОАНАЛИТИКА-98» с междунар. участием. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 1998, с. 396–399.
87. Determination of trace elements. Ed. Alfassi Z. B., New-York: VCH, 1994, p. 607.
88. Taylor R. L. e.a. — *Instrumental methods for determining elements*. New-York: VCH, 1994, p. 322.
89. Lederer M. — *Chromatography in inorganic chemistry*. New-York: Wiley, 1994, p. 221.
90. Uden P. C. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, 703, N 1-2, p. 393-416.
91. Uden P. C. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1994, p. 520.
92. Poole C. E., Zlatskis A. — *Electron capture: theory and pract. chromatogr.*, Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 191-203.
93. Количественный анализ хроматографическими методами. Ред. Кац Э., Пер. с англ., М.: Мир, 1990, с. 84–129.
94. Traub H., Scharf H. — *ICP Inf. Newslett.*, 2001, v. 26, N 8, p. 605–606.
95. Lobinski R., Adams F. C. — Там же, 1992, v. 18, N 4, p. 101 и 215.
96. Sun Han-Wen e.a. — *Natur. Sci. Ed. (кит.)*, 2000, v. 20, N 3, p. 252–255.
97. Hintelman H. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1995, v. 21, N 7, p. 418–419.
98. Barshick C. M. e.a. — Там же, 1997, v. 22, N 9, p. 662–663.
99. Stockwell P. B. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1996, p. 963.
100. Dirk W. e.a. — *Mikrochim. acta*, 1992, v. 4, N 1–4, p. 133–135.
101. Heisterkamp M., Anams F. C. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1998, v. 362, N 5, p. 489–493.
102. Craig P. J. e.a. — Там же, 1995, v. 351, N 4, p. 467–470.
103. Wang K. e.a. — *Environ. Chem. (кит.)*, 1994, v. 13, N 6, p. 550–554.
104. Segovia E. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1996, v. 21, N 11, p. 724.
105. Cai Yong e.a. — *Talanta*, 1994, v. 41, N 4, p. 589–594.
106. Muller M. D. — *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, N 4, p. 617–623.
107. Martin-lande I. e.a. — *Appl. Organometal. Chem.*, 1991, v. 5, N 5, p. 399–407.
108. Lobinski R. e.a. — *Anal. Chem.*, 1992, v. 64, N 2, p. 159–165.
109. Warwick P. E. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 16, p. 3960–3963.
110. Johanson M. D. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleant, 1998, p. 1260.

111. Hyotylainen T. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 14, p. 3070–3076.
112. Miller O. J., Hawthorne S. B. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1998, p. 1258.
113. Hageman K. e.a. — Там же, Atlanta, 1997, p. 980.
114. Hageman K. e.a. — *Anal. Chem.*, 1996, v. 68, N 22, p. 3892–3898.
115. Crescenzi C. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 14, p. 3050–3055.
116. Lou Xianwen e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 3, p. 481–488.
117. van Bavel Bert. e.a. — *Analyst*, 1999, v. 124, N 9, p. 1351–1354.
118. Клюев Н. А., Сойфер В. С., Бродский Е. С. и др. — Тезисы докл. IV Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2000» с межд. участ., Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2000, с. 35–37.
119. Hedrick J. Z. e.a. — *Mikrochim. acta*, 1992, v. 3, N 3–6, p. 115–132.
120. Piyokatsu J., Saito M. — *Anal. Sci.*, 1991, v. 7, N 3, p. 361–369.
121. *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*. Ed. Wenclaw K. B., Springer Verlag, 1992, p. 213.
122. Langenfield J. S. e.a. — *Anal. Chem.*, 1993, v. 65, p. 338.
123. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. — Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 2000, с. 250.
124. Schlett C. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1991, v. 339, p. 344–347.
125. Ashraf-Khorassani M. e.a. — *Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1992, p. 757.
126. LC and GC, 1991, v. 9, N 9, p. 665.
127. Schaller H. — *Lab. Prax.*, 1991, v. 15, N 10, p. 824–834.
128. Hoffer F. — *Lab. Prax.*, 1992, v. 16, N 5, p. 506–508.
129. Lohleit M. e.a. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1991, v. 339, N 7, p. 470–474.
130. Alexandrou N., Pawlisygn J. — *Anal. Chem.*, 1989, v. 61, N 24, p. 2770–2776.
131. Hawthorne S. B., Miller D. J., — *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, N 13, p. 1705–1708.
132. Mauldin R. F. e.a. — *Talanta*, 1990, v. 37, N 11, p. 1031–1036.
133. Richards M., Campbell R. M. — *LC and GC*, 1991, v. 9, N 5, p. 358–364.
134. Claessens H. A. e.a. — *Chromatographia*, 1991, v. 31, N 11–12, p. 569–574.
135. Yang Y. e.a. — *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, N 3, p. 641–646.
136. Lopez-Avila V. a.e. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1990, v. 28, N 9, p. 468–476.
137. Levy J. M. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1991, v. 14, N 10, p. 661–666.
138. Miao Zhuang e.a. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1995, v. 33, N 9, p. 493–499.
139. Geissler M. e.a. — *Lab. Prax.*, 1995, v. 19, N 3, p. 58–61.
140. Wu M. e.a. — *Anal. Chem.*, 1993, v. 65, N 17, p. 2185–2188.
141. Windal I. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 16, p. 3916–3921.
142. Sterzaubach P. e.a. — *Anal. Chem.*, 1997, v. 69, N 5, p. 831–836.
143. Li K. e.a. — *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, N 9, p. 365–369.
144. Liang S., Tilotta D. C. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1997, p. 981.
145. David Michael D. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 15, p. 3665–3678.
146. Liu Y., Lopez-Avila V. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1993, p. 263.
147. Dachs J. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1994, v. 286, N 3, p. 319–327.
148. Liu Y. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1995, p. 1246.
149. Chau Y. K. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1995, v. 304, N 1, p. 85–89.
150. Liu Y. e.a. — *Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1994, p. 523.
151. Mc Gee S. C. e.a. — Там же, 1996, p. 776.
152. Ashraf-Khorassani M., Taylor L. T. — *Anal. chim. acta*, 1999, v. 379, N 1–2, p. 1–9.
153. Blake E. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1995, v. 18, N 1, p. 33–37.
154. Camel V. e.a. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1995, v. 33, N 3, p. 123–132.
155. Wenchawiak B. W., Krahl M. — *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1995, v. 351, N 1, p. 134–138.
156. Cui Zhao-Jie e.a. — *J. Environ. Sci. (кит.)*, 2000, v. 12, N 4, p. 444–447.
157. Бродский Е. С. и др. — Тезисы докл. Всеросс. конф. «Химический анализ веществ и материалов», Москва, 2000, М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2000, с. 332–333.
158. Lopez-Avila V. e.a. — *J. AOAC Int.*, 1996, v. 79, N 1, p. 142–156.

159. Они же — *J. Chromatogr. Sci.*, 1995, v. 33, N 9, p. 481–484.
160. Fish J. R., Revesz R. — *LC and GC*, 1996, v. 14, N 3, p. 230–235.
161. Hernandez F. e.a. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, N 10, p. 2313–2322.
162. Lalere B. e.a. — *Analyst*, 1995, v. 120, № 11, p. 2665–2673.
163. Schmitt V. O. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1997, v. 22, N 10, p. 727–728.
164. Szpunar J. e.a. — Там же, 1996, v. 21, N 12, p. 818–819.
165. Thomas P. — Там же, 1997, v. 22, N 12, p. 903.
166. Lam J., Yang L. — Там же, 2001, v. 26, N 8, p. 622–623.
167. Martinezgarcia M. L. e.a. — *Analisis*, 1999, v. 27, N 1, p. 61–65.
168. Воробьева Р. П. и др. — *Экология и безопасные методы использования отходов*. Барнаул: Изд. Алтайского ун-та, 2000, с. 555.
169. Sherma J. — *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, N 12, p. 118–130.
170. *Handbook of derivates for chromatography*. (2nd Edition). Eds. Blau K., Halket J. M., New-York: Wiley, 1993, p. 369.
171. Rapsomanikis S. — *Analyst*, 1994, v. 119, N 7, p. 1429–1439.
172. Cactelli P. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1993, p. 364.
173. Schulz D. E., Petrick G., Duinker C. — *Environ. Sci. Technol.*, 1989, v. 23, p. 852.
174. *CHROMPACK Chromatography Catalog. Ordering and reference guide for GC/HPLC columns and supplies*, 1997, p. 362.
175. Huang L. Q. e.a. — *Anal Chem.*, 1992, v. 64, N 9, p. 1034–1040.
176. Худoley В. В. и др. — *Диоксиновая опасность в городе*. Санкт-Петербург: РАН, 2000.
177. Yavarasaki T. P. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, 1994, p. 799.
178. Maggio A. e.a. — *J. High Res. Chromatogr.*, 1991, v. 14, N 9, p. 618–620.
179. Колб Б. — *Журн. аналит. химии*, 1996, т. 51, № 11, с. 1171–1180.
180. Tetschku S. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1996, v. 21, N 9, p. 582–583.
181. Liu J., Jiang G. — *Anal. Chem. (кит.)*, 2001, v. 29, N 2, p. 158–160.
182. Szostek B., Altstadt J. H. — *J. Chromatogr. (A)*, 1998, v. 807, N 2, p. 253–263.
183. Станьков И. Н. и др. — *Журн. аналит. химии*, 2000, т. 55, № 1, с. 75–78.
184. Sam D. e.a. — *J. Chromatogr. Sci.*, 2000, v. 38, N 2, p. 55–60.
185. Eiceman G. A., Hill H. H. — *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, N 12, p. 321–339.
186. *Environmental sampling for trace analysis*. Ed. Market B., London: VCH, 1994, p. 524.
187. *Методы определения химических веществ, предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве*. М.: Изд. Минздрава СССР, 1985, с. 3–31.
188. *Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве*. САН ПиН 42-128-4433-87. М.: Минздрав СССР, 1987, с. 5-53.
189. *Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве*. М.: Минздрав СССР, 1979, с. 18.
190. *Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02»*. ПНД Ф 16.1.21-98. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Методика допущена для целей государственного экологического контроля. М.: 1998.
191. Другов Ю. С., Родин А. А. — *Экологическая аналитическая химия*. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, переработанное и дополненное, Санкт-Петербург: Анатолия, 2002, с. 465.
192. Клюев Н.А. и др. — *Диоксины в России*. М.: ЮНЕП, 2001, с. 210.
193. Шелепчиков А.А. — Автореф. канд. диссертации. М.: Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, 2001.

Глава IV. Биосреды

Актуальность определения токсичных химических веществ в биологических средах растет по мере ухудшения экологической ситуации в крупных промышленных городах и мегаполисах (см. Введение). Это связано как с функционированием промышленных предприятий, так и (особенно) с поступлением в атмосферный воздух множества вредных и опасных химических соединений из выхлопных газов автотранспорта: например, в Москве, сейчас более 3 миллионов автомобилей, и каждые 4 года их количество удваивается.

Пробоподготовка в анализе биосред в принципе та же, что и при определении загрязняющих веществ в воде и почве (см. главы II и III). Выделение токсичных компонентов из матрицы осуществляют методами экстракции органическими растворителями, с помощью ТФЭ, ТФМЭ, СФЭ, экстракции в МВ-поле и другими методами, описанными в предыдущих главах.

Хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ, ИХ, ТСХ и капиллярный электрофорез), спектральный анализ (АЭМС, ААС и спектрофотометрия), а также вольтамперометрия применяются для определения следовых количеств токсикантов в биологических жидкостях (кровь, сыворотка и плазма крови, моча, слюна, желчь, желудочный сок, спинномозговая жидкость) и других биологических объектах (мозг, печень, ткани опухолей и миокарда и др.).

В ряде обзоров и монографий подробно рассмотрены методология и техника пробоотбора и анализа при исследовании биосред (ускоренная экстракция растворителями, стимулированная МВ-полем, автоматизированная ВЭЖХ, многомерная газовая хроматография и ее комбинации с элементспецифическими спектральными детекторами и др.) [1], при определении токсикантов в экологических пробах и пищевых продуктах [2], определении диоксинов и полихлорированных бифенилов в пищевых продуктах и биологических тканях [3], определении металлов и токсичных элементов в различных биологических объектах — органических и неорганических соединений селена [4], трибутилолова [5] и мышьяка [6]. Обсуждаются последние достижения экологической аналитической химии в анализе химических форм существования свинца, ртути и олова в биологических материалах методами ВЭЖХ/МС/ИСП, ГХ/МС/ИСП и ГХ/АЭД/ИСП [7, 8], а также использование в анализе биосред поликапиллярных колонок [9] и применение комбинации «on-line» СФЭ и газовой хроматографии при определении токсикантов в биологических и медицинских объектах [10, 11].

Интересные обзоры и обзорные статьи [109] посвящены аналитическому

исследованию биосред: применение газовой хроматографии в анестезии [12], исследованиях рака [13], в анализе желчных кислот [14], желчных спиртов [15], простагландинов и лейкотриенов [16], D-аминокислот в сыворотке крови у больных с различными нарушениями обмена веществ [17], эстрагенов [18], холестерина [19], определение ЛОС в биологических жидкостях [20] и выдыхаемом воздухе [21–23] и анаболических стероидов в биосредах при допинговом контроле [24]. Исследования ряда нарушений метаболизма методом газовой хроматографии описаны в монографии [25].

Разработаны методики определения селена (ГХ/АЭД/ИСП) в биологических образцах и растениях [26], летучих компонентов (ГХ/ПИД), получаемых из культур микробов [27], гидридообразующих и негидридообразующих элементов (АЭМС/ИСП) в человеческих волосах [28], соединений серы [29] и фтора [30] в растениях, а также многочисленных соединений мышьяка [31] и ртути [32, 33] в биологических материалах и никотина в табаке [34]. Опубликована отечественная монография по определению диоксинов в различных экологических объектах [135].

1. Кровь и моча

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами коснулось и человеческого организма. В последнее время контроль содержания этих металлов, многие из которых канцерогенны, является важным при диагностике и профилактике многих заболеваний.

Кровь и моча относятся к наиболее распространенным объектам для медицинских и биологических исследований, в которых определяют лекарства и их метаболиты, а также органические и неорганические соединения, металлы и металлоорганические соединения.

1.1. Металлы и металлоорганические соединения

Пробоподготовка при определении в биосредах органических и неорганических соединений металлов сводится к их извлечению из матрицы органическим растворителем, очистке экстракта методом ТФЭ, получению производных (этилирование, бутилирование и т. п.) и их определению спектральными или хроматографическими методами [1, 2].

При определении органических и неорганических форм ртути в крови и мозговых тканях мышей после экстракции образца получали бутилпроизводные ртути, которые анализировали методом ГХ/АЭД/ИСП или ГХ/ААС [35]. Возможно использование для этих целей (после этилирования) криогенной газовой хроматографии с атомно флуоресцентным детектированием холодного пара или нейтронно-активационного анализа в сочетании с экстракцией соединений ртути из образцов крови [35]. Относительное стандартное отклонение результатов измерений составляет 0,06–0,09.

Для определения CH_3Hg и неорганической ртути в крови применяли хроматографическую систему, состоящую из хроматографа с блоком криогенного концентрирования и ААС с нагреваемым кварцевым атомизатором [36]. При опре-

делении неорганической ртути пробу обрабатывали смесью H_2SO_4 и $SnCl_2$ (для перевода ртути в элементное состояние) и вводили пары ртути в атомизатор. В случае органической ртути образец обрабатывали йодуксусной и серной кислотами и вводили в ГХ/ААС. При криогенном концентрировании чувствительность увеличивается в 20 раз. Предел определения 0,2–0,6 мкг/л.

Простая и чувствительная методика определения метилртути в биологических материалах (природных водах, почве и донных отложениях) предполагает подкисление пробы, экстракцию аналита органическими растворителями, очистку экстракта (см. главу II) и определение в нем CH_3Hg методом ГХ/МС с C_H 5 ppb [33]. Аналогичные образцы можно вскрывать и с помощью тетраметиламмония гидроксида; затем этилирование неорганических и органических соединений ртути, концентрирование производных в колонке с Тенаксом ТА, термодесорбция и газохроматографическое определение целевых компонентов с C_H 0,2–1,4 нг/г [32].

Анализ мочи на содержание соединений селена: Se (4+), Se (6+), селенметионин, селенцистеин и триметилселеноний осуществляли методом ВЭЖХ на колонке с силикагелем С18 с предварительной дериватизацией контролируемых компонентов — обработка в варианте «on-line» смесью $HBr/KBrO_3$ при нагревании в микроволновом поле, где различные соединения селена превращались в селен (4+) и далее в гидриды, которые детектировались методом ААС или МС/ИСП [37].

Извлечение целевых компонентов из крови или мочи очень удобно осуществлять из паровой фазы методом ТФМЭ (см. раздел 2.4 в главе II). Микроконцентрации свинца в цельной крови и моче определяли методом ГХ/ПИД [38] после превращения его по реакции $Pb(2+)$ с тетраэтилборатом натрия в летучее производное — $(C_2H_5)_4Pb$ и улавливания конечного продукта из паровой фазы (4 мл) шприцем с полидиметилсилоксановым волокном (100 мкм). Шприц с концентратом аналита вводили в испаритель хроматографа, и после термодесорбции целевых компонентов они разделялись на кварцевой капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом SPB-5 при программировании температуры (40–120°C) со скоростью 20°C/мин (газ-носитель He). Метод ПФА/ТФМЭ/ГХ/ПИД позволяет определять свинец в крови и моче с C_H 3–4 ppb при S_r менее 0,1. Градуировочный график представлен на рис. IV.1.

Современная инверсионная вольтамперометрия позволяет проводить анализ содержания свинца в цельной крови, исключая стадию предварительной подготовки пробы. Разработка новых толстопленочных и screen-printed электродов позволила создать портативные сенсоры, уменьшив тем самым необходимый для анализа объем пробы до 1 мл, а с помощью модифицированных сенсоров этот объем можно уменьшить до 50 мкл. Такой миниатюрный сенсор для определения свинца в цельной крови [110] имеет рабочий и вспомогательный электроды (углеродсодержащие дорожки, нанесенные на пластиковую основу методом трафаретной печати), а электродом сравнения служит серебряносодержащая дорожка.

Для исключения металлической ртути и ее солей из анализа поверхность рабочего электрода модифицируется малорастворимой солью диэтилдитиокарбамината ртути (II). Измерительная ячейка имеет объем 0,2–0,4 мл. Анализ проводится

Рис. IV.1. Градуировочный график для определения свинца в крови и моче [38].

в три стадии: формирование рабочей поверхности, накопление, регистрация. Проведен сравнительный анализ цельной крови без предварительной подготовки пробы и с кислотным разложением на специальной установке. Полученные результаты представлены в табл. IV.1.

Таблица IV.1. Результаты вольтамперометрического анализа цельной крови. Фон 0,5 М HCl [110]

Образцы крови	Найдено, мкг/л	
	Без предварительной пробоподготовки	После кислотного разложения
Образец 1	33,5±2,0	35,0±1,0
Образец 2	24,0±2,0	22,0±1,5

Исследование образцов крови детей (Пермская область) на содержание тяжелых металлов (на территориях с высоким содержанием золы углей в промвыбросах) проводилось методом ААС [110] после предварительного озоления проб крови. В исследованных образцах определяли свинец, марганец, цинк, медь и никель.

Стандартная (официальная) российская методика определения тяжелых металлов (железо, никель и цинк) в желчи [42] предполагает прямое определение целевых компонентов методом ААС (Fe при 248,3 нм, Zn при 213,9 нм и Ni при 232,0 нм).

Отбор проб желчи производится в стерильную химически чистую посуду при дуодональном зондировании. Для анализа берется порция (печеночная) объемом 5 мл в химически чистую пробирку с пришлифованной пробкой. Для консервирования пробы в пробирку вносят 0,05 мл хлороформа. Пробы можно хранить в холодильнике в течение 3 суток.

Для приготовления стандартных растворов исследуемых металлов для калибровки ААС используют бидистиллированную воду. Основной стандартный раствор готовят из стандартного образца с концентрацией металла 1,05–0,95 г/мл

путем разведения 0,1 н азотной кислотой в мерной колбе на 100 мл. Для приготовления рабочих стандартных растворов в каждую колбу вносят основной стандартный раствор с концентрацией металла 5 мкг/мл в количестве, соответствующем табл. IV.2. В качестве нулевого раствора применяли 0,1 н HNO_3 .

Таблица IV.2. Стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении металлов в желчи (фрагмент шкалы) [42]

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем исходной стандартной смеси (5 мкг/мл), мл	2	5	10	20
Содержание металла, мкг/мл	0,10	0,25	0,50	1,00

Диапазон определяемых содержаний 0,1–1,5 мкг/мл (железо), 1–5 мкг/мл (цинк) и 0,5–2,5 мкг/мл (никель). Погрешность измерения не более 25% ($P = 0,95$). На одно определение затрачивается 7–10 мин.

1.2. Летучие органические соединения

В России запатентован метод количественного газохроматографического определения хлороформа и 1,2-дихлорэтана в моче [39]. Мочу подкисляли раствором шавелевой кислоты до $\text{pH} = 2$, добавляли в раствор высаливающий агент, а затем экстрагировали хлоруглеводороды *n*-гептаном. Автоматическая система анализа паровой фазы, включающая хроматограф с набором селективных детекторов (ПИД, ЭЗД, ПФД или ФИД), использовалась для определения ЛОС в сложных биологических матрицах [40]. Этим способом определяли, в частности, бензол в крови (ПФА/ГХ/ПИД/ФИД) на уровне 0,5 ppb.

Комбинация ПФА/ТФМЭ для выделения ЛОС из крови с ГХ/МС-анализом (режим мониторинга выбранных ионов) позволила определить летучие органические соединения в образцах крови человека с C_H менее 50 ppt [41], а метод ГХ/ПИД применяли в стандартных российских методиках [42] для определения *n*-парафинов C_6 – C_7 и ароматических углеводородов C_6 – C_8 в моче и крови после их выделения из биосред нагреванием с последующим ПФА.

Особенно важным анализом для биологических, медицинских и судебно-медицинских исследований является определение в крови этанола, который обычно выделяется из образца методом ПФА с последующим концентрированием в шприце с кварцевым волокном, импрегнированным полимерной жидкостью (метод ТФМЭ, см. раздел 2.4 в главе II). Капиллярная газовая хроматография дает возможность разделить 12 алкогольных соединений в образцах крови, представляющих интерес для судебной медицины, причем весь анализ на колонке длиной 7,5 м занимает 6 мин [43].

Одна из лучших методик такого рода [44] заключается в следующем. К образцу крови (100 мкл), содержащему спирты C_1 – C_3 (200 мг/л), добавляют ацетон (100 мг/л) и NaCl, герметизируют сосуд и нагревают его до 60°C. Затем шприц (метод ТФМЭ) с волокном, покрытым пленкой карбовакса/дивинилбензола (толщина пленки 60 мкм), опускают в сосуд для ПФА на 4 мин, после чего вводят его в испаритель хроматографа (250°C) для десорбции спиртов (30 с) и разделения компонен-

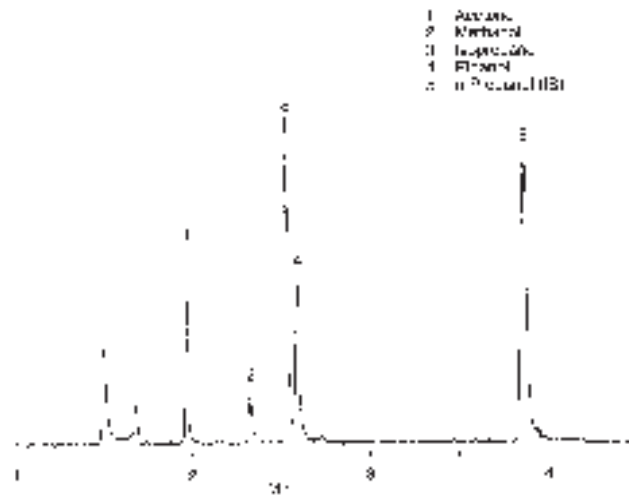


Рис. IV.2. Хроматограмма спиртов в крови, полученная методом ПФА/ГХ/МС после их извлечения с помощью ТФМЭ [44]. Пояснения в тексте.

тов на капиллярной колонке (10,3 м Ч 0,2 мм) с полиэтиленгликолем Supelcowax (пленка 0,2 мкм) при температуре 55°C. Газ-носитель гелий (1 мл/мин), детектор МСД ($m/z = 30-70$). Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. IV.2.

Окончание определения может выполняться и с помощью ГХ/ПИД [45], а для разделения низших спиртов используют капиллярные колонки с ПЭГ или FFAP (поперечношитый ПЭГ, обработанный терефталевой кислотой) в изотермическом режиме или с программированием температуры. В первом случае (хроматограмма на рис. IV.3-А) спирты C_1-C_3 (вариант пробоподготовки ПФА/ТФМЭ)

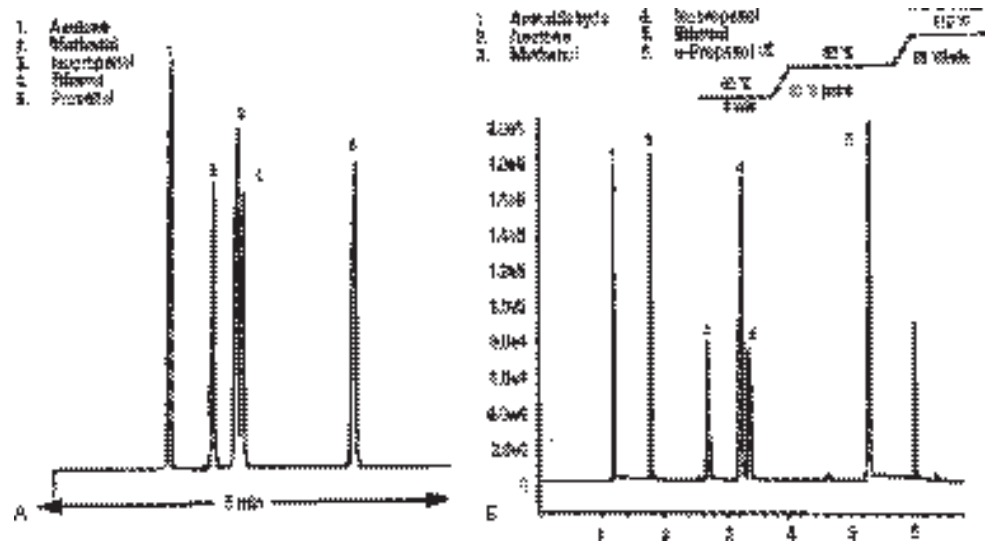


Рис. IV.3. Хроматограмма спиртов, полученная после извлечения их из крови методом ПФА/ТФМЭ [45]. Пояснения в тексте.

разделяли на капиллярной колонке из плавленного кварца (10 м Ч 0,53 мм) с FFAP при температуре 50°C с ПИД. Газ-носитель He (6,6 мл/мин).

Во втором случае (хроматограмма на рис. IV.3-Б) аналит определяли методом ПФА/ТФМЭ/ГХ/ПИД с применением капиллярной колонки (15 м x 0,25 мкм) с HP-INNO Wax (поперечносшитый полиэтиленгликоль, пленка 0,5 мкм) при программировании температуры с использованием в качестве газа-носителя гелия (34 см/с или 1,2 мл/мин). Температура ПИД 275°C, испарителя 250°C.

Аналогичная методика (ПФА/ГХ/ПИД) может быть использована и для определения в крови паров растворителей (кетонов и ароматических углеводородов) [45]. Проба крови (1 мл) после добавления внутреннего стандарта (100 мкл 1-бутанола) в виде паров вводится в испаритель газового хроматографа с ПИД (220°C) и капиллярной колонкой (30 м x 0,53 мм) с HP-INNOWax (пленка 1 мкм). Разделение осуществляется при программировании температуры (хроматограмма на рис. IV.4). Газ-носитель He (25 см/с или 3,4 мл/мин).

Чувствительное и быстрое определение этанола в крови, сыворотке крови, моче и жидкости над фекалиями [46] методом ГХ/ПИД основано на прямом введении пробы в испаритель газового хроматографа, заполненный стеклянными шариками, обработанными фосфорной кислотой, при температуре 120° или 60°C. Детектор ПИД, газ-носитель азот (20 мл/мин). Предел определения 0,1 мг/л при объеме пробы 5 мкл. Одновременно с этанолом в образцах крови можно определять метанол, уксусную кислоту и ацетон.

Методами газовой и ионной хроматографии определяли три-н-бутилфосфат и холат натрия в растворе протеинов плазмы [47]. Предварительно эти вещества извлекали из матрицы методом ТФЭ (см. раздел 2.3 в главе II) в колонке с силикагелем С18 с последующим удалением (промывка) протеинов водой. Затем целевые компоненты элюировали из колонки с С18 гексаном, элюат концентрировали в колонке меньшего размера, извлекали его спиртом и анализировали конечный

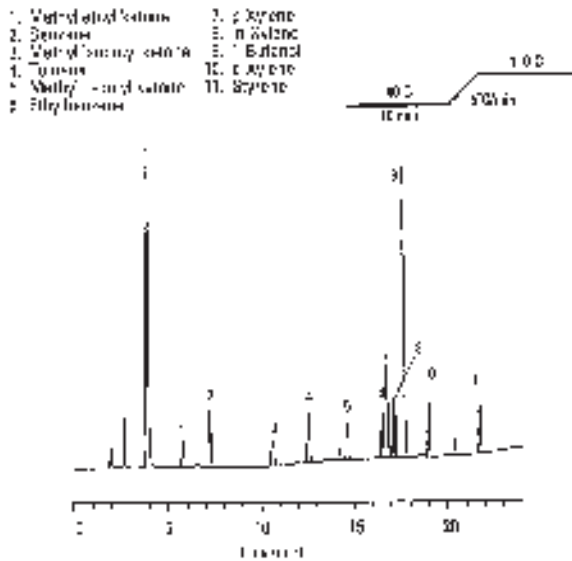


Рис. IV.4. Хроматограмма растворителей, полученная методом ГХ/ПИД после их выделения из крови с помощью ПФА [45]. Пояснения в тексте.

элюат методом газовой или ионной хроматографии.

1.3. Неорганические соединения

Оригинальная методика парофазного реакционно-хроматографического определения HCN в крови [48, 49] основана на превращении HCN в CNCl в форколонке-реакторе с хлорамином Т и фиксации производного с помощью ЭЗД. Форколонка выполнена из стекла и помещена в испаритель хроматографа, где и происходит реакция замещения при температуре 100°C сразу же после вода в испаритель хроматографа пробы крови. Разделение компонентов, содержащихся в анализируемой крови, осуществляли на стеклянной колонке (3 м Ч 3 мм) с Галкомидом М-18 на хромосорбе W при 55°C и расходе газа-носителя (азот) 30 мл/мин (рис. IV.5).

Количественное определение HCN проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дихлорметан. Метрологические характеристики методики можно оценить по результатам нескольких определений, представленных в табл. IV.3.

Нижний предел детектирования HCN, вычисленный из градуировочной кривой, равен 0,05 мкг/мл. Форколонка с хлорамином Т не изменяет своих свойств в течение нескольких месяцев, а градуировочная кривая линейна, если в качестве внутреннего стандарта используют дихлорметан и ЭЗД (никель-63). Детектор и испаритель нагревают до 100°C.

Таблица IV.3. Точность и воспроизводимость реакционно-хроматографического определения HCN в крови [48]

Введено HCN, мкг/мл	n	Найдено HCN, мкг/мл	S, мкг/мл	Коэффициент вариации
0,22	5	0,18	0,007	3,9
1,11	5	1,15	0,019	1,7

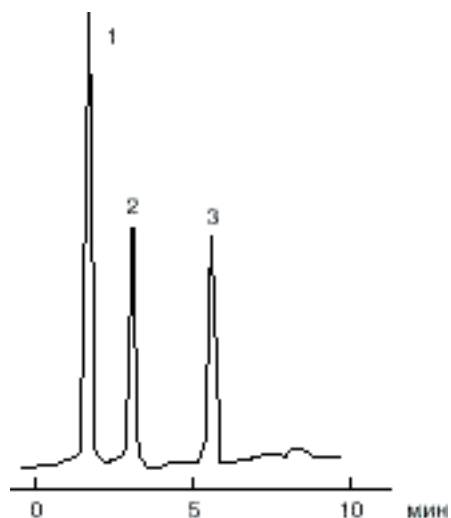


Рис. IV.5. Хроматограмма крови, содержащей 1 мкг/мл HCN: 1-воздух; 2 — хлорциан; 3 — метилхлорид; (внутренний стандарт) [48].

2,22	5	2,28	0,013	0,6
------	---	------	-------	-----

В работе [50] сравнивали характеристики двух методик определения HCN в крови — хроматографической [50, 51] и спектрофотометрической [50]. Первая предусматривает построение градуировочного графика на основе анализа равновесного пара, образующегося при взаимодействии этилроданида с дитиотрентолом (в буферном растворе, содержащем ЭДТА) при 60°C в течение 15 мин. Образующиеся летучие продукты анализировали на капиллярной колонке (25 м Ч 0,53 мм) с Пораллотом Q при 100°C и применении ТИД (гелий 5 мл/мин).

Спектрофотометрическая методика основана на взаимодействии HCN (см. выше) с хлорамином Т, введении окрашенного реагента (барбитуровая кислота в растворе пиридин — 12 М HCl) и измерении оптической плотности продукта реакции при 580 нм.

Анализ 20 образцов крови по обеим методикам показал, что между полученными результатами нет видимых статистических различий. Правда, у газохроматографической методики лучшие метрологические характеристики: S_H равен 1,5 пмоль и 1,1 нмоль при относительном стандартном отклонении 0,05 и 0,08 соответственно, а время анализа по первой методике составляет 8 мин, в то время как спектрофотометрирование занимает более 2-х ч [50].

В образцах цельной крови определяли HCN методом ПФА/ГХ/ТИД с использованием криогенной печи [52]. При низкой температуре печи (от -30° до 160°C) можно без потерь вводить в капиллярную колонку 5 мл равновесного пара, что позволяет в 10–100 раз повысить чувствительность по сравнению с традиционными методиками. При применении в качестве внутреннего стандарта пропионитрила S_H равен 2 нг/мл для $S_r = 0,029–0,118$. Методику используют также для аналогичных измерений в судебной медицине.

Метод ПФА/ГХ чаще других применяют для определения токсичных веществ биосредах, например, для измерения содержаний фторид-ионов в крови и моче [53]. Методика основана на использовании комбинации ПФА/ГХ/ПИД/ ЭЗД. Экстракция содержащихся в сыворотке крови фторидов триметилхлорсиланом (превращение реакционноспособного фтора в инертное летучее производное — триметилфторсилан) дает возможность определять фториды (табл. IV.4) при их содержаниях на уровне 10–50 нг (около 15 нг/л) [62].

Таблица IV.4. Определение фторидов в сыворотке крови [62]

Объем пробы, мл	Содержания фторидов		С, нг/мл	S_r
	нг	нг/мл		
0,5	8,0	16,0	14,4	0,9
1,0	14,5	14,5		
2,0	25,5	12,8		

Аналогичное определение цианид-ионов или цианидных комплексов металлов может быть выполнено методом ионной хроматографии [54] или с помощью капиллярного электрофореза [45, 55]. На рис. IV.6 представлена электрофореграмма смеси анионов (бромид-, хлорид-, сульфат-, фторид- и фосфат-ионы), полученная после их извлечения из мочи (поверхностных вод или снега). Иденти-

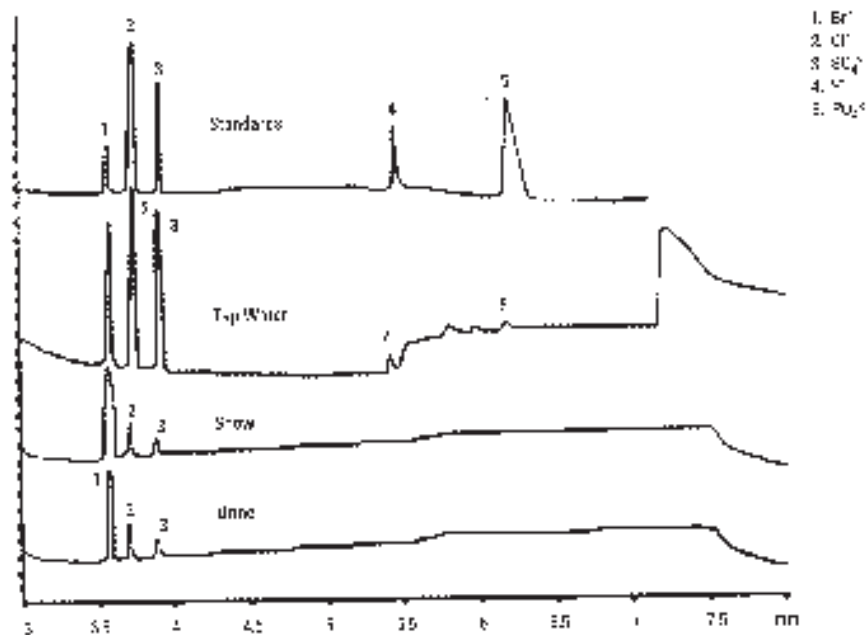


Рис. IV.6. Электрофореграмма анионов (моча — внизу) [45]. Пояснения в тексте.

фикация анионов осуществлялась по стандартным веществам (верхняя часть хроматограммы). Разделение анионов проводили на кварцевом капилляре (56/64,5 см Ч 50 мкм) в буферном растворе при напряжении 30 кВ при температуре 25°C с УФ-детектором (350/60 нм и 245/10 нм).

Для экспрессного определения в моче крыс нитратов их превращают в нитрометилтен, который определяют на капиллярной колонке (15 м Ч 0,55 мм) с DB-1701 при (100–125°C) с использованием ТИД. Предел обнаружения составляет 0,5 мкмоль [56].

Определение нитритов и нитратов в моче, крови, слюне и др. биосредах методом ГХ/ЭЗД (после их превращения в нитробензол) с C_H на уровне пикограммов подробно обсуждается в монографиях [57, 61], см. также главу I.

Наиболее распространенным способом анализа сложной смеси ионов (табл. IV.5), включающей бромид-, йодид-, цианид-, роданид-, нитрит- и сульфид-ионы, является перевод их в летучие пentaфторбензильные производные, которые можно детектировать с помощью ПИД [58] и ЭЗД [59]. В последнем случае при анализе биологических объектов C_H не превышают нескольких нг/мл. Методика основана [58–60] на образовании нейтральных крипатов из анионов и полимера Криптофикс 222В, используемого в качестве межфазного катализатора, с последующим извлечением анионов из водного раствора дихлорметаном для получения пentaфторбензильных производных. Хроматограмма разделения пяти фторпроизводных анионов представлена на рис. IV.7. Условия синтеза производных приведены в табл. IV.6.

Таблица IV.5. Реакционно-хроматографическое определение анионов [57]

Определяемые анионы	Реагент	Производное	Хроматографическая колонка	Детектор
Цианиды	Анилин, нитрит натрия, сульфат меди	Бензонитрил	10% карбовакса 20 М на шималите W, 140°C	ПИД
Цианид	Бром	Бромциан	Порапак Q, 120°C	ЭЗД
Роданид	То же	Метилцианат		ТИД
Цианид	Диметилсульфат		Порапак Q, 155°C	ТИД
Роданид	То же	Метилтиоцианат		
Борат, сульфат, фосфит, фосфат, арсенит, арсенат, ванадат	N-метил-N-(трет-бутилдиметил-силил)трифтор-ацетамид	трет-Бутилдиметил-силильные производные	3% SE-52 на Супелкопорте, программа 120—220°C (6°/мин)	ПИД
Арсенит, арсенат	2,3-Димеркаптопропанол	Меркаптопропаниды мышьяка	20% SE-30 на хромосорбе W, 150°C	ПФД
Хлорид, бромид, йодид	7-Оксабицикло-(4.1.0)гептан	Галогенцикло-гексанолы (далее пиролиз)	3% OV-101 на хромосорбе W, программа 60—100°C (15°/мин)	ЭКД
Фторид	Гексаметилди-силоксан	Триметилфтор-силан	12% NG-100 на Поролите S, 160°C	ПИД
Нитрат	Бензол, серная	Нитробензол	5% неопентилгликоль-сукцината на хроматоне N, 150°C	ЭЗД
Нитрит	n-Броманилин, CuCl, HCl	n-Хлорбромбензол	2% OV-17 на хромосорбе W, 130°C	ЭЗД

Метод РГХ-идентификации анионов, например, в виде летучих пентафторбензилбромидных производных, обладает большей надежностью, чем большинство вариантов ионной хроматографии.

Таблица IV.6. Получение пентафторбензилбромидных (ПФББ) производных для следового анализа

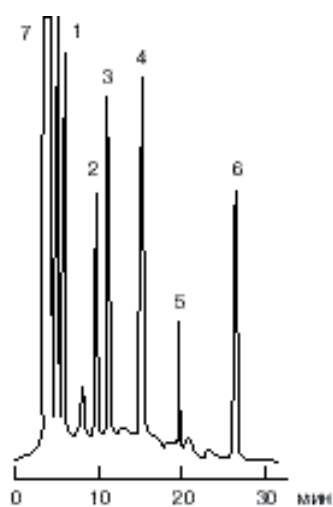


Рис. IV.7. Хроматограмма неорганических анионов в виде летучих пентафторбензилбромидных производных [58], полученная на стальной колонке (5 м Ч 3 мм) с силиконом DC QF-1 на хромосорбе W при программировании температуры (150—200°C) с ПИД: 1 — йодид-ион; 2 — нитрит-ион; 3 — цианид-ион; 4 — роданид-ион; 5 — тетрахлорнитробензол (внутренний стандарт); 6 — сульфид-ион; 7 — реагент (ПФББ).

биологических проб методом газовой хроматографии с ЭЗД [58]

Анионы	Количество аниона, мкмол	Криптофикс 222В полимер, мг	Время реакции, ч	Количество ПФББ, мл	Внутренний стандарт, мкмол
	3,85	10	1,0	2	1*
	4,35	12	1,5	4	2
	3,45	8	0,5	2	3
	1,58	8	0,5	2	4
	1,56	8	0,5	4	5
Сумма анионов	**)	15	2,0	8	6

* 1 — п-Бромйодбензол (4,2 мкмол); 2 — п-Бромйодбензол (5,3 мкмол); 3 — Бифенил (13,7 мкмол); 4 — п-Дибромбензол (3,4 мкмол); 5 — 2,3,5,6-тетрахлорнитробензол (9,6 мкмол); 6 — 2,3,5,6-тетрахлорнитробензол (9,6 мкмол).

** Количество анионов 1,56—4,35 мкмол в 0,2 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора КОН.

Это связано с возможностью получения фторпроизводных анионов и их хроматографирования с селективным ЭЗД. Информативность такой идентификации может приближаться к 100%.

2. Волосы

Результаты эпидемиологических исследований показали, что среди профессиональных интоксикаций первое место занимает свинцовая. Наиболее надежным диагностическим показателем свинцовых интоксикаций является содержанием свинца в крови, а концентрация свинца в моче малоинформативна, так как подвержена влиянию различных факторов. Накопление свинца в зубах, волосах и костной ткани происходит при длительном воздействии этого токсиканта. Поэтому содержание свинца в волосах человека можно использовать для оценки эколого-эпидемиологической ситуации.

Для экспрессного определения Pb(2+) в волосах человека и шерсти сельскохозяйственных животных [110] были применены Pb-селективные электроды с пластифицированными мембранами. Наиболее высокую селективность к ионам свинца (II) проявляют электроды Pb-НФ-100-ТФБ (тетрафенилборат) — табл. IV.7.

Таблица IV.7. Коэффициенты селективности Pb-селективных электродов [110]

Электроды	Мешающий катион						
	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Pb-НФ-12-ТФБ	1	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Pb-НФ-25-ТФБ	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Pb-НФ-60-ТФБ	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Pb-НФ-100-ТФБ	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Найденные содержания свинца в волосах составили 15–100 мкг/г, а C_H равен 50 мкг/л, что меньше среднего содержания свинца в крови (~100 мкг/л) и моче (~200 мкг/л). Определение свинца проводилось после мокрого сжигания (концентрированная азотная кислота) анализируемых образцов. При содержаниях свинца

в интервале 15–100 мкг/г (навеска волос около 0,3 г) относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

В другой методике [110] пробоподготовка для определения в волосах 30 химических элементов (Be, Cd, Fe, Co, Pb, P, Sn, Sb, As, Ba, Cr и др.) заключалась в их минерализации методом сухого озоления при 450°C (до постоянной массы). Измерения проводили методами ААС и АЭМС. Были обнаружены корреляции между содержанием токсичных элементов и их содержаниями в почве, воде и снежном покрове (г. Казань). Результаты измерений были использованы для разработки методических основ мониторинга и диагностики заболеваний населения города, связанных с повышенным содержанием токсичных химических элементов в человеческом организме.

Для определения следовых концентраций тяжелых металлов (хром, цинк, никель, железо и медь) в человеческих волосах разработана стандартная (официальная) российская методика, основанная на применении ААС (Fe при 248,3 нм; Zn при 213,9 нм; Ni при 232,0 нм; Cu при 324,4 нм и Cr при 357,9 нм) [42].

Пробы волос срезают с затылочной части головы, где их рост наиболее интенсивен. Волосы срезают от корней длиной не более 3 см. Оптимальная навеска волос для анализа 150–200 мг. Волосы укладывают в маркированные бумажные пакеты. Пробы выдерживают длительное хранение.

Измерение концентрации металлов в волосах производится после подготовки пробы к анализу. Отобранные образцы волос выдерживают в смеси этанола и диэтилового эфира (1:1) с целью очистки и промывки, а затем высушивают при температуре 80°C. Очищенные образцы хранят в эксикаторе. Навески волос помещают в маркированные пробирки и приливают смесь азотной кислоты и перекиси водорода (3:1). Пробы растворяют в течение суток. Проводят замер объема пробы после полного растворения волос.

Результаты измерений концентрации металлов регистрируют по показаниям прибора с цифровой индикацией, откалиброванного по концентрациям рабочих стандартных растворов определяемых металлов, за вычетом значения фоновой концентрации. Градуировочная характеристика выражает зависимость величины абсорбции от концентрации (мкг) и строится по 4 сериям стандартных растворов (см., например, табл. IV.2). Растворы готовят непосредственно перед использованием путем разведения основного стандартного раствора (см. раздел 1.1).

Интервал определяемых содержаний 2,5–15 мкг/г (железо); 50–150 мкг/г (цинк); 1–5 мкг/г (никель); 1–5 мкг/г (медь) и 1–6 мкг/г (хром). Суммарная погрешность не более 25% ($P = 0,95$). Время анализа 7–10 мин.

Спектральная методика (АЭМС/ИСП) использовалась для определения в волосах человека гидридообразующих и негидридообразующих элементов (Sn, Hg, Pb, As, Cd, Ni, Cr и др.) [28]. Летучие гидриды синтезировали в реакторе с NaBH_4 . На конечный результат влияет концентрация HCl , скорость газа-носителя, температура и концентрация образующихся гидридов.

При определении в волосах органических веществ можно обойтись и без предварительной обработки пробы (экстракция, очистка экстракта, концентрирование и пр.). Фирма Вариан (США) разработала систему ввода твердых образцов для газового хроматографа серии 3000 [63]. Эта система рис. IV.8 является

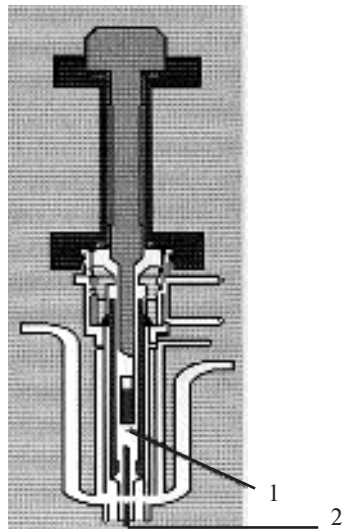


Рис. IV.8. Капиллярный инжектор (испаритель) 1079 газовой хроматографии Вариян 3000 с устройством для прямого ввода твердых образцов [63]: 1 — микровиала; 2 — широкий кварцевый капилляр.

модификацией капиллярного инжектора 1079 этого хроматографа. Проба (волосы, почва, донные осадки и др.) помещается в кварцевую микровиалу (1) и испаряется в инжекторе с использованием штатной системы нагрева. Испаренный образец через деактивированный широкий кварцевый капилляр (2) поступает в анализатор (хроматограф, хромато-масс-спектрометр или масс-спектрометр).

Сочетание высокой селективности масс-спектрометра Сатурн (фирма Вариян) в режиме тандемной масс-спектрометрии с таким способом ввода пробы позволяет легко определять целевые аналиты в сложных матрицах. Типовыми примерами анализа может служить определение в волосах наркотических веществ (хроматограмма на рис. IV.9) или остаточных количеств пестицидов или ПАУ в загрязненных почвах и донных отложениях.

Наркотики определяли при прямом вводе образца волос в газовый хроматог-

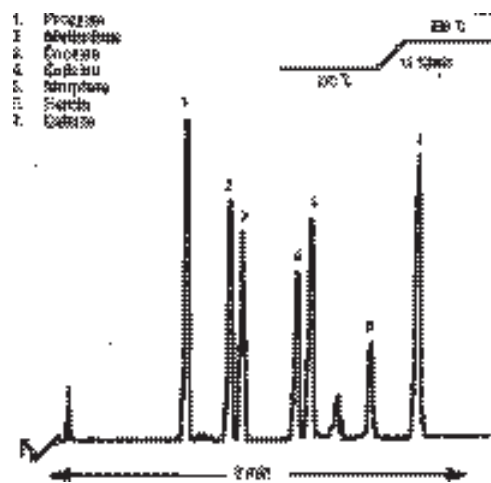


Рис. IV.9. Хроматограмма искусственной смеси наркотиков, выделенных из волос [45]. Количество каждого компонента 12 нг. Пояснения в тексте.

раф (см. выше). Анализируемые соединения разделяли на капиллярной колонке из плавленного кварца (10 м Ч 0,53 мм) с НР-1 (поперечношпигтый метилсиликон, пленка 2,65 мкм) при программировании температуры с ТИД (газ-носитель гелий, 20 мл/мин). В этих условиях получено хорошее разделение (рис. IV.9) семи основных компонентов искусственной смеси наркотиков.

3. Выдыхаемый воздух

Быстрое газохроматографическое определение этанола в выдыхаемом воздухе [22] предусматривает использование устройства, с помощью которого анализируемые газы и пары выдуваются непосредственно в фотоионизационный детектор, регистрирующий концентрацию этанола на уровне $\sim 0,5$ ppm. Метод селективен по отношению к уксусной кислоте, изоспиртам и гомологам этанола (см. также главу I).

Всего 4 мин требуется для газохроматографического определения основных компонентов выдыхаемого воздуха (пентан, этанол, ацетон и изопрен) после извлечения этих ЛОС и их концентрирования в шприце для ТФМЭ (см. главу I и раздел 2.4 в главе II) [23, 64].

Для извлечения ЛОС из воздуха с помощью ТФМЭ были изучены четыре типа кварцевого волокна, импрегнированного полимерной жидкостью [64]: полидиметилсилоксан (пленка 100 мкм), полиакрилат (85 мкм), полидиметилсилоксан/дивинилбензол (65 мкм) и Карбовакс/дивинилбензол (65 мкм). Большой чувствительности удалось добиться при использовании волокна, импрегнированного смесью полидиметилсилоксана с дивинилбензолом. Хроматографирование компонентов выдыхаемого воздуха проводилось на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом SP-Sil-19 СВ при программировании температуры (30–150°C) с ПИД [23]. Продолжительность извлечения ЛОС из воздуха методом ТФМЭ составляет 1 мин, а время десорбции их в испарителе хроматографа 15 с. Предел определения для этанола, ацетона и изопрена 5,8; 1,8 и 0,3 нмоль/л соответственно при температуре 35°C и относительной влажности воздуха 98%. Относительное стандартное отклонение 0,02–0,06 [64].

Помимо ЛОС в выдыхаемом человеком воздухе могут присутствовать и чрезвычайно токсичные МОС, в частности, органические соединения ртути и селена, которые можно надежно определить методом ГХ/МС на уровне нг/м³ [72]. Такого рода анализы, особенно определение этанола*, актуальны в индустриальной и коммунальной гигиене (санитарно-химический анализ), при исследовании качества воздуха в герметично-изолированных помещениях, в токсикологии и судебно-медицинских исследованиях.

Внутри самолетов идентификация и определение ЛОС выполняется чаще всего по традиционной методике [65]. Воздух (5 л) пропускают через сорбционную трубку (см. раздел 4 в главе I) и после термодесорбции и криофокусирования его компоненты анализируют на газовом хроматографе или хромато-масс-спектро-

* По инициативе ГИБДД с осени 2001 г. в барах и ресторанах Москвы начали устанавливать автоматические анализаторы, позволяющие каждому посетителю определить уровень алкоголя в выдыхаемом воздухе (и решить — садиться ему за руль или нет).

метре. Полевые анализы с использованием высокоскоростных газовых хроматографов дали возможность провести анализ воздуха, выдыхаемого человеком, находящимся в контакте с ракетным топливом [66]. В состав жидкого ракетного топлива входит гептил (несимметричный диметилгидразин), относящийся к чрезвычайно токсичным и опасным веществам (см. главу III).

Упомянутые выше методики имеют много общего с экологическим аспектом проблемы качества воздуха в административных и жилых зданиях, «начиненных» различного рода синтетическими материалами (линолеумы, элементы интерьера, шторы, обои, ковры, ковровые дорожки, клеи, мастики, аппретуры, лаки и т. п.), которые выделяют в воздух до 500 химических соединений различной природы и токсичности. Свой немалый вклад в это загрязнение вносит выдыхаемый воздух и испарения косметики, особенно когда в помещении постоянно находится десятки (а то и сотни) человек (см. также главу I) [67–69].

Последнее обстоятельство дало повод (Всемирная организация здравоохранения — ВОЗ давно уже отмечает рост болезней служащих административных зданий с сильно загрязненным воздухом) говорить о «синдроме больных зданий», в которых более 20% служащих периодически жалуются на усталость, дискомфорт, раздражение носа, глаз и горла и т. п. [70]. Контроль за качеством воздуха в таких помещениях лучше всего осуществлять с использованием ГХ/МС или подобных гибридных методов.

В связи с проблемами заболеваемости жильцов сырых зданий список веществ, выделяемых микробами (определяются методом масс-фрагментографии) расширен до 23 [71]. Воздух пропускают через стеклянную трубку с Анасорбом 747 в течение 4 ч с расходом 200 мл/мин, извлекают сорбированные в концентрате ЛОС метилхлоридом (30 мин) и анализируют экстракт с помощью ГХ/МС.

4. Биологические материалы

Определение ртути и ее соединений в природных средах и биологических материалах (ткани животных и растений) приобрело важное значение в связи с тем, что стали известны случаи отравления, объясняемые присутствием ртутьсодержащих органических соединений в воде и пищевых продуктах. С помощью газовой хроматографии было доказано, что большая часть ртути, присутствующей в рыбе, находится в форме органических соединений (которые по токсичности превосходят металлическую ртуть), в то время как в растительности ртуть находится в форме неорганических соединений [57].

Помимо ртути к приоритетным загрязнителям биологических материалов относятся свинец, мышьяк, олово, кадмий и другие токсичные элементы. Для прямого определения следовых количеств металлов, МОС и металлоидов в тканях морских животных и донных отложениях (особенно таких токсичных, как трибутилолово и тетраэтилсвинец) применяют спектрофлуориметрию [73], масс-спектрометрию (новые технологии) [74], традиционные спектральные методы (ААС, АЭМС, АФЛС, и РФЛС) [75] и гибридные методы [5] на основе газовой хроматографии [76] с предварительным получением летучих производных металлов и МОС [77].

Определение органических соединений олова и других МОС в биологических материалах (донных отложениях и воде, см. также главы II и III) включает предварительную подготовку пробы (регулирование рН, добавление консервантов и реагентов и др.), жидкостную экстракцию МОС, синтез летучих производных, их очистку (метод ТФЭ, см. раздел 2.3 в главе II) и анализ методами ГХ/ПФД/ААС/АЭД [78].

Для выделения из воды и образцов морского происхождения органических соединений (ПАУ, алифатические и хлоруглеводороды и др.) используют ускоренную жидкостную экстракцию органическими растворителями, СФЭ, классическую экстракцию в аппарате Сокслета, экстракцию в УЗ-поле и метанольное омыление, причем сложные биологические матрицы анализируют обычно после жидкостной экстракции методом ГХ/МС [79]. Методы газовой хроматографии и ВЭЖХ в сочетании с ААС и спектрофлуориметрией позволяют обнаружить в биологических материалах МОС на уровне нанограммов-пикограммов [73].

4.1. Биологические ткани

Проведена экспериментальная проверка [80] 12 опубликованных за последние 20 лет методик экстракционного выделения соединений бутил- и фенилолова из проб мягких тканей моллюсков для их последующего определения методом ГХ/МС. Эти анализы актуальны по той причине, что оловоорганические соединения относятся к главным и опасным загрязнителям акватории портов и морепродуктов (см. также главу III).

Для определения ЛОС и МОС биологические ткани предварительно гомогенизируют, а затем извлекают органические соединения методом экстракции точно так же, как и при пробоподготовке в анализе загрязненной воды (см. главу II). При определении металлов и МОС пробу подвергают минерализации (обработка кислотами или щелочами), после чего используют один из вариантов экстракционного извлечения, часто с одновременной дериватизацией целевых компонентов (см. главы II и III).

В последнее время для минерализации биологических образцов (ткани животных и растений) начали использовать СВЧ-минерализатор МИНОТАВР-1 (фирма «Люмекс», Санкт-Петербург). Принцип действия этого прибора (сравните с обработкой пробы в МВ-поле, раздел 4.5 в главе III) основан на разложении органических веществ в СВЧ-поле в условиях высокого давления (рис. IV.10).

Помимо биологических материалов (ткани животных и растений, рыб и других морепродуктов) с помощью этого прибора можно осуществлять пробоподготовку для определения металлов в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах, в донных отложениях и сточных водах. Максимальная навеска 2 г сухого образца или 50 мл жидкости. Технические характеристики СВЧ-минерализатора приведены в табл. IV.8.

Таблица IV.8. Технические характеристики СВЧ-минерализатора МИНОТАВР-1 (фирма «Люмекс», Санкт-Петербург)

Давление, атм не более	8
Объем (масса) вводимой пробы, мл (г)	50 (2)

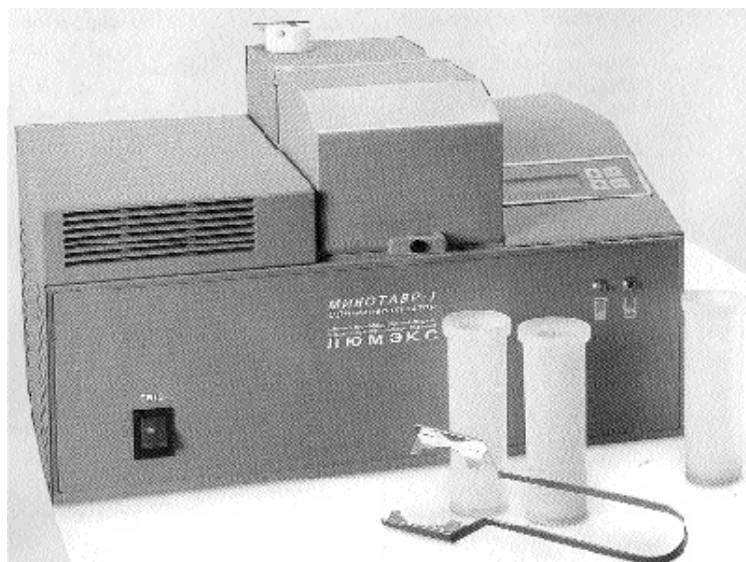


Рис. IV.10. СВЧ-минерализатор МИНОТАВР-1 для пробоподготовки в анализе биологических материалов и пищевых продуктов.

Используемые реагенты	HNO_3 , H_2O_2
Количество одновременно разлагаемых проб	1
Питание	220 В, 50 Гц
Потребляемая мощность, Вт	1100
Габариты, мм	460×400×280
Масса, кг	29

Недавно ветеринары США разработали быстрый и экономичный способ выделения остаточных количеств лекарств из животных тканей — твердофазную дисперсию матрицы (ТФДМ). Этот способ лучше традиционных методов и не требует предварительной гомогенизации образцов. Он предназначен для эффективного выделения фармацевтических препаратов из тканей животных с целью идентификации лекарств и их количественного определения [63].

Твердые ткани животных (печень, почки и др.) смешивают с массой сорбента на основе силикагеля — Бондесил С18 (фирма Вариан, США) и помещают полученную смесь в пустой резервуар Bond Elut с порами 20 мкм (см. раздел 2.3 в главе II) для последующей экстракции растворителями.

4.1.1. Органические соединения олова

Изучение и оценка лучших стандартных методик определения ООС в морской воде, донных отложениях и моллюсках показали, что для выделения соединений олова из донных отложений и моллюсков предпочтительны две методики [81]. Первая заключается в экстракции загрязнителей 0,05% раствором трополона в метаноле (подробнее см. главу II) с последующим анализом экстракта (после синтеза производных по реакции Гриньяра с пентилмагнийбромидом) методами

ГХ/ПИД и ГХ/МС.

Альтернативная методика основана на ААС без синтеза производных [81]. Целевые компоненты извлекают из растворов образцов методом ТФЭ (подробнее см. раздел 2.3 в главе II). Предел определения составляет 0,001 ppb (для воды) при S_r менее 0,10.

Если используется методика с пробоподготовкой, основанной на экстракции ООС (трибутил-, диметилбутил- и метилдибутилолово) трополоном (2-гидроксициклогептатриенон — циклический кетон) [82], то при определении этих МОС в рыбе и донных осадках к образцу добавляют 40 мл концентрированной HCl, выдерживают 2 ч, добавляют 10 мл 48%-ной HBr и экстрагируют смесь 100 мл 0,05%-ного раствора трополона в н-пентане (2 мин). Органический слой отделяют, высушивают безводным сульфатом магния и затем синтезируют алкильные производные ООС по реакции Гриньяра (см. выше). Продукты реакции очищают (ТФЭ), высушивают и концентрируют в роторном испарителе.

Конечный элюат (5 мкл) анализируют на хроматографе с капиллярной колонкой (12 м Ч 0,53 мм) с силиконом ВР-1 (пленка 3 мкм) при программировании температуры (50–250°C) со скоростью 10°C/мин. При применении в качестве детектора ПФД (внутренний стандарт — диметилхлорид олова) в интервале 300–800 нм (максимум при 380 нм) достигается оптимальный результат.

Возможен и другой вариант пробоподготовки в такого рода исследованиях. При анализе тканей рыб, загрязненных ООС (трибутил- и трифенилхлориды олова [83], 5 г образца гидролизуют раствором КОН, экстрагируют ООС толуолом и очищают экстракт на колонке с катионитом и анионитом (см. раздел 2.3.1 в главе II). Затем ООС элюируют н-гексаном, получают производные по реакции Гриньяра (пентилмагнийбромид) и разделяют их на насадочной колонке (2 м Ч 2,4 мм) с 3% силикона OV-1 на Газхроме Q или капиллярной колонке (25 м Ч 0,32 мм) с Ультра-1 (силикон, пленка 0,52 мкм) с применением ПФД. Предел определения 6 и 10 нг/л соответственно.

Выделение моно-, ди- и трибутилолова из биоматериалов и донных отложений можно реализовать и в МВ-поле (с одновременным получением этилпроизводных) с последующим определением конечных продуктов на хроматографе с капиллярной колонкой (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом DB-210 (пленка 0,25 мкм) и элементспецифическим АЭД [84]. В этом случае можно надежно идентифицировать любые ООС в сложных матрицах.

Альтернативой всем перечисленным выше методикам пробоподготовки в анализе ООС является использование гидридной технологии, которая заключается в превращении ООС в летучие гидриды в реакторе с NaBH_4 (см. главы II и III). Так, при определении моно-, ди- трибутилолова в мидиях, устрицах и морском гребешке образцы биологических тканей экстрагируют смесью метанола с HCl в УЗ-бане, получают производные по реакции с NaBH_4 , улавливают гидриды в охлаждаемой жидким азотом начальной части стеклянной колонки (650 Ч 4) мм с 10% OV-101 на хромосорбе WHP, а затем при нагревании (180°C) в течение 4 мин вытесняют летучие гидриды током газа-носителя в испаритель газового хроматографа с ААС в качестве детектора. Степень извлечения ООС из образцов биологических тканей 96-99%, а C_H составляет 2,3–29 нг/г [85].

4.1.2. Органические соединения ртути и свинца

Для обнаружения и количественного определения различных химических форм органической и неорганической ртути в экологических пробах используют спектральные (ААС холодного пара) и хроматографические методы [86], причем последние предпочтительнее, так как дают возможность фиксировать индивидуальные соединения после разделения их смесей. Для этой цели применяют как ГХ/ЭЗД [87, 88], ГХ/АЭД [89] или ГХ/АФЛ (атомно-флуоресцентный детектор) [90], так и гибридные методы — ГХ/МС [91] или ВЭЖХ/МС [92].

Для выделения из ткани рыбы метилртути и ионов $\text{Hg}(2+)$ используют прием дериватизации целевых компонентов (этилирование в реакторе с тетраэтилборатом натрия) с последующим выделением полученных производных методом ТФМЭ (полидиметилсилоксановое волокно) из равновесного пара с последующим ГХ/МС-анализом концентрата [91]. Метод ПФА применяли и для определения CH_3Hg в экстрактах биологических проб (бензол и толуол) в комбинации с ГХ/ЭЗД [88].

Чрезвычайно токсичную метилртуть можно выделить из гомогенизированных животных и растительных проб в форме CH_3HgBr методом адсорбции на бумаге, пропитанной цистеином, в кислой среде (HBr и H_2SO_4) с последующей экстракцией бензолом и хроматографированием на насадочной колонке (1,6 м Ч 2 мм) с 5% диэтиленгликольсукцината на Супелкопорте при 160°C с ПИД [87]. C_{H} равен 0,1 нг/г.

Неорганические соединения ртути в образцах морского происхождения определяли методом ГХ/АЭД с капиллярной колонкой после подкисления пробы, экстракция целевых компонентов толуолом и очистке экстракта с помощью попаративной хроматографии [89]. Для определения галогенидов металлов и этилртути в рыбе и других биологических объектах, а также в донных отложениях и природных водах МОС выделяли из матрицы действием KBr и солей меди (II), экстрагировали метилхлоридом и анализировали экстракт методом ГХ/АФЛ [90]. Предел обнаружения 0,2 нг ртути. Эта методика применялась для определения химических форм нахождения ртути в различных экологических объектах с использованием полностью автоматизированной газохроматографической системы.

На примере образцов биологического материала, полученного из тканей морской собаки, были изучены различные способы выделения $\text{Hg}(2+)$ и CH_3Hg [92]. Разделение выделенных соединений ртути выполняли методом ВЭЖХ/МС/ИСП на двух ODS-колонках с обращенными фазами. Гибридные методы (ГХ/МС/ИСП и ВЭЖХ/МС/ИСП) позволяют определять различные химические формы металлов в биологических объектах при очень низких содержаниях — на уровне фемтограммов [7]. Не менее надежным является определение органических соединений свинца методом ГХ/АЭД после извлечения их из образцов биоматериала с помощью ТФМЭ [93].

Определение различных форм органических соединений Pb , Hg и Sn в биологических тканях [94] методом ГХ/АЭД дает практически однозначные результаты в случае предварительной дериватизации определяемых соединений (этилирование в водной фазе, сочетание хелатирования с экстракцией, получение производ-

ных по реакции Гриньяра) [94]. Предел обнаружения соединений свинца, а также три- и тетрабутилолова в морских объектах таким специфичным методом, как ГХ/АЭД/ИСП, составляет для ртути около 1 нг при $S_r = 10\%$ [95].

Анализ биологических образцов на содержание свинца, ртути и олова можно выполнять и методом газовой хроматографии на поликапиллярных колонках (подробнее см. главу I) с АЭД/ИСП в качестве детектора [9]. В этом варианте газовой хроматографии применяют блок из 1000 коротких (менее 1 м длиной) капилляров диаметром не более 40 мкм, что дает возможность провести всю хроматографическую часть определения за 20–50 с и определить МОС на уровне пикограммов.

4.1.3. Соединения мышьяка и селена

Для выделения из биологических сред и воды органических и неорганических соединений мышьяка их можно перевести в соответствующие производные по реакции с метиловым эфиром тиогликолевой кислоты. Полученные дериваты хроматографируют на капиллярной колонке (10 м Ч 0,53 мм) с RSZ-150 при программировании температуры (110–230°C) и применении ЭЗД [31]. Новый метод пробоподготовки при определении соединений мышьяка в биологических тканях [96] заключается в обработке образцов смесью концентрированной H_2SO_4 и H_2O_2 (окислительный агент) в микроволновом поле с последующим исследованием анализа методом ВЭЖХ/МС/ИСП.

Определение общих катионных и анионных форм мышьяка в тканях устриц предполагает использование гидролиза в присутствии смеси (10:1) концентрированной и 30%-ной HNO_3 и 30%-ной H_2O_2 при микроволновом облучении экстрактора. При мощности МВ-нагрева 450 Вт (время нагрева 15 мин) степень извлечения токсикантов составляет 100%, при 300 Вт — 98,5%, а при уменьшении мощности до 100 Вт — 94% [97]. Извлеченные соединения анализировали методом ВЭЖХ/МС/ИСП на анионо- и катионообменных колонках PRP 100 и LC-SCX, на которых по временам удерживания были идентифицированы диметиларсиноилрибозиды, арсенобетаин, арсенохолин, диметилмышьяковая кислота и др.

Для обнаружения и определения селена в биологических объектах применяют как гидридную технологию (см. выше), так и традиционные методы определения Se в виде 4,6-дибромпиазселенола [98]. Эти производные хроматографируют на капиллярной колонке (30 м Ч 0,75 мм) с силиконом SPB-35 при 200°C с ПИД. S_H равен 0,003 мг/кг пробы.

Реакционно-хроматографическое определение микроконцентраций мышьяка возможно и в виде летучего комплекса с 1,4-дибромдиаминонафталином при использовании насадочной колонки и ЭЗД. Предел обнаружения составляет 0,03 нг. Этот же детектор применяют и при обнаружении селена в биологических и экологических пробах в виде дериватов с 1,2-диаминоарильными соединениями (новые реагенты, содержащие электроноакцепторные заместители — F, Cl, ClF_3 и NO_2) [57].

4.1.4 Диоксины

Результаты определения 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксинов в рыбе и моллюсках, проведенного в районах водных путей США в период 1979–1994 гг., показали [99], что их количество в этих продуктах постепенно снижается. Для выделения диоксинов из образцов использовали колоночную хроматографию и ВЭЖХ, а для анализа — ГХ/ЭЗД и ГХ/МС.

С помощью ряда стандартных российских методик определения диоксинов на основе ГХ/МС и соответствующей пробоподготовки (см. главы II и III) было изучено загрязнение диоксинами образцов почв, воды, снега, ряда технологических материалов, а также пищевых продуктов, грудного молока и плазмы крови в г. Чапаевске, где в течение многих лет производились хлорорганические пестициды и множество других не менее токсичных веществ [100]. Выполнен ряд исследований по определению диоксинов в организмах рыб и животных и в различных экологических объектах [135–137].

4.2. Микроорганизмы и растения

Использование ГХ/ПФД позволило в варианте ПФА определить фосфин и сероводород в газообразных продуктах анаэробного бактериального концентрата [101]. Тенакс ТА оказался лучшим из 8 проверенных сорбентов для отбора проб и количественного определения летучих компонентов, выделяющихся из культур микробов [27]. Анализируемая смесь содержала 10 различных ЛОС (микробных метаболитов) с различной полярностью и летучестью. Анализ ЛОС выполняли методом газовой хроматографии после термодесорбции аналита из трубки с сорбентом. Предел определения составил несколько мкг/м³.

Методика на основе ГХ/ЭЗД/АЭД дала возможность надежно идентифицировать летучие галогенуглеводороды (от хлорметана до бромформа) после их извлечения из антарктических макроводорослей [102]. ЛОС выделяли из образцов водорослей методом газовой экстракции (продувка и улавливание на сорбент, подробнее см. раздел 2.5 в главе II). Предел обнаружения равен 1 пг/л. Комбинация селективного к галогенуглеводородам ЭЗД и элементспецифического АЭД (одновременно может детектировать 24 ЛОС с одинаковыми временами удерживания) является предпосылкой очень высокой достоверности результатов идентификации и количественного определения целевых компонентов.

Методом ПФА/ГХ определяли СО₂ в водорослях озер (Германия) [103]. Полученные результаты (гидрологические и химические исследования) подтвердили предположение о том, что водоросли служат источником атмосферного СО₂. Соединения селена [26] и серы [29] были идентифицированы в растениях и биологических образцах. В первом случае анализ выполняли методом ГХ/АЭД/ИСП, и благодаря достоинствам АЭД (см. выше) полученная информация послужила ценным дополнением к результатам анализа биологических объектов, полученных с помощью ГХ/МС [57].

В качестве подтверждения можно привести хроматограмму (рис. IV.11) разделения серу- и селенсодержащих органических соединений полученную с помощью комбинации двух информативных методов — ГХ/АЭД (вверху, А) и

ГХ/МС (внизу, В). Разделение 14 идентифицированных соединений серы и селена выполняли на кварцевой капиллярной колонке (60 м Ч 0,32 мм) с INNOWax (поперечносшитый полиэтиленгликоль) при программировании температуры и скорости газа-носителя He 28 см/с. Температура испарителя 140°C, атомно-эмиссионного детектора 190°C и масс-спектрометрического детектора 230°C. Эмиссионные спектры элементов (углерод, сера и селен — хроматограмма А) дают возможность уточнить положение пиков конкретных соединений с этими элементами на хромато-масс-спектрограмме (внизу, В), что делает идентификацию достоверной.

Для определения летучих соединений серы в плодах дуриана [29] их экстрагировали из 200 г пробы (3 Ч 100 мл) смеси (1:1) метиленхлорида и н-пентана. Органическую фазу уменьшали в объеме в 10 раз фракционной дистилляцией

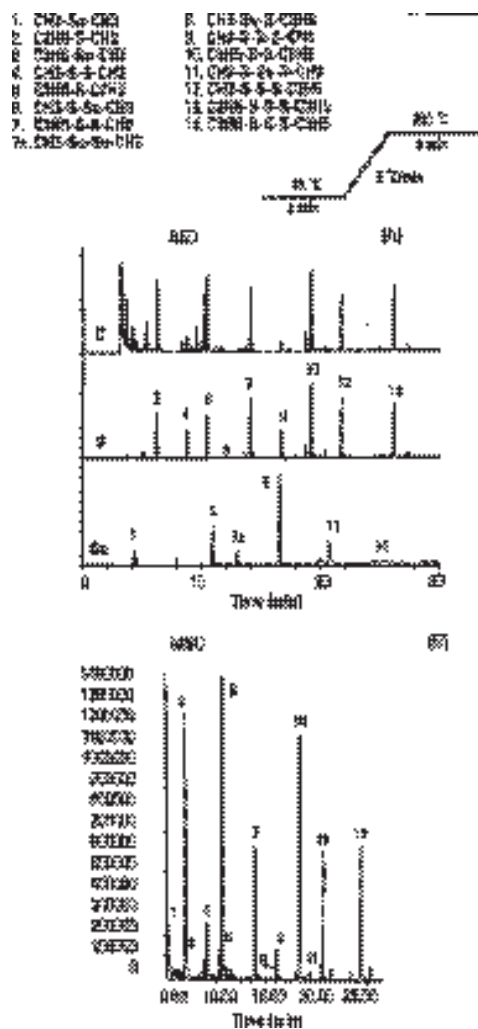


Рис. IV.11. Идентификация ЛОС серы и селена (выделенных из чеснока) методом ПФА/ГХ/АЭД/МС [45]. Пояснения в тексте.

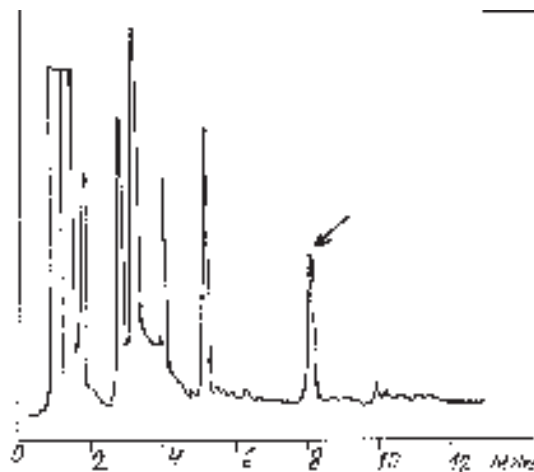


Рис. IV.12. Определение трифторуксусной кислоты в растительности методом ПФА/ГХ/ЭЗД в виде производных (метиловых эфиров) [104]. Пояснения в тексте. Метилловый эфир трифторуксусной кислоты указан на хроматограмме стрелкой.

при 60°C, высушивали над безводным $MgSO_4$ и концентрировали до 3 мл. Полученный экстракт хроматографировали на капиллярной колонке (50 м Ч 0,32 мм) с SE-54 (газ-носитель He, 150 кПа, расход 2 мл/мин) при программировании температуры (40–300°C) со скоростью 2°C/мин. Основным компонентом смеси ЛОС оказался S-этилтиоацетат, а из 18 серусодержащих ЛОС были идентифицированы тиоэфиры, сульфиды, дисульфиды, тритиоланы и др. и только один меркаптан — 5-метил-4-меркапто-2-гексанон. Кроме сернистых соединений, методами ГХ/ПИД и ГХ/МС и плодах дуриана идентифицированы спирты, кетоны и эфиры сложного строения.

Следовые концентрации трифторуксусной кислоты (применяющейся в качестве средства для борьбы с эпизоотиями) были обнаружены в растительности, а также в почве и водных пробах методом ПФА/ГХ/ЭЗД [104]. Это токсичное соединение экстрагировали из образцов смесью серной кислоты и метанола с одновременным получением производных — метиловых эфиров уксусной кислоты. Продукты реакции анализировали на хроматографе с ЭЗД и капиллярной колонкой (25 м Ч 0,32 мм) Пораллот QHT при программировании температуры от 110°C (10 мин) до 250°C со скоростью 40°C/мин. Полученная хроматограмма изображена на рис. IV.12. Для сухого растительного материала C_H равен 34 нг/г, для почвы — 0,20 нг/г, для воды — 6,5 нг/л.

Для определения фторид-ионов в душевнике обыкновенном [30] 10 г растительного материала (высушенного до воздушно-сухого состояния) вымачивали в сосуде со 100 мл дистиллированной воды в течение 24 ч, фильтровали экстракт, добавляли к 1 мл фильтра 1 мл HCl (1:1), перемешивали, добавляли 5 мл триметилхлорсилана, закрывали сосуд специальной пробкой, выдерживали 10 мин при 80°C. В этих условиях протекает реакция:



Пары над раствором (триметилфторсилан) анализировали на хроматографе с насадочной колонкой (2 м Ч 2 мм) с 30% апиэзона L на хромосорбе P и с ПИД

(газ-носитель азот, 104 кПа).

Хорошим способом выделения химических соединений из растительного материала является СФЭ (подробно см. раздел 4.4 в главе III). На рис. IV.13 приведена хроматограмма ЛОС (углеводороды сложного строения), извлеченных из хмеля с помощью СФЭ [45]. Компоненты экстракта анализировали на капиллярной колонке из плавленного кварца (30 м Ч 0,53 мм) с НР-1 (поперечносшитый фенилметилсиликон) при программировании температуры с ПИД (300°C). Газ-носитель гелий, проба 1 мкл. Различные формы органических соединений свинца определяли в торфе и в смеси торфа с водой методом ВЭЖХ в виде производных, получаемых бутилированием в ацетатном буферном растворе по реакции с тетрабутилборатом тетрабутиламмония [105]. Продукты реакции экстрагировали н-гексаном и выделяли при добавлении кислоты. C_H составил 13 нг/л. Полученные результаты сравнивали с данными синтеза производных по реакции Гриньяра.

Определение остаточных количеств токсичной этилентиомочевины (метаболит фунгицидов группы этиленбисдитиокарбаминовой кислоты) в образцах растительного происхождения (фрукты, овощи, корнеплоды, зерновые) проводили по той же методике [106], что и определение его в почве (см. главу III). Фунгицид извлекали из растительных образцов метанолом, получали его производное с бензилхлоридом и в конечном итоге превращали целевой компонент в гептахлорпроизводное по реакции перфтормасляным ангидридом, которое анализировали на хроматографе с ЭЗД и тремя колонками с НЖФ различной полярности.

Не менее токсичные триазиновые гербициды (см. также главу II) определяли в траве методом ВЭЖХ [44]. 5 г свежей травы (обработана раствором гербицидов с концентрацией 2 ppm) помещали в стеклянный сосуд, добавляли 4 г безводного сульфата натрия и 20 мл смеси (80:20) метилхлорида с ацетоном. Встряхивали

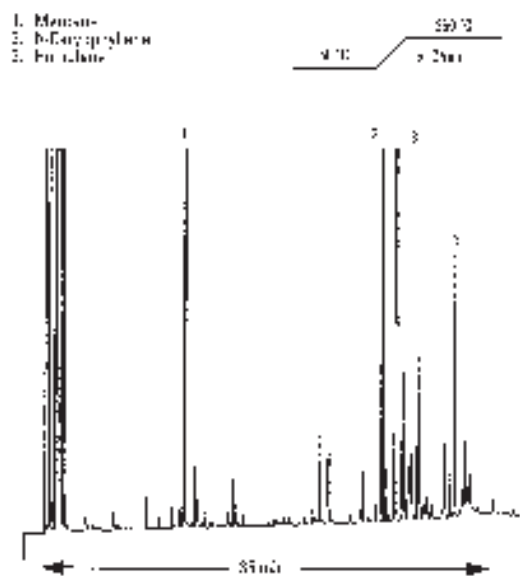


Рис. IV.13. Хроматограмма углеводородов, выделенных из хмеля методом СФЭ [45]. Пояснения в тексте.

20 мин и оставляли на 1 мин. Из полученного экстракта извлекали гербициды методом ТФЭ (подробнее см. раздел 2.3.1 в главе II) в сорбционной трубке Supelcosclean LC-SCX емкостью 3 мл с 0,5 г сорбента. Трубку кондиционировали 1 мл CH_2Cl_2 , добавляли 2 мл травяного экстракта, промывали сорбент (2 Ч 2 мл) ацетонитрилом, высушивали его в течение 5 мин в токе азота, снова промывали (2 x 2 мл) деионизованной водой, элюировали целевые компоненты 1,5 мл метанола и разбавляли полученный элюат до 2 мл деионизованной водой.

Окончательный элюат (100 мкл) хроматографировали на колонке (15 см x 4,6 мм, размер частиц 5 мкм) с Супелкосил LC-8-DB со смесью ацетонитрила и воды (45:55) в качестве подвижной фазы (расход 1,5 мл/мин) и с УФ-детектором (254 нм). В этих условиях симазин, пропазин и атразин разделяются полностью (хроматограмма на рис. IV.14). Эффективность извлечения гербицидов из травы более 100%.

Для определения ЛОС в табаке их улавливали в трубке с Тенаксом и после термодесорбции анализировали методом ГХ/МС на колонке (30 м Ч 0,32 мм) с силиконом, а также непосредственно анализировали равновесный пар методом ПФА/ГХ/АЭД на той же колонке для получения профилей С, N, O и S для подтверждения правильности идентификации, проведенной с помощью ГХ/МС [107]. В одном из образцов табака обнаружены три неизвестных соединения — они оказались изомерными дипропиленгликольметилловыми эфирами. Метод определения никотина* в табаке основан на двухстадийной экстракции: сначала водным раствором, содержащим малаты и цитраты, а затем (после нейтрализации раствора) хлороформом. Экстракт анализировали на капиллярной колонке с ФИД [34]. Продолжительность хроматографирования экстрактов менее 1 мин. Разделительную колонку из нержавеющей стали обрабатывали щелочью, чтобы уменьшить адсорбцию никотина. Методику использовали для анализа сигарет.

Никотин и котинин (соединение, родственное никотину) определяли методом ГХ/ГИД в фракции твердых частиц загрязнений табачного дыма [108]. Твердые частицы улавливали фильтром (см. главу I), извлекали их органическим растворителем и анализировали 1–3 мкл полученного экстракта на капиллярной колонке (12 м Ч 0,32 мм) с силиконом DB-5 (пленка 0,5 мкм) при программировании температуры (60–280°C) со скоростью 10°C/мин. Полученные в этих условиях хроматограмма (фрагмент) и градуировочный график для определения котинина изображены на рис. IV.15.

4.3. Лекарства в биосредах

Определение лекарств и их метаболитов в человеческом организме уже давно связано не только с медициной, но и с экологией, одним из объектов анализа которой являются биосреды. В обзоре [109] утверждается, что количество публикаций по определению лекарственных препаратов в биосредах (кровь, моча, плазма и сыворотка крови и др.) постоянно растет.

К основным способам пробоподготовки при определении лекарств и их метаболитов в биосредах относится ТФЭ и ТФМЭ (подробно, см. разделы 2.3 и 2.4 в

* Алкалоид (3-метилпироллидин-2'-пиридин). Содержится в табаке в виде солей уксусной, лимонной и яблочной кислот.

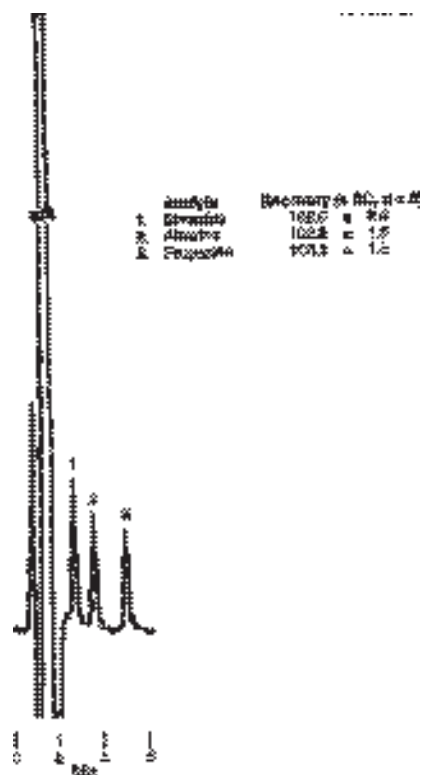


Рис. IV.14. Хроматограмма триазиновых гербицидов, полученная после их извлечения из травы методом ТФЭ [44]. Пояснения в тексте.

главе II), в том числе использование мембранных дисков (раздел 2.3.4 в главе II) и картриджей с гидроматрицей для ЖЖ-экстракции (раздел 2.2.3 в главе II).

В последнее время существенно улучшилось оснащение экологических биологических и клинических лабораторий аналитическими приборами и средствами пробоподготовки, синтезировано множество новых сорбционных материалов для эффективного извлечения различных лекарств из биологических матриц [44, 45, 63].

Экстракционные патроны Bond Elut Certify и Bond Elut Certify II представляют собой простые в использовании материалы, позволяющие экстрагировать с высокой степенью извлечения и воспроизводимостью все основные наркотические вещества и их метаболиты из мочи для дальнейшего анализа методами ВЭЖХ, ГХ или ГХ/МС. Степень извлечения и чистота полученного экстракта на уровне требований NIDA. Экстракционные патроны Bond Elut Certify и Bond Elut Certify II доступны в конфигурации LRC, т. е. с расширенным объемом резервуара. Такая конфигурация позволяет наносить на фазу до 10 мл пробы без применения каких-либо адаптеров [63].

Absolut Nexus — новейшая разработка фирмы Вариан (США) в области материалов для твердофазной экстракции. Этот полимерный сорбент дает возможность существенно облегчить и ускорить стадию пробоподготовки. Преимуществом сорбентов такого типа является отсутствие необходимости предварительного кондиционирования

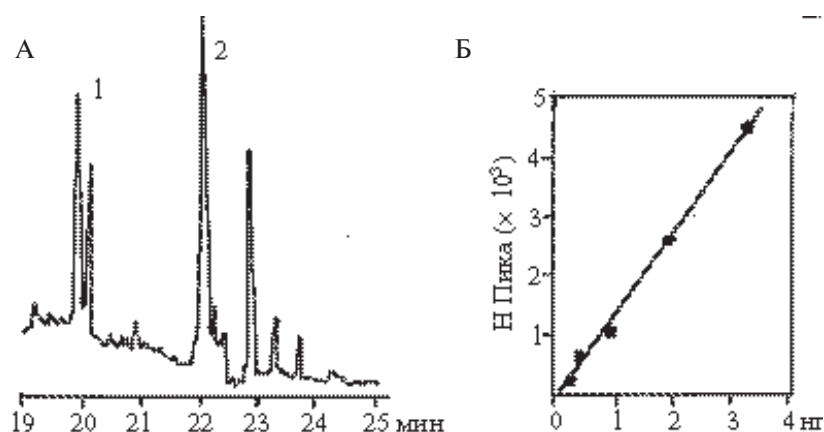


Рис. IV.15. Хроматограмма экстракта твердых частиц табачного дыма (А) и градуировочный график для определения котинина (Б) [108]. Пояснения в тексте. 1 — никотин; 2 — котинин.

ния экстракционной колонки, что отражено в названии сорбента Nonconditioned Extraction — Universal Sorbent (универсальный сорбент с экстракцией без кондиционирования). Сорбент Absolut™ Nexus был разработан специально для экстракции лекарственных, наркотических веществ и их метаболитов из биологических жидкостей с высокой степенью извлечения и воспроизводимостью. Absolut™ Nexus представляет собой полимерный сферический сорбент с уникальной комбинацией гидрофильных и гидрофобных активных центров, что позволяет унифицировать методики экстракции и выделять за одну аналитическую стадию более 20 препаратов или метаболитов. Отсутствие необходимости проведения стадии кондиционирования приводит к существенной экономии времени и растворителей и облегчает проведение подготовки большого массива проб в клинической практике [63].

4.3.1. Моча

Методика определения опиатов (морфин, кодеин, героин и др.) в моче предполагает пробоподготовку на основе ТФЭ [45]. В сосуд с образцом мочи (2 мл) добавляют 0,5 мл ацетатного буфера (рН=2) с *в-глюкуранидазой* и внутренний стандарт. Смесь нагревается до 50°C в течение 3 ч, и полученные в результате реакции гидролиза опиатов продукты извлекают из раствора в патроне EVIDEX SPE (см. раздел 2.3.1 в главе II). Сорбент промывают 2 мл воды и 1 мл 30%-ного раствора ацетонитрила в воде. Элюируют целевые компоненты 1 мл метанола и упаривают до сухого остатка. Затем дериватизируют опиаты по реакции с 50 мкл этилацетата и 50 мкл трифторацетилацетона в течение 20 мин при температуре 50°C. Упаривают полученный раствор досуха и растворяют остаток в 100 мкл этилацетата.

Конечный продукт анализируют методом ГХ/МС на капиллярной колонке (12 м Ч 0,2 мм) с силиконом DB-5MS EVDX (пленка 0,33 мкм) при программировании температуры от 65°C (1 мин) до 325°C со скоростью 20°C/мин и применении МСД. Газ-носитель He (40 см/с), температура испарителя 250°C. Получен-

ная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. IV.16-А.

Степень извлечения опиатов из мочи при использовании патрона EVIDEX SPE составляет 74-33% (табл. IV.9).

Таблица IV.9. Степень извлечения опиатов из мочи методом ТФЭ [45] (извлечение $X \pm \%$, $n=8$)

Опиаты	Концентрация, нг/мл		
	2500	1000	1750
Амфетамин	76±4	74±2	96±3
Метамфетамин	85±1	71±3	98±3

	Концентрация, нг/мл		
	1500	600	1050
Кодеин	99±1	97±3	98±1
Морфин	96±2	96±3	93±4

На рис. IV.16-Б изображена хроматограмма экстракта мочи, в которой обнаружена марихуана. Экстракт хроматографировали на капиллярной колонке из плавленного кварца (12 м Ч 0,2 м) с силиконом DB-5 MS EVDX (пленка 0,33 мкм) с программированием температуры от 65°C (1 мин) до 325°C со скоростью 20°C/

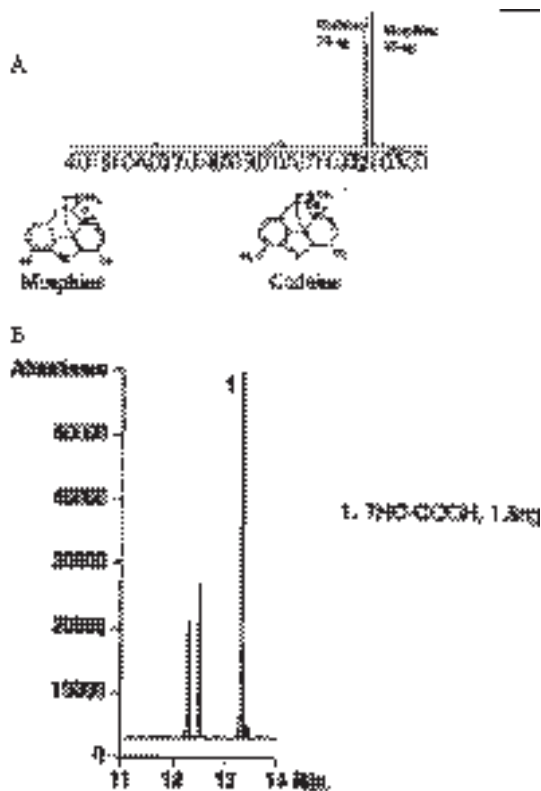


Рис. IV.16. А — Определение опиатов в моче методом ГХ/МС после их извлечения с помощью ТФЭ [45]. Б — Определение марихуаны в экстракте мочи с помощью ГХ/МС [129]: пик 1 — марихуана.

мин. Детектор МСД, газ-носитель гелий (40 см/с при 65°C). Марихуана (пик 1 на хроматограмме рис. IV.16-Б) была идентифицирована по масс-спектру.

Относительно простая газохроматографическая система ГХ/ПИД позволяет (после извлечения из мочи) осуществлять скрининг наркотических веществ, которые разделяют на капиллярной колонке (50 м Ч 0,32 мм) с Ультра 2 (поперечношпирый фенилметилсиликон, пленка 0,52 мкм) при программировании температуры и применении ПИД. Газ-носитель гелий (80 см/с). Анализируемая проба 1 мкл. Полученная хроматограмма представлена на рис. IV.17.

Несколько десятков различных сорбентов на основе силикагеля, модифицированного функциональными группами, производится многими зарубежными [44, 45, 63] и отечественными [111, 112] фирмами (Диапаки и Диасорбы)* для пробоподготовки в анализе биосред.

Патроны Bond Elut TCA объемом 10 мл, содержащие 100 мг сорбента (рис. IV.18), предназначены специально для быстрого и воспроизводимого извлечения из биосубстратов трициклических антидепрессантов [63]. У этих сорбентов очень большой линейный диапазон — они с эффективностью не ниже 90% могут извлекать из мочи и крови лекарства в концентрациях от 20 до 2000 нг/мл.

Не меньшей эффективностью извлечения (100%) обладают и патроны Bond Elut Certify [63], специально предназначенные для экстракции лекарств из мочи, плазмы, цельной крови и других биологических субстратов. В одном картридже находится сорбент на основе силикагеля, но с двумя или более функциональными группами. Это позволяет осуществлять более полное взаимодействие сорбента с аналитом и достигать более высокой степени извлечения и воспроизводимости, чем в случае выделения лекарств из биосред с использованием традиционных сорбентов [44, 45, 63].

В качестве конкретного примера можно обратиться к хроматограмме на рис. IV.19, полученной методом ГХ/МС после извлечения кодеина и морфина в виде фторпроизводных (предколоночная дериватизация) в патроне с Bond Elut Certify

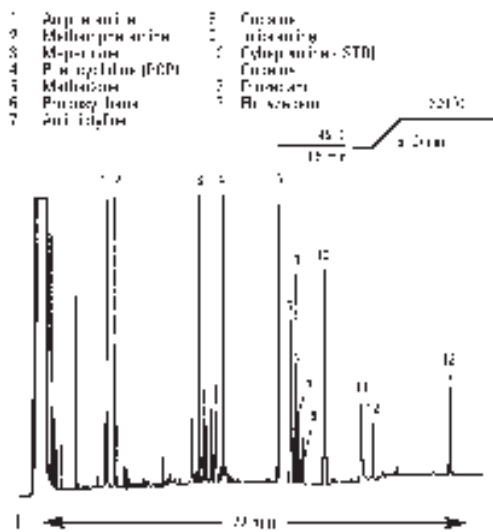


Рис. IV.17. Скрининг наркотических препаратов в моче методом ГХ/ПИД [45]. Пояснения в тексте.



Рис. IV.18. Экстракционные патроны Bond Elut на основе силикагеля с различными органическими функциональными группами [63].

из 2 мл мочи (концентрация 100 и 300 нг/мл).

Анализ смеси фармацевтических препаратов может быть выполнен хроматографическими методами (ГХ/ ВЭЖХ, ТСХ) или с помощью УФ (видимой) — спектрофотометрии. В первом случае (см. рис. IV.19) предпочтительнее дериватизация, так как сами непрочные молекулы лекарств будут разлагаться в испарителе газового хроматографа при температуре 200–300°C. Например, при газохроматографическом определении катоприла (лекарство для понижения артериального давления) в биосубстратах его хроматографируют лишь в виде производного (по реакции с пентафторбензилбромидом в присутствии K_2CO_3) [113]. Около 1,5–5 мкл экстракта анализируют на насадочной колонке (2 м Ч 3 мм) с 2% OV-1 на Унипорте НР с применением ПИД. Интервал определяемых содержаний составляет 0,25–4,0 мкмоль, а предел обнаружения — 40 нмоль.

По этой причине для анализа лекарств [130] и определения лекарств в биосредах [1] применяют в основном ВЭЖХ с УФ- и флуоресцентным детекторами. Но и в этом случае дериватизация может существенно улучшить метрологические характеристики методик. Так, определение барбитуратов (извлечение из мочи ТФЭ) после постколоночной дериватизации (депротонизации) целевых компонентов C_H их определения снижается в 20 раз с одновременным улучшением селективности разделения (при использовании УФД — максимумы при 220 и 240 нм).

Пять барбитуратов разделяли на колонке (15 см Ч 4,6 мм) с Супелкосил LC-8 (частицы 5 мкм) при использовании в качестве мобильной фазы смеси метанола и воды (50:50) с расходом 1,5 мл/мин. Постколоночный реагент (0,05 М H_3BO_3 и 0,05 н NaOH, pH=10,4) добавляется к пробе в смесителе (реакторе) — трубке (5 см Ч 4,6 мм), заполненной стеклянными шариками диаметром 0,75 мкм. Расход реагента 0,1 мл/мин. Детектор УФД (240 нм). Проба содержит 0,1 мкг каждого лекарства в 20 мкл подвижной фазы.

Полученная в этих условиях хроматограмма представлена на рис. IV.20. Из рисунка видно, что простое изменение pH системы может в значительной мере повлиять на чувствительность определения целевых компонентов.

Быстрый скрининг лекарственных препаратов и их метаболитов в моче можно выполнять методами газовой хроматографии, ВЭЖХ или спектрофотометрии (видимая область) после их извлечения в патронах Chem Elut или Tox Elut (фирма Вариан, США), в которых реализуется вариант жидкостно-жидкостной (ЖЖ)

* Подробно, см. раздел 2.3 в главе II.

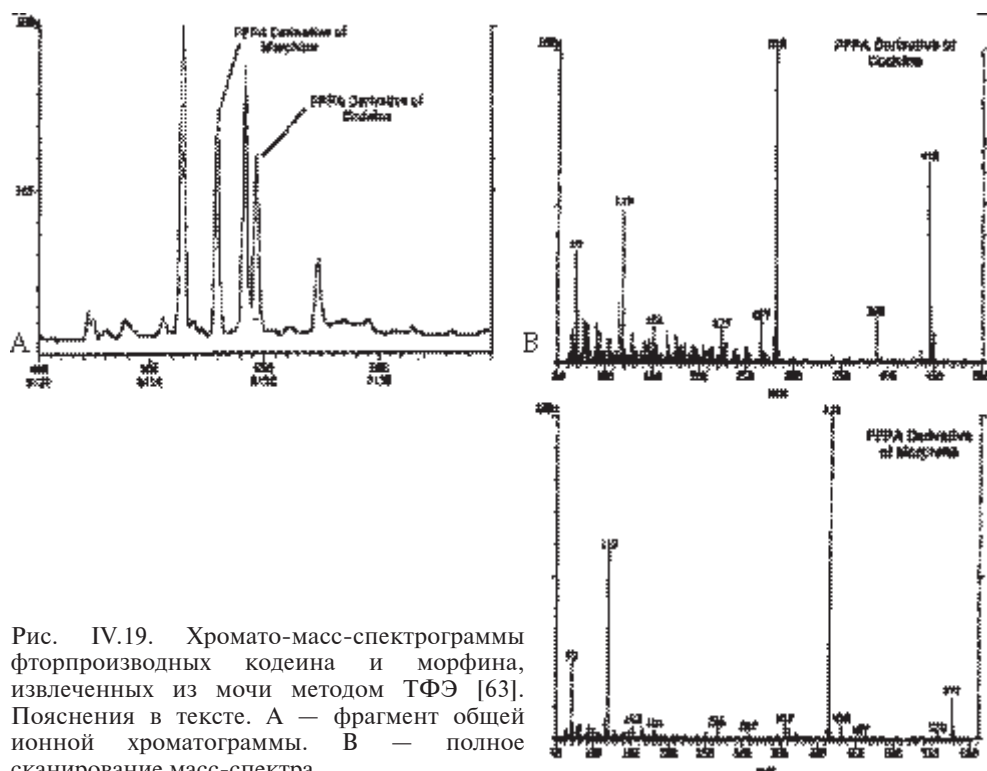


Рис. IV.19. Хромато-масс-спектрограммы фторпроизводных кодеина и морфина, извлеченных из мочи методом ТФЭ [63]. Пояснения в тексте. А — фрагмент общей ионной хроматограммы. В — полное сканирование масс-спектра.

экстракции на специальных сорбентах с водной матрицей (подробно см. раздел 2.2.3 в главе II).

Для этих же целей применим и классический вариант жидкостной экстракции (см. раздел 2.2 в главе II), как в отечественной работе [120], в которой подробно рассмотрены варианты надежной идентификации (и возможные артефакты) при определении в моче и крови хирургических больных препаратов для наркоза после их внутривенного введения.

В настоящее время в практике анестезиологии преобладает стремление к снижению общего токсического воздействия анестетика на организм за счет снижения его дозы и уменьшения глубины наркоза, что привело к разработке методик многокомпонентной анестезии. При проведении анестезии может быть использовано более десяти препаратов, которые в организме претерпевают изменения, образуют метаболиты. Некоторые из определяемых веществ лабильны и могут разлагаться в процессе пробоподготовки и анализа, что приводит к появлению артефактов.

Пути метаболизма и скорость биотрансформации препаратов могут меняться из-за взаимного влияния препаратов, тяжести состояния больного и индивидуальных особенностей его организма. Поэтому исследование скорости выведения и биотрансформации препаратов в организме при проведении многокомпонентного наркоза является важной задачей [120].

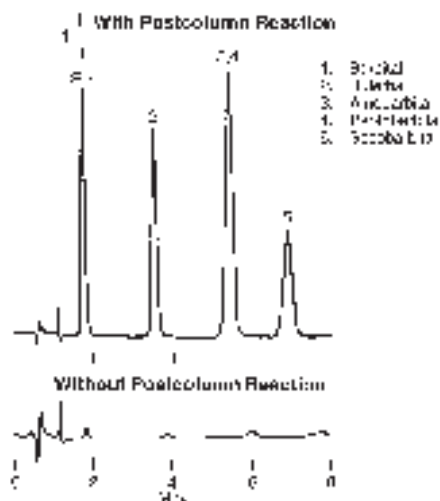


Рис. IV.20. ВЭЖХ-определение барбитуратов в моче после извлечения методом ТФЭ [44] с простогоколоночной дериватизацией лекарств (вверху) и без нее (внизу).

К наиболее распространенным препаратам для подготовки к наркозу и вводного наркоза можно отнести промедол, кетамин, трамадол, тиопентал, которые в сочетании с мышечными релаксантами, антиаллергическими, седативными и психотропными средствами обеспечивают выключение сознания, предупреждение патологических рефлексов и мышечную релаксацию.

В статье [120] рассматриваются аналитические аспекты совместного газохроматографического определения промедола, трамадола, кетамина, диазепама, тиопентала, фентанила и их метаболитов в крови и моче хирургических больных.

Цели работы:

1. Выявление артефактов, обусловленных хроматографическими наложениями различных препаратов и их метаболитов.
2. Исследование «устойчивости» препаратов и их метаболитов в процессе пробоподготовки и газохроматографического анализа. Исследование влияния pH среды, температурных условий хроматографического анализа на устойчивость препаратов. Идентификация продуктов деструкции определяемых веществ, приводящих к формированию ложноположительных результатов.
3. Различие метаболитов и примесных веществ препаратов для внутривенного наркоза, имеющих близкие масс-спектры и времена удерживания.

Отбор проб для анализа. Отбирали пробы цельной корви и мочи хирургических больных. К каждой пробе крови объемом 2 мл добавляли 1 мл 1,3%-ного водного раствора цитрата натрия для предотвращения коагуляции белков крови. До проведения анализа пробы хранили замороженными при -18°C .

Внутренний стандарт. В качестве внутреннего стандарта для количественного определения кетамина и родственных веществ использовали метилкетамин — 2-диметиламино-2-(2-хлорфенил)-циклогексанон, синтезированный на базе кетамина [8].

Пробоподготовка. Кровь. К пробе крови объемом 1 мл добавляли 10 мкл рас-

твора внутреннего стандарта (метилкетамин в ацетонитриле) концентрацией 100 мкг/мл и настаивали 30 мин. Гемолиз (разрушение эритроцитов) проводили двукратным замораживанием и размораживанием пробы крови. Пробу крови объемом 1 мл разбавляли дистиллированной водой до объема 5 мл, добавляли 0,1 мл 40%-ного раствора NaOH, и экстрагировали 5 мл гексана. Органическую фазу отделяли, добавляли к органической фазе 0,1 мл бутанола и центрифугировали в течение 4 мин при скорости 1500 об/мин. Экстракт упаривали в токе азота при комнатной температуре до объема 150–200 мкл, 2 мкл экстракта вводили в испаритель хроматографа.

Моча. К пробе мочи объемом 1 мл добавляли 1 мкл раствора внутреннего стандарта (метилкетамин) концентрацией 1 мг/мл, 2 мл карбонатного буфера (pH 9) и экстрагировали 4 мл гексана. Полученные экстракты анализировали с помощью ГХ и ХМС.

Очистка экстрактов (фентанил в крови). Определению фентанила в крови могут мешать соэкстрактивные эндогенные вещества (сквалин), стероиды. Для очистки от эндогенных веществ гексановый экстракт реэкстрагировали 10 мл 0,1 н HCl, полученную водную фазу экстрагировали 5 мл гексана после добавления 40%-ного раствора NaOH и 2 мл карбонатного буфера (до pH 9), экстракт упаривали до 50 мкл и 1 мкл вводили в испаритель хроматографа.

Кислотный гидролиз. Для определения метаболитов кетамин, выделяющихся с мочой в виде конъюгатов с глюкуроновой, серной и др. кислотами, проводили кислотный гидролиз проб мочи и цельной крови. К 1 мл мочи добавляли 1 мкг внутреннего стандарта — метилкетамин в ацетонитриле, 4 мл бидистиллированной воды и 3 мл конц. HCl. Полученный раствор запаивали в стеклянную ампулу в атмосфере аргона, выдерживали 1 ч при 95°C, охлаждали, добавляли несколько гранул NaOH, 3 мл карбонатного буферного раствора до pH 9,0 и экстрагировали гидролизат гексаном.

К 1 мл крови добавляли 4 мл дистиллированной воды и далее гидролизовали как описано выше. Полученные экстракты анализировали с помощью ГХ и ХМС.

Ферментативный гидролиз. Для определения препаратов и их метаболитов, выделяющихся с мочой в виде O-глюкуронидов, к пробам мочи объемом 2 мл добавляли 0,5 мл цитратного буфера (pH 5,0), 50 мг лиофилизированного желудочного сока виноградной улитки *Helix pomatia*, и инкубировали при 37°C в течение 48 ч. По окончании гидролиза к пробам добавляли 1 мкг внутреннего стандарта метилкетамин в ацетонитриле, 2 мл карбонатного буфера (pH 9,0) и экстрагировали 4 мл гексана. Экстракты упаривали при комнатной температуре в токе азота до объема 100 мкл, 1 мкл экстракта вводили в испаритель хроматографа.

Хромато-масс-спектрометрический анализ. 1. Кетамин, промедол, тиопентал, диазепам и их метаболиты в крови и моче определяли с использованием хромато-масс-спектрометрической системы: газовый хроматограф Varian 3400 с капиллярной колонкой HP-5 (25 м Ч 0,32 мм, 0,17 мкм), непосредственно соединенной с масс-спектрометрическим детектором «ионная ловушка» Magnum Finnigan MAT. Давление газа носителя на входе в колонку 20 p.s.i.

Программа 1: температуру термостата программировали от 100°C (выдержка 2 мин) до 280°C со скоростью 10°C/мин, температура инжектора и интерфейса 250°C. В инжектор хроматографа вводили 1 мкл пробы в режиме без деления потока. Регистрировали масс-спектры в интервале масс ионов от 40 до 500 с частотой 1 спектр в 1 с.

2. Для определения фентанила в биожидкостях использовали два типа ХМС систем (А, Б) и два типа капиллярных колонок, разделение проводили по температурным программам 2 и 3.

(А) — ХМС система: Magnum Finnigan MAT/Varian 3400.

Колонка: Quadrex 400-1НТ-25-0,1F. (25 м x 0,25 мм).

Программа 2: от 120°C (выдержка 1 мин), 20°C/мин, до 200°C, далее со скоростью 4°C/мин, 280°C (выдержка 5 мин).

(Б) — ХМС система: Hewlett-Packard 5973 MSD/HP 6890.

Колонка: HP-5 30 м x 0,32 мм (0,25 мкм).

Программа 3: температуру термостата программировали от 100°C (выдержка 1,5 мин) со скоростью 35°C/мин до 290°C (выдержка 15 мин).

Проведено различие метаболитов и примесных веществ препаратов для внутривенного наркоза, имеющих близкие масс-спектры и времена удерживания. Даны методические рекомендации по анализу трудноразделяемых (методом капиллярной газовой хроматографии) пар веществ, применяемых для внутривенной анестезии, а также их метаболитов. Трудноразделяемые пары компонентов: норпромедол/продукт гидролиза диазепама (2-метиламино-5-хлорбензофенон); норкетамин/промедол; ангидротрамадол (ГХ артефакт)/кетамин. Исследован процесс кумуляции в организме примесного вещества препарата трамадол, идентифицированного как эпокситрамадол [120].

Тем не менее, метод ЖЖ-экстракции для извлечения лекарств из биосубстратов является далеко не лучшим, и после такого извлечения на хроматограммах могут появляться ложные пики, обусловленные как примесями в самом растворителе, так и множеством потенциальных примесей органических соединений в анализируемой матрице. В то же время использование экстракционных патронов в методе ТФЭ уже изначально исключает присутствие большинства примесей в конечном анализе в силу особенностей технологии ТФЭ — кондиционирование сорбента, промывка (удаление примесей) и элюирование целевых компонентов (но не примесей) на последней стадии ТФЭ (подробно см. раздел 2.3.1 в главе II).

Специальные патроны с сорбентами отечественных [111, 112] и зарубежных [44, 45, 63] фирм позволяют удалить с хроматограмм ложные пики (обусловленные присутствием в матрице посторонних примесей). Аналиты отделяются от мешающих анализу соединений в течение трех дискретных стадий ТФЭ (см. выше). Аналит прочно удерживается в патроне твердой фазой, в то время как матрица вместе с примесями проходит через сорбционную колонку, не задерживаясь, а последующая стадия — промывка удаляет примеси из уже сорбированного в патроне анализа. На последней стадии ТФЭ — элюировании целевых компонентов растворителем аналит селективно извлекается из патрона с сорбентом, а еще

оставшиеся на сорбенте следовые количества примесей прочно удерживаются в патроне.

По этой причине ТФЭ позволяет гораздо лучше «избавляться» от мешающих анализу примесей (сопутствующих целевым компонентам), чем другие методы экстракционного извлечения аналита из биосред, а также из воды и растворов. Это свойство технологии ТФЭ особенно ценно для пробоподготовки в анализе биосред. Из рис. IV.21 хорошо видно преимущество ТФЭ перед ЖЖ-экстракцией потенциальных примесей из холостой пробы мочи. Хроматограмма (а) получена после ТФЭ холостого образца мочи (2 мл) в патроне Bond Elut Certify, а хроматограмма (в) — после ЖЖ-экстракции этого же образца мочи.

Хроматографирование аналита (экстракта) в обоих случаях выполнялось на газовом хроматографе Вариан 3500 с ПИД и автосамплером 8100 и с капиллярной колонкой (30 м Ч 0,25 мм) с силиконом DB-5 (пленка 0,25 мкм). Температура колонки программировалась от 150° (1 мин) до 280°С (2 мин) со скоростью 10°С/мин.

Из рис. IV.21 видно, что после ЖЖ-экстракции (хроматограмма «в») на хроматограмме появляется много ложных пиков, в то время как в случае ТФЭ (хроматограмма «а») их практически нет.

Однако даже после тщательной очистки биосубстратов с помощью ТФЭ в них могут еще оставаться примеси органических соединений, которые будут мешать определению целевых компонентов. В этом случае при исследовании конечного аналита применяют высокоинформативные гибридные методы, например, ГХ/МС, ВЭЖХ/МС или ГХ/ВЭЖХ/МС [57].

Еще большие возможности у комбинированного метода, сочетающего хроматографическое разделение (ГХ или ВЭЖХ) с исследованием элюата методом ЯМР [57, 114-116]. Предварительное разделение компонентов на хроматографической колонке позволяет получить с помощью ЯМР уникальную информацию о структуре целевых компонентов, например, при определении лекарств в биосубстратах.

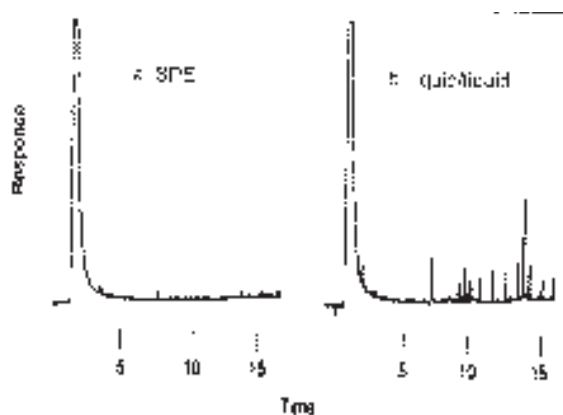


Рис. IV.21. Хроматограммы экстрактов холостой пробы мочи, полученные после ТФЭ (а) и ЖЖ-экстракции (б) [63].

В качестве примера ВЭЖХ/ЯМР исследования биологической жидкости приведем анализ мочи [117]. Прямой ^1H -ЯМР-спектр мочи (см. рис. IV.22) практически не поддается расшифровке. Хроматограмма показывает множество фракций, спектры которых (рис. IV.22, внизу) могут быть индивидуально измерены в реальном масштабе или с остановкой потока (хроматограммы на рис. IV.22,верху). ВЭЖХ/ЯМР исследование позволило впервые обнаружить в моче пять новых токсичных метаболитов ибупрофена (лекарство от головной боли): эфир этого соединения — глюкуронид ибупрофена, гидроксированный в боковой цепи метаболит и его глюкуронид, оксидированный в боковой цепи метаболит карбоновой кислоты и его глюкуронид [116].

Сложность и относительно высокая стоимость аппаратуры для ВЭЖХ/ЯМР-и ГХ/ЯМР-исследований пока ограничивают их применение в практической аналитике и экологической аналитической химии. Однако возможности проведения тонких структурных исследований этими методами в некоторых случаях могут оказаться единственно приемлемыми способами надежной идентификации компонентов сложных смесей реальных загрязнений окружающей среды и биосубстратов.

После газохроматографического разделения смесей для их идентификации чаще всего используют другие спектральные методы — ИК-, УФ- или масс-спектрометрию, а ЯМР-спектры снимают лишь в некоторых случаях для подтверждения (по структуре молекул) правильности идентификации, проведенной другими методами. Чаще всего это комбинации ГХ/МС/ИКФ/ЯМР, ГХ/МС/АЭД/ЯМР, ВЭЖХ/ГХ/МС/ЯМР и др.

4.3.2 Кровь

Скрининг, идентификацию и количественное определение индивидуальных фармацевтических препаратов в цельной крови, плазме и сыворотке крови выполняют методом газовой хроматографии или (чаще) ВЭЖХ после извлечения лекарств из матрицы с помощью ТФЭ [44, 45, 63, 118], ТФМЭ [119], ЖЖ-экстракции [63, 120], а также посредством кислотного или ферментативного гидролиза [120].

Автоматическое определение ингибиторов протеазы (потенциальных противоопухолевых препаратов) в образцах плазмы крови и хрящевых тканей [118] было сделано методом ВЭЖХ/МС (тандемной) после выделения целевых компо-

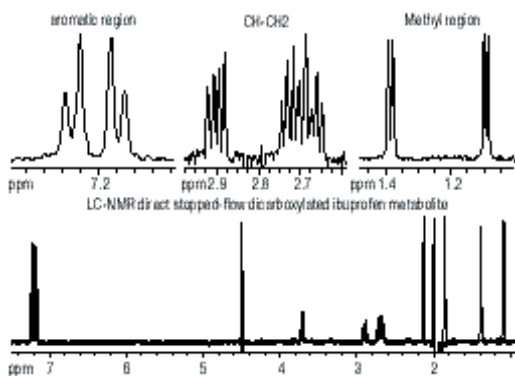


Рис. IV.22. Идентификация метаболитов ибупрофена в моче с помощью системы ВЭЖХ/ЯМР [116, 117].

нентов из образцов с помощью ТФЭ с применением планшетных штативов на 96 позиций (лунок).

Новые планшетные штативы на 96 позиций VersaPlate от Varian позволяют автоматизировать процесс твердофазной экстракции. Эти штативы совместимы с большим количеством различных автоматических рабочих станций, осуществляющих одновременную экстракцию 96 проб. В эти штативы крепятся как экстракционные патроны BondElut, Nexus, Certify, так и экстракционные дисковые картриджи. Штативы VersaPlate доступны в фиксированном формате (могут быть установлены в автосэмплер) или в формате User Assembled для решения специфических задач пользователя. 96-позиционные планшетные штативы необходимы для быстрой разработки методик экстракции, а также для повышения пробопотока [63].

Важный для клинической психиатрии фармацевтический анализ по определению трициклических антидепрессантов в плазме и сыворотке крови выполнен с помощью ВЭЖХ/УФД, а для выделения лекарств из матрицы использовали ТФЭ [44, 45].

В одной из этих методик [44] лекарства извлекали из сыворотки крови в экстракционной трубке Supelclean LC-WC емкостью 1 мл с 0,1 г сорбента. Кондиционирование сорбента (подробнее см. раздел 2.3.1 в главе II) проводили добавлением 500 мкл 0,5 М раствора фосфорной кислоты и 1 мл деионизованной воды. Затем добавляли 1 мл раствора образца (сыворотки крови) в деионизованной воде (50:50). Сорбент в экстракционном патроне промывали 1 мл деионизованной воды, 500 мкл 1,0 М раствора NH_4OH и (2 Ч 1 мл) 5%-ного водного раствора метанола. Целевые компоненты элюировали (2 Ч 1 мл) 0,22 М раствора NH_4OH в метаноле, выпаривали элюат до сухого состояния в токе азота и добавляли этот остаток к 250 мкл подвижной фазы для ВЭЖХ.

Разделение компонентов элюата (проба 100 мкл) осуществляли на колонке (25 см Ч 4,6 мм) с Супелкосилом LC-PCN (частицы размером 5 мкм) в токе мобильной фазы ацетонитрил/метанол/0,01 М K_2HPO_4 , pH=7 (60:15:25) при расходе 2,0 мл/мин. Детектор УФД (215 нм). Полученная в этих условиях хроматограмма изображена на рис. IV.23.

При разделении аналогичной смеси антидепрессантов и их метаболитов методом ВЭЖХ [45] значительное влияние на эффективность разделения целевых компонентов оказывает размер частиц сорбента. Смесь лекарств хроматографировали на колонках (150 Ч 4,6) мм с ZORBAX SB-C18 (частицы 3,5 мкм) и ZORBAX 300 SB-C18 (частицы 5 мкм) в потоке мобильной фазы — (40:60) 25 мМ фосфатного буфера и 10 мМ триэтиламина (pH=6) и акрилонитрила, скорость которой составляла 1,2 мл/мин. Разделение осуществляли при температуре окружающего воздуха с УФД (254 нм). Полученная хроматограмма представлена на рис. IV.24. При анализе пробы 10 мкл концентрация лекарств составила 10 мкг/мл. Как видно из этого рисунка, более мелкий сорбент позволяет добиться существенно большей эффективности разделения лекарственных препаратов и их метаболитов.

Всего за 22 мин можно провести скрининг подобной смеси фармацевтических препаратов в сыворотке крови методом газовой хроматографии [45] на капиллярной колонке (50 м Ч 0,32 мм) с Ультра-2 (поперечноспитый фенилметилсили-

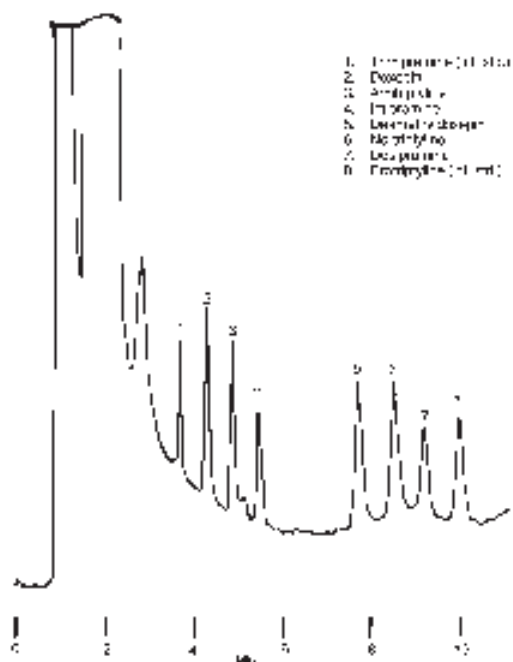


Рис. IV.23. ВЭЖХ-разделение трициклических антидепрессантов, выделенных из сыворотки крови методом ТФЭ [44]. Пояснения в тексте.

кон, пленка 0,52 мкм) при программировании температуры и использовании в качестве газа-носителя водорода (80 см/с) с ПИД. Хроматограмма представлена на рис. IV.25.

После экстракционного извлечения из плазмы крови морфина и его метаболитов их можно детектировать одновременно двумя детекторами (электрохимический и флуоресцентный), если разделить контролируемые компоненты методом ВЭЖХ [45]. Наркотики (50 мкл экстракта) разделяли на колонке (150 Ч 4,6) мм с сорбентом ZORBAX SB-C18 (частицы 3,5 мкм) с мобильной фазой — 70 мМ KH_2PO_4 и смесь 1 мМ ЕДТА/акрилонитрил (рН=4,5), скорость потока которой составляла 1,5 мл/мин, при температуре окружающей среды. Хроматограмма представлена на рис. IV.26.

Аналогичные методики (ВЭЖХ/МС, ГХ/МС, ГХ/ПИД/ГИД/ПФД/ АЭД/ ЭЗД) используют и при определении наркотиков и анаболических стероидов в биологических жидкостях при допинг-контроле [24], в судебно-медицинских исследованиях (быстрый скрининг лекарств и их метаболитов при злоупотреблениях) [121, 131, 132], при определении лекарств в крови [122], слюне и поте [123], волосах [124] при злоупотреблениях, определении амфетаминов в крови и моче [125] и бензодиазепинов (транквилизаторы) в биологических жидкостях [126]. Масс-спектрометрические и газохроматографические данные для лекарств, ядов, пестицидов, загрязнителей окружающей среды и биосред и их метаболитов приведены в монографии [132].

Скрининг содержаний наркотиков в биосубстратах (фенатин, кокаин, кодеин, героин) можно провести всего за 300 с на модифицированном отечественном

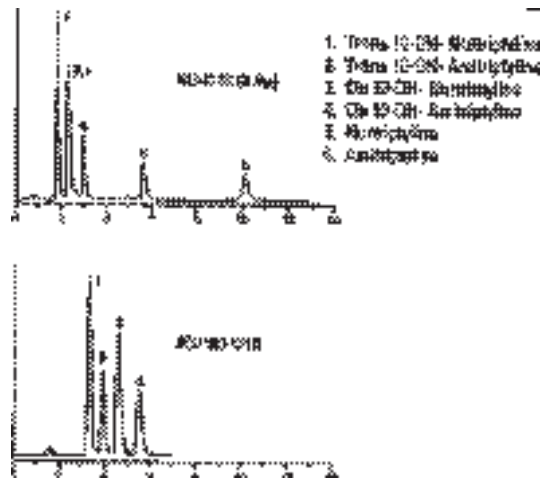


Рис. IV.24. ВЭЖХ-разделение трициклических антидепрессантов и их метаболитов на колонках с различным размером частиц сорбента: 3,5 мкм (вверху) и 5 мкм (внизу) [45].

хроматографе Цвет-500 М с поликапиллярными колонками ПКК [127, 128]. Хроматографирование осуществляется в блоке из 1200 ПКК, каждая из которых имеет размер (1 м Ч 0,2 мкм) с силиконом SE-30 при 210°C: ввод пробы (1 мкл) с делителем потока. Хроматограмма наркотиков представлена на рис. IV.27-А. ПКК представляет собой (см. также главу I) метровый монолитный пучок из ~1000 параллельно работающих (40 мкм) капилляров с иммобилизованной НЖФ (рис. IV.27-Б).

Сорбент на основе модифицированного силикагеля Bond Elut C8 (фирма Вриан, США) позволяет (см. раздел 2.3 в главе II) одновременно экстрагировать

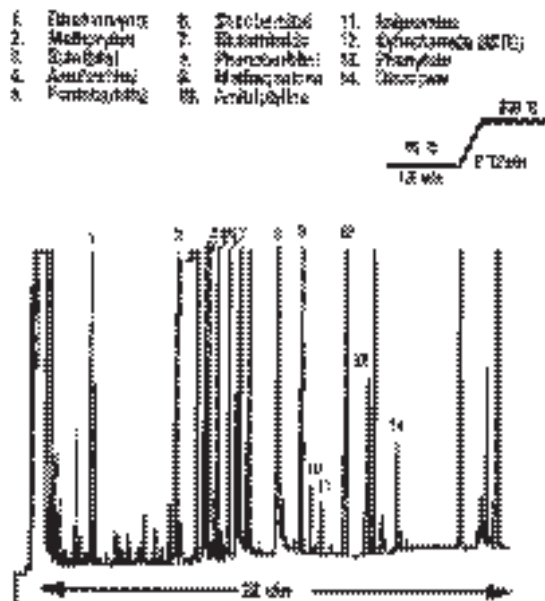


Рис. IV.25. Скрининг лекарственных препаратов в сыворотке крови методом ГХ/ПИД [45]. Пояснения в тексте.

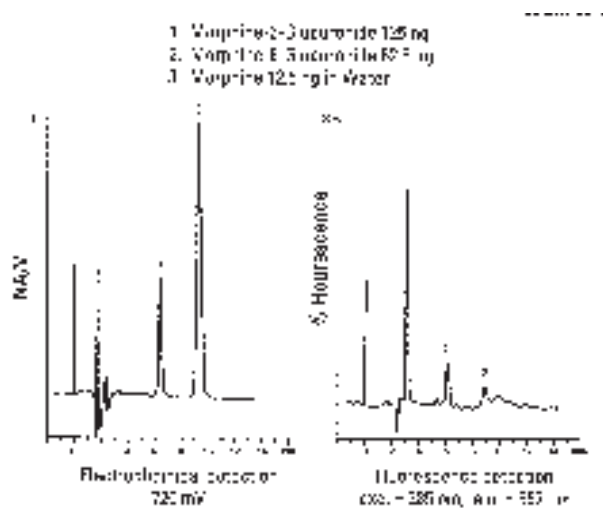


Рис. IV.26. Определение морфина и его метаболитов в экстракте из плазмы крови методом ВЭЖХ с электрохимическим и флуоресцентным детекторами [45]. Пояснения в тексте.

из сыворотки человеческой крови витамины, растворимые и в жире и в воде, в одном патроне [63]. Такие патроны способны экстрагировать с высокой эффективностью и минимальной пробоподготовкой сразу 10 витаминов для их последующего определения методом ВЭЖХ с низким пределом обнаружения. Кроме того, применение сорбента Bond Elut C8 экономично, снижает расход растворителя и образца, может быть легко автоматизировано и позволяет до такой степени очистить экстракт контролируемых компонентов, что это сводит к минимуму хроматографический фон и повышает срок службы хроматографических колонок.

Хроматограмма разделения витаминов, извлеченных из сыворотки человеческой крови и растворимых в воде и жире (концентрация 3 мкг/мл) в патроне с модифицированным силикагелем Bond Elut C8, приведена на рис. IV.28.

С целью мониторинга нейролептического лекарства клозапин в плазме крови человека его извлекали из матрицы методом ТФМЭ (см. раздел 2.4 в главе II) в шприце с кварцевым волокном, покрытом полидиметилсилоксаном, в течение 30 мин [119]. Затем волокно промывали водой и 50%-ным метанолом, высушивали и десорбировали аналит в испаритель газового хроматографа (260°C) в течение 60 с. Такого рода пробоподготовка с применением ТФМЭ существенно проще и эффективнее других способов извлечения лекарственных препаратов из биосубстратов, однако при количественных определениях воспроизводимость этого способа выделения аналита из матрицы оставляет желать лучшего (см. главу II).

Разделение энантиомеров. Энантиомерные или хиральные соединения широко распространены в природе. Многие синтетические фармацевтические соединения обладают хиральностью. Обычно физиологически активен только один стереоизомер (оптический изомер), а второй инертен или даже токсичен. Очень важно определять энантиомерную чистоту некоторых лекарств. Энантиоселективная капиллярная хроматография, применяется для определения подлинности ряда пищевых продуктов и вин [109] (см. главу V).

Для разделения энантиомеров неподвижная фаза должна быть также оптиче-

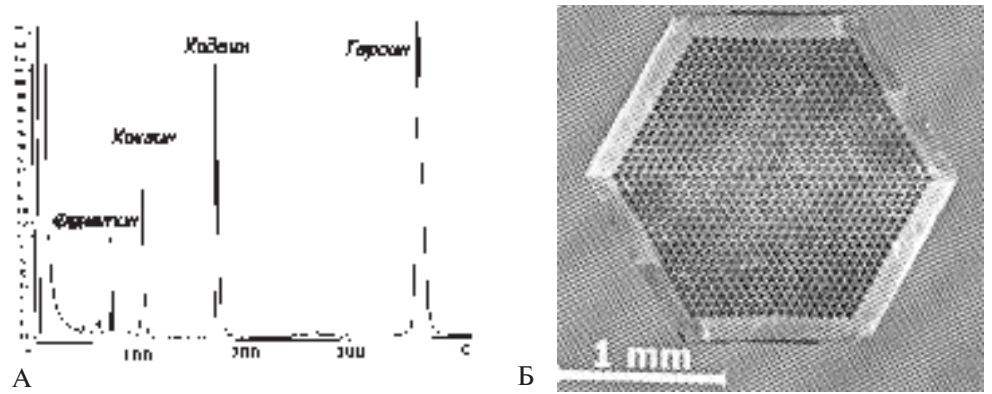


Рис. IV.27. Хроматограмма экстракта наркотиков (А), полученная на хроматографе Цвет-500 М с поликапиллярными колонками [127]. Пояснения в тексте. Б — пучок поликапиллярных колонок.

ски активной, т. е. иметь асимметричные, хиральные центры. Впервые пример применения оптически активной неподвижной фазы описал Гиль-Ав в 1966 г. В настоящее время предложены оптически активные неподвижные фазы разной природы в том числе амидные, пептидные, жидкокристаллические, циклодекстриновые неподвижные фазы, а также стационарные фазы на основе оптически активных металлокомплексов [133, 134].

После экстракционного извлечения из биологических жидкостей лекарства (энантиомеры) анализируют методом газовой хроматографии, ВЭЖХ или с помощью капиллярного электрофореза. На рис. IV.29 приведена электрофореграмма 4 лекарственных препаратов, полученная на капилляре из плавленного кварца (56/64,5 см x 50 мкм) в буферном растворе (50 мМ фосфата, pH=2,4) с 20 мМ диметил- β -циклодекстрина при 15°C с УФ-детектором (200/10 нм). Напряжение 30 кВ, инъекция 100 мБар/с. Проба 10 мг/мл [45].

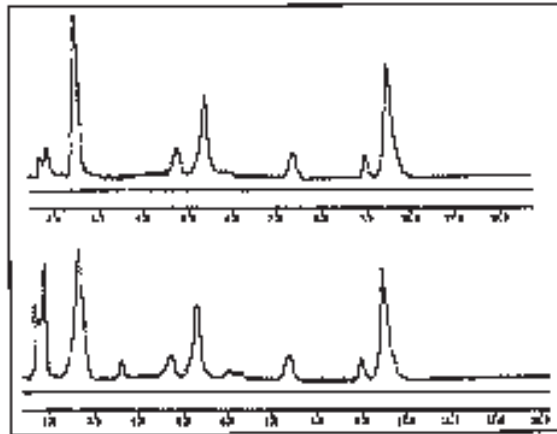


Рис. IV.28. Хроматограмма витаминов, извлеченных из сыворотки человеческой крови методом ТФЭ (внизу) [63]. Хроматограмма стандартов (вверху).

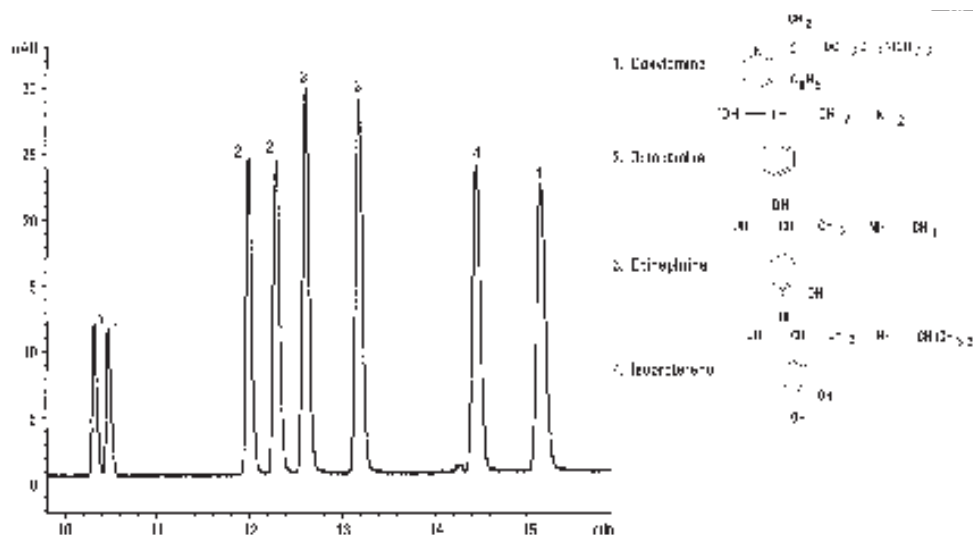


Рис. IV.29. Электрофореграмма фармацевтических препаратов, полученная (после их извлечения из биосубстрата) методом капиллярного электрофореза [45].

5. Стандартные методики

В недавно опубликованном сборнике методических указаний по анализу биологических сред [42] приводится 17 официальных (из России) методик определения металлов, углеводов, ароматических аминосоединений, фенола, формальдегида, спиртов и других токсичных веществ в крови, моче, желчи, волосах и женском молоке с помощью газовой хроматографии, ВЭЖХ, ААС и электрохимических методов.

Ранее (см. разделы 1.1 и 2) уже упоминались стандартные (официальные) методики определения металлов в желчи и волосах [42]. Ниже приводятся стандартные российские методики определения спиртов C₁–C₄ в крови, ароматических аминосоединений в моче и ароматических углеводов в крови [42].

5.1. Газохроматографическое определение концентраций метилового, этилового, изопропилового, пропилового, изобутилового и бутилового спиртов в крови (МУК 4.1.772-99) [42]

Методика обеспечивает выполнение измерений с суммарной погрешностью результата измерений при доверительной вероятности 0,95:

метанол	23,6%,
этанол	13,4%,
изопропанол	24,2%,
пропанол	22,2%,
изобутанол	24,0%,
бутанол	20,4%.

Сущность метода

Методика основана на предварительном выделении спиртов из биологического материала путем нагревания объекта в герметичном объеме с последующим газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы над жидкой пробой.

Измерение концентрации метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Нижний предел измерения в объеме пробы:

метанол	0,016 мкг,
этанол	0,010 мкг,
изопропанол	0,005 мкг,
пропанол	0,005 мкг,
изобутанол	0,003 мкг,
бутанол	0,003 мкг.

Определению не мешают ароматические углеводороды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и другие органические соединения.

Длительность анализа, включая подготовку пробы, — 40 мин.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

Средства измерений

Газовый хроматограф серии «Цвет-500» с детектором ионизации в пламени (ПИД) или другие с аналогичными или лучшими характеристиками

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические ГОСТ 24104-80Е

Разновесы Г₂-210 ГОСТ 73208-82

Термометр лабораторный ТЛ-2, пределы 0–100°С,
цена деления —1°С ТУ 25-2021-003-88

Секундомер «Агат» ГОСТ 5072-79

Шприц медицинский стеклянный
емкостью 5 см³ ТУ 64-1-378-83

Микрошприцы емкостью 10 мм³ и 100 мм³ ТУ 2.833.104

Лупа измерительная ГОСТ 25706-83

Линейка металлическая измерительная,
цена деления 1 мм ГОСТ 17435-72

Колба мерная емкостью 1000 см³ ГОСТ 1770-74

Стекло сосуд емкостью 30-40 см³
с герметично закрывающейся крышкой

Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка стеклянная длиной 200 см внутренним диаметром

2 мм	
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Водяная баня	
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70

Материалы

Гелий в баллоне	ТУ 51-940-88
Водород технический	ГОСТ 3022-80

Реактивы

Метанол для хроматографии, х.ч.	ТУ6-09-1709-77
Этанол для хроматографии, ректификат	ТУ 6-09-1710-77
Пропанол-1 для хроматографии, х.ч.	ТУ 6-09-783-76
Изопропиловый спирт для хроматографии, х.ч.	ТУ 6-09-4522-77
Бутанол-1 для хроматографии, х.ч.	ТУ 6-09-4522-77
Изобутиловый спирт, очищенный для хроматографии, чистота 99%	
Полисорб-1, носитель для газовой хроматографии, фракции 0,125-0,150 мм, обработанный 5% неподвижной жидкой фазы полиэтиленгликоль 3000 (ПЭГ 3000)	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных смесей, установление градуировочной характеристики.

Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (гелия) с расходом 30 см³/мин при температуре 150°С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Приготовление стандартных смесей

Исходный стандартный раствор для градуировки. В колбу вместимостью 1000 см³ вводят микрошприцем по 10 мм³ метилового, этилового, пропилового, изопрпилового, бутилового и изобутилового спиртов и доводят водой до метки. Содер-

жание спиртов в исходной стандартной смеси составляет (с учетом плотности и содержания основного вещества):

метанол	7,97 мкг/см ³ ;
этанол	7,89 мкг/см ³ ;
изопропанол	7,85 мкг/см ³ ;
пропанол	8,04 мкг/см ³ ;
изобутанол	8,03 мкг/см ³ ;
бутанол	8,10 мкг/см ³ .

Срок хранения исходного стандартного раствора в холодном месте — не более 2 суток.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных смесях спиртов. Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме (мм²) от концентрации соответствующего спирта в крови (мкг/см³) и строится по 5 сериям стандартных растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 5 рабочих стандартных растворов, готовят в герметично закрывающихся стеклянных сосудах. Для этого в каждый сосуд вносят 2 см³ цельной крови, не содержащей спирты, и добавляют исходный раствор в соответствии с таблицей IV.10. Срок хранения растворов — 8 ч.

Таблица IV.10. Стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации метанола, этанола, изопропанола, пропанола, изобутанола и бутанола в крови (фрагмент шкалы) [42]

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
Объем исходного стандартного раствора, см ³	5	25	50	200	400
Содержание метанола, мкг/см ³	0,02	0,099	0,198	0,790	1,585
Содержание этанола, мкг/см ³	0,019	0,098	0,197	0,790	1,578
Содержание изопропанола, мкг/см ³	0,019	0,098	0,196	0,785	1,570
Содержание пропанола, мкг/см ³	0,020	0,100	0,201	0,804	1,608
Содержание изобутанола, мкг/см ³	0,020	0,100	0,200	0,803	1,605
Содержание бутанола, мкг/см ³	0,020	0,101	0,202	0,810	1,619

Сосуд закрывают навинчивающейся крышкой с инертной прокладкой и нагревают на водяной бане при температуре 95–96°C в течение 10 мин. 5 см³ равновесной паровой фазы вводят в колонку хроматографа и анализируют при следующем режиме работы прибора:

начальная температура термостата колонок	60°C,
время термостатирования	250 сек;
скорость нагрева термостата колонок до конечной температуры	6°/мин;
конечная температура термостата колонок	110°C,
время термостатирования	300 сек;
температура детектора	130°C;

этилбензол — 0,007 — 0,2

ксилолы — 0,014- 0,2

Общая погрешность определения:

бензола — 23,8%,

толуола — 14,4%,

этилбензола — 18,0%,

п-, м-ксилола — 16,8%,

о-ксилола — 16,8%.

Сущность метода

Методика основана на предварительном выделении ароматических углеводов из биологического материала путем нагревания объекта и последующего газохроматографического анализа парогазовой фазы.

Измерение концентрации ароматических углеводов выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Определению не мешают ацетон, этанол и другие спирты.

Длительность анализа — 15 мин.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

При выполнении определения применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы. Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и химреактивов с аналогичными метрологическими характеристиками.

Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические ГОСТ 24104-80E

Секундомер «Агат» ГОСТ 5072-79E

Микрошприцы МШ-10 ТУ 5E2.833.106

Шприцы медицинские стеклянные вместимостью 5 см³ ТУ 64-1-378-83

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ ГОСТ 1770-74E

Пипетки вместимостью 1, 5, 10 см³ ГОСТ 20292-74

Пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 см³ ГОСТ 1770-74E

Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка стальная длиной 3 м внутренним диаметром 3 мм

Бидистиллятор ГОСТ 15150-69

Редуктор кислородный ТУ 26-05-235-70

Материалы

Гелий в баллоне ТУ 51-940-80

Водород технический ГОСТ 3022-80

Воздух в баллоне ГОСТ 11882-73

Реактивы

Ариезон L на хроматоне N-супер фракции 0,16-0,20 мм — неподвижная фаза для заполнения хроматографической колонки

Бензол х.ч.	ТУ 6-09-787-76
Толуол х.ч.	ТУ 6-09-787-76
Этилбензол х.ч.	ТУ 6-09-787-76
П-, м-ксилол х.ч.	ТУ 6-09-915-76
О-ксилол	ГСО 2913-84
Щавелевая кислота ч.	ГОСТ 22180-76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных смесей, установление градуировочной характеристики.

Приготовление стандартных смесей

Для построения градуировочного графика собирают кровь, не содержащую исследуемых компонентов и готовят серию рабочих стандартных растворов.

Исходный стандартный раствор для градуировки: в колбу на 1000 см³ с дистиллированной водой вводят микрошприцем по 10 мм³ бензола, толуола, этилбензола, по 15 мм³ п-, м-ксилола и о-ксилола. Весовое содержание компонентов в исходной стандартной смеси составляет (с учетом плотности и содержания основного вещества) бензол — 8,79 мкг/см³, толуол — 8,66 мкг/см³, этилбензол — 8,67 мкг/см³, п-, м-ксилол — 13,20 мкг/см³, о-ксилол — 13,20 мкг/см³. Срок хранения — 3 ч.

Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (гелия) с расходом 30 см³/мин при температуре 200°С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных смесях ароматических углеводородов. Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме (мм²) от массы компонента (мкг) и строится по 4 сериям стандартных растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 5 стандартных растворов, готовят в мерных пробирках объемом 10 см³. Для этого в каждую пробирку вносят по 5 см³ крови и добавляют исходную стандартную смесь для градуировки в соответствии с таблицей IV.11. Срок хране-

ния — 3 ч.

В хроматографическую колонку через испаритель вводят по 5 см³ парогазовой пробы каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях:

температура термостата колонок	95°С;
температура испарителя	150°С;
температура детектора	100°С;
расход газа-носителя (гелия)	30 см ³ /мин;
расход водорода	30 см ³ /мин;
расход воздуха	300 см ³ /мин;
шкала измерителя тока	10 Ч 10 ⁻¹² А;
скорость диаграммной ленты	240 мм/ч;
время удерживания бензола	2 мин 10 с;
толуола	3 мин 45 с;
этилбензола	7 мин 00 с;
п-, м-ксилола	7 мин 50 с;
о-ксилола	8 мин 30 с.

На полученной хроматограмме определяют площади пиков определяемых компонентов и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют 1 раз в неделю и при смене партии реактивов.

Таблица IV.11. Стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации ароматических углеводородов (фрагмент шкалы) [42]

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
БЕНЗОЛ					
Объем исходной стандартной смеси (8,79 мкг/см ³) мм ³	5	10	15	20	25
Содержание бензола в 5 см ³ крови, мкг/см ³	0,0087	0,0180	0,0270	0,0350	0,0440
ТОЛУОЛ					
Объем исходной стандартной смеси (8,66 мкг/см ³), мм ³	5	10	15	20	25
Содержание толуола в 5 см ³ крови, мкг/см ³	0,0087	0,0170	0,0260	0,0350	0,0440
ЭТИЛБЕНЗОЛ					
Объем исходной стандартной смеси (8,67 мкг/см ³), мм ³	5	10	15	20	25
Содержание этилбензола в 5 см ³ крови, мкг/см ³	0,0087	0,0170	0,0260	0,0350	0,0440
П-, М-КСИЛОЛ					
Объем исходной стандартной смеси (13,2 мкг/см ³), мм ³	5	10	15	20	25
Содержание п-, м-ксилола в 5 см ³ крови, мкг/см ³	0,0130	0,0260	0,0400	0,0530	0,0700
О-КСИЛОЛ					
Объем исходной стандартной смеси (13,2 мкг/см ³), мм ³	5	10	15	20	25
Содержание о-ксилола в 5 см ³ крови, мкг/см ³	0,0130	0,0260	0,0400	0,0530	0,0700

Отбор проб

Отбор венозной крови в объеме 10 см³ производится в тщательно вымытую стеклянную пробирку с притертой пробкой. Анализ крови проводить сразу или хранить в холодильнике не более 5 суток.

Выполнение измерений

Во флакон из-под пенициллина помещают 5 см³ исследуемой биопробы, подкисляют 10%-ным раствором щавелевой кислоты. Флакон закрывают резиновой пробкой и ставят в металлический цилиндр с просверленными в стенках отверстиями и навинчивающейся крышкой. Цилиндр с флаконом погружают на 2/3 высоты в кипящую водяную баню. По истечении 5 мин отбирают шприцем из флакона 5 см³ парогазовой фазы и вводят ее в колонку хроматографа. На хроматограмме рассчитывают площадь пика и по градуировочной характеристике определяют концентрацию ароматических углеводородов в биопробе.

Вычисление результатов измерений

На хроматограмме рассчитывают площадь пика и по градуировочной характеристике определяют концентрацию бензола, толуола, этилбензола, п-, м-ксилола, о-ксилола в биопробе.

Результат измерения содержания компонента в биопробе определяется путем трехкратного замера с учетом среднего квадратичного отклонения. Результат анализа представляют в виде:

$$X_{\text{ср}} \pm 0,165 \sigma X_{\text{ср}},$$

где $X_{\text{ср}}$ — среднее значение замеренных концентраций, мкг/см³.

5.3. Газохроматографический метод количественного определения ароматических аминосоединений (анилин, N-метиланилин, о-толуидин, N,N-диметиланилин, N-этиланилин, N,N-диэтиланилин) в биосредах (моча) МУК 4.1.766-99

Методика обеспечивает определение ароматических аминосоединений в моче в диапазоне концентраций:

анилин	0,045–2,0 мкг/см ³
N-метиланилин	0,060–3,2 мкг/см ³
о-толуидин	0,040–4,2 мкг/см ³
N,N-диметиланилин	0,050–5,2 мкг/см ³
N-этиланилин	0,045–3,0 мкг/см ³
N,N-диэтиланилин	0,150–5,2 мкг/см ³

Особенностью токсического действия ароматических аминосоединений являются функциональные нарушения центральной нервной системы, печени. Ароматические аминосоединения вызывают дерматиты, экземы и развитие аллергии.

Методика основана на предварительном концентрировании анализируемых соединений из биологического материала экстракцией хлороформом и последую-

щего газохроматографического анализа хлороформенного экстракта.

Измерение концентрации ароматических аминокислот выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Нижний предел измерения в объеме пробы:

анилин	0,045 мкг,
N-метиланилин	0,060 мкг,
о-толуидин	0,040 мкг,
N,N-диметиланилин	0,050 мкг,
N-этиланилин	0,045 мкг,
N,N-диэтиланилин	0,050 мкг.

Определению не мешают ацетон, ароматические углеводороды и алифатические спирты. Длительность анализа, включая экстракцию пробы, — 40 мин.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

При выполнении применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы. Допускается применение других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и химреактивов с аналогичными метрологическими характеристиками.

Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические	ГОСТ 24104-80Е
Секундомер «Агат»	ГОСТ 5072-79Е
Микрошприцы МШ-10	ТУ 5Е2.833.106
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 1770-84
Колбы мерные, вместимостью 100, 1000 см ³	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки, вместимостью 1, 5, 10 см ³	ГОСТ 20292-74
Воронка делительная	ГОСТ 23932-79

Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка стальная длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм

Бидистиллятор	ГОСТ 15150-69
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70
Ротационный испаритель типа ИР-1, ИР-1 М или аналогичный	
Центрифуга СМ-4, 3000 об/мин	

Материалы

Гелий в баллоне	ТУ 51-940-80
Водород технический	ГОСТ 3022-80
Воздух в баллоне	ГОСТ 11882-73

Реактивы

3% OV-1 на хроматоне N-супер фракции 0,16-0,20 мм — неподвижная фаза для заполнения хроматографической колонки

Анилин ч.д.а.	ГОСТ 5810-78
N-метиланилин технический	ТУ 6-02-571-81
N,N-диметиланилин ч.д.а.	ГОСТ 5855-78
O-толуидин ч.д.а.	ГОСТ 10205-73
N-этиланилин технический	ТУ6214-12-37-77
N,N-диэтиланилин ч.д.а.	ГОСТ 10162-75
Дифенил ч.д.а.	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Хлорид натрия х.ч.	ГОСТ 4233
Хлороформ фарм.	ГОСТ 20015-88

Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных смесей, установление градуировочной характеристики.

Приготовление стандартных смесей

Для построения градуировочного графика собирают мочу, не содержащую исследуемых компонентов, и готовят серию рабочих стандартных растворов.

Стандартные растворы аминоксоединений и внутреннего стандарта готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³ с содержанием этих веществ 20, 30, 50, 60, 70 мг и дифенила с содержанием 100, 90, 70, 60, 50 мг в хлороформе.

Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (гелия) с расходом 55 см³/мин при температуре 300°С в течение 18 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом внутреннего стандарта (в качестве внутреннего стандарта — дифенил). Она выражает зависимость калибровочных коэффициентов (K_i/st) от отношения площадей пиков на хроматограмме (S_i/S_{st}) и строится по 5 сериям стандартных растворов для градуировки. Для этого в каждую колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество хлороформа и взвешивают, затем прибавляют аминоксоединения и внутренний стандарт и взвешивают колбу повторно. Объем доводят до метки хлороформом и по разности результатов первого и второго взвешиваний вычисляют массу аминоксоединений и внутреннего

стандарта. Срок хранения — 3 ч.

Таблица IV.12. Стандартные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации аминосоединений (фрагмент шкалы)

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
Масса АНИЛИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса N-МЕТИЛАНИЛИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса О-ТОЛУИДИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса N-ЭТИЛАНИЛИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0
Масса ДИФЕНИЛА в 10 мм ³ хлороформа, мкг	10,0	9,0	7,0	6,0	5,0

В хроматографическую колонку через испаритель вводят по 10 мм³ каждого стандартного раствора и анализируют в условиях:

температура термостата колонок	110°C,
температура испарителя	180°C,
температура детектора	120°C,
скорость программирования температуры	3°C/мин,
расход газа-носителя (гелия)	55 см ³ /мин,
расход водорода	33 см ³ /мин,
расход воздуха	300 см ³ /мин,
шкала измерителя тока	10 Ч 10 ⁻¹² А,
скорость диаграммной ленты	240 мм/ч,
время удерживания: хлороформа	1 мин 45 с,
анилина	6 мин 15 с,
N-метиланилина	9 мин,
о-толуидина	9 мин 15 с,
N,N-диметиланилина	9 мин 50 с,
N-этиланилина	11 мин,
N,N-диэтиланилина	20 мин,
дифенила	37 мин.

На хроматограмме находят значение площадей пиков и внутреннего стандарта и вычисляют калибровочные коэффициенты на основании анализа бинарных смесей: анилин-дифенил, N-метиланилин-дифенил, о-толуидин-дифенил, N,N-диметиланилин-дифенил, N-этиланилин-дифенил и N,N-диэтиланилин-дифенил. Значение калибровочного коэффициента вычисляют по формуле:

$$S_{cm} \cdot Q_i$$

$$K_i/cm = \frac{Q_i}{S_i \cdot Q_{cm}},$$

где S_i , S_{cm} — площади пиков исследуемого компонента и стандарта, мм²; Q_i , Q_{cm} — количество исследуемого компонента и стандарта, мг.

По результатам 5 измерений определяется среднее значение калибровочного коэффициента K_i/cm и строится градуировочный график в координатах калибровочный коэффициент — отношение площадей пиков S_i/S_{cm} .

Градуировку проверяют 1 раз в неделю и при смене партии реактивов.

Отбор проб

Отбор проб мочи в объеме 100 см³ производится в тщательно вымытый стеклянный сосуд с притертой пробкой. Анализ мочи проводить сразу или хранить в холодильнике не более 12 ч после отбора пробы.

Выполнение измерений

Анализируемую пробу мочи в количестве 100 см³ помещают в делительную воронку, добавляют 30 г (хлорид натрия) и 10 см³ хлорформа. Содержимое воронки интенсивно встряхивают 15 мин, после отстаивания хлороформенный экстракт сливают в пробирку и центрифугируют для денатурации белка 20 мин. Полученный центрифугат упаривают на ротационном испарителе и проводят газохроматографический анализ.

Вычисление результатов измерений

Расчет концентрации анилина, N-метиланилина, о-толуидина, N,N-диметиланилина, N-этиланилина, N,N-диэтиланилина (мкг/см³) в биопробе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{S_i \cdot m_{cm} \cdot K_i/cm \cdot 1000}{S_{cm} \cdot V},$$

где C — концентрация анализируемых соединений в биопробе, мкг/см³; S_i , S_{cm} — площади пиков компонентов и стандарта, мм²; K_i/cm — калибровочный коэффициент; m_{cm} — навеска стандарта, мг; V — объем пробы, см³.

Методические указания по определению концентраций химических веществ в биосредах предназначены для использования в системе Госсанэпиднадзора России, в лечебных и научных учреждениях, работающих в области профпатологии и экологии человека и научно-исследовательских институтах, занимающихся вопросами гигиены окружающей среды [42].

Исчерпывающие сведения о допустимых уровнях содержания вредных веществ (промышленных ядов) в различных биосредах (кровь, моча, сыворотка и плазма крови, лимфоциты и эритроциты, жировые ткани, выдыхаемый воздух) собраны в фундаментальном справочнике [138].

Литература (глава IV)

1. Sample preparation for biomedical and environmental analysis. Eds. Stevenson D., Wilson I.D., New-York: Plenum Press, 1994, p. 246.
2. Shibamoto T., Chromatographic analysis of environmental and food toxicants. New-York: Marcel Dekker, 1998, p. 344.
3. Djien Liem A.K. — TRAC: Trends Anal. Chem., 1999, v. 18, N 6, p. 423-439; N 7, p. 499-507.
4. Olivas Riansares Minoz e.a. — Anal. chim. acta, 1994, v. 286, N 3, p. 357-370.
5. Quevauviller P. e.a. — TRAC: Trends Anal. Chem., 2000, v. 19, N 2-3, p. 180-188.
6. Szakova J., Mader P. — Chem. Listy, 1994, v. 88, N 3, p. 164-176.
7. Lobinski R., Szpunar J. — ICP Inf. Newslett., 1999, v. 25, N 7, p. 518.
8. Peycheran C. e.a. — Там же, 1996, v. 22, N 5, p. 362.
9. Rodriguez P. I. e.a. — Там же, 1998, v. 24, N 6, p. 7.
10. Hoffer F. — Lab. Prax., 1991, v. 15, N 10, p. 824-834.
11. Hoffer F. — Lab. Prax., 1992, v. 16, N 5, p. 506-508.
12. Uganik A. — J. Chromatogr., 1997, v. 693, p. 1.
13. Guetens G. e.a. — LC and GC, 1999, v. 12, p. 115.
14. Bata A. K., Salen G. — J. Chromatogr., 1999, v. 723, p. 1.
15. Bata A. K. e.a. — J. Lipid Res., 1992, v. 33, p. 1403.
16. Tsikas D. — J. Chromatogr., 1998, v. 717, p. 201.
17. Bruckner H., Hausch M. — Там же, 1993, v. 614, p. 7.
18. Jagatiliaka A., Poole C. — Там же, 1993, v. 617, p. 19.
19. Lauko A. e.a. — Analyst, 1993, v. 118, p. 609.
20. Seto Y. — J. Chromatogr., 1994, v. 674, p. 25.
21. Mendis S. E. e.a. — Clin. Chem. (Washington), 1994, v. 40, p. 1485.
22. Reimann I. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1995, v. 353, N 2, p. 206-210.
23. Kochanowski B. K., Morgan S. L. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1998, p. 396.
24. Xu R. e.a. — Fenxi — Huaxue, 1997, v. 25, p. 966.
25. Liebich H. M. — Investigations of Metabolic Disorders by Chromatography. Oxford: Huthig Publ., 1994, p. 200.
26. Uden P. C. — ICP Inf. Newslett, 1995, v. 21, N 6, p. 356.
27. Sunesson A. L. e.a. -J. Chromatogr. (A), 1995, v. 699, N 1-2, p. 203-214.
28. Fan Zhefeng e.a. — Spectrosc. and Spectral Anal. (кит.), 2001, v. 21, N 1, p. 66-68.
29. Weenen H. e.a. — J. Agr. and Food Chem., 1996, v. 44, N 10, p. 3291-3293.
30. Obrechikova D. e.a. — Докл. Българ. АН, 1994, v. 47, № 5, p. 37-39.
31. Dix K. e.a. — J. Chromatogr. Sci., 1987, v. 25, N 4, p. 164-169.
32. Jimenez M., Sergeant R. — J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, v. 12, N 5, p. 597-601.
33. Zhao Y. — ICP Inf. Newslett, 2000, v. 25, N 12, p. 934.
34. Atwood E. S. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1995, p. 272.
35. Lind B. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1993, v. 345, N 2-4, p. 314-317.
36. Brunetto M. e.a. — Analyst, 1999, v. 24, N 10, p. 1493-1499.
37. Fernandez S. M. e.a. — ICP Inf. Newslett., 1997, v. 22, N 12, p. 928-929.
38. Yu Xiaomei e.a. — Anal. Chem., 1999, v. 71, N 15, p. 2998-3002.
39. Зайцева Н. В. и др. — Патент России N 2151395 (2000).
40. Mapelli P. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and App. Spectrosc., 1997, p. 384.
41. Cardinali F. L. — J. Chromatogr. Sci., 2000, v. 38, N 2, p. 49-54.
42. Определение химических соединений в биологических пробах. Сборник методических указаний МУК 4.1.763 — 4.1.779-99. Издание официальное. М.: Минздрав России, 2000, с. 152.
43. Gere D. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Orlando, 1999, p. 890.
44. SUPELCO Chromatography Products Int., 1996, p. A3-A148.
45. HEWLETT — PACKARD Chemical Analysis Consumables and Accessories, 1998/1999, p. 520. Agilent Technologies (Innovating the HP Way) Consumables and Accessories Catalog, 2000/2001, p. 596.
46. Tangerman A. — Clin. Chem., 1997, v. 43, N 6, p. 1003-1009.
47. Zunic W. M. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1995, p. 303 P.
48. Maseda C. e.a. — J. Chromatogr., 1989, v. 490, N 2, p. 313-327.
49. Andrawes E. F. — Там же, 1984, v. 284, N 2, p. 487-490.
50. Cardeal Z. L. e.a. — J. Anal. Toxicol., 1995, v. 19, N 1, p. 31-34.
51. Cardeal Z. L. e.a. — Chromatographia, 1993, v. 37, N 11, p. 613-617.
52. Ishii A. e.a. — Anal. Chem., 1998, v. 70, N 22, p. 4873-4876.
53. Rizov N. e.a. — Khig. Zdraveopaz. (болг.), 1987, v. 30, p. 67-69.
54. Out E. O. e.a. — Int. J. Environ. Anal. Chem., 1996, v. 63, N 1, p. 81-90.
55. Application of the HP Capillary Electrophoreses System. Hewlett — Packard, v. 1, 1996, p. 84.
56. Dunphy M. e.a. — Anal. Biochem., 1990, v. 24, N 2, p. 381.
57. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 1999, с. 624.
58. Su-Hwei Chen e.a. — J. Chromatogr., 1990, v. 502, N 2, p. 257.

59. Tanaka M. e.a. — Там же, 1988, v. 438, N 2, p. 253.
60. Su-Hwei Chen e.a. — J. Anal. Toxicol., 1994, v. 18, N 2, p. 81-85.
61. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографический анализ газов. Санкт-Петербург: «Анатолия», 2001, с. 426.
62. Yamamoto G. e.a. — Anal. chim. acta, 1989, v. 222, N 1, p. 121-126.
63. VARIAN Chromatography and Spectroscopy Supplies, 2001/2002, p. 654.
64. Grote Ch., Pawliszyn J. — Anal. Chem., 1996, v. 69, N 4, p. 587-596.
65. Brady J. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1995, p. 287 P.
66. Gorsuch A. e.a. — Там же, Orlando, 1999, p. 940.
67. Seifert B. e.a. — Proc. 8th World Clean Air Congr. — Man and Ecosyst., 1989, v. 1, Amsterdam: 1989, p. 253-258.
68. Person A. e.a. — Pollut. Atmos. (фр.), 1991, v. 33, N 130, p. 159-176.
69. Chem. and Ind. (Italy), 1991, N 15, p. 521.
70. Rev. Prat. Froid et Cond. Air, 1991, N 732, p. 90-95.
71. Wessen B., Schoepsk O. — Analyst, 1996, v. 121, N 9, p. 1203-1205.
72. Feldmann J. e.a. — ICP Inf. Newslett., 1996, v. 21, N 9, p. 583.
73. Chau Y. K. — Analyst, 1992, v. 117, N 3, p. 571-575.
74. Richardson S. D. — Anal. Chem., 2000, v. 72, N 18, p. 4477-4496.
75. Dean J. A. — J. Anal. Atom. Spectrom., 1997, v. 12, N 2, p. 19-87.
76. Clement R. E., Yang P. W. — Anal. Chem., 1999, v. 71, N 12, p. 257-292.
77. Rapsomanikis S. — Analyst, 1994, v. 119, N 7, p. 1429-1439.
78. Dirck W. M. R. e.a. — Anal. chim. acta, 1994, v. 286, N 3, p. 309-318.
79. Heemken O. P. e.a. — Anal. Chem., 1997, v. 69, N 11, p. 2171-2180.
80. Pellegrino C. e.a. — TRAC: Trends Anal. Chem., 2000, v. 19, N 2-3, p. 97-106.
81. Caricchia A. M. e.a. — Int. J. Environ. Anal. Chem., 1993, v. 53, N 1, p. 37-52.
82. Martin — Lande I. e.a. — Appl. Organometall. Chem., 1991, v. 5, N 5, p. 399-407.
83. Nagase Makoto, Hasebe Kiyoshi — Anal. Sci., 1993, v. 9, N 4, p. 517-522.
84. Szpunar J. e.a. — ICP Inf. Newslett., 1996, v. 21, N 12, p. 818-819.
85. Pannier F. e.a. — Anal. chim. acta, 1994, v. 287, N 1-2, p. 17-24.
86. Антонович В. П., Безлуцкая И. В. — Журн. аналит. химии, 1996, т. 51, N.1, с. 116-123.
87. Horvat M. e.a. — Talanta, 1990, v. 37, N 2, p. 207-212.
88. Lansens P. e.a. — J. Chromatogr., 1991, v. 586, N 2, p. 329-340.
89. Behlke M. e.a. — Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, 1994, p. 522.
90. Stockwell P. B. e.a. — Там же, 1996, p. 963.
91. Cai Yong, Bayona J. M. — J. Chromatogr., 1995, v. 696, N 1, p. 113-122.
92. Harrington C. F., Catterick T. — ICP Inf. Newslett., 1997, v. 22, N 12, p. 906.
93. Mothes S. e.a. — 18th Symp. Capillar GC, Riva del Gardo (Italy), 1996, p. H12.
94. Minganti V. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1995, v. 351, N 4-5, p. 471-477.
95. Ombaba J. M., Barry E. F. — ICP Inf. Newslett., 1992, v. 18, N 2, p. 100.
96. Natarayi V. e.a. — Там же, 2000, v. 26, N 2, p. 112-113.
97. Chatterjee A. — Talanta, 2000, v. 51, N 2, p. 303-314.
98. Naggy I., Dudas T. — Elemiszervizsg. Kozl., 1988, v. 34, N 3, p. 155-162.
99. Firestone D. e.a. — J. AOAC Int., 1996, v. 79, N 5, p. 1174-1183.
100. Отчет Научн. Совета РАН по аналитической химии за 1998, 1999 гг., М: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 1999 и 2000.
101. Bruner U. e.a. — Chromatographia, 1995, v. 40, N 7-8, p. 399-403.
102. Adams F. C. e.a. — ICP Inf. Newslett., 1997, v. 23, N 6, p. 461.
103. Gelbrecht J. e.a. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1998, v. 362, N 1, p. 47-53.
104. Cahill T. M. e.a. — Anal. Chem., 1999, v. 71, N 20, p. 4465-4471.
105. Heisterkamp M., Adams F. C. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1998, v. 362, N 5, p. 489-493.
106. Новикова К. Ф., Алдошина Т. В. — Всеросс. симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза. М.: 1998, с. 102.
107. Clarkson P., Cooke M. — Anal. chim. acta, 1996, v. 335, N 3, p. 253-259.
108. Korczynski S. L. — J. Chromatogr., 1989, v. 463, N 2, p. 253-260.
109. Яшин Я. И., Яшин А. Я. — Журн. аналит. химии, 2001, т. 56, № 3, с. 231-245.
110. Тезисы докл. IV Всеросс. конф. Анализ объектов окруж. среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2000» с межд. участием, Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2000, сс. 60, 72, 82, 114, 130, 168, 171, 204, 232, 324, 366.
111. Материалы, принадлежности и оборудование для хроматографии. ЗАО БиоХимМак СТ. М.: 000 «МАКС Пресс», 2000, с. 34.
112. Инструкция по применению специальных патронов ДИАПАК. ЗАО БиоХимМак СТ, М.: 2000, с. 9.
113. Lin Y. e.a. — Anal. Lett., 1995, v. 28, N 8, p. 1465-1481.
114. BRUCKER Analytische Messtechnik GmbH (Germany) Moscow, 1996, p. 15.
115. BRUCKER Report, 1996, N 143, p. 1-50.
116. LC-NMR Brucker, 1998.
117. Spraul M. e.a. — Pharm. and Biomed. Analysis, 1992, v. 10, p. 601.
118. Peng Sean X. e.a. — Anal. Chem., 2000, v. 72, N 8, p. 1913-1917.

119. Kruggel S., Ulrich S. — Fresenius' J. Anal. Chem., 1999, v. 364, N 7, p. 654-655.
120. Савчук С. А. и др. — Журн. аналит. химии, 2000, т. 55. № 4, с. 430-442.
121. Kalasinsky K. S. e.a. — J. Anal. Toxicol., 1995, v. 19, N 6, p. 412.
122. Marquet P. e.a. — J. Chromatogr. (B), 1997, v. 700, p. 77.
123. Hall B. J. e.a. — Anal. Chem., 1998, v. 70, p. 1788.
124. Nakanara Y., Kikura R. — J. Chromatogr. (B), 1997, v. 700, p. 83.
125. Kraemer T., Maurer H. H. — Там же, 1998, v. 713, p. 163.
126. Drummer O. H. — Там же, 1998, v. 713, p. 201.
127. Рекламный проспект 000 СИБИРТЕХ Новосибирск, 2001. ЭХО-Е — серия высокочувствительных газовых хроматографов со сменными детекторами.
128. Грузнов В. М. — Автореферат докт. диссертации, Конструкторско-технол. ин-т геофиз. и экол. приборостроения Объединенного инт-та геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск, 1999.
129. Alltech Chromatography Catalog 400, 1997, p. 800.
130. Зенкевич И. Г., Косман В. М. — Методы количественного хроматографического анализа лекарств. Пособие для фармацевтических работников. Санкт-Петербург: СПб гос. хим-фармацевт. академия, 1999, с. 80.
131. Brettell T.A., Saferstein R. — Anal. Chem., 1997, v. 69, p. 123-143.
132. Pfefer K. — Mass Spectral and Gas chromatographic Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutions and their metabolites. 2nd ed., Weinheim: VCH, 1992.
133. Allenmark S. G. — Chromatographic Enantioseparation: Methods and Application (2nd Ed.) Prentice Hall, 1991, p. 244.
134. Konig W. A. — Gas Chromatography Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins. Huthig, 1992, p. 168.
135. Клюев Н.А. и др. — Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001, с. 210.
136. Клюев Н.А. — Журн. аналит. химии, 1996, т. 51 № 2, с. 163-172.
137. Жильников В.Г. и др. — Журн. аналит. химии, 1991, т. 46, № 9, с. 1938-1944.
138. Casarett and Doull's Toxicology. The basic science of Poisons. Fifth Ed., New York e.a.: Mc Grow Hill, Health Professions Division, 1998, p. 1016.

Глава V. Пищевые продукты

Анализ пищевых продуктов на содержание токсичных химических веществ приобретают все большее значение по мере роста загрязнения природной среды обитания, особенно воды, а также вследствие применения удобрений и пестицидов [1–3].

При современной обработке сельскохозяйственных продуктов и пищевого сырья часто приходится пользоваться химическими реактивами. Ниже перечислены некоторые из таких реактивов и их назначение [2]:

- Удобрения (увеличивают урожайность)
- Пестициды (используются для борьбы с сорняками и насекомыми — вредителями)
- Антибиотики (защищают животных от инфекций)
- Гормоны (ускоряют рост животных)
- Красители (улучшают привлекательность пищевых продуктов)
- Консерванты и противокислители (увеличивают срок хранения)
- Природные и искусственные подслащивающие средства и вкусоароматические добавки (улучшают вкус)
- Природные и искусственные витамины (повышают питательную ценность пищевых продуктов)
- Углеводы (используются в пищевых продуктах в качестве связывающих веществ)

Подобные химические реактивы повышают эффективность производства и (благодаря этому) повышают конкурентоспособность и прибыль. Однако, если вносимые количества оказываются выше конкретных норм, наличие таких добавок может оказаться опасным для здоровья человека.

В большинстве стран разработаны нормативные требования, ограничивающие допустимое содержание химических добавок, остаточных количеств и загрязняющих веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Требуется тщательный контроль обеспечения требований таких нормативов (стандартов), чтобы избежать превышения дозволённых уровней. Для оценки соответствия нормативным требованиям разработаны аналитические методы, способствующие определению вида веществ и их концентраций в пищевых продуктах. Приходится проверять как сами продукты, так и сырье. Для защиты прав потребителя, такими исследованиями занимаются и специализированные лаборатории [2].

Определение вредных примесей в пищевых продуктах выполняют хроматографическими методами (ГХ, ВЭЖХ, ГХ/МС, ВЭЖХ/МС и др.). Наличие селективных детекторов и легкость подключения к масс-спектрометру (для надежной идентификации целевых компонентов) делают газовую хроматографию наиболее популярным хроматографическим методом в анализе пищевых продуктов [1, 3].

Высокоэффективная жидкостная хроматография дает возможность разделять и обнаруживать вещества при комнатной температуре. По этой причине, официальные организации (такие как Управление по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметических средств при Министерстве торговли США) рекомендовало пользоваться этим методом для анализа не стойких к нагреву, нелетучих и сильно полярных веществ [2].

Капиллярный электрофорез — относительно новый, но быстро внедряемый метод разделения. Однако, он еще не используется для рутинного анализа пищевых продуктов и продовольственного сырья. Первоначально, капиллярным электрофорезом пользовались (главным образом) для анализа биологических макромолекул. Тем не менее, этот метод дает возможность разделения аминокислот; оптических изомеров лекарственных средств; витаминов; пестицидов; неорганических ионов; органических кислот; красителей и поверхностно-активных веществ [2].

1. Газовая хроматография

Многие анализы могут быть выполнены как методом газовой хроматографии, так и с помощью ВЭЖХ. Первый из методов применяют чаще для обнаружения в пищевых продуктах примесей летучих органических соединений (ЛОС), например, в варианте парофазного анализа, а ВЭЖХ используют при определении высокомолекулярных органических соединений, которые разлагаются даже при умеренно высокой температуре (50–100°C).

Выбор метода анализа (ГХ или ВЭЖХ) зависит от многих условий (см. рис. V.1), главным из которых является химическая природа сорбата (целевого, контролируемого компонента).

С помощью газохроматографического анализа [1] решают две основные задачи в области контроля пищевых продуктов: определение пищевой ценности продуктов питания и оценка их безопасности. Пищевую ценность определяют из содержания аминокислот в белках, жирных кислот и глицеридов в жирах, углеводов, органических кислот и витаминов в разных пищевых продуктах. Нужно отметить, что в последние годы многие из этих анализов выполняются и с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии [1, 2].

Для оценки безопасности пищевых продуктов в них определяют различные загрязняющие компоненты, пищевые добавки (консерванты, антиоксиданты, подслащивающие вещества, красители и др.), выявляют их фальсификацию, оценивают доброкачественность и свежесть пищевых продуктов (выявляют ранние стадии порчи и оценивают допустимые сроки хранения пищевых продуктов) [1].

Основные загрязняющие вещества в пищевых продуктах, определяемые с помощью газовой хроматографии, включают пестициды, нитрозоамины, микро-

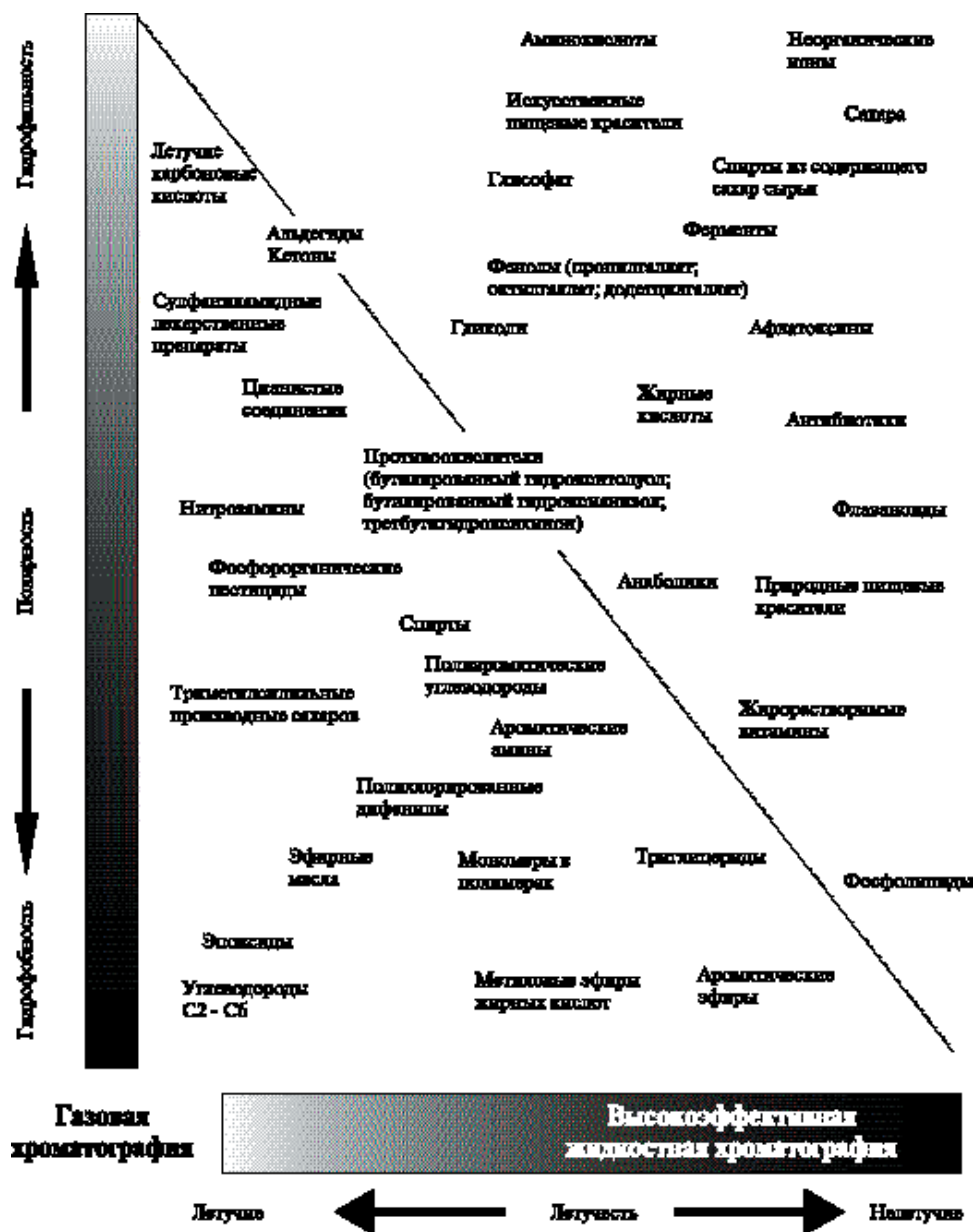


Рис. IV.1. Выбор среды носителя (газа-носителя или подвижной фазы) в зависимости от химических свойств анализируемых веществ [2].

токсины (афлатоксины, охратоксин А, зеараленон и др.), полиядерные ароматические соединения, биогенные амины и другие [1–3]. Следует отметить, что загрязнение пищевых продуктов возможно и вследствие проникновения вред-

ных веществ из материалов упаковки, в частности хлористого винила, бензола, фталатов и др. [4].

В мясных продуктах определяют анаболические стероиды, гормоны и некоторые другие типы фармацевтических препаратов [5]. Отдельная очень важная область применения ГХ — это анализ состава аромата пищевых продуктов. В этой области достигнуты большие успехи [6–9], так что можно определенно утверждать, что ныне почти нет пищевых продуктов, аромат которых не был бы изучен с помощью высокоэффективных капиллярных колонок [8, 9].

В последние годы возникло новое направление — энантиоселективный анализ с помощью капиллярной газовой хроматографии [10]. По соотношению оптических изомеров в компонентах пищевых продуктов можно однозначно определить, является ли данный продукт натуральным или синтетическим.

Широкое внедрение надежных газохроматографических методов для анализа пищевых продуктов способствует улучшению их качества [11, 12] за счет уменьшения содержания остатков пестицидов в овощах и фруктах, исключения запрещенных добавок, исключения превышения допустимого уровня разрешенных добавок, выявления фальсифицированных продуктов, уменьшения концентрации биогенных аминов в сырах, пиве, винах, уменьшения содержания гормонов в пище, уменьшения содержания транс-изомеров жирных кислот в маргаринах и других жирах, исключения использования триптофана, произведенного генной технологией, исключение неразрешенных процессов при обработке пищевых продуктов, в частности радиационной обработки и др.

В природных жирах преобладают цис-изомеры жирных кислот. Недавно обнаружено, что транс-изомеры жирных кислот повышают содержание липопротеинов низкой плотности и уменьшают концентрацию липопротеинов высокой плотности в крови, что может способствовать развитию атеросклероза. Разработанная методика газохроматографического разделения и анализа всех изомеров жирных кислот заставила производителей в несколько раз уменьшить содержание транс-изомеров в маргарине [13].

С помощью газовой хроматографии было выявлено, что в некоторых сырах содержится много нежелательных физиологически активных биогенных аминов. После использования в пищевых продуктах L-триптофана, полученного с помощью генной биотехнологии в Японии, тысячи людей заболели новой болезнью и десятки умерли. С помощью газовой хроматографии были выявлены, что эти трагические последствия произошли вследствие токсических загрязнений в триптофане (было обнаружено 60 примесей) [1].

Много публикаций имеется по газовой хроматографии алкогольных изделий и другой спиртосодержащей продукции [14]. В 1997 г. в России вышел ГОСТ по определению микропримесей в водке и пищевом этиловом спирте [15] с помощью метода газовой хроматографии. По хроматографическому анализу пищевых продуктов опубликованы монографии [2, 3, 16–18] и, в частности по определению летучих компонентов в пище методом head-space [19], по многомерной ГХ для анализа ароматов пищевых продуктов [20, 21], по определению в пищевых продуктах жирных кислот [22] и микотоксинов [23].

1.1. Пестициды

Способы извлечения следовых количеств пестицидов из продуктов питания те же, что и в анализе твердых образцов (почва, донные отложения, твердые отходы и др.) и биосред (см. главы III и IV). После гомогенизации образца (например, растиранием в ступке) контролируемые компоненты выделяют с помощью ЖЖ-экстракции или СФЭ [3, 24], усиленной растворителями экстракции (вариант СФЭ) [25] или методом ТФЭ [3, 25].

Изучение различных вариантов экстракции пестицидов (карвофуран, атразин, метолахлор, хлорпирифос) из образцов детского питания с последующим определением методом ГХ/МС или с помощью иммуноферментного анализа показало [25], что извлечение для комбинации СФЭ/иммуноферментный анализ было меньше 50%, а в случае СФЭ/ГХ/МС оно превышало 80% в высушенных образцах детского питания. Однако при этом от 10 до 60% пестицидов теряется в процессе высушивания замораживанием пробы. Традиционная комбинация ТФЭ/ГХ/МС позволяет добиться более чем 80%-ного извлечения пестицидов из фруктов и овощей.

Последний способ используется в практической экоаналитике особенно часто. Рассмотрим его подробнее на примере определения пестицидов в образцах фруктов и овощей, выполненного в лаборатории пестицидов Канадского центра с/х и пищевых продуктов [26].

Образец (50 г) гомогенизируют в 100 мг ацетонитрила, добавляют 10 г NaCl и снова гомогенизируют в течение 5 мин. Центрифугируют 13 мл ацетонитрильного (органического) слоя с высокой скоростью в течение 5 мин. Выпаривают 10 мл полученного раствора до объема 5 мл в токе азота при 35°C. Переносят пробу в экстракционную трубку для ТФЭ (ENVI-Carb, 6 мл, 500 мг) — см. раздел 2.3 в главе II. Элюируют пестициды 20 мл смеси ацетонитрил/толуол (3:1). Концентрируют элюат до 2 мл в роторном испарителе (рис. V.2). Добавляют (2 Ч 10 мл) ацетона, концентрируют раствор до 2 мл после каждого добавления. Добавляют к раствору 50 мкл цис-хлордана в ацетоне (500 нг/мл) и затем разбавляют до 2,5 мл ацетоном.

Полученный раствор (2 мкл) анализируют методом ГХ/МС на капиллярной колонке (30 м Ч 0,25 мм) с силиоксаном (14% цианопропилфенил/86% диметил), пленка 0,15 мкм при программировании температуры от 70°C (2 мин) до 130°C со скоростью 25°C/мин, от 130 до 220°C со скоростью 2°C/мин и от 220 до 280°C (4,6 мин) со скоростью 10°C/мин. Газ-носитель гелий, температура МСД 285°C. Полученная в этих условиях хроматограмма приведена на рис. V.3. Из нее видно, что экстракт из пустой трубки также содержит неизвестные примеси (верхняя хроматограмма), но в анализируемой пробе (нижняя хроматограмма, величина сигнала в 5 раз выше, чем при холостом определении) влияние этих примесей (выходят на 10 и 25 мин) незначительно: они не перекрываются с пиками целевых компонентов — дифениламина и метоксихлора и не мешают их определению.

Найти пики пестицидов на хроматограмме сложной по составу реальной матрицы достаточно трудно и, как правило, одной комбинации ГХ/МС бывает недостаточно. Достоверность идентификации существенно возрастает при допол-

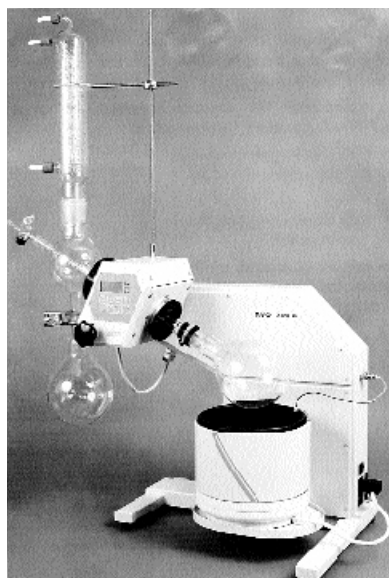


Рис. V.2. Современный роторный испаритель (Чехия), работающий в автоматическом режиме. Скорость ротации 0–200 оборотов/мин. Емкость колбы 2 л. Температура бани до 180°C. Точность регулирования температуры $\pm 1^\circ\text{C}$ (до 100°C) и $\pm 3^\circ\text{C}$ (до 180°C).

нительном применении ГХ/АЭД [27]. Такая комбинация (ГХ/МС/АЭД) благодаря использованию элементспецифического АЭД дает возможность практически однозначной идентификации гетероатомов (галогены, сера, азот, фосфор и др.) в случае использования информации о масс-спектрах, величинах удерживания и сигнала АЭД на гетероатомы [28–30]. Подобные методики позволяют одновременно детектировать и подтвердить наличие пестицидов в образцах пищевых продуктов за одно определение, а C_H составляет 1 нг (20 нг/мл пестицида в экстракте образца) [30].

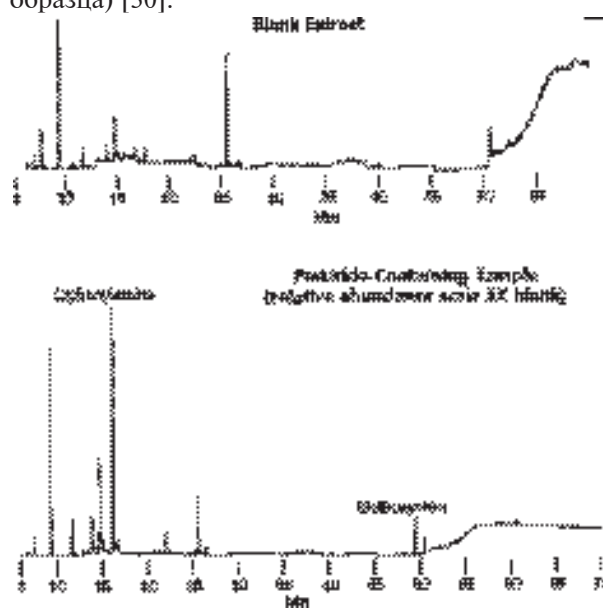


Рис. V.3. Хроматограмма остаточных количеств пестицидов в фруктах, полученная методом ТФЭ/ГХ [26]. Пояснения в тексте.

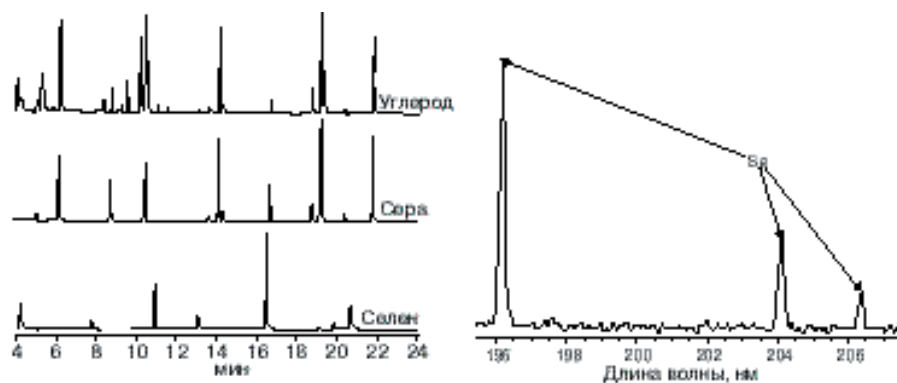


Рис. V.4. Хроматографические профили углерода, серы и селена в экстракте чеснока, полученные с помощью АЭД [31]. Селен образует три характерные атомные линии от 196 до 206 нм.

Уникальная специфичность АЭД к элементам не требует дополнительной идентификации целевых компонентов, что очень наглядно видно из рис. V.4 и V.5. На рис. V.4 показаны результаты специфического детектирования селена и серы в чесноке на фоне летучих углеродсодержащих соединений при длине волны 196,1–206 нм (селен), 193,1 нм (углерод) и 180,7 нм (сера). Как видно из рис. V.4, на хроматограммах селена и серы отсутствуют пики углеродсодержащих соединений и, наоборот, на хроматограмме соединений углерода нет пиков элементов. В отдельном эксперименте в варианте парофазного анализа с АЭД можно идентифицировать и индивидуальные соединения серы и селена — алкилселениды, алкилтиоселениды, эфиры селеновой кислоты, алкилмоно-, ди- и трисульфиды и др. [32]

Аналогичная четкость наблюдается и на элементспецифических хроматограм-

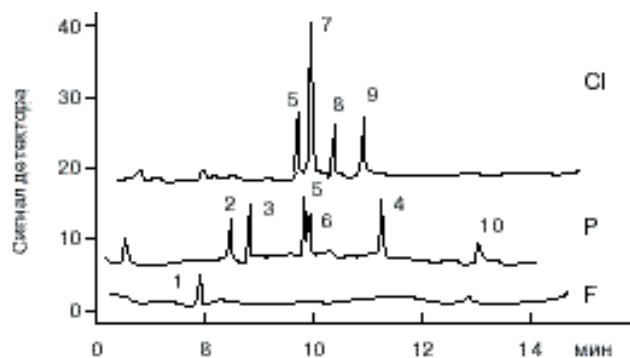


Рис. V.5. Хроматограмма экстракта пестицидов, выделенного из зеленого лука (хлор-, фтор- и фосфорсодержащие пестициды), полученная [32] с помощью атомно-эмиссионного детектора: 1 — этальфлуралин; 2 — диметоат; 3 — диазинон; 4 — хлорталонил; 5 — хлорпирифос; 6 — паратион; 7 — диметилхортал; 8 — фолпет; 9 — диэльдрин; 10 — метилазинфос.

мах остаточных количеств пестицидов в экстракте зеленого лука (рис. V.5). По этим хроматограммам и величинам удерживания эталонных соединений можно идентифицировать все пестициды, загрязняющие растение.

При определении пестицидов одного класса (например, хлор-, фосфор- или азотсодержащих токсикантов) для надежной идентификации целевых компонентов бывает достаточно одного селективного детектора (ТИД, ПФД, ХЛД, ЭЗД или детектора Холла) или их комбинации [27]. Оригинальная экспрессная отечественная методика с применением минихроматографа ЭХО-М или ЭХО-EW с поликапиллярными колонками (см. также главы I и IV) позволяет в течение 140 с определить 10–12 пестицидов в овощах и продуктах питания [33].

Анализ корнеплодов (морковь, свекла и др.) связан с продолжительной пробоподготовкой и выполняется в стационарных условиях. При этом достаточно одного прибора на несколько технологических установок, непрерывно занятых подготовкой жидких проб методом экстракции. Например, в Государственном центре агрохимслужбы «Московский» ежегодно на одном приборе ЭХО-М анализируется свыше 3000 экстрагированных жидких проб. По быстродействию прибор имеет явное преимущество перед другими газовыми хроматографами. Пороги определения таких ХОП, как ДДЭ, ДДТ, □-ГХЦГ значительно ниже ПДК (0,5 мг/кг), используется ПКК с НЖФ SE-30. (рис. V.6).

При анализе говяжьей печени и мяса рыбы минтай пробы готовились путем измельчения исходных образцов и экстракцией гексаном с последующей очисткой экстрактов серной кислотой и дополнительной хроматографической очисткой по известной методике. Анализ проб осуществлялся на ГХ ЭХО-EW с ЭЗД, содержащим ПКК с НЖФ SE-30. Использовался шприцевой ввод. Объем вводимой пробы 0,2–1 мкл. Температура испарителя 190°C, колонки 140°C, детектора 180°C. Времена удерживания: □-ГХЦГ 26 с, ДДЭ 178 с, ДДТ 347 с. Были определены следующие содержания пестицидов (в мг/кг) в печени и рыбе соответственно:

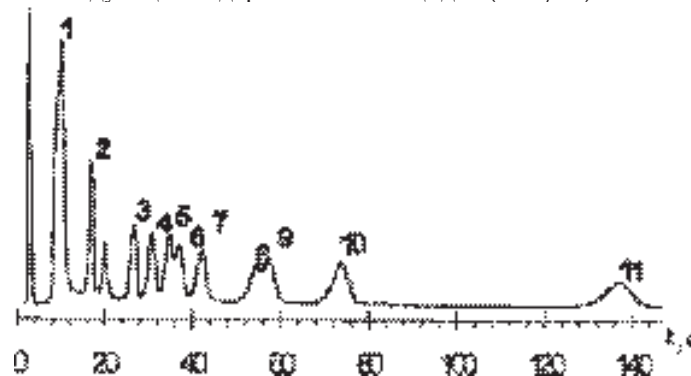


Рис. V.6. Хроматограмма тестовой смеси пестицидов в метаноле (стандарт EPA USA 627). Условия хроматографирования: ЭЗД; ПКК длиной 220 мм с фазой SE-30; рабочая температура 170°C; объемная скорость газа-носителя (аргон) 55 мл/мин. Пики: 1 — слабо разделенные □-HCH, HCB, □-HCH, □-HCH, □-HCH, 2 — гептахлор, 3 — гептаэпоксид, 4 — трансхлордан, 5 — cis-хлордан, 6 — трансноахлор, 7 — p.p.'-DDE, 8 — p.p.'-DDD, 9 — o.p.'-DDT, 10 — p.p.'-DDT, 11 — мирекс [33].

ДДЭ: $0,6 \times 10^{-3}$, 0,13; ДДТ: 0,01, 0,1; α -ГХЦГ: 0,03, 0,2. Как видно, результаты анализа свидетельствуют о наличии остаточных количеств пестицидов, что недопустимо.

Были проведены определения основных хлорорганических пестицидов в яблоках, картофеле, бананах. Пробы готовились путем экстрагирования. Использовался ГХ ЭХО-М. Была подтверждена возможность определения низких концентраций пестицидов в перечисленных продуктах на уровне $0,5 \times 10^{-3}$ мг/кг. Время хроматографического разделения составило не более 300 с. Во всех случаях при анализе продуктов питания было достаточно селективности коротких ПКК для уверенного разделения пестицидов [33].

Новая технология фирмы Вриан (США) [34], основанная на твердофазной дисперсии матрицы (ТФДМ), заключается в гомогенизации образцов пищевых продуктов и одноступенчатой экстракции (см. главу IV). ТФДМ-технология была впервые использована [35] для выделения антибиотиков и гербицидов из молока и молочных продуктов детского питания (матрицы с очень высоким содержанием жиров), а также для экстракции остаточных количеств лекарств (см. главу IV) из образцов тканей животных. Эта техника была разработана в университете штата Луизиана (США) и лицензирована фирмой Вриан.

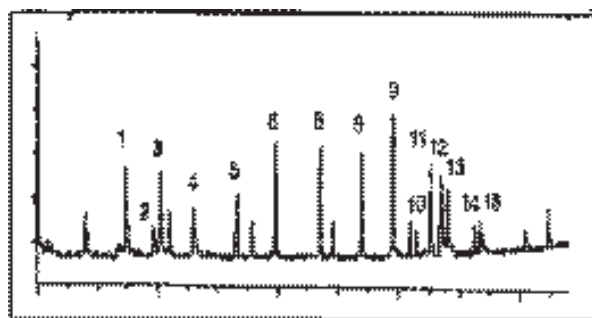
По сравнению с ЖЖ-экстракцией ТФДМ имеет целый ряд преимуществ. Новая технология позволяет за 30 мин достичь более высокой степени извлечения целевых компонентов — гербицидов из овощей и фруктов и пестицидов из мяса, рыбы, овощей, фруктов и различных коммерческих продуктов (в том числе и продуктов детского питания). Процесс экстракции методом ТФДМ требует всего 10 мл растворителя по сравнению с 300 мл для ЖЖ-экстракции. Кроме того, при использовании новой технологии исключается образование эмульсии (подробнее см. главу IV), уменьшается количество отходов и снижаются трудозатраты, а в результате получается более чистый экстракт.

Комплект для ТФДМ (рис. V.7) включает наборы сорбентов Envir Elut (порции по 2 г), экстракционные патроны Bond Elut SPE, полиэтиленовые фриты (пористые фильтры, 20 мкм) и ступку с пестиком для гомогенизации образцов. Каждый комплект имеет материал для 20 экстракций [34].

Хорошее извлечение методом ТФДМ в комбинации с исследованием аналита с помощью ГХ/МС (или ВЭЖХ/МС) позволяет определить компоненты сложной смеси пестицидов в различных пищевых продуктах (рис. V.8), а также гербицидов в овощах при их содержаниях на уровне 0,2 ppm [34].



Рис. V.7. Комплект оборудования для твердофазной дисперсии (экстракции) матрицы пищевых продуктов [34]. Пояснения в тексте.



1. o-EHCC	8. Endosulfan I
2. p-EHCC	9. 4,4'-DDEP Dieldrin
3. Lindane (γ-EHCC)	10. Endrin
4. p-EHCC	11. Endosulfan II
5. Heptachlor	12. 4,4'-DDEB
6. Aldrin	13. Endosulfan sulfate
7. Heptachlor epoxide	14. Endosulfan sulfate
	15. 4,4'-DDET

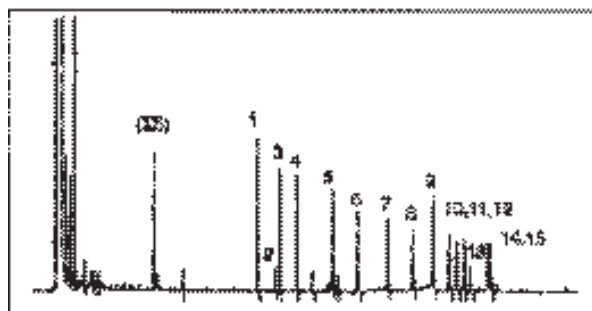


Рис. V.8. Хроматограммы остаточных количеств пестицидов, полученные методом ГХ/МС [34]. А — в лососе. Б — в концентрате куриного супа (детское питание).

1.2. Летучие органические соединения

Летучие органические соединения (ЛОС) могут попадать в пищевые продукты из полимерной упаковки и этикеток (мономеров, растворители, краска, пластификаторы и др.), при технологической обработке продуктов, а также образовываться в процессе длительного хранения в соответствующих условиях.

Полимерные упаковки ЛОС, попадающие в продукты из полимерных материалов (упаковка, этикетки, контейнеры для хранения и т. п.), лучше всего анализировать методом ПФА/ГХ. После нагревания в закрытом сосуде материала этикеток (2,5 Ч 5) см 1 мл паровой фазы вводили в испаритель (220°C) газового хроматографа и разделяли компоненты смеси ЛОС при программировании температуры на капиллярной колонке (30 м Ч 0,53 мм) с HP INNOWax (поперечношитый ПЭГ, пленка 1 мкм) с ПИД (300°C) с использованием гелия (35 см/с или 5 мл/мин) в качестве газа-носителя. Как видно из этой хроматограммы (рис. V.9), за 30 мин разделяются несколько десятков ЛОС, источником которых могут служить краска, клеи, пропитки или летучие компоненты из материала самой этикетки [36].

Аналогичным образом исследуется и состав газовыделений из полимерной

упаковки, контактирующей непосредственно с пищевыми продуктами [37, 38].

ГХ определение летучих веществ, выделяемых из полимерных материалов, осуществляли на газовых хроматографах «Цвет-530» с использованием трех детекторов: мультidetектором — комбинация электронно-захватного и пламенно-ионизационного, и азотно-фосфорного. Высококипящие вещества (пластификаторы и антиоксиданты) определяли и идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе «Varian-3400», соединенным с масс-спектрометром ITD-800 фирмы «Finnigan». Легколетучие соединения (от C_2 до C_{10}) разделяли в режиме программирования температуры на набивной колонке с фазой AT-223 и капиллярной колонке с фазой SE-54 с использованием селективных детекторов. Высококипящие соединения разделяли при программировании температуры на капиллярной колонке с фазой SE-30 и детектировании по полному ионному току и по отдельным массам [4].

Выделение легколетучих соединений из полимеров и концентрирование осуществляли в статической установке для парофазного анализа. Образцы исследуемых полимеров нагревали в стеклянных емкостях при температуре, определяемой условиями эксплуатации и их хранения. Для анализа отбирали парогазовую фазу и вводили в испаритель хроматографа. Выделение высококипящих соединений из полимеров и их концентрирование проводили методом экстракции соответствующими органическими экстрагентами.

В образцах полимеров, используемых для упаковки пищевых продуктов, обнаруживали и идентифицировали винилхлорид, альдегиды, спирты, кетоны, нитрилы, эфиры, ароматические (C_6 – C_{30}) и хлорсодержащие углеводороды, фталаты и другие соединения [4].

Более 20 ЛОС (альдегиды, кетоны, ароматические и парафиновые углеводороды) были выделены из полимерной упаковки пищевых продуктов [37]. Гранулы полимера (0,9 г) нагревали в сосуде с 200 мл воды (внутренний

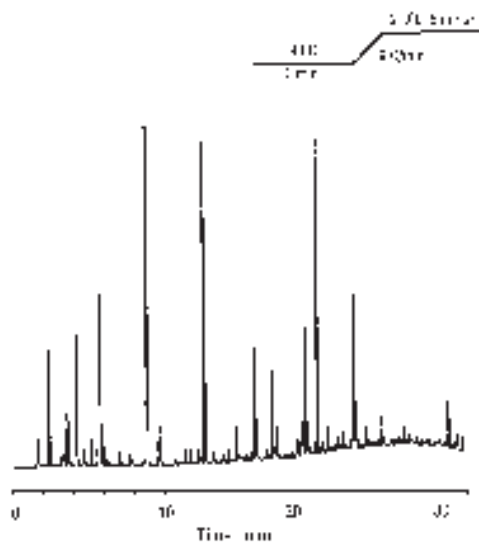


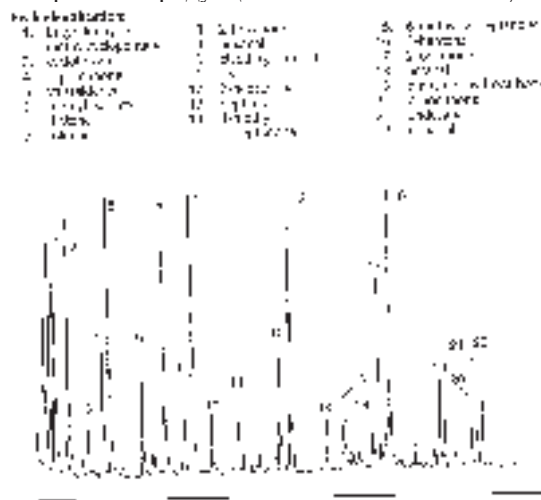
Рис. V.9. Хроматограмма летучих соединений, выделяющихся из этикеток для пищевых продуктов [36]. Пояснения в тексте.

стандарт — 100 нг). Летучие компоненты улавливали в коротком капилляре диаметром 0,53 мм с CP-Sil 8 CB (фенилдиметилполисилоксан) и после термодесорбции разделяли их на капиллярной колонке из плавленного кварца (25 м Ч 0,25 мм) с той же НЖФ, что и в капилляре-ловушке (пленка 0,4 мкм) при программировании температуры (30–110–240°C) со скоростью 5 и 10°C/мин. Эта методика, основанная на ПФА/ГХ/МС, дает возможность определять летучие примеси в полимерных упаковках в интервале содержаний ЛОС ppb — ppt. Хромограмма газовой выделений из полимерной упаковки представлена на рис. V.10.

Метод ПФА/ПИД пригоден и для определения летучих продуктов, выделяющихся из прогорклого подсолнечного масла [38]. Газообразную пробу (1 мл) вводили в испаритель (250°C) газового хроматографа с ПИД (250°C) и капиллярной колонкой из плавленного кварца (25 м Ч 0,32 мм) с CP-Wax-52 CB (полиэтиленгликоль, пленка 1,2 мкм), температура которой программировалась от 80°C (4 мин) до 220°C со скоростью 4°C/мин (при скорости газа-носителя азота 10 см/с). Как видно из полученных в этих условиях хроматограмм (рис. V.11), обнаруженные ЛОС (концентрация 15–100 ppm) представляют собой альдегиды и кетоны C₃–C₁₀.

Алкольные напитки Многочисленные случаи отравления некачественной водкой сделали актуальной проблему надежного контроля за содержанием токсичных примесей в спиртосодержащей продукции. В 1997 г. (см. выше) в России вышел ГОСТ по определению микропримесей в водке и этиловом спирте [15], что позволило методом газовой хроматографии контролировать качество алкогольной продукции и существенно снизить возможность отравлений. Кроме того, этот ГОСТ можно использовать и для контроля контрабандой и подпольной продукции при ее экспертизе, выяснении возможности ее переработки (например, в антифризы) или использования в парфюмерной или косметической промышленности.

К опасным примесям в этаноле, полученном по различным технологиям, и спиртовой продукции относится метанол, альдегиды (ацетальдегид и формальде-



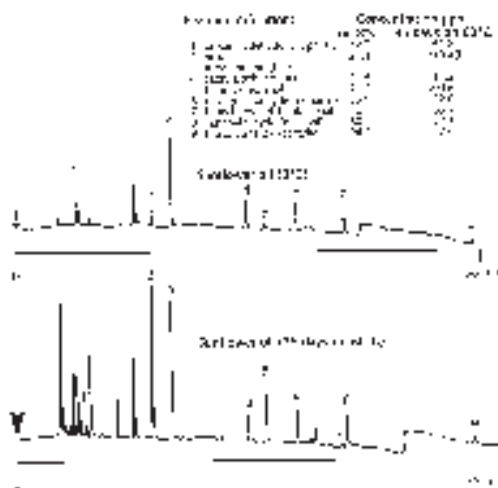


Рис. V.11. Хроматограмма газовой выделений из прогорклого подсолнечного масла при разных температурах [38]. Пояснения в тексте.

гид), эфиры (этил— и бутилацетат) и сивушные спирты C_4 — C_5 . Типичная хроматограмма стандарта спиртных напитков приведена на рис. V.12. Полярные ЛОС (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и эфиры) разделяли на капиллярной колонке (50 м Ч 0,2 мм) с HP-FFAP (ПЭГ, обработанный нитротерефталевой кислотой, пленка 0,33 мкм) при программировании температуры и применении ПИД. Газ-носитель H_2 , величина пробы 1 мкл.

Аналогичные вредные примеси (с некоторыми вариациями) содержатся практически во всех спиртных напитках (водки, вина, коньяки, виски и др.), причем различие в составе содержащихся в них ЛОС определяется, главным образом, особенностями технологии их изготовления. Так, например, шотландское виски в качестве примесей в этаноле содержит спирты C_3 — C_4 , ацетальдегид, этилацетат и ацеталь, а в виски «Бурбон» помимо перечисленных выше примесей присутствуют метанол и уксусная кислота.

Около 5 мин требуется для проверки качества спиртных напитков и обнаружения фальсификации (по хроматографическим спектрам-эталонам) с помощью отечественного мини-хроматографа ЭХО-ЕW с ФИД (см. выше) и поликапиллярными колонками (ПКК). В качестве примера такого анализа на рис. V.13 приведена хроматограмма «чистого» и технического спиртов [33]. Эта экспрессная методика удобна еще и потому, что ее можно применять в поле, т. е. на месте отбора пробы (на таможне, складе, в магазине и пр.), так как фотоионизационный детектор прост (не нужен водород, как в случае ПИД, а газом-носителем может служить окружающий воздух), и все хроматографическое оборудование помещается в обычном кейсе [27].

Методом статического ПФА/ГХ обнаруживали целую гамму серусодержащих ЛОС (H_2S , CH_3SH , C_2H_5SH , ДМС, CS_2 , ДЭС, тиофен, ДМДС и ДЭС) в бренди [39]. На фоне многочисленных ЛОС других классов (см. выше) — альдегидов, кетонов, спиртов, эфиров и карбоновых кислот — идентифицировали и определяли сернистые соединения с очень высокой селективностью с помощью хемилюминесцентного детектора (ХЛД-серный) после извлечения ЛОС из бренди методом

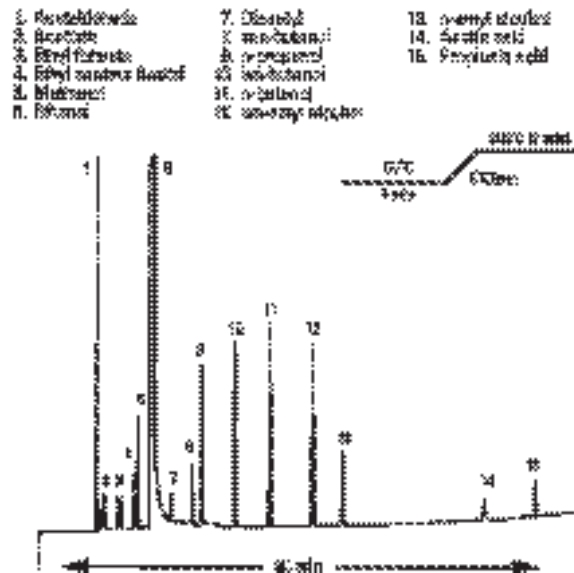


Рис. V.12. Хроматограмма полярных примесей в стандартном образце спиртных напитков [36]. Пояснения в тексте.

ПФА и разделения примесных компонентов на капиллярной колонке (30 м Ч 0,32 мм) с SPB-1 Sulphur (специальная НЖФ для разделения серосодержащих ЛОС, пленка 4 мкм) при программировании температуры (35–55–250°C) со скоростью 10 и 25°C/мин. Этот детектор (ХЛД — самый чувствительный к соединениям серы) дает возможность обнаружить целевые компоненты при их содержаниях на уровне 10–100 мкг/мл.

Сравнение четырех способов экстракционного выделения летучих N-нитрозаминов из жареной свинины и стекающего жира с последующим определением этих токсикантов (обладающих выраженной канцерогенной активностью)

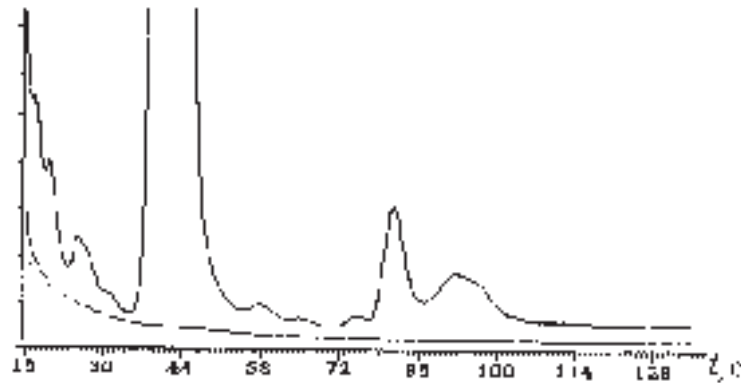


Рис. V.13. Пример анализа спиртов при помощи хроматографа ЭХО-ЕW с фотоионизационным детектором: гладкая хроматограмма — спирт «Экстра», хроматограмма с пиками — технический спирт. Условия анализа: шприцевый ввод 1 мкл пробы; температура камеры ввода 130°C; ПКК длиной 220 мм с 0,8 мкм фазы SE-30 при 45°C; детектор с водородной лампой «Хромдет»; газ-носитель: аргон, 50 мл/мин [33].

методом газовой хроматографии (детектор — анализатор термической энергии) показало, что лучшим вариантом экстракции является СФЭ [44]. Прием реакционной газовой хроматографии оказался самым оптимальным способом пробоподготовки при определении остаточных количеств лекарств (см. также раздел 2) в мясе [5]. После экстракции целевых компонентов (стильбеновые гормоны, сульфаметазин, 2-нафтойная кислота и др.) из мяса и очистки экстракта с помощью ВЭЖХ применяли дериватизацию лекарств (метилирование, силилирование и ацетилирование) и анализировали полученные производные методом ГХ/МС. Степень превращения при получении производных составила 84–100%, а C_H равен 0,17 мкг/кг образца.

1.3. Металлы и металлоорганические соединения

Методом ГХ/ААС в пищевых маслах были обнаружены примеси оловоорганических соединений [41], а в питьевой воде и продуктах питания — различные формы токсичных соединений мышьяка [42, 43]. Для определения общего содержания и химических форм мышьяка в рисе использовали комбинацию ГХ/МС/ИСП после предварительной экстракции определяемых соединений под давлением или экстракции в закрытом сосуде, помещенном в МВ-поле [43].

Такого рода анализы обычно выполняют после минерализации пищевых проб, например, с помощью отечественного СВЧ-минерализатора МИНОТАВР-1 фирмы «Люмэкс», Санкт-Петербург (см. раздел 4.1 в главе IV и рисунок IV.10). Принцип действия прибора основан на разложении органических веществ сильными кислотами (серная, азотная) под действием СВЧ-поля в условиях высокого давления. При этом минерализацию и выпаривание можно проводить в одном контейнере, что исключает потери пробы при переносе, а также позволяет осуществлять автоматический контроль за остатком аналита при выпаривании и за давлением в контейнере (рис. IV.10 в главе IV).

МИНОТАВР-1 дает возможность (максимальные навески: 2 г сухой массы и 50 мл жидкости) быстро провести пробоподготовку для последующего определения концентрации металлов (ААС или АЭМС) в таких образцах, как соки, спиртные напитки крепостью до 40°, чай, кофе, крупы, зерно, комбикорма, хлеб, сырая рыба, мясо, колбасы, овощи, фрукты, конфеты (шоколад и мармелад), молоко и молочные продукты.

Органические соединения селена (содержащиеся в протеинах) определяли методом ГХ/ПФД в луке и капусте [44] после восстановления в реакторе с $NaBH_4$ в присутствии $NaOH$ с последующим изокарбокислированием по реакции с изопропилхлорформиатом. Полученные производные экстрагировали эфиром, выпаривали экстракт досуха и метилировали остаток смесью 1 М HCl — метанол. Полученные продукты экстрагировали этилацетатом и анализировали на капиллярной колонке (15 м \varnothing 0,53 мм) с силиконом DB-17 при программировании температуры в интервале 170–270°C со скоростью 10°C/мин с ПФД. Идентификацию контролируемых компонентов осуществляли, применяя комбинацию детекторов — МСД и ПФД. Предел обнаружения для различных соединений селена составил 1–1,5 пмоль, что примерно в 20 раз выше чувствительности ПИД к

органическим соединениям селена.

1.4. Диоксины

Обзор последних публикаций по разработке улучшенных методик определения ультраследовых количеств диоксинов и ПХБ в пищевых продуктах и биологических тканях показал [45], что наиболее перспективными способами выделения этих супертоксиантов из образцов пищи является ускоренная экстракция растворителями и экстракция, стимулированная микроволновым полем (см. также главу III) с последующим анализом экстрактов с помощью ВЭЖХ, многомерной газовой хроматографии или ГХ/МС. В обзоре обсуждаются новейшие методики определения диоксинов и ПХБ на основе экстракционного выделения и применения комбинаций типа ЖЖЭ/ТСЭ/ГХ/ТХМС.

Пробоподготовка при определении диоксинов в пищевых продуктах не имеет такого множества различных вариантов извлечения этих супертоксиантов из матрицы, как, например, в анализе почвы (см. главу III). В частности, нежелательно нагревание до высоких температур (200–300°C), т. е. практически исключается применение эффективного способа экстракции диоксинов субкритической водой (см. раздел 4.3 в главе III). Тем не менее, существуют реальные пути разработки эффективных методик пробоподготовки и при определении диоксинов в липофильных природных матрицах (молоко, масло, мясо, яйца и др.).

Унифицированная схема пробоподготовки липофильных матриц для определения в них полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) разработана в лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН [46]*.

По этой схеме (рис. V.14) были обработаны различные липофильные матрицы: сливочное масло, молоко коровье и женское, яйца, мясо говядье, свиное и куриное, орехи и рыба. После добавления меченых ¹³C 12 стандартов экстракция всех образцов проводилась по единой методике системой растворителей ацетон/гексан с последующим насыщением водного слоя сульфатом аммония.

Экстракт образца в системе ацетон/гексан пропускали через угольную микроколонку (см. рис. V.14 и V.15), содержащую 20 мг сорбента ФАС-МД, на которой ПХДД и ПХДФ концентрируются из 200–300 мл смеси ацетон/гексан. Десорбцию проводили 5 мл толуола, нагретого до 80°C, к которому затем прибавляли 45 мл гексана, и пропускали смесь через «многослойную» колонку с последующей промывкой 50 мл гексана. Фракции объединяли и далее очищали на колонке с оксидом алюминия. Диоксины элюировали смесью метиленхлорид/гексан, упаривали и анализировали методом ГХ/МС в хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф Вариан 3400, масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой (модель Финиган МАТ HSQ-30) и систему обработки данных SS 300. Разделение изомерных диоксинов проводили на кварцевой капиллярной колонке (50 м Ч 0,25 мм) со сшитой привитой НЖФ DB-5 (толщина

* Эта работа является частью многоплановых исследований по определению диоксинов в различных природных средах и биосредах, проводимых в лаборатории в течение 1991–2001 гг. (см. главы I–IV).

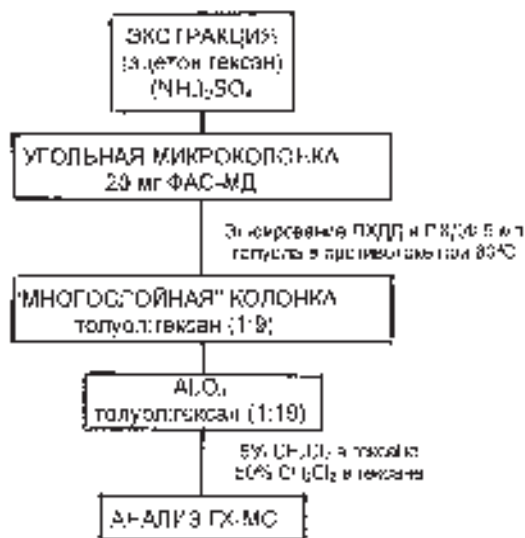


Рис. V.14. Унифицированная схема пробоподготовки при определении диоксинов в пищевых продуктах [46]. Пояснения в тексте.

пленки 0,25 мкм).

Эффективность схемы пробоподготовки оценивали по извлечению внутренних меченых стандартов, вводимых в пробы перед началом экстракции. Среднее извлечение меченых конгенов по всем матрицам лежит в пределах 60–80%.

Угольная колонка (рис. V.15) является наиболее важной частью схемы пробоподготовки и применяется на первом этапе обработки пробы (см. рис. V.14) для отделения фракции планарных ароматических и гетероциклических углеводородов от большинства липидов, линейных, ациклических и непланарных соединений. Экстракт пробы в смеси ацетон/гексан (см. рис. V.14) поступает в угольную

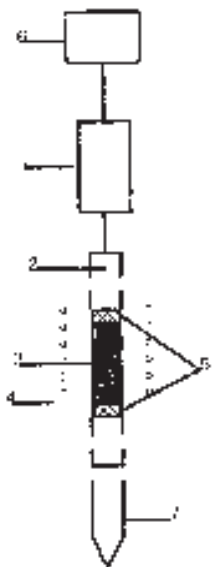


Рис. V.15. Угольная колонка для выделения диоксинов из пищевых продуктов [46]. Пояснения в тексте.

микроколонку (2) с 20 мг активного угля ФАС-МД из резервуара (1), рис. V.15 под давлением, создаваемым компрессором (6). Колонка изготовлена из стеклянной трубки (10–15 см Ч 3 мм). Слой активного угля (3) закреплялся с двух концов тампонами из стеклотрубки (5). При элюировании диоксинов толуолом (см. выше) нагрев элюента осуществлялся резисторной микропечью (4), в которую помещалась колонка.

«Многослойная колонка» (см. рис. V.14) заполнялась последовательно снизу верх слоями нейтрального силикагеля, щелочного силикагеля, тремя чередующимися слоями сульфата натрия и силикагеля, модифицированного серной кислотой, и нейтрального силикагеля. Для биологических образцов, особенно для высоколипофильных (масла, молока, мяса), требуется «многослойная» колонка объемом около 150–300 мл, соответственно суммарный объем пропускаемого через колонку экстракта и промывки, необходимой для полного вытеснения веществ, составляет примерно 1,5–2 л.

Активированный уголь ФАС-МД подвергали специальной очистке в Институте физической химии РАН, поэтому при его использовании для выделения диоксинов не наблюдалось посторонних пиков, как в случае с другими сорбентами.

При нанесении диоксинов на колонку с ФАС-МД из раствора хлористый метилен/гексан, так же как и из раствора ацетон/гексан, наблюдалась полная сорбция. Элюирование 5 мл толуола в противотоке приводило к практически стопроцентной десорбции ОХДД и ТХДД. Только 1–2% ОХДД выходило в следующих 5 мл толуола (рис. V.16).

Таким образом, данный уголь весьма эффективен для выделения диоксинов и, как показали дальнейшие исследования, является оптимальным.

Временные и экономические преимущества использования разработанной системы очистки экстракта демонстрирует табл. V.1 из которой следует, что за счет использования угольной микроколонки, позволяющей избавиться от основной части матрицы на первой стадии без ее предварительного разложения, значительно сокращен расход сорбентов и растворителей для последующей очистки экстракта на «многослойной» колонке и колонке с оксидом алюминия. Такая минимизация системы очистки и возможность исключения промежуточных стадий упаривания растворителей позволили сократить время пробоподготовки до 6 часов, что в несколько раз быстрее, чем по стандартной методике.

Кроме того, предложенная процедура не требует специального оборудования, кроме компрессора или баллона со сжатым газом с регулятором давления и может быть полностью автоматизирована. Значительным преимуществом такого способа пробоподготовки является исключение концентрированных кислот и щелочей для очистки экстрактов, а также больших объемов этилового эфира для экстракции молока.

Таблица V.1. Сравнение затрат реактивов и времени при пробоподготовке 10 г жиросодержащей матрицы к анализу на ПХДД и ПХДФ [46]

Параметры	Стандартный метод	Новый метод
Объем угольной колонки (мл)	4–5	0,3–0,4
Объем толуола для угольной колонки (мл)	200	5

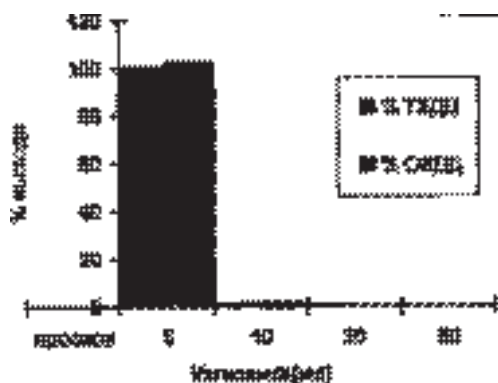


Рис. V.16. Десорбция диоксинов с угольной колонки, заполненной 20 мг ФАС-МД, толуолом в противотоке при T=80°C [46].

Время для обработки образца на угольной колонке (часы)	5–6	2–3
Объем «многослойной» колонки (мл)	300	5–7
Объем растворителя для «многослойной» колонки (мл)	1500–2000	50–70
Время для обработки на «многослойной» колонке (часы)	>24	1
Общее время анализа (часы)	>24	5–6

2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Для разделения образцов пищевых продуктов и продовольственного сырья (в целях обнаружения химических добавок и загрязняющих веществ) все более популярным становится метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (обозначаемый английским сокращением HPLC, эквивалентным русскому сокращению ВЭЖХ). Сложные матрицы удается разделять на индивидуальные химические соединения, опознание и количественный анализ которых обеспечиваются правильно подобранными детекторами и системами обработки данных.

Поскольку разделение и регистрация производятся при комнатной (или слегка повышенной) температуре, этот метод анализа идеально подходит для работы с веществами, устойчивость которых к нагреву ограничена. Возможность введения больших количеств (до 1–2 мл), делает высокоэффективную жидкостную хроматографию весьма чувствительным методом. Кроме того, имеется возможность сбора фракций, подлежащих дальнейшему анализу (такая возможность обуславливается тем, что вещества большинством детекторов жидкостных хроматографов не разрушаются). Современные способы подготовки образцов (такие, как твердофазное экстрагирование и экстрагирование жидкой средой при сверхкритических условиях) дают возможность повысить чувствительность анализа до уровней нг/кг или нг/л. Различные способы обнаружения позволяют обеспечить не только высокую чувствительность, но и высокую селективность.

Из многочисленного семейства отечественных и зарубежных хроматографов, применяемых в экологическом анализе, при определении токсичных веществ в биосредах и пищевых продуктах, следует отметить новый отечественный прибор — аналитический жидкостный хроматограф ЦВЕТ ЯУЗА, выпускаемый* в различ-

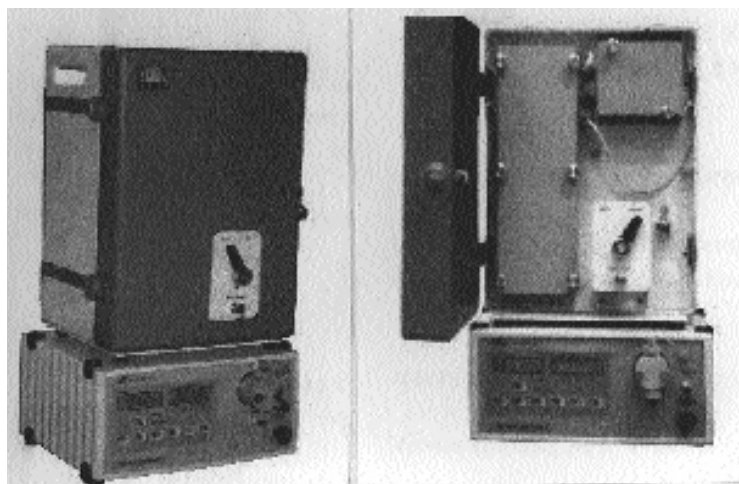


Рис. V.17. Жидкостный хроматограф Цвет Яуза с амперометрическим и кондуктометрическим детекторами.

ных модификациях — с амперометрическим и кондуктометрическим детекторами (рис. V.17).

На этом хроматографе можно анализировать все органические и неорганические соединения, способные окисляться или восстанавливаться на поверхности рабочего электрода из стеклоглерода, золота, платины, серебра и других материалов в диапазоне потенциалов от $-2,5$ до $+2,5$ В.

Помимо широкого спектра загрязнений окружающей среды на этом хроматографе можно определять токсичные примеси в биосредах, а также в продуктах питания (гербициды, биогенные амины, фенольные соединения, катионы и анионы и лекарственные препараты).

2.1. Подготовка образца

Для обеспечения успешного анализа пищевых продуктов очень часто необходимо отделение исследуемых веществ от других компонентов матрицы образца. В приводимом далее тексте рассматривается широкий спектр подходов к очистке и концентрированию анализируемых веществ [2, 3].

2.1.1. Этапы подготовки образца

Подготовку образца к разделению в высокоэффективном жидкостном хроматографе можно подразделить на следующие основные стадии:

- 1) Отбор образца
 - Отбор
 - Хранение
- 2) Очистка и концентрирование, выполняемые вне хроматографа

* НПО «Химвтоматика» Москва.

Гомогенизация, центрифугирование, осаждение, гидролиз, жидко-жидкостное экстрагирование, твердофазное экстрагирование, экстрагирование жидкостью в ультразвуковой бане, экстрагирование жидкой средой при сверхкритических условиях, концентрирование.

3) Очистка и концентрирование, выполняемые в хроматографе

Очистка на предварительной колонке

Многомерная хроматография

Гель-проникающая хроматография

4) Получение химических производных

Перед разделением на колонке (в хроматографе или вне его).

5) Автоматизация

Экстрагирование, очистка и концентрирование образца перед введением его в жидкостный хроматограф обычно оказываются трудоемкими процессами, связанными с большими затратами средств. Поэтому, когда это удастся, подготовку образцов следует автоматизировать. На сегодняшний день, фракционирование и (или) получение химических производных можно поручить автоматом.

Системы для экстрагирования жидкой средой при сверхкритических условиях и оборудование для автоматической твердофазной экстракции могут быть непосредственно состыкованы с жидкостными хроматографами.

2.1.2. Твердые образцы

Твердые образцы (например, шоколад или мясо) приходится гомогенизировать перед тем, как можно будет применить такие методы, как перегонка с паром, экстрагирование жидкой средой при сверхкритических условиях или экстрагирование жидкостью в ультразвуковой бане [47].

Экстрагирование жидкостью в ультразвуковой бане

Экстрагирование жидкостью в ультразвуковой бане — очень простой метод. Селективность обеспечивается за счет подбора подходящих растворителей. Если содержание жира в матрице образца мало, таким методом можно экстрагировать противокислители и консерванты.

Перегонка с паром

Перегонка с паром используется только для извлечения летучих веществ из твердых гомогенизированных образцов. Например, таким методом можно извлечь из цитрусовых дифенил и пестициды, полученные на основе 2-фенилфенола.

Экстрагирование жидкой средой при сверхкритических условиях

До настоящего времени, экстрагированием жидкой средой при сверхкритических условиях редко пользовались при анализе пищевых продуктов и продовольственного сырья. Однако, современные экстрагирующие системы могут непосредственно

редственно подстыковываться к хроматографу. Такой подход использовался (главным образом) при работе с газовыми хроматографами [48], хотя удавалась и подстыковка к жидкостным хроматографам [49].

2.1.3. Жидкие образцы

Для анализа жидких образцов или экстрактов из твердых образцов используются жидко-жидкостное экстрагирование; твердофазное экстрагирование (с помощью устройства, подстыкованного непосредственно к жидкостному хрома-

Преимущества

Используются относительно небольшие количества органических растворителей (благодаря чему снижаются затраты средств на покупку и уничтожение растворителей). Экстрагирование обеспечивается (как правило) за минуты, а не за часы.

Недостаток

Не удается обеспечить экстрагирование из образцов, в которых велико содержание жира.

тографу или не связанного с хроматографом) и пространственно-эксклюзионная хроматография.

Жидко-жидкостное экстрагирование

Жидкожидкостным экстрагированием пользуются наиболее часто. Требуются

Преимущество

Обеспечивается возможность селективного экстрагирования летучих веществ.

Недостатки

Велика продолжительность экстрагирования. Экстрагирование производится вне хроматографа. Применимость такого подхода органичена.

соответствующие растворители и делительная воронка. Существуют специализированные установки для непрерывного или противоточного экстрагирования.

Твердофазное экстрагирование

Твердофазное экстрагирование, пригодное для обработки прозрачных жидкостей (таких, как профильтрованные напитки), является принципиально простым методом. Образец сперва пропускается через предварительно кондиционированный

Преимущества

Используются малые количества органических растворителей (благодаря чему снижаются затраты на их приобретение и уничтожение). Экстрагирование обеспечивается за минуты, а не за часы. Возможна автоматизация анализа.

Недостатки

Слабая растворяющая способность жидкой среды, находящейся при сверхкритических условиях, ограничивает спектр анализируемых веществ. Не всегда удается достать сверхчистую жидкую среду, необходимую для анализа следовых количеств.

патрон или диск, заполненный сорбентом. Сорбент улавливает интересующие вещества, которые затем могут быть вымыты небольшим количеством подходящего растворителя. Возможен и иной механизм: улавливание лишь мешающих примесей. Широкий выбор различных сорбентов дает возможность получения нужной селективности. Для улавливания индивидуальных фракций образца может использоваться набор последовательно состыкованных патронов (из двух или из большего числа патронов).

Твердофазное экстрагирование — один из приобретающих все большую популярность методов подготовки и очистки образцов [50]. Были предприняты попытки процесс автоматизировать (подстыковать устройство для твердофазного экстрагирования к хроматографу). Промышленно выпускаются системы, в которых используются роботы и переключающие клапаны. Например, возможно пропускание конкретных объемов образцов воды через один или несколько патронов,

<p>Преимущества</p> <p>Простой метод; возможно использование модификаторов, дающих получение высокой селективности (рН, соли, поверхностно-активные вещества).</p>	<p>Необходимы большие количества (обычно токсичных) растворителей. Могут образовываться мешающие эмульсии. Процесс трудно автоматизировать.</p>
--	---

Недостатки

заполненных экстрагирующим материалом (благодаря этому, концентрируются интересующие вещества). После десорбции подходящим растворителем, анализируемые вещества могут быть введены в жидкостный или газовый хроматограф (для качественного или количественного анализа). Патроны заменяются автоматически (для избежания засорения или загрязнений образца образцом [51]). На сегодняшний день, такая система использовалась только для экстрагирования пестицидов и полиароматических углеводородов из речной воды. Различные устройства для твердофазного экстрагирования, подстыкованные к жидкостному хроматографу, применялись для извлечения и анализа изо- α -кислот, содержащихся в пиве [2].

Пространственно-эксклюзионная хроматография

Пространственно-эксклюзионная хроматография (иногда называемая гель-проникающей хроматографией) стала стандартным методом отделения низкомолекулярных анализируемых веществ от высокомолекулярных примесей (таких, как масла или жиры). Отделение обеспечивается по размеру молекул: высокомолекулярные соединения удерживаются меньше, чем низкомолекулярные. Пространственно-эксклюзионная хроматография успешно использовалась для отделения жирорастворимых витаминов А, D и E от диглицеридов, присутствующих в молочных смесях для грудных детей, и для очистки пестицидов, извлекаемых из образцов специй [52].

Предварительные колонки

Предварительная колонка устанавливается перед аналитической колонкой для

предотвращения ее загрязнения компонентами матрицы образца. Предварительная колонка может быть подстыкована к аналитической колонке постоянно или

Преимущества

Используются малые количества органических растворителей. Возможна параллельная подготовка серии образцов. Возможна автоматизация.

Различия эффективности патронов с сорбентами, проявляющиеся при переходе от одной партии патронов к другой, способны снижать воспроизводимость результатов анализов. Имеется риск необратимой адсорбции. Возможно разрушение анализируемых веществ за счет катализирующего воздействия поверхности сорбента.

Недостатки

через клапан (переключение которого обеспечивает перенос фракции образца в аналитическую колонку [т. е. реализуется метод многомерной жидкостной хроматографии]). Последний способ более универсален и может использоваться для очистки и концентрирования образца. Клапаном может обеспечиваться и изменение направления протока через предварительную колонку (что дает возможность концентрирования сильно удерживаемых веществ; сконцентрированные таким образом вещества переносятся в аналитическую колонку).

Примечание: Не следует забывать и о возможной другой роли предварительной колонки, постоянно подстыкованной к аналитической колонке. Если компоненты образца или подвижная фаза способны растворять (разрушать) матрицу сорбента, из-за чего слой сорбента в аналитической колонке со временем

Преимущества

Высокая воспроизводимость; хорошая возможность автоматизации.

Недостатки

Требуются большие количества растворителей; эффективность разделения может меняться при переходе от одной партии сорбентов к другой.

оказывается просевшим, специально устанавливают предварительную колонку, заполненную тем же материалом (или более дешевым, чем наполнитель аналитической колонки). Этот подход существенно увеличивает срок службы аналитической колонки, хотя предварительные колонки приходится периодически менять. Помимо описанной функции, предварительная колонка выполняет и обычную защитную функцию (предохраняет от сильно сорбируемых или загрязняющих компонентов образца).

Во многих методах анализа пищевых продуктов и продовольственного сырья, оговоренных официально введенными нормативами (стандартами), подробно описана подготовка образцов. Новейшая тенденция к автоматизации подготовки образцов повышает точность анализа (поскольку исключаются ошибки, вносимые оператором или лаборантом) [2].

2.2. Способы получения химических производных

Когда концентрации анализируемого вещества малы, устройства, помогающие получить химические производные, могут повысить чувствительность и селективность анализа. Получать производные можно до разделения на колонке или уже после такого разделения. В приводимом далее тексте подробно обсуждаются химические реакции, используемые для получения производных интересующих веществ при анализе пищевой продукции и продовольственного сырья; приводится перечень наиболее целесообразных методов обнаружения химических производных [2].

Преимущества	Недостатки
Высокая воспроизводимость результатов анализов. Хорошая возможность автоматизации.	Усложнение системы и повышение ее стоимости (особенно тогда, когда необходим переключающий клапан).

2.2.1. Добавление хромофорных групп

Введение хромофорной метки — один из наиболее популярных способов получения химических производных. Реактив должен быть подобран таким образом, чтобы максимальное поглощение света продуктом реакции улучшало не только чувствительность, но и селективность. Такое сочетание приобретаемых качеств снижает влияние матрицы (остаточного количества реактива, образовавшихся побочных продуктов или исходной матрицы образца). В приводимой далее табл. V.2 приводится перечень обычно употребляемых реактивов и веществ, для получения производных которых они используются. Примеры решения ряда прикладных задач (в частности, анализа жирных кислот и аминокислот) с помощью получения химических производных приводятся в разделе 2.3.

Таблица V.2. Хромофорные группы [2]

Анализируемые вещества (преобразуемые в химические производные)	Реактив	Длина волны, используемая для обнаружения
Спирты	—ОН фенилизоцианат	250 нм
Окисляемые содержащие серу вещества	SO ₃ ⁻² 2,2'-дитиобис(5-нитропиридин)	320 нм
Жирные кислоты	—COOH парабромфенацилбромид	258 нм
Альдегиды и кетоны	—CO—COOH, =C=O и —CHO 2-нафтацилбромид	250 нм
Вещества с первичными аминогруппами	—NH ₂ ортофталевый альдегид (ОРА)	365 нм
Вещества с первичными и вторичными аминогруппами	NHR 9-флуоренметилхлорформиат (FMOC)	340 нм 256 нм

2.2.2. Добавление флуоресцентной метки

Обнаружение по способности к флуоресценции — очень чувствительный и селективный метод. Превращение во флуоресцирующие химические производные при анализе образцов пищевых продуктов и продовольственного сырья оказывается весьма выгодным (поскольку дает возможность определять очень малые концентрации интересующих веществ). В приводимой далее табл. V.3 приводится перечень реактивов, наиболее часто применяемых для добавления флуоресцентной метки. Примеры решения ряда прикладных задач (в частности, анализа карбаматных пестицидов [53] и глифосата [54]) с помощью получения химических производных приводятся в разделе 2.3.

Таблица V.3. Флуоресцентные метки [2]

Анализируемые вещества (преобразуемые в химические производные)	Реактив	Длины волн, используемые для обнаружения	
		Возбуждающая	Возбужденная
Спирты 315 нм	—ОН	фенилизоцианат	230 нм
Вещества с 455 нм первичными аминогруппами	—NH ₂	ортофталевый альдегид (OPA)	230 нм
Вещества с 315 нм первичными и вторичными аминогруппами	NHR	9-флуоренметилхлорформиат (FMOC)	230 нм

2.2.3. Получение производных до разделения на колонке или после разделения на колонке

Получать производные до разделения на колонке можно вне жидкостного хроматографа или непосредственно в жидкостном хроматографе. Если же приходится получать производные уже после разделения на колонке, для обеспечения максимальной точности такую реакцию необходимо производить в хроматографе. При таком подходе для добавки реактивов приходится пользоваться дополнительным оборудованием (см. рис. V.18) [таким, как насосы]. Могут потребоваться смешивающие и нагревающие устройства. Наличие большого мертвого объема после колонки неизбежно приводит к размыванию пиков. Хотя такое размывание при работе со стандартными колонками (имеющими внутренний диаметр около 4 мм) и скоростями протока свыше 1 мл/мин может не оказываться губительным, методом получения производных после разделения на узких колонках пользоваться не удастся.

2.2.4. Автоматическое получение производных

При работе с современным высокоэффективным жидкостным хроматографом оба способа получения производных (до разделения на колонке и после такого разделения) могут быть автоматизированы. Реализуемые автоматическим пробо-

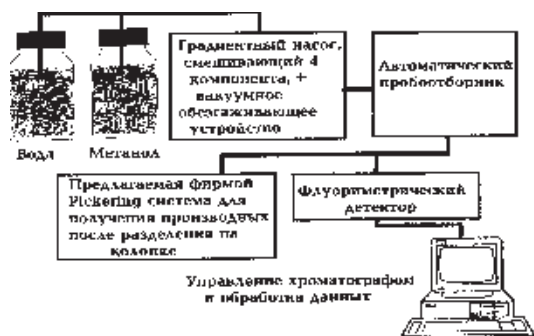


Рис. V.18. Использование предлагаемой фирмой Pickering системы для получения производных после разделения на колонке для анализа карбаматных пестицидов [2].

отборником 1-операционные механические функции могут быть запрограммированы перед анализом (и записаны в память в качестве программы, заданной пробоотборнику). К таким функциям относятся всасывание образца и реактива, используемого для получения производных; смешивание и т. д. При работе с колонками, имеющими малый внутренний диаметр, получением производных до разделения на колонке (непосредственно в хроматографе) пользоваться можно. Такой подход может дать 5-кратное увеличение отношения сигнала к шуму и снижает расход подвижной фазы (по сравнению с типичным для работы со стандартными колонками). Пример реализации такого подхода — метод анализа жирнокислотного состава.

Получение производных улучшает отклик детектора на анализируемые вещества, что весьма выгодно в случае анализов образцов пищевых продуктов и продовольственного сырья. Проведение реакции может обеспечиваться непосредственно в хроматографе (до разделения на колонке или уже после такого разделения). Для получения производных до разделения на колонке используются автоматические пробоотборники. Для получения производных после разделения на колонке необходимы дополнительные (подающие реактивы) насосы. При этом вводится дополнительный мертвый объем и такой подход не пригоден в случае работы с колонками, имеющими малый внутренний диаметр.

2.3. Примеры определения остаточных и загрязняющих веществ

2.3.1. Остатки химиотерапевтических и противопаразитарных лекарственных средств [2]

Наряду с некоторыми другими лекарственными средствами, домашнему скоту

Преимущества

Получение производных способствует улучшению условий обнаружения следовых количеств веществ. Метод может быть автоматизирован (реализован хроматографом, для чего в память системы записывается соответствующая программа). Разработаны схемы использования целого ряда химических реакций для получения производных до разделения на колонке или после такого разделения.

Недостаток

Требуются дополнительные затраты на оснастку хроматографа

часто скармливаются нитрофурановые и сульфаниламидные препараты (такие, как сульфацидидин, его N-ацетиловый метаболит, этопабат, хлорамфеникол, митиклорпиндол, метронидазол, ипронидазол, фуразолидон и никарбазин).

Современное интенсивное разведение домашнего скота требует постоянной борьбы с заболеваниями, вызванными вирусами, бактериями, протозойными и (или) грибковыми микроорганизмами. Имеется целый ряд химиотерапевтических средств, используемых для профилактики и борьбы с такими заболеваниями. После лечения остаточные количества этих средств могут обнаруживаться в пищевых продуктах животного происхождения (таких, как молоко, яйца и мясо). Такие средства могут вызвать устойчивость бактерий. Из-за токсичности химиотерапевтических лекарственных препаратов (например, хлорамфеникола), официальные органы многих стран (включая США, Германию и Японию) ввели ограничения на остаточные количества этих веществ.

Для обнаружения и количественного анализа остатков химиотерапевтических и противопаразитарных лекарственных средств в пищевых продуктах требуются простые и надежные методы анализа. Малиш с соавторами разработали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, дающий возможность регистрации 11 таких веществ [55]. В качестве внутренних стандартов используются бензотиазурон и пиразон.

Подготовка образца

После гомогенизирования или пропускания через мясорубку и доводки pH производится жидко-жидкостное экстрагирование; затем удаляют жир, проводят дополнительную очистку и концентрируют.

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод пригоден для анализа содержания остаточных количеств лекарственных средств в яйцах, молоке и мясе. Пользовались хроматографическим разделением на колонке с обращенной фазой и многоканальной регистрацией с помощью детектора с диодной матрицей. Опознание проводилось по времени удерживания и по спектральным данным.

Подготовка образца: согласно методу, описанному в публикации [55]. Колонка: Spherisorb ODS-2 (250 x 4,6 мм; размер частиц 5 микрон)

Подвижная фаза: А — 0,02 н раствор ацетата натрия; pH 4,8

В — смесь ацетонитрила с водой (60:40)

Градиент: начало с 8% В
на 5 мин 8% В
на 7 мин 20% В
на 14 мин 23% В
на 16 мин 33% В
на 19 мин 40% В
на 21 мин 50% В
на 26 мин 60% В
на 30 мин 80% В

на 33 мин 90% В

на 43 мин 90% В

на 55 мин 8% В

Скорость потока: 1,5 мл/мин

Вводимый объем: 20 мкл

Детектор: с диодной матрицей (обнаружение на длинах волн 275 нм при ширине полосы 80 нм; 315 нм при ширине полосы 80 нм; 360 нм при ширине полосы 80 нм; контрольная длина волны 500 нм, ширина полосы 100 нм) — рис. V.19.

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 0,001-0,05 мг/кг

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,12%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 1,5%

2.3.2. Лекарственные препараты тетрациклинового ряда

Лекарственные соединения тетрациклинового ряда во всем мире широко используются в виде добавок к корму животных. У животных, мясо которых используется в пищевых продуктах, такие лекарственные препараты оказываются весьма активными по отношению к широкому спектру бактерий [55, 56].

Подготовка образца

После гомогенизирования или пропускания через мясорубку и добавления минеральных кислот для отщепления тетрациклинов от белков, производится жидко-жидкостное экстрагирование; затем удаляют жир, проводят дополнительную очистку и концентрируют [57].

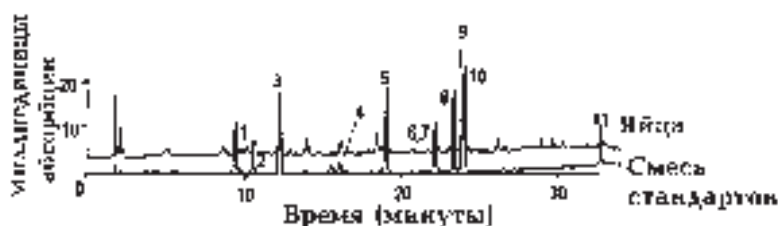


Рис. V.19. Анализ остаточных количеств лекарственных средств в яйцах. Опознание бесспекечено благодаря библиотечному поиску. На рис. V.20 показаны подтверждающие спектрограммы сульфамиридина и пиазона. Соответствие пиков:

- | | |
|--------------------|---|
| 1 — метронидазол | 7 — хлорамфеникол |
| 2 — митиклорпиндол | 8 — N-ацетильный метаболит сульфамиридина |
| 3 — сульфамиридин | 9 — 3-этопабат |
| 4 — фуразолидон | 10 — бензотиазурон |
| 5 — пиазон | 11 — никарбазин |
| 6 — ипронидазол | |

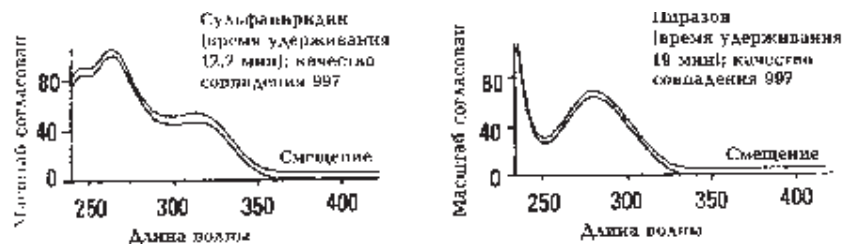


Рис. V.20. Подтверждающие спектрограммы.

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод высокоэффективной жидкостной хроматографии предусматривает разделение на колонке с обращенной фазой и регистрацию с помощью детектора с диодной матрицей. Опознание проводилось по времени удерживания и по спектральным данным.

Подготовка образца: 1 г. образца смешивают с 100 мг лимонной кислоты; после этого добавляют 1 мл азотной кислоты (30%) или 0,1 М раствор шавелевой кислоты; затем, добавляют 4 мл метанола и помещают смесь на 5 мин в ультразвуковую баню; после этого, доводят общий объем до 10 мл водой; затем центрифугируют; супернатант вводят в хроматограф.

Колонка: Нуперсил BDS (100 Ч 4 мм; размер частиц 3 микрона)

Подвижная фаза: А — вода; рН 2,1 (доводка серной кислотой)

В — ацетонитрил

Градиент: начало с 15% В
на 10 мин 60% В

Скорость протока: 0,5 мл/мин

Температура колонки: 25°C

Детектор: с диодной матрицей (обнаружение на длине волны 355 нм при ширине полосы 20 нм; контрольная длина волны 600 нм, ширина полосы 100 нм) — рис. V.21-А и V.21-В.

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 100 мкг/кг

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,2%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 2%

2.3.3. Микотоксины

Анализировалось содержание следующих микотоксинов: афлатоксинов G₂, G₁, В₂, В₁, М₂ и М₁, охратоксин А, зеараленон и патулин.

Микотоксины — сильно токсичные вещества, вырабатываемые грибами. Они могут загрязнять пищевые продукты и продовольственное сырье, если условия хранения благоприятны для роста грибов. Эти токсины характеризуются относительно высокой молекулярной массой и содержат одно или несколько оксигени-

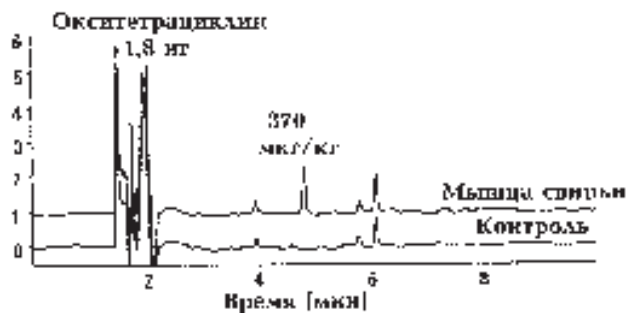


Рис. V.21-А. Анализ остаточных количеств (микропримесей) тетрациклина в мясе. Оpoznанию окситетрациклина способствовал библиотечный поиск. На рис. V.21В показана подтверждающая спектрограмма.



Рис. V.21-В. Подтверждающая спектрограмма

рованных алициклических колец. Анализ индивидуальных микотоксинов и их метаболитов сложен, поскольку известны более 100 таких веществ и вероятно, что лишь один токсин присутствует в крайне низком количестве в образце, характеризующемся весьма сложной органической матрицей. Содержание большинства микотоксинов исследуется с помощью тонкослойной хроматографии. Однако, более высокая разделительная способность и меньшие затраты на анализ, типичные для высокоэффективной жидкостной хроматографии, делают именно этот метод более популярным. Необходимые уровни обнаружения составляют несколько мкг/кг [58, 59] и могут быть достигнуты благодаря пользованию подходящим методом концентрирования образца и чувствительным детектором.

Подготовка образца

Подготовку образца производят согласно утвержденным (гостированным) методам [59]. Для определения содержания различных классов веществ, приходится пользоваться разными подходами к подготовке образца и разными условиями разделения в жидкостном хроматографе. Приводимая далее табл. V.4 дает краткую сводку способов подготовки образцов и условий анализа содержания микотоксинов в пищевых продуктах.

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод высокоэффективной жидкостной хроматографии пригоден для анализа содержания микотоксинов в орехах, пряностях, корме для животных, муке, инжире и продуктах из яблок. Разделение производится на колонке с обращенной фазой, а для регистрации используются детектор

с диодной матрицей и флуориметрический детектор. Опознание проводилось по времени удерживания и по спектральными данным (рис. V.22 и V.23).

Таблица V.4. Определение микотоксинов [2]

Класс веществ	Матрица	Подготовка	Условия разделения
Афлатоксины G ₂ , G ₁ , B ₂ , B ₁ , M ₂ , M ₁	Орехи, корм для животных, молоко, продукты	Экстрагирование [57]	Колонка Hypersil ODS (100 Ч 2,1 мм; размер частиц 3 микрона) Изократическое разделение; состав подвижной фазы: смесь воды, метанола и ацетонитрила (63:26:11) Скорость потока: 0,3 мл/мин при 25°C Детектор с диодной матрицей: обнаружение на длине волны 365 нм при ширине полосы 20 нм Флуориметрический детектор: возбуждающая длина волны 365 нм; возбужденная длина волны 455 нм
Охратоксин А	Хлебные злаки, мука, инжир	Экстрагирование [57] Подкисление HCl Экстрагирование толуолом Очистка на колонке с силикагелем; элюирование смесью толуола с уксусной кислотой (9:1)	согласно Колонка Lichrospher 100 RP18 (125 Ч 4 мм; размер частиц 5 микрон) Подвижная фаза: смесь воды, содержащей 2% уксусной кислоты, и ацетонитрила (1:1)** Флуориметрический детектор: возбуждающая длина волны 347 нм; возбужденная длина волны 480 нм

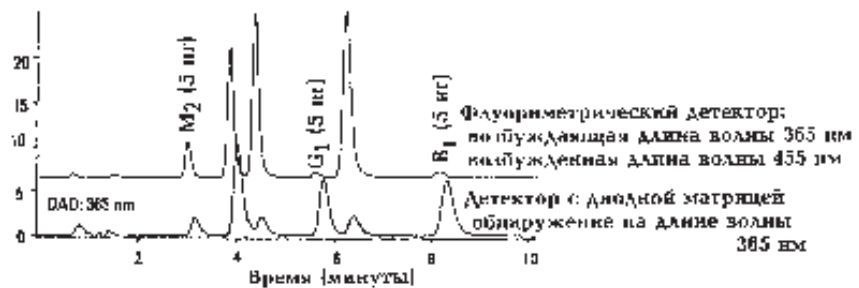


Рис. V.22. Анализ содержания афлатоксинов при обнаружении детектором с диодной матрицей и флуориметрическим детектором

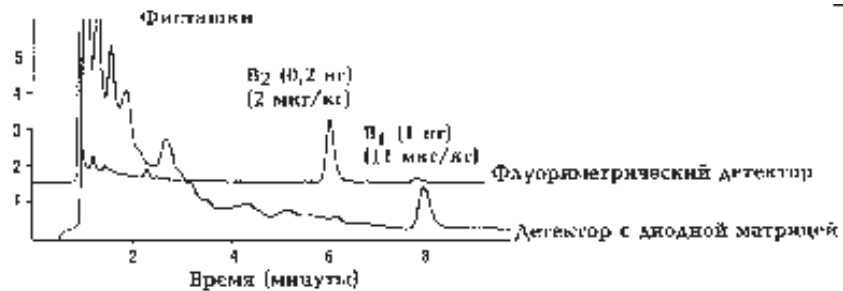


Рис. V.23. Анализ содержания афлатоксинов в фисташках при обнаружении детектором с диодной матрицей и флуориметрическим детектором

Зеараленон	Хлебные злаки	<p>Экстрагирование толуолом</p> <p>Очистка на патроне Seppak</p> <p>Элюирование смесью толуола с ацетоном (95:5)</p> <p>Подготовка к анализу зеараленола и зеараленона в кукурузе согласно АОАС 985.18 [70]</p>	<p>Колонка Hypersil ODS (100 Ч 2,1 мм; размер частиц 3 микрона)</p> <p>Изократическое разделение: состав подвижной фазы: смесь воды, метанола и ацетонитрила (5:4:1)**</p> <p>Скорость потока 0,45 мл/мин при 45°C</p> <p>Детектор с диодной матрицей: обнаружение на длине волны 236 нм при ширине полосы 20 нм</p> <p>Флуориметрический детектор: возбуждающая длина волны 236 нм; возбужденная длина волны 464 нм</p>
Патулин	Продукты из яблок	<p>Очистка на патроне Extrelut</p> <p>Очистка на колонке с силикагелем</p> <p>Элюирование смесью толуола с этилацетатом (3:1)</p>	<p>Колонка Superspher RP18 (125 Ч 4 мм; размер частиц 4 микрона)</p> <p>Смесь воды с ацетонитрилом (5%:95%)</p> <p>Скорость потока 0,6 мл/мин при 40°C</p> <p>Детектор с диодной матрицей: обнаружение на длине волны 270 нм при ширине полосы 20 нм</p> <p>или</p> <p>Колонка Lichrospher DIOL (125 Ч 4 мм; размер частиц 5 микрон)</p> <p>Изократическое разделение: состав подвижной фазы: смесь гексана с изопропанолом (95:5)</p> <p>Скорость потока 0,6 мл/мин при 30°C</p> <p>Детектор с диодной матрицей: обнаружение на длине волны 270 нм при ширине полосы 20 нм</p>

**Колонку рекомендуется регенерировать чистым ацетонитрилом

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 1–5 мкг/кг

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,12%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 1,5%

Линейность:

при пользовании детектором с диодной матрицей: в диапазоне от 1 до 500 нг

при пользовании флуориметрическим детектором: в диапазоне от 30 пкг до 2 нг

2.3.4. Пестициды

Анализировалось содержание пестицидов, относящихся к следующим классам: триазиновые пестициды; гербициды на основе фенилмочевины; метабензтиазурон; дикват; паракват и меркаптобензтиазол. Исследовалось содержание карбаматных пестицидов и глифосата (но при пользовании другим оборудованием). В большинстве стран все большее внимание привлекает факт присутствия остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и продовольственном сырье.

Для защиты рынка от поступления загрязненных продуктов разработаны нормативы (стандарты), ограничивающие допустимую концентрацию пестицидов. Анализ обеспечивается с помощью ряда методов. Пользоваться высокоэффективной жидкостной хроматографией рекомендуется в случае веществ, характеризующихся малой летучестью или не обладающих стойкостью к нагреву.

Подготовка образца

Способы подготовки и концентрирования образцов сильно зависят от матрицы. Например, обработка образцов питьевой воды сводится к твердофазному экстрагированию; извлечение из овощей выполняют (после гомогенизирования) методом жидко-жидкостного экстрагирования, после которого используются дополнительные этапы очистки и концентрирования.

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод высокоэффективной жидкостной хроматографии использовался для анализа содержания пестицидов в образцах салата и пряностей [60, 61].

Подготовка образца: салат гомогенизировали, после чего пользовались жидко-жидкостным экстрагированием. Очистка экстракта производилась с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием смеси циклогексана с этилацетатом. Подготовка образцов пряностей обеспечивалась согласно методу [62] (применялась гель-проникающая хроматография) см. рис. V.24 и V.25.

Колонка: Hypersil BDS (100 Ч 3 мм; размер частиц 3 микрона)

Подвижная фаза: А — смесь воды с ацетонитрилом (95:5)

В — ацетонитрил

Градиент: на 10 мин 25% ацетонитрила

на 26 мин 42% ацетонитрила

на 34 мин 60% ацетонитрила

Регенерирование колонки: 100% ацетонитрила в течение 10 мин

Период регенерирования после завершения анализа: 6 мин

Скорость протока: 0,5 мл/мин

Температура колонки: 42°C

Вводимый объем: 3–10 мкл

Детектор: с диодной матрицей (обнаружение на длинах волн 214 нм при ширине полосы 15 нм; 230 нм при ширине полосы 20 нм; 245 нм при ширине полосы 20 нм; контрольная длина волны 400 нм, ширина полосы 80 нм)

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 0,01 мкг/г

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,2%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 1%

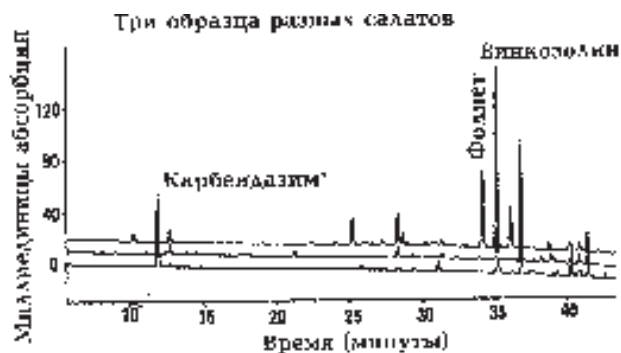


Рис. V.24. Анализ содержания остаточных количеств пестицидов в трех разных образцах салата.

* Степень извлечения карбенадзима оказывалась очень малой (около 40%)

2.3.5. Карбаматные пестициды

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод высокоэффективной жидкостной хроматографии использовался для непосредственного анализа содержания карбаматных пестицидов в воде (при пользовании получением производных уже после разделения на колонке) [63]. Извлечение из овощей и фруктов должно обеспечиваться (при нейтральном уровне pH) водой; лишь после этого возможен хроматографический анализ (рис. V.26).

Подготовка образца: никакой подготовки не нужно

Колонка: фаза C_{18} (250 Ч 4 мм; размер частиц 5 микрон); от фирмы Pickering

Подвижная фаза: А — смесь воды с метанолом (88:12)

В — метанол

Градиент: на 2 мин 12% метанола

на 42 мин 66% метанола

на 46 мин 66% метанола

на 46,1 мин 100% метанола

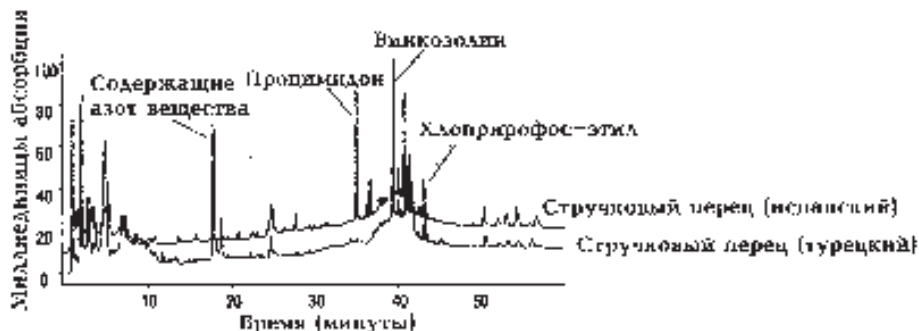


Рис. V.25. Анализ остаточного количества пестицидов в двух образцах стручкового перца.

на 49 мин 100% метанола

Скорость протока: 0,8 мл/мин

Температура колонки: 37°C

Вводимый объем: 10 мкл смеси стандартов

Детектор: флуориметрический

Возбуждающая длина волны 230 нм или 330 нм

Возбужденная длина волны 425 нм

Ширина щели, находящейся на пути возбуждающего света: 2 мм (25 нм)

Ширина щели, находящейся на пути возбужденного света (первый вариант): 4 мм (50 нм)

Ширина щели, находящейся на пути возбужденного света (второй вариант): 4 мм (50 нм)

Коэффициент усиления фотоумножителя: 12

Отсекающий фильтр: 370 нм

Частота вспышки лампы: 55 Гц (лампа постоянно включена)

Время отклика: 4 сек

Насос, подающий реактив, используемый для получения производных:

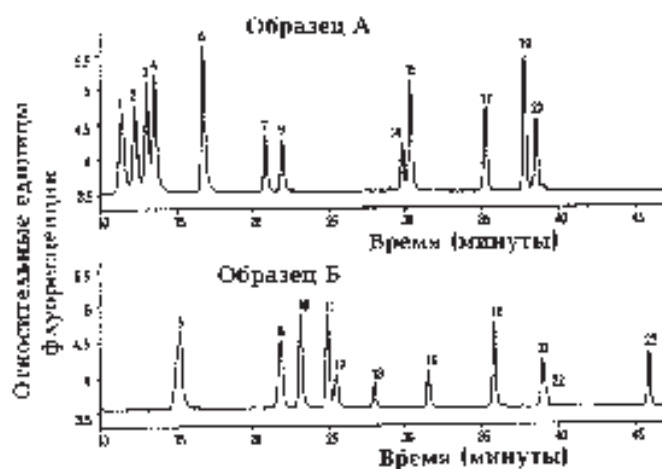


Рис. V.26. Разделение двух различных смесей карбаматных пестицидов. Соответствие пиков:

Образец А

- 1 — сульфоксид буткарбоксима
- 2 — сульфоксид альдикарба
- 3 — сульфоксид буткарбоксима
- 4 — сульфоксид альдикарба
- 5 — метомил
- 6 — сульфоксид этиофенкарба
- 7 — сульфоксид этиофенкарба
- 9 — сульфоксид этиофенкарба
- 14 — буткарбоксим
- 15 — альдикарб
- 17 — пропоксур
- 19 — карбарил
- 20 — этиофенкарб

Образец Б

- 5 — оксамил
- 8 — сульфоксид тиофанокса
- 10 — сульфоксид тиофанокса
- 11 — 3-оксикарбофуран
- 12 — сульфоксид метиокарба
- 13 — сульфоксид метиокарба
- 16 — 3-кетокрбофуран
- 18 — карбофуран
- 21 — 1-нафтол
- 22 — тиофанокс
- 23 — метиокарб

скорость протока гидролизующего реактива (NaOH): 0,3 мл/мин
скорость протока реактива, используемого для получения производных
(ортофталевый альдегид): 0,3 мл/мин

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 1 мкг/л (вводимое количество) для отношения сигнала к шуму, равного 2

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,1%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 0,5–5%

2.3.6. Глифосат

Условия хроматографического анализа

Проиллюстрированный здесь метод высокоэффективной жидкостной хроматографии использовался для непосредственного анализа содержания глифосата в воде (при пользовании получением производных уже после разделения на колонке) [64] см. рис. V.27.

Подготовка образца: никакой подготовки не нужно

Колонка: катионообменник в K⁺ форме (150 Ч 4 мм; размер частиц 8 микрон; от фирмы Pickering

Подвижная фаза: А — 5 мМ раствор КН₂РО₄; рН 2,0
В — 5 мМ раствор КОН

Скорость протока: 0,4 мл/мин

Градиент: на 15 мин 0% В
на 17 мин 100% В

Температура колонки: 55°С

Вводимый объем: 50 мкл смеси стандартов

Детектор: флуориметрический

Возбуждающая длина волны 230 нм при 330 нм

Возбужденная длина волны 425 нм

Ширина щели, находящейся на пути возбуждающего света: 2 мм (25 нм)

Ширина щели, находящейся на пути возбужденного света (первый вариант): 4 мм (50 нм)

Ширина щели, находящейся на пути возбужденного света (второй вариант): 4 мм (50 нм)

Коэффициент усиления фотоумножителя: 12

Отсекающий фильтр: 370 нм

Частота вспыхивания лампы: 55 Гц (лампа постоянно включена)

Время отклика: 4 сек

Насос, подающий реактив, используемый для получения производных:

скорость протока гидролизующего реактива (ОС⁻): 0,3 мл/мин

скорость протока реактива, используемого для получения производных
(ортофталевый альдегид): 0,3 мл/мин

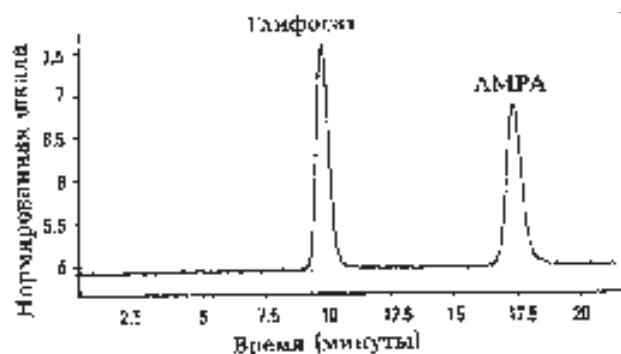


Рис. V.27. Разделение стандарта глифосата.

Эффективность рассматриваемого хроматографического метода

Предел обнаружения: 1 мкг/л

Погрешность времени удерживания за 10 разгонок: менее 0,8%

Погрешность площади пиков за 10 разгонок: менее 2,2%

2.4. Стандартные российские методики

В последние годы существенно расширилось производство и практическое использование в экоаналитике модифицированных отечественных сорбентов (Диапаки, Диасорбы, Диасферы) на основе модифицированного силикагеля [65–67]. Они не уступают по своим характеристикам зарубежным аналогам и пригодны для концентрирования, очистки и выделения целевых компонентов практически из любых матриц (вода, биосреды, экстракты пищевых продуктов и лекарств и др.).

Типичным примером использования патронов с этими сорбентами для извлечения афлатоксина М₁ из молока может служить методика, приведенная в работе [68]. Супертоксикант извлекали из матрицы в патроне с Диапаками С16 и С с последующим исследованием аналита на жидкостном хроматографе с Флюором-02 в качестве детектора.

Раствор молока, подогретый на водяной бане до температуры 40°C набирали в шприц. Проверив герметичность системы, включали водоструйный насос и начинали пропускать пробу через патрон со скоростью не более 5 мл/мин (во избежание проскока). После введения всего объема пробы (не выключая вакуум) патрон промывали с помощью шприца 5 мл ацетонитрила и 5 мл дистиллированной воды и высушивали воздухом в течение 2–3 мин. Затем в шприц набирали 10 мл н-гексана и элюировали пробу из патрона. По окончании операции патрон вновь высушивали воздухом (2–3 мин), отключали вакуум, снимали патрон и элюировали афлатоксин 8 мл хлороформа в пробирку (15–20 мл) с притертой пробкой.

Метод ТФЭ/ВЭЖХ пригоден для определения в пищевых продуктах многих токсичных примесей (пестициды, гербициды, микотоксины и др.). Недавно опубликована первая российская стандартная (официальная) методика определения микотоксинов в пищевых продуктах, основанная на использовании комбинации

ТФЭ/ВЭЖХ, утвержденная Минздравом России [69]. Ниже приводится основное содержание этой методики.

2.4.1. Определение массовой концентрации микотоксинов в продовольственном сырье и продуктах питания. Подготовка проб методом твердофазной экстракции [69] (Методические указания МУК 4.1.787-99)

Настоящие методические указания устанавливают способы подготовки проб производственного сырья и пищевых продуктов методом твердофазной экстракции для последующего хроматографического анализа микотоксинов и предназначены для проведения лабораторных исследований безопасности пищевой продукции учреждениями госсанэпидслужбы РФ, а также для предприятий и учреждений, осуществляющих контроль качества и исследования продовольственного сырья и продуктов питания в соответствии с СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» и аккредитованных в установленном порядке.

Подготовка проб включает следующие разделы:

- экстракция объекта испытания, предусматривающая получение единого экстракта, содержащего все микотоксины, нормируемые в данном объекте по СанПиН 2.3.2.560-96;
- подготовка экстракта проб методом твердофазной экстракции, включающая предварительную очистку, концентрирование и окончательную очистку на концентрирующих патронах Диапак.

Патроны Диапак А-3 и Диапак АУ-3 предназначены для предварительной очистки водно-ацетонитрильных проб сырья, пищевых продуктов или кормов.

Патроны Диапак А-3 и Диапак АУ-3 (рис. V.28) состоят из полипропиленового корпуса, содержащего 3 мл сорбента Диасорб-А или Диасорб-АУ, с заменяемым фильтром в нижней части и ватным тампоном над поверхностью сорбента. Патроны герметично закрыты крышкой сверху и заглушкой снизу. Общий объем пустого корпуса — 10 мл. Свободный от сорбента объем (резервуар) составляет 7–8 мл.

Подготовка патронов Диапак А-3 и Диапак АУ-3 проводится непосредственно перед анализом и занимает не более 3 мин (рис. V.29).

2.4.1.1. Афлатоксин В1 (АТ-В1), зеараленон (ЗОН), дезоксиниваленол (ДОН) и Т-2 токсин (Т-2)

Способ подготовки проб

Определяемые микотоксины извлекают экстрагентом из пробы при соотношении масса пробы — объем экстрагента 1:5. При определении афлатоксина В1 и зеараленона проводят очистку водно-ацетонитрильного экстракта на патроне Диапак А-3, концентрируют микотоксины на патроне Диапак П-3, высушивают от остатков воды и после упаривания и перерастворения проводят окончательную очистку на патроне Диапак Н (Диапак С — в случае кукурузы и продуктов из нее). Фракционным элюированием получают две фракции, содержащие афла-



Рис. V.28. Патрон Диапак [66].

токсин В1 и зеараленон, готовые к хроматографическому анализу.

При определении дезоксиниваленола и Т-2 токсина, проводят предварительную очистку водно-ацетонитрильного экстракта на патроне Диапак АУ-3 и концентрируют упариванием досуха. После перерастворения проводят окончательную очистку на патроне Диапак Н. Фракционным элюированием получают две фракции, содержащие дезоксиниваленол и Т-2 токсин, готовые к хроматографическому анализу.

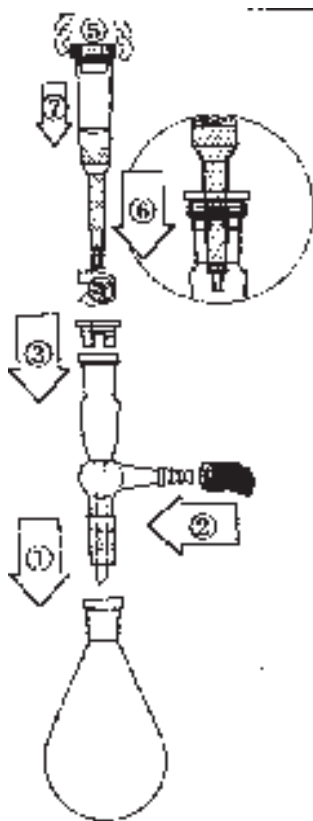


Рис. V.29. Подготовка патрона к работе [66].

1. Собрать установку для работы с патроном 1.
2. Соединить вакуумные линии 2.
3. Поместить в горловине установки резиновую пробку с осевым отверстием 3.
4. Открыть выход патрона, сняв заглушку 4.
5. Открыть верхнюю крышку патрона 5.
6. Установить патрон в отверстие резиновой пробки в вертикальном положении на уровне 2/3 высоты узкой части патрона 6.
7. Сформировать ровный горизонтальный верхний слой сорбента легким постукиванием по стенке патрона.
8. Зафиксировать верхний слой сорбента с помощью небольшого неплотного ватного тампона 7.

Для проверки правильности проведения пробоподготовки и уточнения степени извлечения микотоксинов проводят анализ пробы методом стандартной добавки в исходный экстракт. Основные характеристики пробоподготовки методом твердофазной экстракции приведены в табл. V.5.

Таблица V.5. Основные характеристики подготовки проб

Микотоксин	Время пробоподготовки, мин	Степень извлечения, %	Относительное среднее квадратичное отклонение, %
Афлатоксин В1	120	75	20
Зеараленон	120	70	20
Дезоксиниваленон	90	85	10
Т-2 токсин	90	85	10

Подготовка концентрирующих патронов

Патроны Диапак представляют собой пластиковую колонку, содержащую 1 или 3 см³ герметично упакованного сорбента.

Концентрирующий патрон Диапак А-3

Вскрыть выходную линию патрона Диапак А-3, сняв полимерную заглушку. Установить патрон в вертикальном положении узким концом вниз в подходящее устройство для вакуумирования и сбора элюата. Осторожно открыть полимерную крышку патрона, сформировать ровный горизонтальный верхний слой сорбента легким постукиванием по патрону и зафиксировать его с помощью небольшого ватного тампона. Подключить вакуум к устройству для вакуумирования и обеспечить подачу вакуума к патрону.

Концентрирующий патрон Диапак А-3 одноразового применения и регенерации не подлежит.

Концентрирующий патрон Диапак АУ-3

Подготовка концентрирующего патрона Диапак АУ-3 (см. выше).

Концентрирующий патрон Диапак АУ-3 одноразового применения и регенерации не подлежит.

Концентрирующий патрон Диапак П-3

Установить патрон Диапак П-3 вертикально в подходящее устройство для вакуумирования и открыть верхнюю крышку. Суспендировать сорбент при перемешивании стеклянной палочкой в 10 см³ бензола, дать отстояться сорбенту и пропустить при слабом вакууме, не допуская попадания воздуха на сорбент, последовательно по 10 см³ бензола и ацетона.

Сохранив слой ацетона около 2 см, ввести пористый полимерный фильтр (имеется в комплекте) и уплотнить его палочкой по верхнему слою сорбента. Затем пропустить оставшийся ацетон и последовательно по 10 см³ экстрагента* и смеси экстрагент-вода (1:1), не допуская попадания воздуха на сорбент со скоростью 2-3 капли в секунду.

Сохранив слой последнего элюента около 2 см, отключить вакуум и заглушить патрон сначала верхней крышкой, а затем (после прекращения скапывания) и нижней заглушкой. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение рабочего дня, а при случайном пересыхании приводится в рабочее состояние прокачиванием 10 см³ смеси экстрагент-вода (1:1).

Концентрирующий патрон Диапак П-3 многоразового применения и подлежит регенерации по схеме, как указано выше, после проведения пробоподготовки.

Концентрирующий патрон Диапак Н

Снять с патрона Диапак Н заглушки, пропустить через него с помощью шприца 5 см³ бензола и заглушить оба конца патрона. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение суток при температуре не выше 25°C.

Концентрирующий патрон Диапак Н многоразового применения и подлежит регенерации по следующим схемам после проведения пробоподготовки:

- после подготовки пробы ДТ — последовательно пропустить через патрон по 5 см³ этилового спирта, ацетона и бензола;
- после подготовки пробы АЗ — последовательно пропустить через патрон по 5 см³ ацетона и бензола.

Концентрирующий патрон Диапак С

Снять с патрона Диапак С заглушки, пропустить через него с помощью шприца 4 см³ бензола и заглушить оба конца патрона. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение суток при температуре не выше 25°C.

Концентрирующий патрон Диапак С одnorазового применения и регенерации не подлежит.

Экстракция микотоксинов

Зерно и зернопродукты

25 г размолотой пробы перенести в коническую колбу и залить 125 см³ экстрагента. Провести интенсивное перемешивание содержимого колбы в течение 30 мин. Экстракт отфильтровать через бумажный фильтр «синяя лента».

Орехи и семена масличных культур

25 г размолотой пробы перенести в колбу Эрленмейера, добавить 125 см³ экстрагента и 40 см³ гексана. Провести интенсивное перемешивание содержимого колбы в течение 30 мин. После перемешивания внести в экстракт 1 г хлорида натрия и продолжить перемешивание в течение 5 мин. Отфильтровать через бумажный фильтр «синяя лента». Отфильтрованный экстракт перенести в делительную воронку и после расслоения раствора собрать нижний водно-ацетонитрильный

* Экстрагент — 84% ацетонитрила в воде, 840 см³ ацетонитрила доводятся до 1 литра водой либо получается путем ректификации с водой водно-ацетонитрильной смеси (1:4).

слой. Ацетонитрильный экстракт обезжирить 25 см³ гексана в делительной воронке вместимостью 250 см³.

Экстракт перенести в делительную воронку, добавить еще 25 см³ гептана и интенсивно перемешать. После расслоения собрать нижний водно-ацетонитрильный экстракт.

Масло растительное

25 г масла перенести в колбу Эрленмейера, добавить 40 см³ гексана и 125 см³ экстрагента. Провести интенсивное перемешивание содержимого колбы в течение 30 мин. После перемешивания в экстракт внести 0,2 г хлористого натрия и продолжить перемешивание в течение 3–5 мин. Экстракт перенести в делительную воронку и после расслоения смеси собрать нижний водно-ацетонитрильный слой. Ацетонитрильный экстракт обезжирить 25 см³ гексана или гептана или петролейного эфира в делительной воронке вместимостью 250 см³.

Экстракт перенести в делительную воронку, добавить еще 25 см³ гептана и интенсивно перемешать. После расслоения собрать нижний водно-ацетонитрильный экстракт.

Очистка и концентрирование проб

Очистка и концентрирование пробы при определении афлатоксина В1 и зеараленона

Предварительная очистка и концентрирование пробы

25 см³ обезжиренного экстракта пропустить через патрон Диапак А-3 со скоростью 2–3 капли в секунду и отобрать 20 см³ элюата.

Полученный элюат объемом 20 см³ разбавить равным объемом воды. Полученный раствор пропустить через патрон Диапак П-3 со скоростью 1–2 капли в секунду, после чего патрон промыть 5 см³ воды и продуть воздухом в течение 1 мин.

Целевую фракцию элюировать с патрона Диапак П-3 последовательно 7 см³ ацетонитрила и 7 см³ 33%-ного бензола в ацетонитриле — со скоростью 1–2 капли в секунду. Собранный элюат пропустить через слой безводного сульфата натрия (10 г) самотеком. Колбу ополоснуть 2 см³ 33%-ного бензола в ацетонитриле и содержимое перенести на тот же слой безводного сульфата натрия. Промыть сульфат натрия 3 см³ 33%-ного бензола в ацетонитриле. Высушенный фильтрат упарить досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40°C и немедленно перерастворить в 0,5 см³ бензола.

Окончательная очистка на патроне Диапак Н (вариант 1)

Бензольный раствор нанести на предварительно кондиционированный патрон Диапак Н. Колбу, содержащую сухой остаток, обмыть еще 2 раза по 0,5 см³ бензола и последовательно нанести растворы на патрон Диапак Н. Все смывы с патрона отбросить.

Зеараленон элюировать с патрона Диапак Н 4 см³ 2%-ной уксусной кислоты

в бензоле и упарить досуха (до исчезновения запаха уксусной кислоты) на ротационном испарителе при температуре не выше 50°C (Проба 3). Сухой остаток немедленно перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению.

Затем элюировать афлатоксин В1 5 см³ 20%-ного ацетонитрила в бензоле с патрона и упарить досуха в токе азота при температуре не выше 40°C (Проба А). Сухой остаток немедленно перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению.

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ афлатоксина В1, М_{пр}, — 4 г.

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ зеараленона, М_{пр}, — 4 г.

Окончательная очистка на патроне Диапак С (вариант 2)

Рекомендуется для кукурузы и продуктов из нее.

Бензольный раствор нанести на предварительно кондиционированный патрон Диапак С. Колбу, содержащую сухой остаток, обмыть еще 2 раза по 0,5 см³ бензола и нанести растворы на патрон Диапак С при достижении верхнего фильтра патрона уровнем предыдущей порции раствора. Все смывы с патрона отбросить.

Зеараленон элюировать с патрона Диапак С 6 см³ 10%-ного этилацетата в бензоле и упарить досуха (до исчезновения запаха бензола) на ротационном испарителе при температуре не выше 50°C (Проба 3). Сухой остаток немедленно перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению.

Затем через патрон Диапак С последовательно пропустить 3 см³ 5%-ной уксусной кислоты в бензоле и 4 см³ 25%-ного гексана в эфире. Все элюаты отбросить. Афлатоксин В1 элюировать с патрона 6 см³ 10%-ного ацетона в дихлорметане. Элюат упарить досуха в токе азота при температуре не выше 40°C (Проба А). Сухой остаток немедленно перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению.

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ афлатоксина В1, М_{пр}, — 4 г.

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ зеараленона, М_{пр}, — 4 г.

Очистка и концентрирование пробы при определении дезоксиниваленола и Т-2 токсина

Предварительная очистка и концентрирование пробы

20 см³ экстракта пропустить через патрон Диапак АУ-3 со скоростью 2-:-3 капли в секунду. Элюат собрать. Патрон промыть 5 см³ экстрагента и отфильтровать объединенные элюаты в сердцевидную колбу, фильтр промыть 2 см³ ацетонитрила, собирая промывочную жидкость в ту же колбу. Упарить досуха на ротационном испарителе при температуре около 60-:-70°C. Упаривание повторить 2-3 раза с добавлением в колбу 3-:-5 см³ пропанола-2 или ацетонитрила до исчезновения капель воды на стенках колбы (Проба ДТ).

Окончательная очистка на патроне Диапак Н

Пробу ДТ растворить в 0,5 см³ хлороформа и нанести на предварительно кондиционированный патрон Диапак Н. Колбу обмыть еще 2 раза по 0,5 см³ хлороформа и последовательно нанести растворы на тот же патрон, начав сбор фракций, содержащих Т-2 токсин, в отгонную колбу. Завершить элюирование Т-2 токсина 2 см³ хлороформа в ту же колбу. Элюат упарить досуха на ротационном испарителе при температуре 40-:-45°C и перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению Т-2 токсина (Проба Т).

Дезоксиниваленол элюировать с патрона в другую отгонную колбу 6 см³ 20%-ного ацетона в хлороформе. Элюат упарить досуха на ротационном испарителе при температуре 40-:-45°C и перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению дезоксиниваленола (Проба Д).

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ дезоксиниваленола, $M_{пр}$, — 4 г.

Эквивалент массы пробы, взятой на анализ Т-2 токсина, $M_{пр}$, — 4 г.

2.4.1.2. Афлатоксин М1

Оборудование, материалы, реактивы

Испаритель ротационный ИР-1М2 или устройство для упаривания проб в токе азота при нагревании около 40°C

ТУ 25-1173.102-84
или др.

Центрифуга типа ЦЛН-2, или аналогичная

ТУ 5-375-4171-73

Устройство для создания вакуума около -0,7 мм рт. ст. (водоструйный насос, масляный вакуумный насос, медицинский отсасыватель)

Вакуумное устройство для подготовки проб (вакуумный манифолд), с приемниками проб вместимостью не менее 10 см³

Концентрирующий патрон Диапак С16М, ЗАО «БиоХимМак СТ»

ТУ 4215-002-05451931-94

Концентрирующий патрон Диапак С, ЗАО «БиоХимМак СТ»

ТУ 4215-002-05451931-94

Пинцет медицинский, 15 см

Шприц вместимостью 10 или 20 см³ типа Луер

Колбы плоскодонные конические с пробками, вместимостью 50 см³

ГОСТ 25336

Колбы остродонные с пробками, с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 10 или 25 см³

ГОСТ 25336

Колбы грушевидные с пробками, с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 см³

ГОСТ 25336

Цилиндры мерные вместимостью 50 см³, 2 кл, или пробирка градуированная вместимостью 15 или 20 см³

ГОСТ 1770

Микрошприц вместимостью 100 мм³ или пипетка с делениями исполнения 4 или 5, 1-го класса точности

вместимостью 1 см ³	ГОСТ 20292
Вата медицинская не стерилизованная, х/б	
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ОП-3, осч, ректифицированный или Ацетонитрил, 1 сорт, кооператив «Криохром», г. Санкт-Петербург	ТУ 6-09-14-2167-84
Ацетон, осч, ОП-2, ректифицированный	ТУ 6-09-3513-75
Гептан, гексан, хч, или петролейный эфир (марки 70–100), ректифицированный	ТУ 6-09-3375-78
Кислота лимонная, 1-водная, чда	ГОСТ 3652-29
Хлорид натрия, хч	ГОСТ 4233-66
Хлороформ медицинский, выдержанный над CaCl ₂ , ректифицированный	
Сульфат натрия, безводный, хч	ГОСТ 4166-76
Вода дистиллированная	
20% ацетона в хлороформе — к 20 см ³ ацетона добавить хлороформ до 100 см ³ общего объема или 5% метанола в хлороформе — к 20 см ³ хлороформа добавить 5 см ³ метанола, объем раствора довести хлороформом до 100 см ³ .	

Способ подготовки проб

Афлатоксин М1 извлекают из пробы жидкого молока пропусканием ее через патрон Диапак С16М. Затем фракцию, содержащую афлатоксин М1, элюируют хлороформом с патрона и, после высушивания и упаривания, проводят окончательную очистку на патроне Диапак С. Подготовленная проба готова к хроматографическому анализу.

Афлатоксин М1, из кисломолочных напитков и сметаны экстрагируют хлороформом в присутствии хлорида натрия и лимонной кислоты в соответствии с МУ № 4082-86* и, после высушивания и упаривания, проводят окончательную очистку на патроне Диапак С.

Для проверки правильности проведения пробоподготовки и уточнения степени извлечения микотоксинов проводят анализ методом стандартной добавки в исходный экстракт.

Время проведения пробоподготовки — 60 мин. Степень извлечения — 80%. Относительное среднее квадратичное отклонение — 10%.

Подготовка концентрирующих патронов

Концентрирующий патрон Диапак С16М

Снять с патрона Диапак С16М заглушки и пропустить через него с помощью шприца последовательно по 5 см³ ацетонитрила и воды. Заглушить оба конца патрона. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение суток при температуре не выше 25°C.

Концентрирующий патрон Диапак С16М одноразового применения и регенерации не подлежит.

* Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания афлатоксинов в продовольственном сырье и пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Утв. МЗ СССР 20.03.86 № 4082-86.

Концентрирующий патрон Диапак С

Снять с патрона Диапак С заглушки и пропустить через него с помощью шприца 5 см³ бензола и заглушить оба конца патрона. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение суток при температуре не выше 25°C.

Концентрирующий патрон Диапак С одноразового применения и регенерации не подлежит.

Подготовка проб молочных продуктов к анализу.

Подготовка, концентрирование и очистка проб молока

Пробу молока 50 см³ центрифугировать на подходящем оборудовании в течение 5 мин при 1000 об/мин. Для определения афлатоксина М1 отобрать 20 см³ супернатанта, избегая попадания жира.

Сухое молоко растворяется в соответствии с инструкцией или соответствующим ТУ и обрабатывается, как описано выше.

20 см³ подогретой до 40°C подготовленной пробы молока пропустить через предварительно подготовленный патрон Диапак С16М со скоростью 3 капли в секунду. Затем патрон промыть 5 см³ дистиллированной воды и высушить продуванием воздуха в течение 1 мин. Элюаты отбросить. Патрон промыть 10 см³ гексана и вновь высушить воздухом в течение 1 мин.

Афлатоксин М1 элюировать 6 см³ хлороформа. Собранный элюат пропустить самотеком через слой безводного сульфата натрия (3 см³). Колбу обмыть 1 см³ хлороформа и содержимое перенести на тот же слой безводного сульфата натрия. Хлороформные растворы собрать (Экстракт М).

Подготовка проб сметаны и кисломолочных продуктов

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают навеску 20,0 г сметаны или 40 см³ кисломолочного напитка. Затем туда же вносят 10,0 см³ водного раствора 2 г хлорида натрия и 0,24 г лимонной кислоты и 100 см³ хлороформа (все составные части предварительно подогревают до температуры 35-:-38°C). Содержимое колбы встряхивают 2-:-3 мин, переносят в центрифужные стаканы и центрифугируют 15 мин при 3000-:-4000 об/мин. Отделяют нижний хлороформный слой, высушивают над 10 г безводного сульфата натрия, отфильтровывают, измеряют объем фильтрата (V_ф) и упаривают до 5-:-6 см³ (Экстракт М).

Окончательная очистка пробы

Экстракт М нанести на патрон Диапак С со скоростью 3-:-4 капли в секунду. Промыть сульфат натрия 1 см³ хлороформа и раствор нанести на патрон Диапак С при достижении верхнего фильтра патрона уровнем предыдущей порции раствора.

Афлатоксин М1 элюировать с патрона 10 см³ 20%-ного ацетона в хлороформе или 7 см³ 5%-ного метанола в хлороформе. Элюат собрать и упарить досуха на ротационном испарителе или в слабом токе азота при температуре не выше 40°C. Сухой остаток немедленно перерастворить в растворителе, соответствующем конечному хроматографическому определению (Проба М).

Эквивалент массы пробы молока, взятой на анализ афлатоксина M_1 , $M_{пр}$, — 20 г.

Эквивалент массы пробы сухого молока рассчитывается по формуле:

$$M_{пр} = m/V \cdot 20,$$

где $M_{пр}$ — эквивалент массы пробы, взятой на анализ, г; m — масса пробы сухого молока, г; V — объем воды для растворения пробы сухого молока, $см^3$.

Эквивалент массы пробы сметаны или кисломолочных напитков, взятой на анализ, рассчитывается по формуле:

$$M_{пр} = V_{ф}/100 \cdot m_{пр},$$

где $M_{пр}$ — эквивалент массы пробы, взятой на анализ, г; $V_{ф}$ — объем фильтрата, $см^3$; $m_{пр}$ — масса (объем) пробы сметаны или кисломолочных напитков, г ($см^3$).

Патулин

Оборудование, материалы, реактивы

Испаритель ротационный ИР-1М2	ТУ 25-1173.102-84 или др.
Центрифуга типа ЦЛН-2, или аналогичная	ТУ 5-375-4171-73
Устройство до создания вакуума около -0,7 мм рт. Ст. (водоструйный насос, масляный вакуумный насос, медицинский отсасыватель)	
Вакуумное устройство для подготовки проб (вакуумный манифолд), с приемниками проб вместимостью не менее 10 $см^3$	
Устройство для упаривания проб в токе азота при нагревании около 40°C (желательно суховоздушная баня)	
Концентрирующий патрон Диапак П-3, ЗАО «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931-94
Концентрирующий патрон Диапак С, ЗАО «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931-94
Пинцет медицинский, 15 см	
Колбы плоскодонные конические с пробками вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы остродонные с пробками с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 5, 10 или 25 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные с пробками с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 25336
Пробирка градуированная вместимостью 15 или 20 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные вместимостью 10 и 50 $см^3$, 2 кл	ГОСТ 1770
Микрошприц вместимостью 100 $мм^3$ (или пипетка с делениями исполнения 4 или 5, 1-го класса точности вместимостью 1 $см^3$)	ГОСТ 20292
Бумажные фильтры обеззоленные марки ФОМ	
Вата медицинская нестерилизованная х/б	
Ацетат цинка 2-водный, чда	ГОСТ 5823
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ОП-3 осч, ректифицированный	ТУ 6-09-14-2167-84
Аценон, осч, ректифицированный, ОП-2	ТУ 6-09-3513-75

Бензол, хч, ректифицированный	ГОСТ 5955-75
Гексацианоферат II калия (калий железисто-синеродистый) 3-водный, хч	ГОСТ 4207
Гептан, гексан, хч, или петролейный эфир (фракция 70–100), хч, ректифицированный	ТУ 6-09-3375-78
Хлороформ, медицинский, выдержанный над CaCl_2 , ректифицированный	
Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты), хч, выдержанный над Na_2CO_3 и ректифицированный	ГОСТ 22300-76
Карбонат натрия, хч	ГОСТ 83-79
Сульфат натрия, безводный, хч	ГОСТ 4166-76
Вода бидистиллированная	
1,5% карбоната натрия — 1,5 г карбоната натрия растворить в 100 см ³ воды.	
15% этилацетата в бензоле — 15 см ³ этилацетата разбавить бензолом до 100 см ³ .	
30% этилацетата в бензоле — 30 см ³ этилацетата разбавить бензолом до 100 см ³ .	
Раствор Карреза I — 15,0 г гексацианоферата II калия растворить в 100 см ³ воды.	
Раствор Карреза II — 30,0 г ацетата цинка растворить в 100 см ³ воды.	

Способ подготовки проб

Микотоксин патулин извлекают из проб осветленных соков и напитков пропуская их через патрон Диапак П-3. Затем патулин элюируют этилацетатом с патрона и после обработки раствором Na_2CO_3 , высушивания, упаривания и перерастворения проводят окончательную очистку на патроне Диапак С.

Соки и напитки с мякотью и консистентные продукты разводят водой, освещают растворами Карреза в соответствии с ГОСТом 28038-89*, фильтруют и экстрагируют патулин пропуская через фильтр патрон Диапак П-3. Затем патулин элюируют этилацетатом с патрона и после обработки раствором Na_2CO_3 , высушивания, упаривания и перерастворения проводят окончательную очистку на патроне Диапак С.

Подготовленные пробы готовы к хроматографическому анализу.

Для проверки правильности проведения пробоподготовки и уточнения степени извлечения патулина проводят анализ методом стандартной добавки в пробу.

Время проведения пробоподготовки — 90 мин. Степень извлечения — 60%. Относительное среднее квадратичное отклонение — 10%.

Подготовка концентрирующих патронов

Концентрирующий патрон Диапак П-3

Установить патрон Диапак П-3 вертикально в подходящее устройство для вакуумирования и открыть верхнюю крышку. Суспендировать сорбент при перемешивании стеклянной палочкой в 10 см³ бензола, дать отстояться сорбенту и пропустить при слабом вакууме, не допуская попадания воздуха, последовательно по 10 см³ бензола и ацетона.

* Продукты переработки плодов и овощей, Метод определения микотоксина патулина. ГОСТ 28038-89.

Сохранив слой ацетона около 2 см, ввести пористый полимерный фильтр (имеется в комплекте) и уплотнить его палочкой по верхнему слою сорбента. Затем пропустить оставшийся ацетон и последовательно по 10 см³ экстрагента (см. выше) и смеси экстрагент-вода (1:1), не допуская попадания воздуха на сорбент, со скоростью 2-3 капли в секунду.

Сохранив слой последнего элюента около 2 см, отключить вакуум и заглушить патрон сначала верхней крышкой, а затем (после прекращения скапывания) и нижней заглушкой. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение рабочего дня, а при случайном пересыхании приводится в рабочее состояние прокачиванием 10 см³ смеси экстрагент-вода (1:1).

Перед проведением пробоподготовки через патрон Диапак П-3 пропустить 10 см³ воды.

Концентрирующий патрон Диапак П-3 многоразового применения и подлежит регенерации после проведения пробоподготовки по схеме его подготовки, как указано выше.

Концентрирующий патрон Диапак С

Снять с патрона Диапак С заглушки и пропустить через него с помощью шприца 5 см³ бензоа и заглушить оба конца патрона. Подготовленный таким образом патрон может храниться в течение суток при температуре не выше 25°C.

Концентрирующий патрон Диапак С одноразового применения и регенерации не подлежит.

Подготовка проб к анализу

Подготовка осветленных соков и напитков

Отфильтровать пробу через плотный бумажный фильтр до получения 20 см³ фильтрата (Фильтрат П).

Подготовка соков и напитков с мякотью и консистентных продуктов

Навеску пробы массой 10,0 г поместить в стеклянный стакан, смешать с небольшим количеством дистиллированной воды и количественно перенести в мерную колбу вместимостью 50 см³. В мерную колбу внести 6,0 см³ раствора Карреза I и 6,0 см³ раствора Карреза II. Содержание колбы довести дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и отфильтровать в мерный цилиндр через бумажный складчатый фильтр. Измерить объем фильтрата (Фильтрат П).

Концентрирование и очистка пробы

Концентрирование пробы на патроне Диапак П-3

Весь объем Фильтрата П нанести на предварительно кондиционированный патрон Диапак П-3 со скоростью 1–2 капли в секунду. Промыть патрон 5 см³ дистиллированной воды. Все смывы отбросить.

Патулин элюировать с патрона 10 см³ этилацетата в колбу или мерную пробирку.

ку с шлифованной пробкой, содержащую 5 см³ 1,5%-ного карбоната натрия, закрыть пробкой, интенсивно перемешать и дать отстояться. Декантировать верхний этилацетатный слой, высушить его безводным сульфатом натрия (3 г) и перенести в колбу для упаривания. В колбу или пробирку, содержащую оставшийся 1,5%-ный карбонат натрия, добавить еще 10 см³ этилацетата, перемешать и, после полного расслоения, высушивания этилацетатного слоя тем же сульфатом натрия, объединить его с первой порцией этилацетатного раствора в той же колбе для упаривания. Операцию повторить с 5 см³ этилацетата.

Упарить этилацетатный раствор на ротационном испарителе при температуре не выше 40°C до объема около 0,5 см³ (не упаривать досуха!). Количественно перенести пробу в сердцевидную колбу вместимостью не более 5 см³ или в полимерную пробирку типа Эппендорф, промыв предыдущую отгонную колбу 0,5 см³ этилацетата, и присоединить к упариваемой пробе. Пробу упарить в токе азота при температуре не более 40°C в суховоздушной бане до 0,5 см³ и добавить к ней 2,5 см³ бензола.

Окончательная очистка пробы на патроне Диапак С

Бензол-этилацетатный раствор пропустить через патрон Диапак С со скоростью 1-:2 капли в секунду. Обмыть колбу еще 0,5-:1,0 см³ 15%-ного этилацетата в бензоле и нанести на патрон. Все смывы отбросить.

Патулин элюировать с патрона 6 см³ 30%-ного этилацетата в бензоле, собирая элюат в сердцевидную отгонную колбу. Элюат упарить досуха в токе азота при температуре не выше 40°C в суховоздушной бане.

Внимание! После упаривания пробу немедленно перерастворить в 100 мкл хлороформа, охлажденного до 0-:-5°C (для ТСХ-анализа) или в 100-:-500 мкл охлажденной до 5-:-8°C бидистиллированной воды, подкисленной до рН 4,0 уксусной кислотой (для ВЭЖХ-анализа) и быстро охладить до 0-:-5°C (Проба П). Хранить Пробу П в холодильнике не более 1 ч.

Эквивалент массы пробы осветленных соков и напитков, взятой на анализ, $M_{пр}$, — 20 г, соков и напитков с мякотью и консистентных продуктов определяется по формуле:

$$M_{пр} = V_{Фр.П} / 50 \cdot m_{пр},$$

где $M_{пр}$ — эквивалент массы пробы, взятой на анализ, г; $V_{Фр.П}$ — объем Фракции П, см³; $m_{пр}$ — масса пробы соков и напитков с мякотью или консистентных продуктов, г.

Литература (глава V)

1. Яшин Я. И., Яшин А. Я. — Журн. аналит. химии, 2001, т. 56, № 3, с. 231-245.
2. Гратцифилд-Хьюзген А., Шустер Р. — Анализ пищевых продуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Справочное пособие. Пер. с англ. Лапина Б. П., М.: Изд. фирмы Хьюлетт-Паккард, 2000, с. 115.
3. Shibamoto T. — Chromatographic analysis of environmental and Food toxicants, New-York: Marcel Dekker, 1998, p. 344.
4. Сотников Е. Е. — Тезисы докл. Всеросс. конф. «Химический анализ веществ и материалов». Моск-

- ва Клязьма, 2000, М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2000, с. 50.
5. Chappell C. G. e.a. — *Analyst*, 1997, v. 122, № 9, p. 955-961.
 6. Food Flavourings Ed. Ashurst P. R., Van Nostrand Reinhold, 1991, p. 310.
 7. Acree T. E. — *Anal. Chem.*, 1997, v. 69, № 5, p. 171-175.
 8. Мишарина Т., Головня Р. В. — *Журн. аналит. химии*, 1997, т. 52, № 3, с. 257-263.
 9. Pollien P. e.a. — *Anal. Chem.*, 1999, v. 71, № 23, p. 5391-5397.
 10. Mosandl A. — *J. Chromatogr.*, 1992, v. 624, p. 267.
 11. Steinhart H., Biernoth G. — *Chromatographia*, 1997, v. 45, p. 11.
 12. Richardson S. D. — *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, № 18, p. 4477-4496.
 13. Pfalzgraf A. e.a. — *Ernahrungswiss.*, 1994, v. 33, p. 24.
 14. Bartolozzi F. e.a. — *J. Chromatogr. (A)*, 1997, v. 758, № 1, p. 99.
 15. ГОСТ 30536-97. Водка и спирт этиловый. Газохроматографическое определение содержания токсичных примесей. Минск: Издательство стандартов, 1998.
 16. Matter L. — *Food and environmental analysis by capillary gas chromatography*. Heidelberg: Huthig, 1997, p. 178.
 17. *Chromatography and capillary electrophoresis in Food analysis/* Eds. Sorensen H., Sorensen S. and Bjerregaard C., RSC, Nor. Wich, UK, 1999, p. 470.
 18. *Capillary Gas chromatography in Food control and research*. Eds. Withkowsk: R., Matissek R., Lancaster: Technomic, 1993, p. 379.
 19. Wampler T. R. — *Food Sci. Technol. (New-York)*, 1997, v. 79, p. 27.
 20. Wright P. W. — Там же, p. 113, 118.
 21. Wang Z., Pare J. R. — *J. Techn. Instrum. Anal. Chem.*, 1997, v. 18, p. 61.
 22. King J. M., Min D. K. — *Dev. Food Sci.*, 1998, v. 39, p. 195.
 23. Trucksess M. W. — *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 1998, v. 81, p. 128.
 24. Ashraf-Khorassani M. e.a. — *Pittsburgh Conf. Anal. Chem., and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, 1992, p. 757.
 25. Chuang J. C. e.a. — *Anal. chim. acta*, 1999, v. 399, № 1-2, p. 135-142.
 26. SUPELCO. Хроматографические продукты для анализа и очистки. Москва: Российское представительство, 2001, с. 526.
 27. Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 1999, с. 624.
 28. Wylie P. L., Quimby B. D. — *Pittsburgh Conf. on Anal. Chem., and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, 1997, p. 527.
 29. Они же, *ICP Inf. Newslett.*, 1996, v. 22, № 3, p. 166-167.
 30. Mol H. G. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1996, v. 22, № 3, p. 195.
 31. Sensitive and selective universal detection for routine or research analysis. HP GC 2350 A Atomic emission detector for gas chromatography. Hewlett-Packard, 1995.
 32. Uden P. C. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 703, № 1-2, p. 393-416.
 33. Грузнов В. М. — Автореф. докт. диссертации, Новосибирск: Конструкторско-технол. ин-т геофиз. и эколог. приборостроения Объединенного ин-та геологии, геофизики и минералогии СО РАН, 1999.
 34. VARIAN Chromatography and Spectroscopy Supplies, 2000, p. 79-80.
 35. Long A. R. e.a. — *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 1989, v. 72, № 5, p. 739.
 36. HEWLETT-PACKARD Chemical Analysis Consumables and Accessories. Catalog 1998/1999, p. 520. Agilent Technologies Consumables and Accessories. HP., Catalog 2000/2001, p. 596.
 37. Pagnoni U. M. — *Chrompack News*, 1995, v. 22, № 2, p. 12-13.
 38. Schirmacher V., Scheurig E. — *Chrompack News*, 1990, v. 17, № 3, p. 17.
 39. Nedjma M., Maujean A. — *J. Chromatogr. (A)*, 1995, v. 704, № 2, p. 495-502.
 40. Fiddler W., Pensabene J. M. — *J. AOAC Int.*, 1996, v. 79, № 4, p. 895-901.
 41. Forsyth D. S. e.a. — *Talanta*, 1993, v. 40, № 3, p. 299-305.
 42. Akinbo Q. e.a. — *ICP Inf. Newslett.*, 1995, v. 25, № 5, p. 371.
 43. Heitkemper D. T. e.a. — Там же, 2000, v. 26, № 12, p. 15.
 44. Нурунки К. е.а. — *J. Chromatogr.*, 1994, v. 659, № 2, p. 481-485.
 45. Djen Liem A. K. — *TRAC: Trends Anal. Chem.*, 1999, v. 18, N 6, p. 423-439; № 7, p. 499-507.
 46. Соболева Е. И. — Автореф. канд. дисс., Ин-т проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН, Москва, 1996.
 47. Stephen W. M., «Clean-up techniques for pesticides in fatty foods», *Anal. chim. acta*, 1990, v. 236, p. 77-82.
 48. Gere D. R. e.a. — *J. Chromatogr. Sei.*, 1993, July.
 49. Poole S. K. et al., «Sample preparation for chromatographic separations: an overview», *Anal. chim. acta*, 1990, v. 236, p. 3-42.
 50. Majors R. E. «Sample preparation perspectives: Automation of solid phase extraction», *LC-GC Int.* 1993, v. 6, p. 6.
 51. Brouwer E. R. et al., «Determination of polar pollutants in river water using an on-line liquid chromato-

- graphic preconcentration system», *Chromatographia*, 1991, v. 32, p. 445.
52. Unger K. K. *Handbuch für Anfänger und Praktiker*, 1989, Git Verlag, Germany.
53. Huesgen A. G. et al., «Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC», *Hewlett-Packard Application Note*, 5091-7260E, 1992.
54. Schuster R. «A comparison of pre— and postcolumn sample treatment for the analysis of glyphosate», *Hewlett-Packard Application Note*, 5091-3621E, 1992.
55. Malisch H. et al., «Determination of residues of chemotherapeutic and antiparasitic drugs in food stuffs of anomaly origin with HPLC and UV-Vis diode-array detection», *J. Liq. Chromatogr.*, 1988, v. 11, N 13, p. 2801-2827.
56. Thomas M. H., *J. Assoc. off. Anal. Chem.*; 1989, v. 72, № 4, p. 564.
57. Farrington et. Al., «Food Aditives and Contaminants», 1991, v. 8, № 1, p. 55-64».
58. Schuster R., Marx G., Rothaupt M. «Analysis of mycotoxins by HPLC with automated confirmation by spectral library», *Hewlett-Packard Application Note* 5091-8692, 1993.
59. *Lebensmittel — und Bedarfsgegenstandegesetz*, Paragraph 35, Germany.
60. Schuster R., Huesgen A. G. «HPLC analysis of pesticide traces in the ppt range», *Hewlett-Packard Application Note* 5952-1550, 1990.
61. Reupert R. et al., «HPLC determination of 20 controlled herbicides on water supplies», *Hewlett-Packard Application Note* 5952-2229, 1990.
62. Specht, W. «Organochlor— und Organo— phosphor— Verbindungen sowie stick— stoffhaltige sowie andere Pflanzenschutzmittel», *DFG-Methodensammlung*, 1982, p. 19.
63. «Post-column LC analysis of 23 n-methylcarbamates», *Pickering Laboratories Application Note* 10B, 1994.
64. Schuster, «A comparison of pre— and post-column sample treatment for the analysis of glyphosate», *Hewlett-Packard Application Note* 5091-3621E, 1992.
65. Материалы, принадлежности и оборудование для хроматографии. ЗАО БиоХимМак СТ, Москва, 2000, с. 34.
66. Инструкция по применению специальных патронов Диапак. ЗАО БиоХимМак СТ, Москва, 2000, с. 9.
67. Диосорб и Диасфер и фармацевтическом анализе. Вып. I, ЗАО БиоХимМак СТ, Москва, 2001, с. 29.
68. Комарова Н. В. — *Журн. аналит. химии*, 2000, т. 55. № 10, с. 1033-1037.
69. Определение массовой концентрации микотоксинов в продовольственном сырье и продуктах питания. Подготовка проб методом твердофазной экстракции. Методические указания МУК 4.1.787-99. Издание официальное. Москва: Минздрав России, 1999, с. 30.
70. *Official Methods of Analysis, Food Compositions; Additives, Natural Contaminants*, 15th ed; AOAC: Arlington, VA, 1990, Vol. 2.