

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

Ризве Сониясси, Пат Сандра, Клаус Шлетт

Анализ воды: Органические микропримеси. Практическое руководство



В практическом руководстве в сжатом виде приведено описание принципов действия и области применения современного хроматографического оборудования для определения микропримесей органических соединений в объектах окружающей Среды. Значительное внимание уделено проблемам отбора и подготовки проб к анализу, включая их консервацию и предварительную очистку. Детально изложена методология качественного и количественного определения отдельных групп (например летучих и малолетучих компонентов) и классов органических соединений, загрязняющих питьевые, природные и сточные воды ПАУ, фенолов, полихлорированных бифенилов и пестицидов и др.

Практически для всех групп и классов загрязняющих веществ приводятся альтернативные методы анализа с использованием газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также с различными вариантами пробоподготовки парового анализа, газовой, жидкостной и твердофазной экстракции. В отдельной главе рассмотрены перспективы развития и типы новейшей аналитической аппаратуры для эко-химических исследований, а также проблемы аккредитации природоохранных лабораторий.

Для работников эко-аналитических и санитарно-химических лабораторий, специалистов по охране окружающей Среды, а также для преподавателей вузов, студентов и аспирантов, специализирующихся в области анализа объектов окружающей среды, экологической химии и химической экотоксикологии.

Табл. 21, ил. 74, библиогр.: 56 назв.

ISBN 5-88851-007-8

© Hewlett-Packard Company, 1994

Отпечатано в России. МСП 198-96

WATER ANALYSIS

Organic Micropollutants

Riezve Soniassy
Pat Sandra
Claus Schlett

© Hewlett-Packard Company, 1994

Printed in Germany 2/94

HP Part №. 5962—6216E

АНАЛИЗ ВОДЫ: ОРГАНИЧЕСКИЕ МИКРОПРИМЕСИ

Практическое руководство

Перевод с английского А.В. Митрошкова и В.А. Исидорова

под редакцией д-ра хим. наук, проф. В.А. Исидорова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
ГЛАВА 1. Аналитические приборы и методы	17
1.1. Введение	17
1.2. Пробоподготовка и процедура очистки	17
1.2.1. Жидкостно-жидкостная экстракция	18
1.2.3. Продувка с ловушкой	20
1.2.4. Статический и динамический парофазный анализ	22
1.2.5. Дериватизация	23
1.2.6. Процедуры очистки	24
1.3. Оборудование	26
1.3.1. Газовая хроматография	26
1.3.1.1. Капиллярные колонки	26
1.3.1.2. Системы ввода пробы	27
1.3.1.3. Детекторы для газовых хроматографов	29
1.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография	45
1.3.2.1. Колонки ВЭЖХ	45
1.3.2.2. Детекторы ВЭЖХ	46
ГЛАВА 2. Летучие органические соединения	49
2.1. Введение	49
2.2. Вещества	49
2.3. Принцип метода	50
2.4. Чувствительность	50
2.5. Описание методик	50
ГЛАВА 3. Органические соединения средней летучести	70
3.1. Введение	70
3.2. Вещества	71
3.3. Принцип метода	74
3.4. Чувствительность	74
3.5. Описание методик	74
ГЛАВА 4. Полициклические ароматические углеводороды	93
4.1. Введение	93
4.2. Вещества	93
4.3. Принцип метода	93
4.4. Чувствительность	93
4.5. Описание методик	95

ГЛАВА 5. Хлорорганические, азот- и фосфор-органические пестициды, полихлорированные и полибромированные бифенилы	115
5.1. Введение	115
5.2. Вещества	115
5.3. Принцип метода	117
5.4. Чувствительность	117
5.5. Описание методик	122
ГЛАВА 6. Фенолы	130
6.1. Введение	130
6.2. Вещества	130
6.3. Принцип метода	131
6.4. Чувствительность	131
6.5. Описание методик	131
ГЛАВА 7. Анилины и нитроароматические соединения	146
7.1. Введение	146
7.2. Вещества	146
7.3. Принцип метода	147
7.4. Чувствительность	147
7.5. Описание методик	147
ГЛАВА 8. Бензидины	161
8.1. Введение	161
8.2. Вещества	161
8.3. Принцип метода	161
8.4. Чувствительность	161
8.5. Описание методик	161
ГЛАВА 9. Одовоорганические соединения	166
9.1. Введение	166
9.2. Вещества	166
9.3. Принцип метода	166
9.4. Чувствительность	168
9.5. Описание методик	168
ГЛАВА 10. Гербициды на основе феноксиуксусных кислот и бентазон	184
10.1. Введение	184
10.2. Вещества	184
10.3. Принцип метода	185
10.4. Чувствительность	185
10.5. Описание методик	185

ГЛАВА 11. Фенилмочевины и пиразон	197
11.1. Введение	197
11.2. Вещества	197
11.3. Принцип метода	198
11.4. Чувствительность	198
11.5. Описание методик	198
ГЛАВА 12. Триазиновые гербициды	203
12.1. Введение	203
12.2. Вещества	203
12.3. Принцип метода	204
12.4. Чувствительность	205
12.5. Описание методик	205
ГЛАВА 13. Хлоральгидрат	214
13.1. Введение	214
13.2. Вещества	214
13.3. Принцип метода	214
13.4. Чувствительность	214
13.5. Описание методики	214
ГЛАВА 14. Перспективы и проблемы развития аналитической аппаратуры и совершенствования экоаналитического контроля	218
Литература	234
Предметный указатель	239

Растущая озабоченность относительно качества и безопасности среды обитания привела Европейский Союз, Агентство по охране окружающей среды США и объединенные регулирующие органы к необходимости подготовки перечня приоритетных загрязнителей и выработки соответствующих правил для их контроля. Как следствие, наблюдается быстрый рост требований к определению широкого спектра микропримесей загрязнителей в воде. В условиях, когда внимание множества лабораторий сконцентрировано на анализе питьевой воды, а также поверхностных, грунтовых, дождевых и сточных вод, такие аспекты как экономичность, высокая пропускная способность, расширенные возможности детектирования и идентификации (иначе определяемые как экспрессность, чувствительность и селективность) стали жизненно важными факторами в анализе микропримесей. Внимание, особенно в нынешнее время всеобщей осведомленности в проблемах окружающей среды, привлечено даже к количеству используемых при анализах химикатов, поэтому современные методики должны отвечать требованиям минимального расхода органических растворителей.

Вообще говоря, использование современных методик и развитие новых подходов к решению аналитических проблем требует хорошего знания существующей литературы. К сожалению, многие исследователи, работающие в области анализа микропримесей в объектах окружающей среды, не имеют возможности охватить огромное количество публикуемых сегодня книг, обзоров, научных статей, сообщений и директивных документов. Исчерпывающе описывая самые современные методики определения компонентов включенных в Европейский список приоритетных органических загрязнителей, авторы дают возможность читателям критически оценить достоинства предлагаемых методов по сравнению с альтернативными.

Авторов можно поздравить с их похвальной попыткой побудить лаборатории к освоению более совершенных методов анализа. Не отступая перед описанными выше трудностями, авторы книги "Анализ воды. Органические микропримеси" обеспечивают читателя быстрыми, чувствительными и селективными методами анализа, что делает написанную ими книгу полезным практическим руководством для любого исследователя, работающего в области анализа объектов окружающей среды, в особенности занимающегося анализом вод.

Профессор Удо А.Т. Бринкман

Университет Врије, Амстердам

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.

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.

В отличие от американского Агентства по охране окружающей среды (EPA), ЕС не регламентировало аналитические методы для определения опасных загрязнителей в различных природных 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.

При написании этой книги было решено сосредоточить внимание на Списке приоритетных для ЕС загрязнителей (табл. 1) и описать подходы к идентификации и определению содержания большинства этих веществ в различных водных матрицах. 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. 1, таким образом, содержит различные варианты решения частных проблем. Например, полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ, в табл. 1 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 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 аналитического оборудования. К счастью, появление новых аналитических подходов, базирующихся на сочетании различных методов хроматографического разде-

ления и детектирования на основе структурного анализа*, помогает решать проблемы, связанные с анализом органических загрязнителей.

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. Между тем, использование неподходящих методов подготовки и очистки проб может привести к неверным результатам. Поэтому мы старались дать четкие и детальные инструкции, основывающиеся на "предпочтительных" методах пробоподготовки, используемых в наших лабораториях. Однако это не означает, что найденные другими исследователями удачные алгоритмы анализа должны быть непременно заменены описываемыми в этой книге. Просто мы попытались продемонстрировать наиболее приемлемые и производительные методы пробоподготовки, являющейся обычно самой трудоемкой и длительной процедурой в ходе выполнения всего анализа.

* Имеются в виду такие комбинации как хроматография и масс-спектрометрия, хроматография и ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье и т. п. В англоязычной литературе они называются hyphenated, то есть "пишущиеся через дефис": ГХ-МС, ГХ-ИКС-ФП (примечание редактора перевода).

Таблица

Список приоритетных для ЕС загрязнителей воды, альтернативные методы их анализа и пробоподготовки

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
1.	Эльдрин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
2.	2-Амино-4-хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
3.	Аятрацен	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
4.	Мышьяк	НРГ						
5.	Азинфос-этил	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
6.	Азинфос-метил	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
7.	Бензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
8.	Бензидин	БД	ВЭЖХ/ЭХД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
9.	Бензилхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
10.	Бензилиденхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
11.	Бифенил	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ФИД	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	
12.	Кадмий	НРГ						
13.	Четыреххлористый углерод	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
14.	Хлоральгидрат	ГГС	КГХ/МС			ПУ	ПФА	
15.	Хлордан	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
16.	Хлоруксусная кислота	ГКС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
17.	2-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
18.	3-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
19.	4-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	

Таблица (Продолжение)

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
20.	Хлорбензолы	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
21.	1-Хлор-2,4-динитробензол	НХВ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ПУ	
22.	Хлорэтанол	ГГС	КГХ/МС			ЖЖЭ	ПУ	
23.	Хлороформ	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
24.	4-Хлор-3-метилфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
25.	1-Хлорнафталин	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
26.	Хлорнафталины	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
27.	4-Хлор-2-нитроанилин	ХА	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
28.	1-Хлор-2-нитробензол	НХВ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
29.	1-Хлор-3-нитробензол	НХВ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
30.	1-Хлор-4-нитробензол	НХВ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
31.	4-Хлор-2-нитротолуол	НХВ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
32.	Хлорнитротолуолы	НХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
33.	2-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
34.	3-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
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	ЗПД
40.	4-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ПУ	ЗПД
41.	2-Хлор-п-толуидин	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
42.	Хлортолуидины	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	

Таблица (Продолжение)

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
43.	Кумафос	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	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.	ДДТ	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
47.	Диметон	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	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	ТФЭ
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/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
53.	1,2-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
54.	1,3-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
55.	1,4-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
56.	Дихлорбензидины	БД	ВЭЖХ/ЭХД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
57.	Дихлордизизопротиловый эфир	ХЭ	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.	2,4-Дихлорфенол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА

Таблица (Продолжение)

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
66.	1,3-Дихлорпропен-2-ол	ЛГС	КГХ/МС			ЖЖЭ	ПУ	
67.	1,3-Дихлорпропен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
68.	2,3-Дихлорпропен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
69.	Дихлорпроп	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
70.	Дихлофос	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
71.	Диэльдрил	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
72.	Диэтиламин	А	КГХ/МС			?	ПФА	ТФЭ
73.	Диметоат	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
74.	Диметиламин	А	КГХ/МС			?	ПФА	ТФЭ
75.	Дисульфотон	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
76.	Эндосульфат	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
77.	Эвдрил	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
78.	Эпихлоргидрин	ХЭ	КГХ/МС			ПУ	ПФА	ЗПД
79.	Этилбензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
80.	Фенитротрион	ФОС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС?		ЖЖЭ	ТФЭ	
81.	Фентион	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
82.	Гептахлор	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
83.	Гексахлорбензол	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
84.	Гексахлорбутадии	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
85.	Гексахлорциклогексан (линдан)	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
86.	Гексахлорэтан	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД
87.	Изопропилбензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА

Таблица. (Продолжение)

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
88.	Линурон	ФУ	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС		ТФЭ	ЖЖЭ	
89.	Малатион	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
90.	2-Метил-4-хлорфенокси-уксусная кислота	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ		
91.	Мекопроп	ФУП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
92.	Ртуть	НРГ						
93.	Метамидофос	ФОС	КГХ/МС?	ВЭЖХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
94.	Мевинфос	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
95.	Монолинурон	ФУ	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС		ТФЭ	ЖЖЭ	
96.	Нафталин	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
97.	Ометоат	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
98.	Метилосидеметон	ФОС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС?		ЖЖЭ	ТФЭ	
99.	ПАУ	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
100.	Паратион	ФОС	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
101.	ПХБ	ПХБ	КГХ/ЭЗД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
102.	Пентахлорфенол	ХВ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
103.	Фоксим	ФОС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
104.	Пропанил	ДОП	ВЭЖХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ТФЭ	ЖЖЭ		
105.	Пиразон	ДОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ТФЭ	ЖЖЭ	
106.	Симазин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ТФЭ	ЖЖЭ	
107.	2,4,5-Т	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЭР
108.	Тетрабутилолово	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЭР	
109.	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ПУ	ЖЖЭ	ЗПД

Таблица (Продолжение)

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
110.	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
111.	Тетрахлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
112.	Толуол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
113.	Триазофос	ФОС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС?		ЖЖЭ	ТФЭ	
114.	Трибутилфосфат	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
115.	Окись трибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
116.	Трихлорофон	ФОС	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС?		ЖЖЭ	ТФЭ	
117.	Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
118.	1,2,4-Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
119.	1,1,1-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
120.	1,1,2-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
121.	Трихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
122.	Трихлорфенол	ХФ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
123.	1,1,2-Трихлорфторэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
124.	Трифлуралин	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
125.	Адетат трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
126.	Хлорид трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
127.	Гидроксид трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
128.	Винилхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ПУ	ЖЖЭ	ПФА
129.	Ксилолы	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	ПУ	ПФА	ПФА
130.	Изодрин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
131.	Агразин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ТФЭ	ЖЖЭ	
132.	Бентазон	ДОП	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР

ХОП	Хлорорганические пестициды
ХФ	Хлорфенолы
ПАУ	Полиароматические 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
НХВ	Хлорнитробензолы
СЛГС	Среднелетучие галогенорганические соединения
НХТ	Хлорнитротолуолы
ХТ	Хлортолуидины
ТРИА	Триазины
ФУП	Пестициды на основе феноксиуксусных кислот
ООС	Оловоорганические соединения
ВД	Бензидины
ХЭ	Хлорированные эфиры
А	Амины
ФМ	Фенилуретаны
ДОП	Другие соединения
КГХ	Капиллярная газовая хроматография
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ПИД	Пламенио-ионизационное детектирование
ЭХ	Эксклюзивная хроматография
ИФС	Инфракрасная спектрометрия
СКХ	Сверхкритическая хроматография
ЭЗД	Электронно-захватный детектор
ТИД	Термоионный (азотно-фосфорный) детектор
ФИД	Фотоионизационный детектор
АЭД	Атмио-эмиссионный детектор
МС	Масс-спектрометрический детектор
ДМД	Детектирование с использованием диодной матрицы
ФЛД	Флуоресцентный детектор
ЭХД	Электрохимический детектор
МСД	Масс-спектрометрическое детектирование
ЖЖЭ	Жидкостно-жидкостная экстракция
ТФЭ	Твердофазная экстракция
ДЕР	Дериватизация
ПРВ	Прямой ввод образцов воды
ПУ	Продувка с последующим улавливанием
ЗПД	Десорбция через замкнутую петлю
ПФА	Парофазный анализ

Глава первая. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

1.1. Введение

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 применении 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.

1.2. Пробоподготовка и процедура очистки

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.

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 выска-

зывание "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 тригалометанов 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.

1.2.1. Жидкостно-жидкостная экстракция

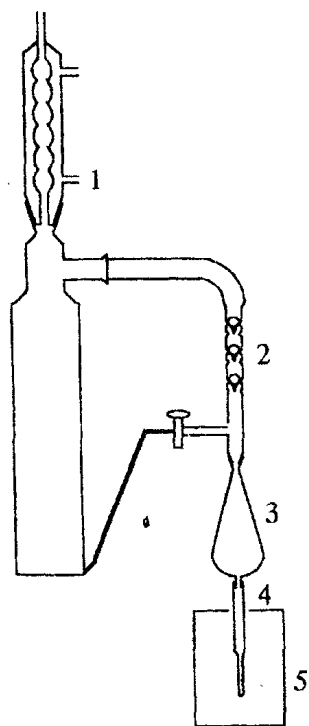


Рис. 1.1. Непрерывный жидкостно-жидкостный экстрактор с колбой Кудерна-Даниш: 1 — обратный холодильник; 2 — колонка Снайдера; 3 — колба Кудерна-Даниш; 4 — приемник; 5 — нагреватель

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 экстрактора непрерывного действия. Рекомендуемый ЕРА США для выделения малолетучих веществ (основных и нейтральных, а также извлекаемых из подкисленных растворов соединений) жидкостно-жидкостный экстрактор изображен на рис. 1.1. 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 устой-

чивой эмульсии. Особенно это относится к ручной экстракции. Когда это происходит, использование непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции или экстракционных колонок Extube обеспечивает значительно более 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.

1.2.2. Твердофазная экстракция

В последнее время широко используется процедура экстракции, основанная на разделении в результате сорбционных или ионно-обменных процессов, известная как твердофазная экстракция, 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 ЕРА, который первоначально был рассчитан на применение жидкостно-жидкостной экстракции при анализе малолетучих веществ, был модифицирован в расчете на использование твердофазной экстракции.

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.

1.2.3. Продувка с последующим улавливанием

Этот метод используют главным образом для анализа неполярных летучих органических соединений перед их газохроматографическим определением. Продуваемый через пробу водный инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливают на таких адсорбентах как тенак 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 ловушке с последующей термодесорбцией приведено на рис. 1.2.

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 или МСД. Эта методика наиболее приемлема для анализа на уровне ppb низкомолекулярных, ма

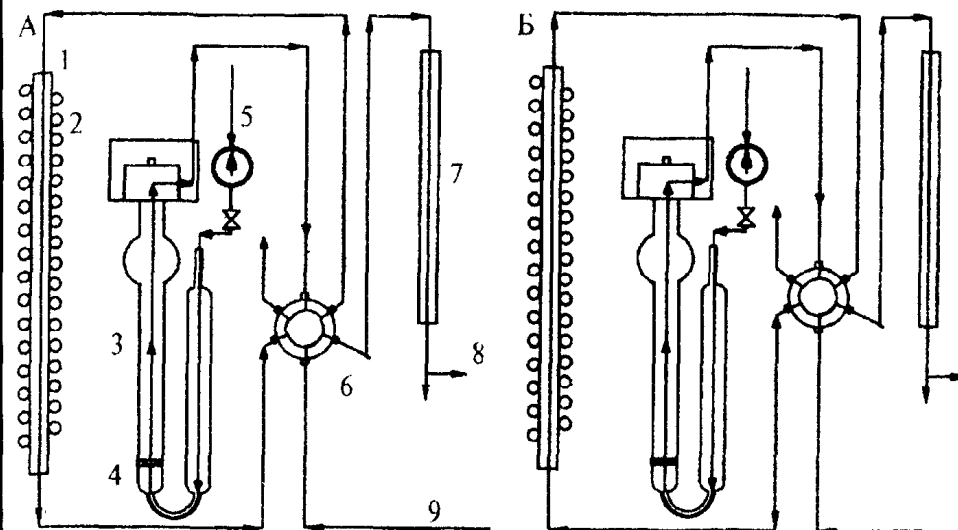


Рис. 1.2. Система продувки с промежуточным улавливанием примесей воды. А – продувка и улавливание, В – десорбция: 1 – ловушка с адсорбентом; 2 – печь; 3 – сосуд с пробой; 4 – стеклянный фрит (пористый фильтр); 5 – продувочный газ; 6 – шестипозиционный газовый кран; 7 – дополнительный осушитель и/или криогенная ловушка; 8 – к разделительной колонке хроматографа; 9 – газ-носитель от хроматографа.

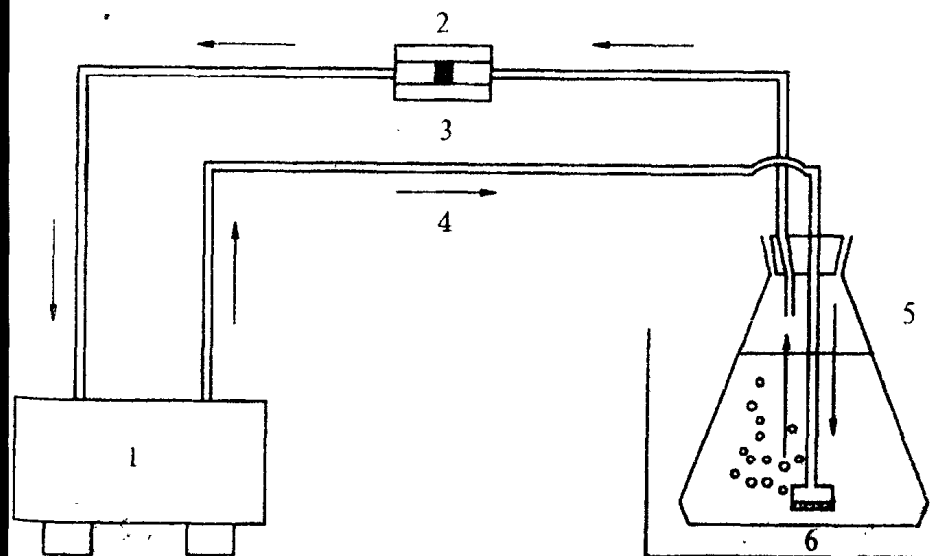


Рис. 1.3. Устройство для стриппинга загрязнителей по методу замкнутой петли. 1 – Насос; 2 – адсорбционная ловушка; 3 – активный уголь; 4 – направление потока газа; 5 – проба воды; 6 – термостат.

лорастворимых в воде и относительно малолетучих соединений с температурой кипения ниже 200°C. Вариантом метода является циркуляционная продувка (метод "замкнутой петли"). При помощи такой системы, изображенной на рис. 1.3, 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 активного угля. Сконцентрированные на угольном фильтре летучие вещества подвергают возвратно-поступательной микроэкстракции 50-100 мкл сероуглерода или хлористого метилена.

1.2.4. 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. 1.4.

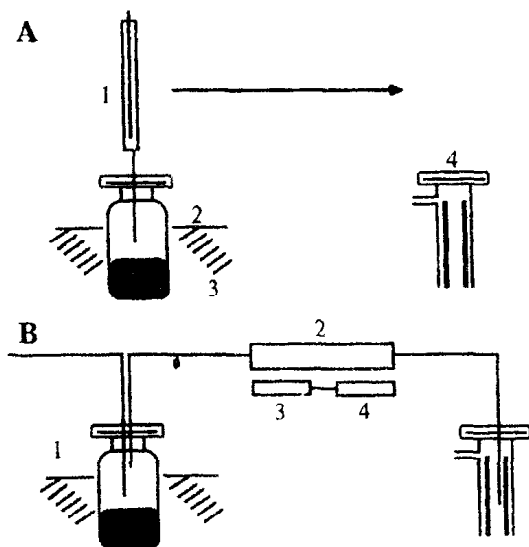


Рис. 1.4. Статический и динамический парофазный анализ. А - Статический парофазный анализ: 1 - шприц; 2 - сосуд для образца; 3 - термостат; 4 - испаритель хроматографа. Б - Динамический ПФА: 1 - Термостатируемый сосуд с образцом; 2 - концентратор, состоящий из патрона для ТФЭ(3) и криогенной ловушки (4).

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 ppt, 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 pH пробы; при этом органические кислоты или основания переходят в газовую фазу.

1.2.5. Дериватизация

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, превращения хлорфенолов в производные пентафторбензоила обеспечивает более высокую чувствительность и селективность при газохроматографическом анализе на капиллярных колонках с электронно-захватным детектором, а двухступенчатая послеколоночная реакционная дериватизация обеспечивает более высокую чувствительность при анализе методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором.

В самое 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.

1.2.6. Очистка образца перед анализом

Если в случае прямого ГХ- или ВЭЖХ-анализа проб, полученных жидкостно-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.

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. 1.5, демонстрирующем фракционирование полихлорированных бифенилов (Арохлор 1260) и полиядерных ароматических углеводородов 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.

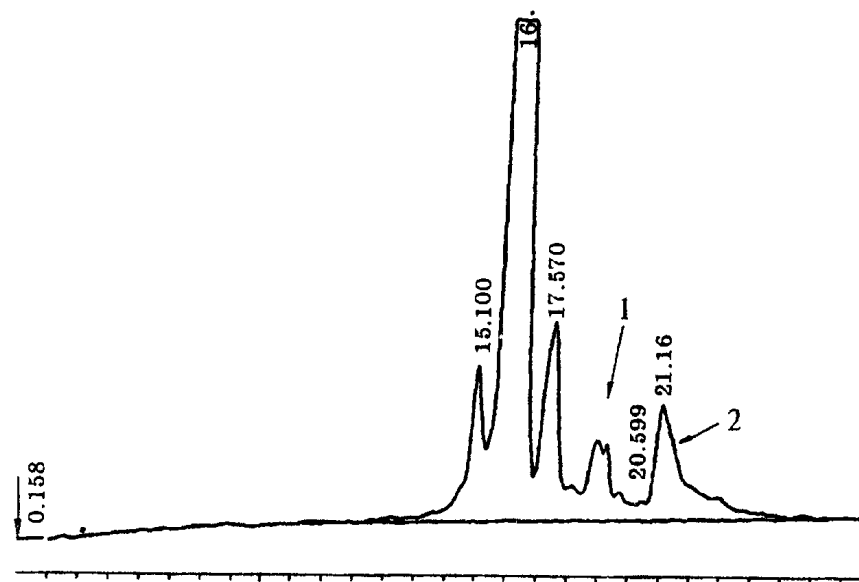


Рис. 1.5. Выделение ПХБ и ПАУ на фоне триглицеридов методом ЭХ. 1 — ПХБ; 2 — ПАУ.

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 феноксиусных 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 медью, ртутью или с сульфитом тетрабутиламмония (последний способ дает наилучшие результаты при анализе пестицидов). Эксклюзивная хроматография является другим альтернативным способом удаления серы из образца.

1.3. Оборудование

Загрязнители обычно присутствуют в воде на уровне следов в диапазоне от 1 мкг/л (1 ppb) до 1 нг/л (1 ppt). Для их определения требуется наивысшая чувствительность аналитических приборов, особенно из-за того, что пределы обнаружения большинства методов близки к значениям предельных концентраций установленным регулируемыми органами. Поэтому важно выбрать правильную аналитическую методику и конфигурацию прибора с учетом типа определяемых веществ и требуемых пределов обнаружения.

Газовые и высокоэффективные жидкостные хроматографы традиционно являются наиболее широко используемыми приборами для рутинных анализов загрязнителей объектов окружающей среды. С недавнего времени капиллярная хромато-масс-спектрометрия стала весьма важным инструментом в мониторинге загрязнителей окружающей среды. В то же время и другие комбинированные аналитические системы (например, капиллярный газовый хроматограф с атомно-эмиссионным детектором или ИК-спектрометром с Фурье-преобразованием, а также сочетание ВЭЖХ и масс-спектрометрии) появляются во все большем количестве в обычных лабораториях. Потенциальные преимущества тонкослойной хроматографии пока еще перевешиваются утомительным характером ее технологии. Другая техника, включающая сверхкритическую хроматографию (СКХ) и капиллярный электрофорез, описана в главе 14.

1.3.1. Газовая хроматография

Газовый хроматограф — наиболее широко используемый прибор при анализе органических соединений в воде. Серии 50 и 600 методов EPA для анализов органических загрязнителей в питьевой и сточных водах, соответственно, предписывают в основном использование газовых хроматографов (сначала с набивными колонками, а позднее и с капиллярными колонками из плавленного кварца).

1.3.1.1. Капиллярные колонки

Колонки из плавленного кварца с внутренним диаметром

0.20 до 0.75 мм и длиной от 30 до 105 м служат "рабочими лошадками" экоаналитиков. Оптимальные результаты при анализе загрязнителей окружающей среды достигают при использовании коммерчески доступных кварцевых капиллярных колонок с различной толщиной пленки из метилсиликонов и метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50%. Каталог по окружающей среде фирмы Хьюлетт-Паккард описывает колонки, рекомендуемые для различных классов загрязнителей воды.

1.3.1.2. Системы ввода пробы

Если сердцем капиллярного газового хроматографа можно назвать колонку, то система ввода пробы часто оказывается его ахиллесовой пятой! Такие системы имеют свои возможности, слабые и сильные стороны, которые мы должны обозначить и понять, чтобы избежать ситуации, когда ввод пробы становится камнем преткновения при проведении анализа. Системы ввода могут быть подразделены на две группы: универсальные и селективные. К универсальным относятся системы ввода с делением и без деления потока, "холодный" ввод в колонку и испарение при программировании температуры (ИТП). Во всех этих случаях в колонку поступает вся проба полностью, тогда как при селективной инъекции в колонку вводят только определенную фракцию. Результаты, получаемые при селективном вводе (например, при использовании продувки с промежуточным улавливанием в ловушке, парофазного анализа и т.д.), являются в целом существенно более точными, поскольку попавшая в колонку фракция содержит только летучие вещества, и техника при этом может быть полностью автоматизирована.

Большинство проблем в природоохранном анализе появляется при использовании "универсального" ввода, в том числе и популярного метода дозирования без деления потока. Использование безсбросового инжектора фактически означает, что мы имеем своеобразный интерфейс (испаритель) перед колонкой. Высказывание, что "отсутствие интерфейса есть лучший интерфейс", которое обычно относится к выходу колонки, соединяемой со спектральным прибором, с равным основанием может быть отнесено и к системе дозирования в колонку. Непременные требования к системе дозирования можно сформулировать сле-

дующим образом: во-первых, проба должна входить в колонку без изменения состава (разложения либо дискриминации отдельных компонентов), во-вторых, дозатор не должен вносить вклада в уширение хроматографических пиков. Первому требованию лучше всего удовлетворяет "холодный" ввод, при котором "пробка" жидкости вводится прямо в колонку (без интерфейса), где и происходит ее испарение.

Холодный ввод в колонку, однако, не часто применяется в обычных лабораториях из-за некоторых недостатков, наиболее важным из которых является быстрый выход из строя колонки и потеря ею разрешающей способности. Например, если экстракт пробы сточной воды, полученный при непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции дихлорметаном и последующем упаривании, вводится прямо в колонку, происходит очень быстрое ее загрязнение. Экстракт содержит нелетучие вещества, которые удерживаются на первых нескольких сантиметрах колонки.

При дозировании без деления потока предколonoчный испаритель (стеклянный или кварцевый вкладыш) предотвращает вход нелетучих веществ в колонку, но обладает другими недостатками, включая дискриминацию и изменение состава пробы. Дискриминация может быть предотвращена путем использования быстрого автоматического ввода, а изменение состава уменьшено при изменении времени нахождения пробы в испарителе посредством электронной регулировки давления. На рис. 1.6 показана хроматограмма ПХБ при дозировании через колонку 5 мкл раствора без деления потока и с использованием пульсирующего давления.

Использование колонки и более совершенная подготовка имеют важное значение при холодном прямом вводе в колонку при рутинных анализах. Есть несколько причин рекомендовать установку предколonoки. Во-первых, ее фокусирующие эффекты (эффект растворителя, криофокусирование и фокусирование стационарной фазы) предотвращают уширение хроматографических полос, которое обычно происходит при вводе больших объемов неполярных растворителей, либо даже при дозировании малых количеств полярных растворителей. Во-вторых, она удерживает нелетучие вещества подобно стеклянному вкладышу при режиме работы без деления потока.

Если отмечается ухудшение хроматографического разрешения, предколonoка может быть просто промыта подходящим растворителем; в этом случае помогает также удаление нескольких

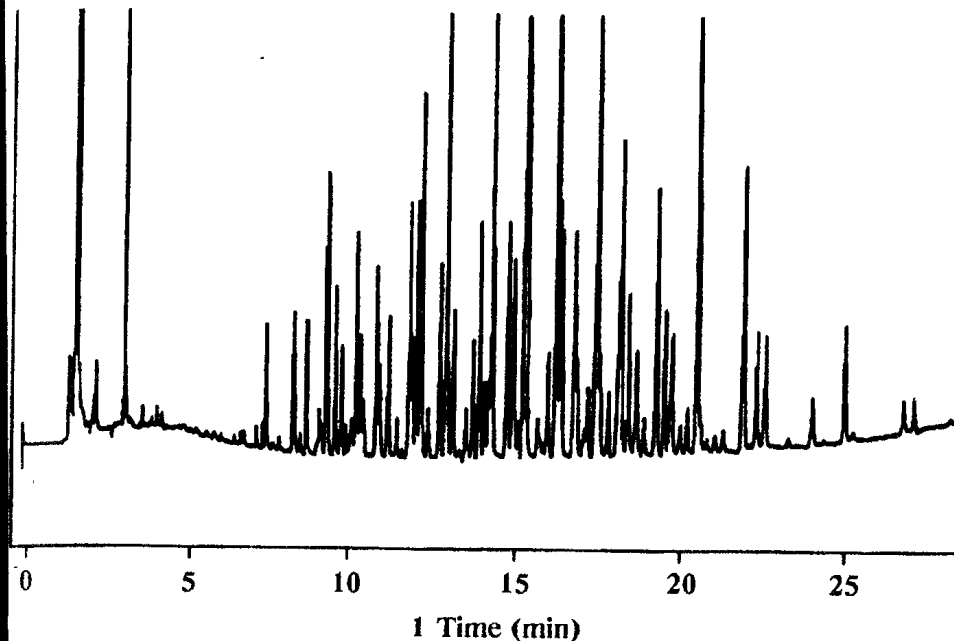


Рис. 1.6. Анализ ПХБ. Раствор (5 мкл) введен без деления потока в режиме пульсирующего давления

сантиметров капиллярной колонки. Герметичное соединение предколonoки не всегда легко осуществить, но хорошие результаты обычно могут быть получены после размягчения полиимидного слоя с помощью фена, или путем нанесения тонкого слоя метилпирролидона на полиимидное покрытие перед проведением этой операции. Предколonoки большого диаметра требовались в прошлом, когда автоматические инжекторы использовали вместе с капиллярными колонками с внутренним диаметром 0.25 и 0.32 мм, но сейчас для них коммерчески доступны автоматизированные системы холодного прямого ввода.

1.3.1.3. Детекторы газовых хроматографов

Газохроматографические детекторы обычно классифицируют на основании их отклика или селективности, выделяя универсальные, реагирующие на каждый компонент в подвижной фазе, селективные для определенной группы веществ, и специфические детекторы для одного или ограниченного круга компонентов

со сходными химическими характеристиками. Поскольку различие между специфическими и селективными детекторами зачастую не столь отчетливо, они объединяются под общим названием селективные детекторы. Согласно другой классификации, выделяют разрушающие и неразрушающие детекторы; вторые позволяют соединить несколько детекторов последовательно.

Наиболее важными для практической работы характеристиками детектора являются чувствительность, динамический и линейный диапазон, коэффициенты отклика на соединения различных классов и селективность. Краткую характеристику детекторов, наиболее часто используемых для мониторинга загрязнителей, можно найти в табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Характеристики общепотребительных газохроматографических детекторов.

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 5 пгS/с	10 ⁶ 10 ⁴
МС	Универсальный	Характеристические ионы	1 пг 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 пг	10 ³

Пламенно-ионизационный детектор

ПИД — универсальный чувствительный детектор, работа которого основана на следующем принципе. Газ-носитель, поступающий в детектор из колонки, является прекрасным электроизолятором, но проводимость его существенно возрастает благодаря ионам, образующимся при горении органических соединений в водородном пламени. Измерение ионного тока производится с помощью электрода, расположенного на несколько миллиметров выше пламени. Отклик ПИД пропорционален числу атомов углерода в молекуле, причем этот отклик изменяется при переходе от одного класса органических соединений к другому не очень значительно. Простота в обращении, быстрый отклик, великолепная стабильность даже при небольших изменениях скорости газа-носителя, водорода и воздуха, широкий линейный динамический диапазон и универсальность сделали ПИД наиболее широко используемым в настоящее время газохроматографическим детектором.

Однако универсальность ПИД 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).

Электронно-захватный детектор

ЭЗД часто используется для определения галогенсодержащих соединений, таких как хлорорганические пестициды, ПХБ, полихлорированные дибензо-*п*-диоксины и дибензофураны, тригалометаны и т.д. Принцип действия этого детектора основан на уменьшении проводимости, вызываемом захватом электронов специфическим анализируемым веществом. В состав детектора входит радиоактивный источник малой интенсивности (обычно фольга с ⁶³Ni), который испускает электроны высокой энергии. Ионизация молекул газа-носителя (азота или смеси аргона и метана) приводит к образованию ионов и тепловых электронов, которые и формируют электрический ток в ионизационной камере ЭЗД. Когда в нее попадают молекулы галогенсодержащих органических соединений, тепловые электроны захватываются

атомами галогена и проводимость уменьшается, что приводит к формированию сигнала детектора.

Этот детектор очень хорошо зарекомендовал себя при прямых анализах "чистых" образцов — питьевых и подземных вод. Однако в случае поверхностных и сточных вод, содержащих множество органических соединений различных классов, при использовании ЭЗД возникают трудности. Правильная пробоподготовка и очистка в данном случае имеет чрезвычайно важное значение.

Термоионный (азотно-фосфорный) детектор

Термоионный детектор является модификацией ПИД, в которой используется таблетка или шарик из рубидиевого стекла, вызывающая при нагревании в пламени селективное повышение эффективности ионизации органических соединений, содержащих атомы азота и фосфора. В их число входит множество гербицидов, инсектицидов и фунгицидов.

Сочетание фотоионизационного детектора и детектора электролитической проводимости

Последовательное соединение неразрушающего фотоионизационного детектора (ФИД) и детектора по электролитической проводимости (ЭПД) рекомендуется ЕРА для анализа летучих ароматических и галогенсодержащих соединений. В фотоионизационном детекторе вещества возбуждаются фотонами, излучаемыми УФ-лампой; электрический ток, формируемый образовавшимися при этом заряженными частицами, измеряется с помощью двух электродов. Селективность зависит от используемой лампы. Например, лампа с энергией 10.2 эВ обеспечивает возникновение сигнала при поступлении в детектор ароматических соединений.

При детектировании галогенсодержащих компонентов посредством ЭПД выходящее из колонки вещество восстанавливается водородом в никелевой реакционной трубке при 85°C 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 т.д. По этой причине при работе с селективными детекторами рекомендуются двухколоночные схемы анализа, чтобы исключить получение ложного положительного ответа.

Во все возрастающей степени детектирование загрязнителей окружающей среды будет осуществляться с привлечением спектральных детекторов, которые обеспечивают селективное обнаружение отдельных веществ. Сегодня комбинированные системы, сочетающие капиллярную хроматографию с масс-спектрометрией (КГХ/МС), инфракрасной спектрометрией с преобразованием Фурье (КГХ/ИФС) и атомно-эмиссионным детектированием (КГХ/АЭД), являются наиболее мощными из доступных приборов. Наряду с высокой чувствительностью, они обеспечивают селективность, базирующуюся на структурном анализе неизвестных компонентов.

Эксплуатационные характеристики таких систем были существенно улучшены при введении полых кварцевых капиллярных колонок с привитой фазой, поскольку малый расход газаносителя позволил обходиться без специальных интерфейсов: капиллярные колонки можно "напрямую" подсоединять к различным спектрометрам. Появление относительно недорогих настольных комбинированных систем позволило многим лабораториям приобрести такое оборудование.

Системы типа КГХ/МС, КГХ/ИФС и КГХ/АЭД обычно работают в качестве отдельных приборов, однако неразрушающий способ работы ИФС делает сочетание КГХ/ИФС/МС заманчивой комбинацией, недавно ставшей коммерчески доступной. Соответствующее программное обеспечение позволяет одновременно регистрировать инфракрасные и масс-спектры элюируемых из колонки веществ. В принципе возможно также применение сочетания КГХ/ИФС/МС/АЭД при использовании интерфейса с постоянным делением потока выходящего из колонки газа на части — для системы ИФС/МС и для атомно-эмиссионного детектора АЭД. В рамках этой книги невозможно обсудить все комбинированные системы детально, поэтому нами приведены только их основные характеристики и возможности. Мы отсылаем интересующегося читателя к цитируемым в библиографии

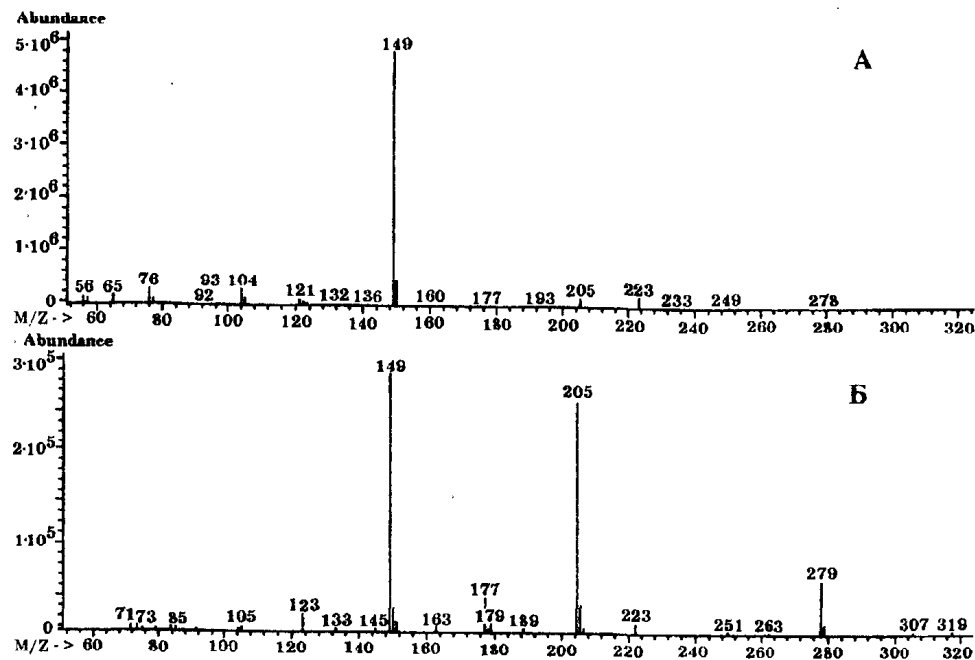


Рис. 1.7. Масс-спектры дибутилфталата при ионизации электронным ударом (А) и химической ионизации (В).

работам, в которых обсуждаются фундаментальные вопросы сочетания капиллярной газовой хроматографии с различными детектирующими устройствами.

Масс-селективный детектор

Масс-селективный детектор представляет собой очень популярную настольную модель квадрупольного масс-спектрометра. Он может рассматриваться как особая разновидность ионизационного детектора для газовой хроматографии. Органические вещества, поступающие в масс-спектрометр, ионизируются в особой камере (ионном источнике) либо за счет электронного удара (ЭУ), либо в результате химической ионизации (ХИ). В первом случае молекулы бомбардируются электронами с энергией 70 эВ, излучаемыми ренгеновой или вольфрамовой нитью. Образующийся молекулярный катион-радикал ($M^{+\cdot}$) со значительным избытком энергии, аккумулированной в его связях, диссоциирует на типичные фрагменты — ионы, радикалы и ней-

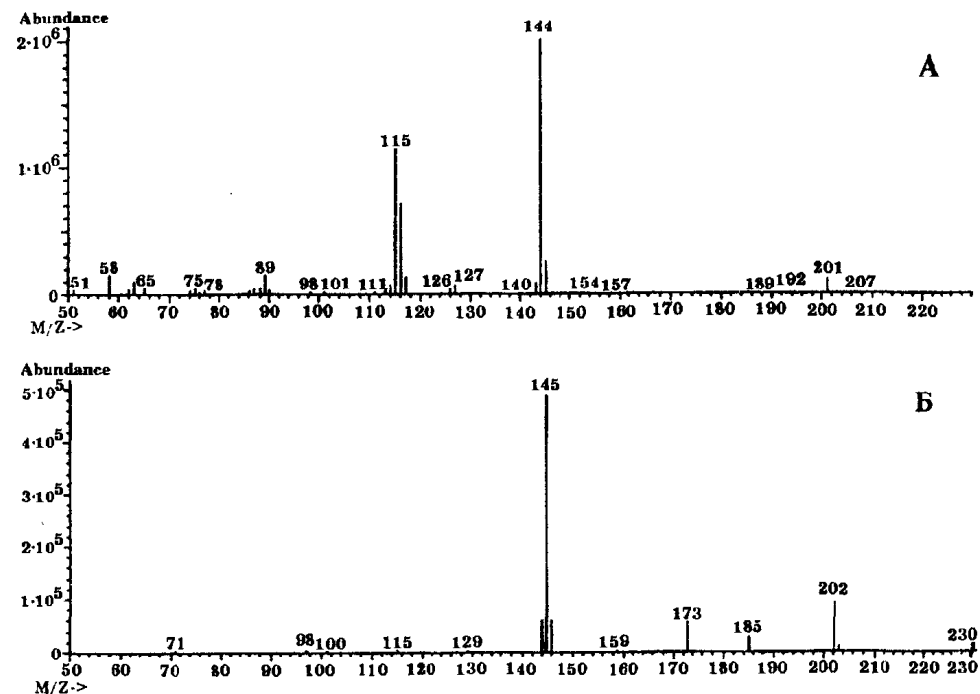


Рис. 1.8. Масс-спектры карбарила при ионизации электронным ударом (А) и химической ионизации (В).

тральные частицы. Поскольку в ионном источнике поддерживается низкое давление, реакции в нем являются мономолекулярными, и взаимодействия между молекулярными и осколочными ионами не происходят. Недостаток ЭУ заключается в том, что получаемая молекулой энергия зачастую настолько велика, что происходит полная фрагментация молекулярного иона. Химическая ионизация является более мягкой. В этом случае имеют место ион-молекулярные взаимодействия в газовой фазе и степень фрагментации значительно ниже. Газ-реактант (например, метан) вводится в ионный источник при сравнительно высоком давлении. Здесь он бомбардируется электронами и образует ионы, которые взаимодействуют с молекулами пробы. Поскольку эти реакции являются низкоэнергетическими, образуется большое число квази-молекулярных ионов. Наиболее часто наблюдаются ионы $M^{++}+1$. Рис. 1.7 и 1.8 показывают полученные при ЭУ и химической ионизации масс-спектры дибутилфталата и карбарила соответственно.

К химической ионизации часто прибегают при количественном

масс-спектрометрическом анализе с селективным детектированием ионов; она полезна также для определения молекулярной массы неизвестного вещества.

Образовавшиеся в результате ионизации положительные ионы ускоряются и разделяются в масс-анализаторе при управлении напряжением на стержнях квадруполя. Только ион определенной массы проходит через стержни и достигает детектора при определенном напряжении. Поэтому для того чтобы детектировать все образовавшиеся ионы, напряжение необходимо менять во времени. Цикл изменения напряжения называется сканом. Это означает, что если мы хотели бы зарегистрировать все ионы между массами 20 и 400 за одну секунду (время записи скана — 1 с), напряжение определенной величины для каждого иона должно держаться лишь $1/380$ долю секунды. Речь идет о так называемом режиме полного сканирования, используемом для идентификации веществ по характеристичной фрагментации их молекул.

Данные накапливаются при постоянно повторяющемся сканировании элюата колонки, и хроматограмма в этом случае является фактически полным ионным током как функция времени (или номера скана). Все зарегистрированные спектры (или сканы) записываются компьютером, откуда они могут быть вызваны и автоматически сравнены с данными спектральных библиотек.

Записанные масс-спектральные сканы могут быть далее обработаны с использованием методики, часто называемой масс-фрагментографией. Масс-фрагментография или иначе селективное детектирование ионов (СДИ), с другой стороны, является селективным и чувствительным методом количественного определения искомого вещества. В этом режиме работы напряжение на стержнях квадруполя изменяется дискретно так, чтобы детектировать только несколько ионов*. Время задержки или "опроса" определенного напряжения на стержне много больше чем в режиме сканирования полного спектра. Это позволяет регистрировать большее количество ионов определенной массы и, таким образом, увеличить чувствительность.

С помощью современных КГХ/МС-систем при работе в режиме СДИ легко регистрируются пикограммовые уровни концентраций. Интересной особенностью такого режима является возмож-

* В современных приборах имеется возможность детектировать по очереди 20 групп ионов по 20 ионов в каждой (примечание переводчика).

ность использования внутреннего стандарта со свойствами очень близкими химическим, физическим и хроматографическим свойствам определяемого компонента. Например, в случае анализа ПАУ лучшим внутренним стандартом будут меченные дейтерием полиароматические углеводороды.

Атомно-эмиссионный детектор

Сравнительно новый атомно-эмиссионный детектор сконструирован специально для нужд капиллярной газовой хроматографии. При использовании элемент-специфичного АЭД возможно достижение пределов детектирования на уровне 0.1 пг/с для металлоорганических соединений и 0.2 пг/с для углеводородов (чувствительность выше чем у ПИД!), 1 пг/с для серы и 15 пг/с для азотсодержащих компонентов. Сила этого метода в его чрезвычайно высокой селективности по отношению ко всем элементам.

В отличие от ЭЗД, атомно-эмиссионный детектор позволяет аналитику различать галогенорганические соединения, например, фтор-, хлор- и броморганические соединения, или осуществлять многоэлементные анализы, просто задавая предварительно, какие атомы будут детектироваться. В атомно-эмиссионных детекторах 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 фотодиодной матрицы. Каждый химический элемент имеет свой собственный типичный эмиссионный спектр, в котором эмиссионные линии обычно образуют кластеры с постоянным соотношением интенсивностей внутри кластера.

Введение диодно-матричной технологии сделало возможным многоволновое детектирование, положенное в основу метода. Количественная обработка полученных при многоэлементном анализе данных позволяет вычислять эмпирическую формулу, давая информацию, дополняющую результаты масс-спектральной идентификации.

Количественное определение существенно упрощается, поскольку калибровка более не зависит от типа определяемого компонента; нетоксичные вещества можно использовать в качестве эталона для количественного определения токсичных компонен-

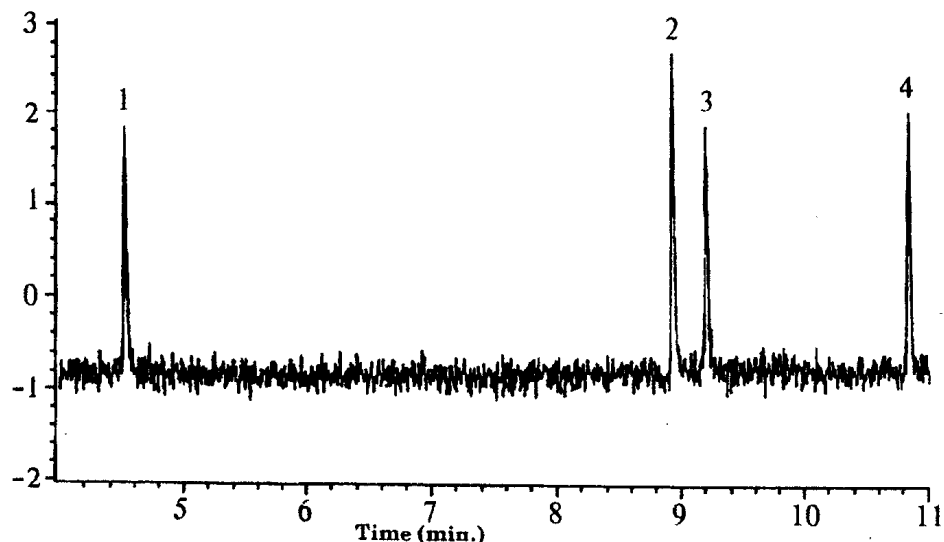


Рис. 1.9. Хроматограмма свинецорганических соединений (по 10 мкг каждого), записанная при использовании капиллярной колонки и атомно-эмиссионного детектора. 1 – Триметилбутилсвинец, 2 – диметилдибутилсвинец, 3 – триэтилбутилсвинец, 4 – диэтилдибутилсвинец.

тов. Рис. 1.9 иллюстрирует чувствительность АЭД к металлорганическим соединениям. Свинецорганические галоиды дериватизируют бромидом бутилмагния до тетраалкилированных производных, которые анализируют методом КГХ. При использовании длины волны 406 нм гарантирована высокая селективность и чувствительность.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

В случае комбинированной системы КГХ/ИФС инфракрасные 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 могут быть получены 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 специфическими длинами волн позволяет определить, к какому классу органических соединений они принадлежат, и идентифицировать таким образом альдегиды и кетоны, спирты, эфиры и т.д.

ИК-спектры естественным образом дополняют масс-спектры, особенно при необходимости определения изомеров (например, дихлорбензолов, динитротолуолов и т.д.), масс-спектры которых очень близки и поэтому неинформативны. Комбинация КГХ/ИФС/МС является очень мощным инструментом для идентификации неизвестных соединений.

В практике аналитического контроля приходится сталкиваться с соединениями, не входящими в список приоритетных загрязнителей. Поэтому правильная идентификация при таком скрининге чрезвычайно важна. В этом случае сочетание КГХ/МС является наиболее подходящей аналитической техникой, хотя современные масс-спектральные библиотеки не всегда дают правильный ответ при анализе неизвестного соединения. Для повышения надежности качественного анализа наряду со спектральной информацией необходимо использовать хроматографические параметры удерживания. Комбинированные методы дают дополняющую друг друга информацию, позволяющую произвести правильную идентификацию веществ, которые не могут быть опознаны с помощью какого-либо одного метода.

Приведем пример применения сочетания капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрией, КГХ/ИФС и КГХ/АЭД для анализа пробы загрязненной воды. 250 мл сточной воды промышленного предприятия экстрагировали дважды по 20 мл дихлорметана при pH = 7, экстракты объединили, сконцентрировали упариванием до объема 1 мл и подвергли анализу упомянутыми методами.

Хроматограмма по полному ионному току (ПИТ) в режиме сканирования при анализе экстракта методом КГХ/МС представлена на рис. 1.10. На ней присутствует доминантный пик (а) и гомологичная серия других соединений. Один из гомологов (пик б) был идентифицирован; другие пики обозначены звездочкой. Вещество, соответствующее пику (с), также было идентифицировано; большинство из остальных пиков отнесено к н-алканам.

Хроматограммы, полученные при анализе с атомно-эмиссион-

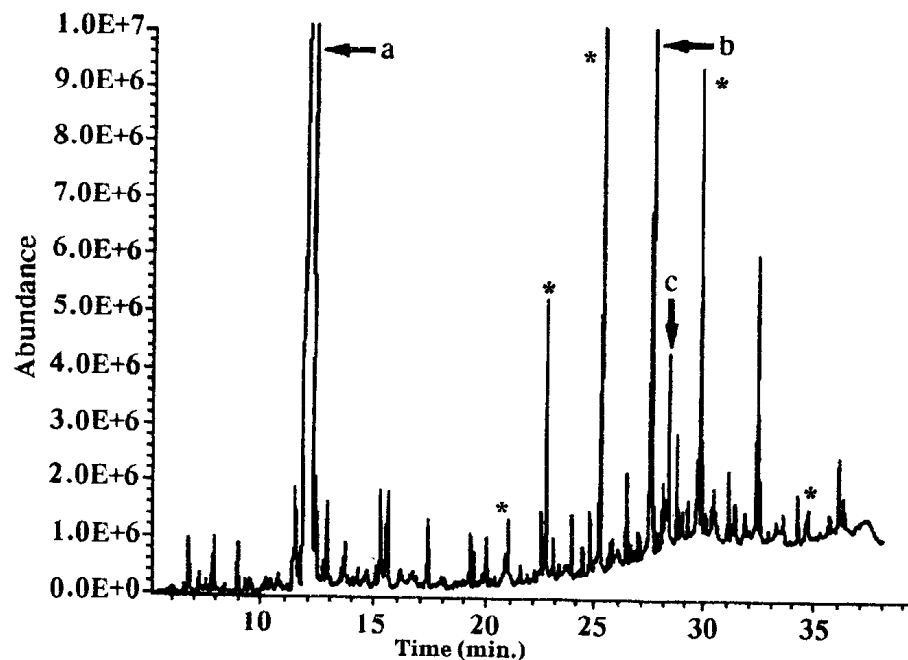


Рис. 1.10. Хромотограмма ПИТ экстракта сточной воды промышленного предприятия.

ным детектором для углерод-, кислород-, азот- и серусодержащих веществ, представлены на рис. 1.11.

Вещества, содержащие в составе молекул серу, были представлены на уровне ниже предела обнаружения масс-спектрального и ИК-детекторов и поэтому не могли быть идентифицированы. Данные, относящиеся к идентификации пиков а, b и с, приведены в табл. 1.2—1.4.

Вещество, дающее пик (а), было идентифицировано масс-спектрометрически как динитрил 2,3-диметил-2,3-диэтилантарной кислоты и результат был подтвержден библиотечным поиском ИК-спектров, который показал наличие нитрильной группы. Масс-спектр и ИК-спектр вещества и результаты соответствующих библиотечных поисков представлены на рис. 1.12. Результаты атомно-эмиссионного анализа (рис. 1.11) к тому же четко показывают присутствие в составе молекулы атомов азота.

Вещество, соответствующее пику b, и его гомологи были иден-

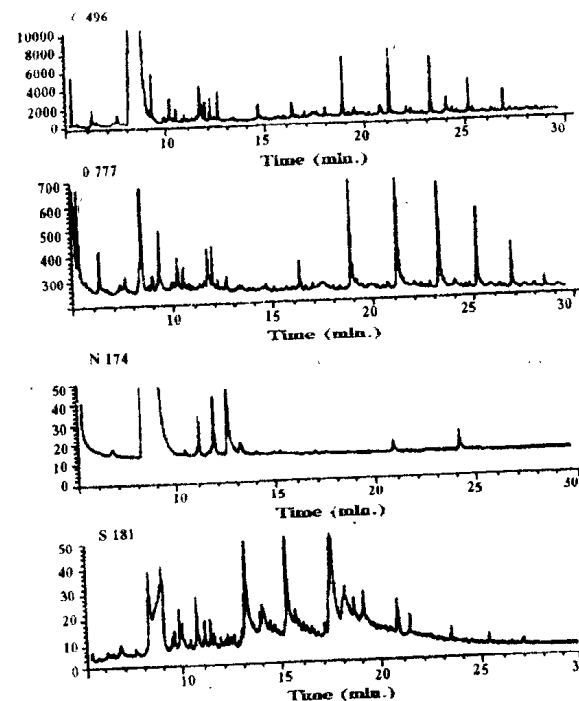


Рис. 1.11. Хромотограммы того же экстракта воды, записанные с помощью АЭД.

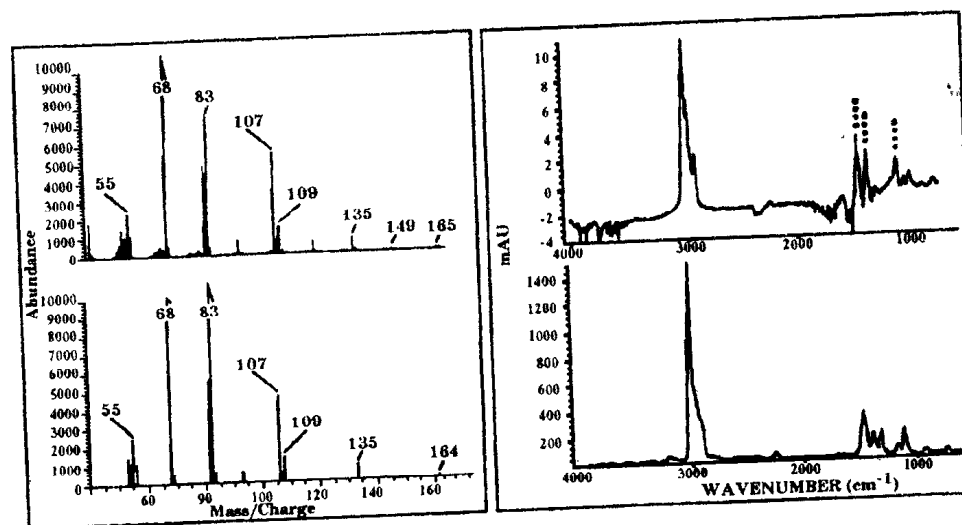


Рис. 1.12. Масс-спектр и ИК-спектр вещества а.

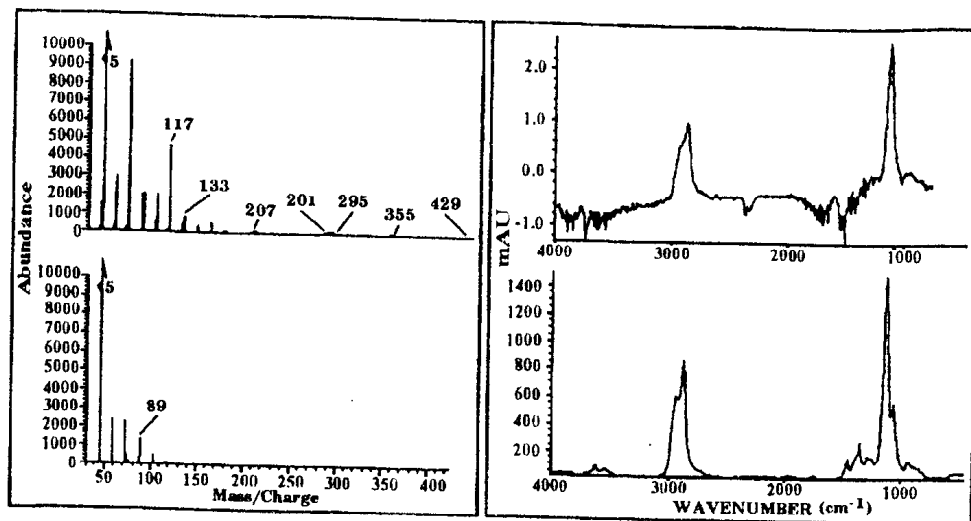


Рис. 1.13. Масс-спектр и ИК-спектр вещества *b*.

тифицированы с помощью сочетания КГХ/МС как серия этокси-карбинолов (рис. 1.13). Элементный состав и наличие атомов кислорода были ясно продемонстрированы результатами АЭД-анализа (рис. 1.11). Однако структура, предложенная в результате библиотечного поиска масс-спектров и ИК-спектров, оказалась неверной. Для окончательного выяснения структуры было бы необходимо провести хромото-масс-спектрометрический ана-

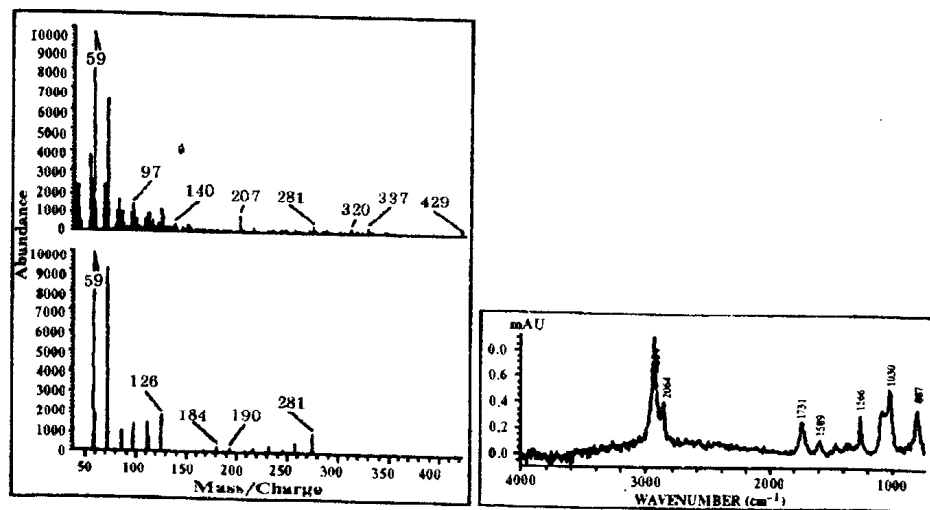


Рис. 1.14. Масс-спектр и ИК-спектр вещества *c*.

лиз в режиме химической ионизации для регистрации молекулярного иона, но при решении поставленной задачи достаточно было показать, что данное соединение является неионогенным поверхностно-активным веществом.

Вещество (*c*) было идентифицировано масс-спектрометрически как амид олеиновой кислоты (рис. 1.14); результаты ИФС подтверждают наличие амидной группы (полоса поглощения на 1731 см^{-1}). Сравнение со стандартом (измерение индексов удерживания) показало, однако, что идентификация была неправильной. Интерпретация масс-спектра говорит, что это соединение должно быть эрукамидом ($\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NO}$). Заключение было подтверждено детектированием атомов азота методом АЭД, с помощью которого обнаружены два вещества (олеамид и эрукамид).

Этот пример показывает, что неизвестные вещества могут быть идентифицированы с высокой степенью вероятности только при использовании совокупности хромотографических и спектральных данных.

Таблица 1.2.

Исходные спектральные данные для идентификации пика (*a*).

<i>МС анализ</i>			
Возможные варианты	Молекулярная масса	Брутто-формула	Совпадение спектров
1. Динитрил 2,3-диметил-2,3-диэтилантарной кислоты	164	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$	58
2. 2-Пентин	68	C_5H_8	22
3. 2-Пропенилциклогексаи	124	C_9H_{16}	10
<i>ИФС анализ</i>			
Возможные варианты			
1. Изобутиронитрил	69	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	890
2. 2,3-Дихлорбутан	126	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$	866
3. 1,3-Дихлорбутан	126	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$	859

Атомно-эмиссионный анализ

Присутствующие элементы	C, H, N
Отсутствуют элементы	O, S, Cl, Br, P

Результат идентификации: динитрил 2,3-диметил-2,3-диэтилантарной кислоты

Таблица 1.3.

Исходные спектральные данные для идентификации пика (а).

МС анализ			
Возможные варианты	Молекулярная масса	Врутто-формула	Совпадение спектров
1. 2,2,2-Трис-этоксиэтанол	178	$C_8H_{18}O_4$	43
2. 3,6,9-Триокса-2-силаундекан	206	$C_9H_{22}O_3Si$	43
3. ТМС эфир(2-этоксиэтокси)уксусной кислоты	220	$C_9H_{20}O_4Si$	37
ИФС анализ			
Возможные варианты			
1. 2,2,2-Трис-этоксиэтанол	178	$C_8H_{18}O_4$	880
2. Эфир (2-этоксиэтил)бис	162	$C_8H_{18}O_3$	878
3. 2-Пронаиол-1-(2-бутоксиэтокси)	176	$C_9H_{20}O_3$	876
Атомно-эмиссионный анализ			
Присутствующие элементы	C, H, O		
Отсутствуют элементы	S, N, Cl, Br, P		
Результат идентификации: этокснэтанол			

Таблица 1.4.

Исходные спектральные данные для идентификации пика (с).

МС анализ			
Возможные варианты	Молекулярная масса	Врутто-формула	Совпадение спектров
1. 9-Октадеценамид	281	$C_{18}H_{35}NO$	87
2. 4-Этил-5-метилгептанамид	171	$C_{10}H_{21}NO$	50
3. Амид и-тетрадекановой кислоты	227	$C_{14}H_{29}NO$	47
ИФС анализ			
Возможные варианты			
1. Нет совпадений с библиотекой	—	—	> 880
2. Присутствие амидной полосы	(1731 cm^{-1})	$C_8H_{18}O_3$	878
Атомно-эмиссионный анализ			
Присутствующие элементы	C, H, O, N		
Отсутствуют элементы	Cl, Br, P		
Результат идентификации: эрукамид $C_{22}H_{43}NO$, молекулярная масса 337.			

1.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Технологические усовершенствования, достигнутые при производстве колонок и детекторов, существенно расширили возможности газовой хроматографии в области мониторинга загрязнителей. То же самое относится и к высокоэффективной жидкостной хроматографии. Начав развиваться в середине 1960-х г.г., этот метод существенно проигрывал из-за отсутствия подходящих сорбентов для заполнения колонок. Однако с началом использования привитых фаз насадочные колонки стали обеспечивать прекрасно воспроизводимые результаты при рутинных анализах. Усовершенствование приборов, особенно детекторов, было впечатляющим. Стремление повысить производительность труда в лабораториях привело к созданию полностью автоматизированных аналитических систем. Сейчас ВЭЖХ стала идеальным инструментом для определения широкого ряда термически неустойчивых соединений, которые не могут быть проанализированы с помощью газовой хроматографии. Множество современных агрохимикатов, включая метилкарбаматы и фосфорорганические инсектициды, различные нелетучие вещества — более всего подходящие объекты анализа методом жидкостной хроматографии. Обнаружение среди загрязнителей окружающей среды нелетучих относительно высокомолекулярных соединений, с одной стороны, и блестящие перспективы в плане автоматизации пробоподготовки для последующего анализа методом ВЭЖХ, с другой, несомненно выведут этот метод в недалеком будущем на первый план.

1.3.2.1. Колонки для ВЭЖХ

Наиболее часто в анализах объектов окружающей среды используют колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненные сферическими частицами силикагеля размером от 5 до 10 мкм с привитыми октадецильными группами. Появление в последние годы колонок с меньшим внутренним диаметром, заполненных частицами меньшего размера, привело к уменьшению расхода растворителей и продолжительности анализа, увеличению чувствительности и эффективности разделения, а также облегчило проблему подключения колонок к спектральным детекторам. По этим причинам колонки с внутренним диаметром 3.1 мм снабжают предохранительным картриджем (фор-

колонкой) для увеличения продолжительности срока службы и улучшения воспроизводимости анализов.

1.3.2.2. Детекторы для ВЭЖХ

УФ-детектор на диодной матрице

Несмотря на то что дифференциальный рефрактометр является одним из наиболее универсальных детекторов для ВЭЖХ, недостаточно высокая чувствительность и несовместимость с градиентами давления делают его менее популярным в сравнении с ультрафиолетовым детектором. Первый такой детектор для ВЭЖХ был по-существу адаптацией УФ-спектрометра, изначально предназначенного для работы со стандартной ячейкой большого объема (2 мл). Его чувствительность была относительно невысокой. С того времени технология производства детекторов развивалась стремительно, и теперь некоторые одноволновые детекторы имеют чувствительность на 2-3 порядка величины выше, чем их прототипы.

Высокочувствительная запись спектров стала реальностью с началом использования детектора на диодной матрице, работающего как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра (так называемый УФ-В-детектор). В таком детекторе "матрица" фотодиодов (их более двухсот) постоянно регистрирует сигналы в ультрафиолетовой и видимой части спектра, обеспечивая таким образом запись УФ-В-спектров в режиме сканирования. Это позволяет непрерывно снимать при высокой чувствительности неискаженные спектры быстро проходящих через спектральную ячейку компонентов. Данные, полученные от УФ-детектора одновременно на различных длинах волн, обрабатываются и оцениваются с помощью программного обеспечения, которое производит поиск в спектральной библиотеке, выделяет сигнал на определенной длине волны для повышения селективности, вычитает фон и осуществляет другие операции. Программное обеспечение может быть использовано для автоматической сверки УФ-спектров с известными, идентифицировать компоненты и проверять "чистоту" пиков путем сравнения спектров, записанных при начале и окончании выхода каждого пика.

Такая автоматизированная система слежения идеальна для

скрининга, поскольку позволяет аналитику отобрать для дальнейших исследований только "подозрительные" пики. В специально сконструированных для колонок малого объема УФ-В-детекторах на диодной матрице используются проточные ячейки, позволяющие производить запись полных УФ-В-спектров на диапазонах чувствительности, которые еще совсем недавно было трудно достижимы даже на детекторах с фиксированной длиной волны. Это существенное снижение пределов детектирования прямо повлияло на качество результата, позволяя аналитику проверять, является ли вещество, концентрацию которого он определяет, искомым компонентом. По сравнению с детектированием на одной длине волны, которое не дает информации о "чистоте" пика, возможности сравнения полных спектров диодной матрицы обеспечивают получение результата идентификации с гораздо большей степенью достоверности.

В сочетании с твердофазной экстракцией могут быть достигнуты относительно высокие уровни обогащения пробы. Например, определение пестицидов становится возможным при их содержании в питьевой воде на уровне 0.05 мкг/л и ниже.

Флуоресцентный детектор

Принцип действия флуоресцентного детектора (ФЛД) основан на измерении не поглощенного, а испускаемого молекулами света. Молекулы некоторых соединений излучают часть поглощенной радиации (обычно в видимом диапазоне) в форме света более низкой энергии, с большей длиной волны. Это излучение может быть измерено и использовано для определения концентрации вещества. Большая популярность ФЛД объясняется очень высокой селективностью и чувствительностью, и тем фактом, что многие загрязнители окружающей среды (например, ПАУ) флуоресцируют. Длины волн возбуждения и испускания могут быть выбраны независимо, и сам флуоресцентный сигнал обеспечивает гораздо более высокую чувствительность по сравнению с УФ-В-детектором (в последнем случае сигнал детектора представляет собой разницу между полной интенсивностью света источника и света, ослабленного за счет поглощения молекулами вещества, проходящего через ячейку). В ФЛД сигнал не возникает до тех пор, пока способное флуоресцировать вещество не поступит в ячейку. Посредством автоматической подстройки длин волн возбуждения и испускания, зависящих от характера детектиру-

емого вещества, могут быть выбраны оптимальные условия для каждого отдельного соединения во время разделения. Последовательное соединение детектора на диодной матрице и ФЛД является чрезвычайно мощным инструментом для надежного и чувствительного детектирования ПАУ в пробах воды. Чрезвычайно высокая чувствительность флуоресцентного детектирования стимулировала разработку надежных автоматических форколоночных и постколоночных реакторов для перевода нефлуоресцирующих веществ в форму флуоресцирующих производных и последующего их детектирования с помощью ФЛД.

Электрохимический детектор

Технологические усовершенствования коснулись также и электрохимического детектора (ЭХД). Проблема загрязнения электродов была достаточно хорошо разрешена с введением автоматических самоочищающихся электродов. Это вывело контролируемый компьютером ЭХД в число надежных аксессуаров ВЭЖХ.

Вещества, которые легко окисляются или восстанавливаются (фенолы, меркаптаны, амины, ароматические нитро- и галогенпроизводные, альдегиды, кетоны и, особенно, бензидины), — хорошие объекты для электрохимического детектирования. Тщательным подбором электродных потенциалов можно улучшить селективность и снизить предел детектирования.

Сочетание масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии

В свое время масс-спектрометрия революционизировала аналитическую химию, став одним из наиболее важных инструментов природоохранной лаборатории. Однако, если масс-спектрометр может быть непосредственно соединен с газовым хроматографом, то соединение его с жидкостным хроматографом требует специального интерфейса. Наиболее известны интерфейсы потока частиц (particle beam) и термоспрей. С помощью первого из них можно получать чистые спектры (что необходимо для идентификации загрязнителей неизвестной структуры) как путем ионизации электронным ударом, так и при химической ионизации. Второй предпочтительней использовать для количественного анализа известных соединений в режиме селективного детектирования ионов.

Глава вторая. ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.1. Введение

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.

Все летучие органические соединения анализируют методом капиллярной газовой хроматографии. Однако анализу различных компонентов предшествуют разные варианты пробоподготовки (и ввода проб в колонку); различаются и способы детектирования.

2.2. Перечень важнейших летучих загрязнителей воды

1. Дихлордиформетан		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. п-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. Гексахлорбутadiен	ЕС
29. Тетрахлорэтен	ЕС	59. Нафталин	ЕС
30. Дибромхлорметан	ЕС	60. 1,2,3-Трихлорбензол	ЕС

* Примечание: индекс ЕС означает, что данное соединение включено в список загрязнителей, приоритетных для Европейского Сообщества.

2.3. Общий подход к анализу летучих соединений

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 детектор 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 этой главе описаны четыре 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), статический ПФА с масс-спектрометрическим детектированием и, наконец, КГХ с ЭЗД при прямом вводе пробы воды.

2.4. Чувствительность методов

- 0.01—0.1 ppb при использовании стриппинга в ловушку и анализе на капиллярном газовом хроматографе с последовательно соединенными ФИД и ЭПД;
- 0.1 ppb при стриппинге в ловушку и масс-спектрометрическом детектировании в режиме сканирования;
- 10—100 ppb при использовании статического ПФА, разделении на капиллярных колонках и масс-спектрометрическом детектировании;
- 0.5—1 ppb для тригалометанов при прямом вводе пробы воды и регистрации компонентов с помощью ЭЗД.

2.5. Описание методик анализа

2.5.1. Методика 1. Стриппинг с концентрированием в ловушке и анализ по схеме ГХ/ФИД/ЭПД (метод ЕРА 502.2)

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 ЭДП);

• 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-КТХ 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 75м × 530мкм × 3мкм, 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 ЭДП поддув водорода, 100 мл/мин

• Параметры установки ПЛ

- Наполнитель ловушки ОВ-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

На рис. 2.1 приведена хроматограмма пробы чистой воды, в которую была введена искусственная смесь стандартов летучих органических веществ.

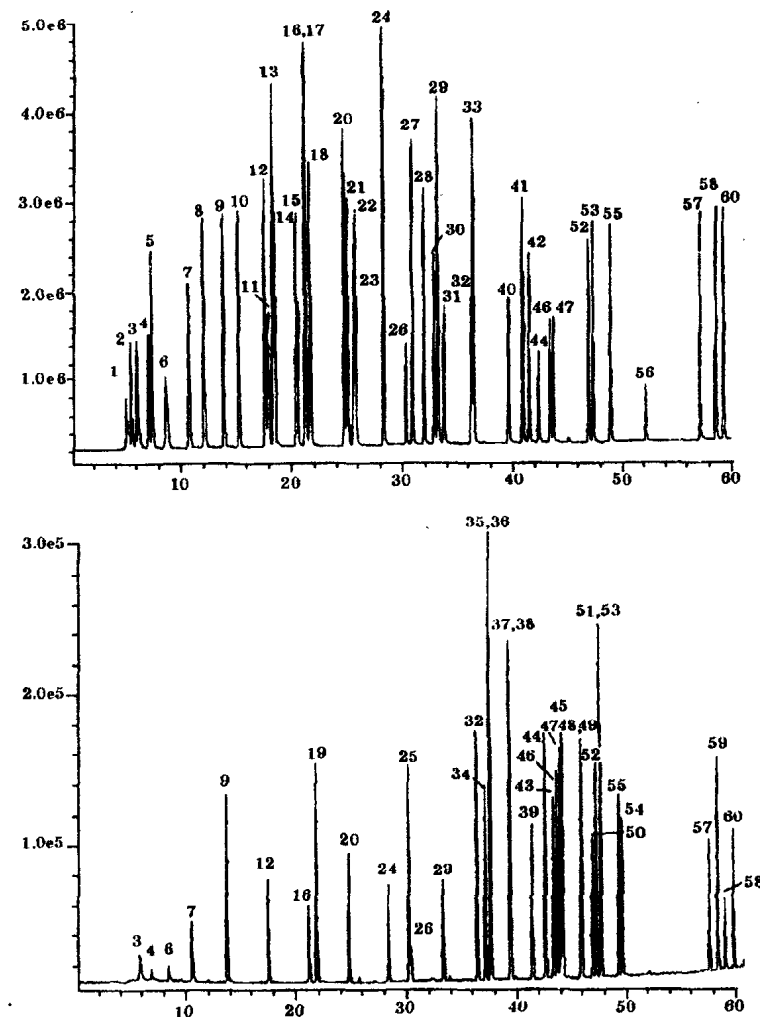


Рис. 2.1. Анализ пробы воды с добавкой искусственной смеси летучих органических соединений методом стриппинга с улавливанием в ловушке в варианте ГХ/ФИД/ЭПД. Нумерация идентифицированных компонентов соответствует перечню в табл. 2.1.

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.

* Относительные коэффициенты чувствительности (примечание редактора перевода).

2.5.2. Методика 2. Стриппинг с концентрированием в ловушке и ГХ/МС-определением компонентов (метод ЕРА 524.2)

Материалы

• Химикаты:

- чистые стандарты или стандартные смеси летучих органических веществ в метаноле (фирма Sigma-Aldrich, No 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

* Свидетель (в оригинале *surrogate standard*) используется для контроля полноты извлечения и учета потерь определяемых компонентов на различных стадиях подготовки пробы и анализа (примечание редактора перевода).

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

- Система ввода пробы	ловушка соединена переходником со стандартным испарителем с делением или без деления потока
- Колонка	75м × 530мкм × 3мкм (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. 2.2 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

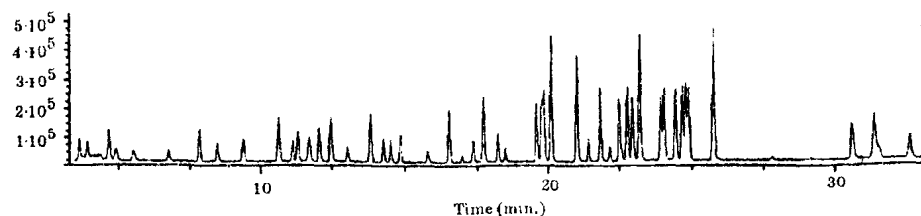


Рис. 2.2. Анализ по схеме ПЛ/ГХ/МС пробы чистой воды (25 мл) с добавкой искусственной смеси стандартов летучих органических соединений. Продолжительность десорбции в колонку НР-624 1 мин.

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 ВТС и 5 мкл растворов анализируемых веществ с концентрациями 0.5, 5 и 20 мкл/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. 2.1.

Таблица 2.1. 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
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. Толуол	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

Таблица 2.1 (продолжение)

Соединение	Ионы, используемые при анализе		Детекти- руемый ми- нимум, ppb
	количественном	качественном	
34. Этилбензол	91	106	0.06
35. м-Ксилол	106	91	0.05
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. Гексахлорбутадиен	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	

Примечания

1. Струйный сепаратор позволяет подключать колонку большого внутреннего диаметра к МСД модели НР 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 НР-5 (50м × 0.25мм) в комбинации с устройством пробоподготовки типа ПЛ приведен на рис. 2.3. 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.
3. Преимущество масс-спектрометрического детектирования ясно проиллюстрировано рисунком 2.4, на котором представлена хроматограмма пробы речной воды. В пробе обна-

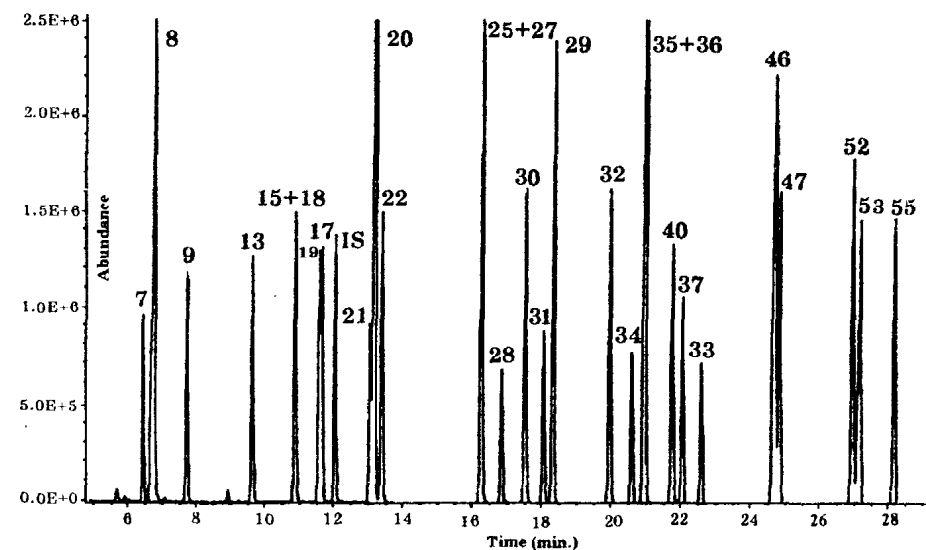


Рис. 2.3. Анализ методом ПЛ/ГХ/МС пробы чистой воды, в которую добавлена искусственная смесь летучих органических соединений. Объем пробы 5 мл; колонка малого диаметра НР-5; прямое соединение ловушки с колонкой. Номера идентифицированных компонентов соответствуют перечню в табл.2.1.

ружен 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).

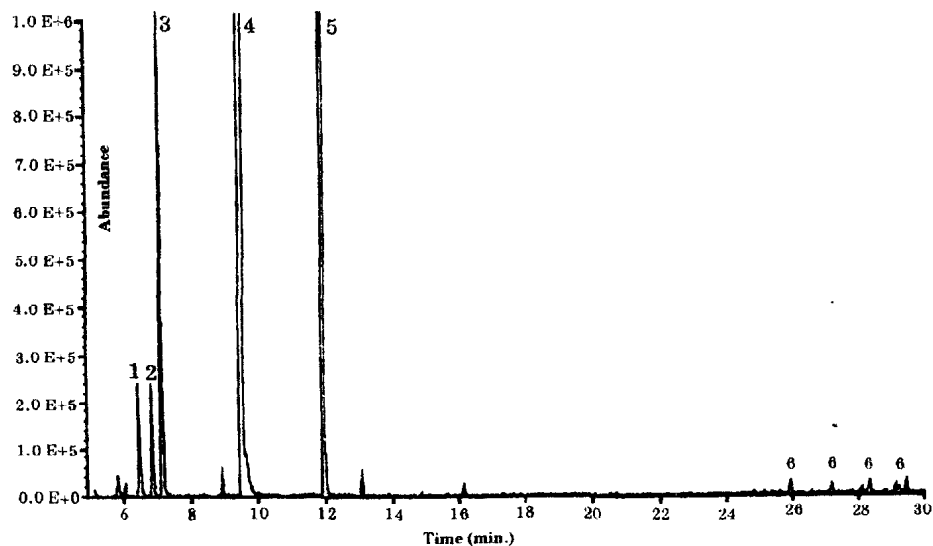


Рис. 2.4. Анализ пробы речной воды методом ПЛ/ГХ/МС. 1-Диметоксиметан, 2- дихлорметан, 3- сероуглерод, 4- бромхлорметан, 5- фторбензол (внутренний стандарт), 6- алкилбензолы $C_{10}H_{14}$.

2.5.3. Методика 3. Статический парофазный анализ в сочетании с капиллярной хроматографией и масс-спектрометрией

Материалы

• Химикаты:

- чистые стандарты или стандартные растворы летучих органических веществ в метаноле;
- фторбензол (BTC);
- 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 ванна 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.
- Пробы стабилизируют добавлением раствора 25 мг аскорбиновой кислоты или 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 HP 5890, серия II
- Детектор HP 5971 MSD

• Параметры газового хроматографа

- Система ввода пробы с делением потока и использованием соответствующего вкладыша с внутренним диаметром 2 мм
- Колонка 50м × 250 мкм × 1 мкм (HP-5)
- Газ-носитель гелий, 1 мл/мин
- Режим программирования 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. 2.5 приведена хроматограмма, полученная при статическом паровом анализе пробы чистой воды, в которую внесены летучие органические вещества (1 мкг/мл). На рис. 2.6 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

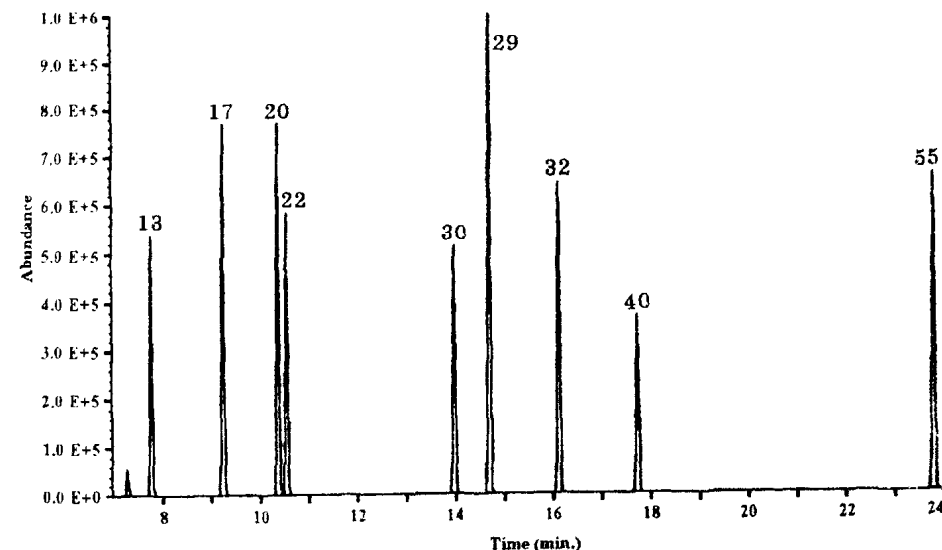


Рис. 2.5. Статический паровый анализ пробы чистой воды с добавкой летучих органических веществ (концентрации компонентов на уровне 1 ppm). Перечень компонентов см. в табл. 2.1.

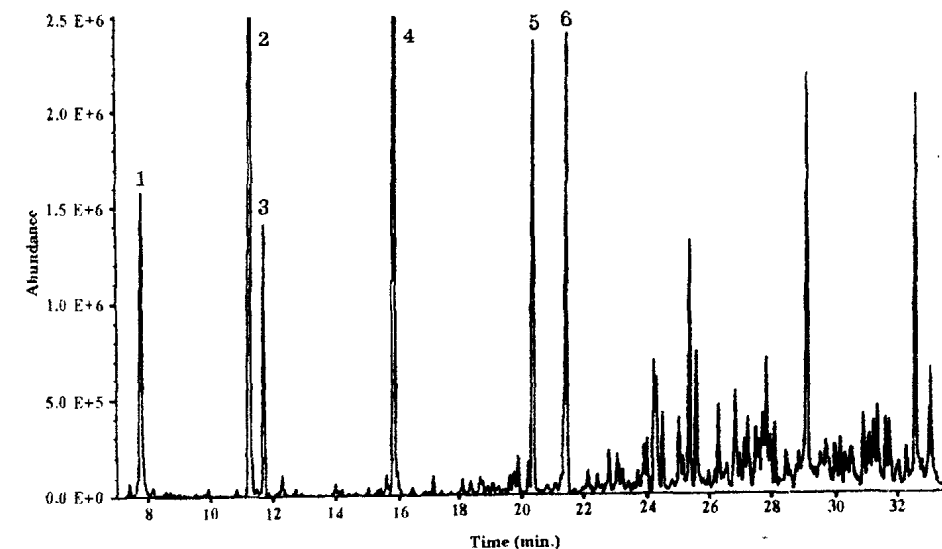


Рис. 2.6. Статический ПФА пробы сточной воды. 1 - Метилизобутиловый эфир 2 - бензол, 3 - фторбензол (ВТС), 4 - фтортолуол, 5 - м-ксилол, 6 - п-ксилол

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 pH, 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.

2.5.4. Методика 4. Прямой ввод пробы в капиллярный газовой хроматограф

Материалы

- Химикаты:
 - чистые стандарты или стандартные смеси тригалометанов в метаноле (фирма Sigma Aldrich, кат. No 38,519-0-100 мкг/мл).
- Растворы:
 - исходные стандартные растворы тригалометанов, разбавленные водой до концентраций 100, 50, 10 и 1 ppb на каждый галогенуглеводород (готовят ежедневно).
- Инструменты:
 - шприцы на 10-25 мл;

- уплотнительные соединения для подключения форколонки к капиллярной колонке.

• Приборы:

- капиллярный хроматограф с ЭЗД и автоматическим дозатором холодного прямого ввода в колонку;
- капиллярная колонка с толстой пленкой стационарной фазы;
- дезактивированная колонка длиной 5 м.

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 дополнительной пробоподготовки.

Условия проведения анализа

Капиллярная хроматография с электронно-захватным детектированием

• Установочные данные

• Конфигурация установки

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| — Газовый хроматограф | НР 5890, серия II |
| — Автоматический дозатор | НР 7673 |
| — Детектор | ЭЗД |

• Параметры газохроматографического анализа

- | | |
|--------------------------|----------------------------------|
| — Система дозирования | холодный прямой ввод в колонку |
| — Температура испарителя | соответствует режиму колонки |
| — Объем пробы воды | 1 мкл |
| — Колонка | 30 м × 530 мкм × 1 мкм (НР-1) |
| — Форколонка | 5 м × 530 мкм, дезактивированная |

— Газ-носитель	водород
— Температурный режим	нагрев от 50°C до 200°C с градиентом 10°C/мин
— Температура ЭЗД	300°C
— Расход газа для ЭЗД	60 мл/мин (аргон/метан).

Результаты

На рис. 2.7 приведена хроматограмма пробы воды, в которую введены тригалометаны (концентрации компонентов в растворе 30-150 ppb). При прямом дозировании воды получены симметричные пики галогенметанов. Однако, чтобы избежать уширения пиков, надо обязательно применять форколонки. 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.

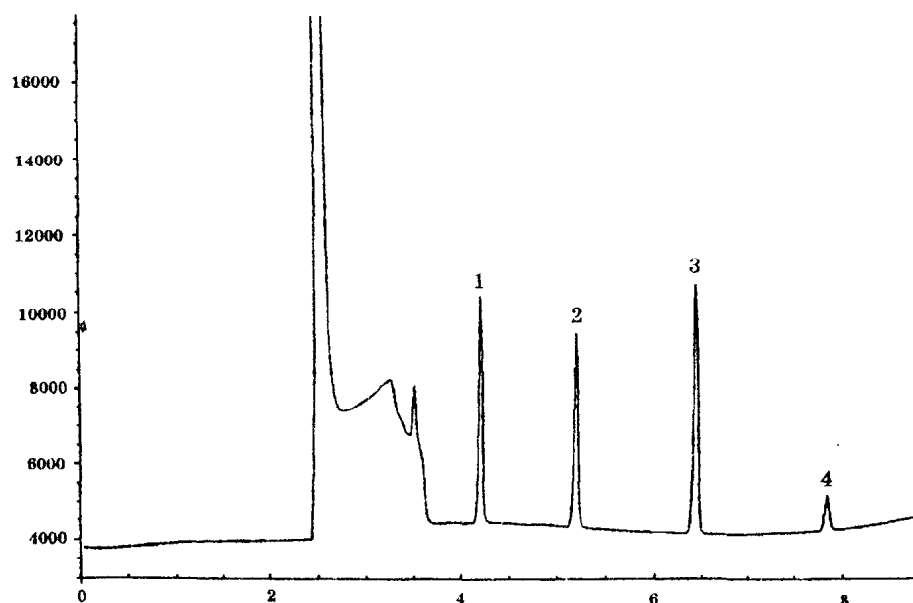


Рис. 2.7. Прямой ввод и анализ с масс-спектральным детектором пробы чистой воды с добавкой тригалометанов. 1 - Хлороформ (150 ppb), 2 - дихлорбромметан (50 ppb), 3 - дибромхлорметан (120 ppb), 4 - бромформ (30 ppb).

Примечания

1. Калибровочные растворы, полученные введением тригалометанов в пробы чистой воды, нестабильны и должны готовиться заново для каждой серии анализов.
2. Этот метод можно использовать только для анализа сравнительно чистых образцов, не содержащих загрязняющих форколонку нелетучих компонентов.
3. Странная форма пика воды, выходящей из колонки первой, очень типична для такого анализа. Задний фронт этого пика не должен быть слишком размытым и вода должна выходить до появления хлороформа. Если пики воды и хлороформа перекрываются, следует сменить форколонку.

3.1. Введение

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.

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 (метод 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; упомянутые методики пробоподготовки также описаны детально в данной главе. Поскольку эти методики могут быть приложимы и к другим загрязнителям малой и средней полярности, они часто используются в качестве основных скрининговых методик. Более специфичные и селективные для некоторых классов веществ методики будут описаны в следующих главах.

3.2. Перечень относительно малолетучих соединений, определяемых методами ЕРА 252 и 625

Вещество	ЕРА 252	ЕРА 625
<i>Галоидные эфиры</i>		
Бис-2-хлорэтиловый эфир	-	+
Бис-2-хлоризопропиловый эфир (ЕС)	-	+
Бис-2-хлорэтоксиметан	-	+
4-Хлорбифениловый эфир	-	+
4-Бромбифениловый эфир	-	+
<i>Галогенуглеводороды</i>		
1,3-Дихлорбензол (ЕС)	-	+
1,4-Дихлорбензол (ЕС)	-	+
1,2-Дихлорбензол (ЕС)	-	+
Гексахлорэтан (ЕС)	-	+
1,2,4-Трихлорбензол (ЕС)	-	+
Гексахлорбутadiен (ЕС)	-	+
Гексахлорциклопентан	+	+
2-Хлорнафталин (ЕС)	-	+
Гексахлорбензол (ЕС)	+	+
<i>Нитрозамины</i>		
N-нитрозодиметиламин	-	+
N-нитрозоди-n-пропиламин	-	+
N-нитрозодифениламин	-	+
<i>Сложные эфиры</i>		
Диметилфталат	+	+
Диэтилфталат	+	+
Ди-n-бутилфталат	+	+
Бутилбензилфталат	+	+
Бис-(2-этилгексил)фталат	+	+
Ди-n-октилфталат	-	+
Бис-(2-этилгексил)адипат	+	-
<i>ПАУ</i>		
Нафталин (ЕС)	-	+

Апенафгилен	(ЕС)	+	+
Апенафтен	(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)	-	+

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 аroхлоров		-	+

Хлорорганические пестициды

Линдан (γ-ГХЦГ)	(ЕС)	+	+
Гептахлор	(ЕС)	+	+
Алахлор		+	-
Эльдрин	(ЕС)	+	+

Гептахлорэпоксид		+	+
γ-Хлордан	(ЕС)	+	-
α-Хлордан	(ЕС)	+	-
транс-Ионахлор		+	-
Эндрин	(ЕС)	+	+
Метоксихлор		+	-
Токсафен		+	-
α-ГХЦГ		-	+
β-ГХЦГ		-	+
δ-ГХЦГ		-	+
Эндосульфай	(ЕС)	-	+
п,п'-ДДЕ		-	+
п,п'-ДДД		-	+
п,п'-ДДТ	(ЕС)	-	+
Диэльдрии	(ЕС)	-	+
Эндосульфана сульфат		-	+

Триазины

Симазин	(ЕС)	+	+
Атразин		+	+

Фенолы

Фенол		-	+
2-Хлорфенол	(ЕС)	-	+
2-Нитрофенол		-	+
2,4-Диметилфенол		-	+
2,4-Дихлорфенол	(ЕС)	-	+
4-Метил-3-хлорфенол	(ЕС)	-	+
2,4,6-Трихлорфенол		-	+
2,4-Динитрофенол		-	+
4-Нитрофенол		-	+
2-Метил-4,6-динитрофенол		-	+
Пентахлорфенол	(ЕС)	+	+

Промышленные продукты

Изофорон		-	+
Азобензол		-	+

Примечание:

Индекс ЕС означает, что соединение включено в список приоритетных для ЕС загрязнителей, знак $\pm$ показывает, анализируется или нет данное соединение указанным методом ЕРА.

3.3. Принцип метода

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.

3.4. Чувствительность

0.1—1.0 ppb

3.5. Описание методик

3.5.1. Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ на капиллярном хроматографе с масс-спектральным детектором

Материалы

• *Химикаты:*

- чистые эталонные вещества или сертифицированные стандартные растворы;
- изотопно-меченные внутренние стандарты: 1,4-дихлорбензол- d_4 , нафталин- d_8 , аценафтен- d_{10} , хризен- d_{12} и перилен- d_{12} . Эти стандарты поставляются фирмой "Sigma Aldrich", (кат. № 38,513-1) в виде чистых веществ или аттестованных смесей из шести веществ по 4 мг/мл;
- свидетель*, п-терфенил- d_{14} ;
- 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.

*См. стр. 55

• *Растворы:*

- Стандартный раствор эталонных веществ
- Раствор внутреннего стандарта (2000 мкг/мл)
- Раствор п-терфенила- d_{14} (1000 мкг/мл)
- Калибровочные растворы готовят разведением эталонных веществ или разбавлением стандартного раствора эталонов дихлорметаном с добавлением внутреннего стандарта и п-терфенила- d_{14} . 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 C_{18} ;
- 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 C_{18} кондиционируют пропусканием 2×10 мл дихлорметана, а затем

2×10 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 пропусканием азота в течение 10 мин.;
- сорбат элюируют дихлорметаном (2×5 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

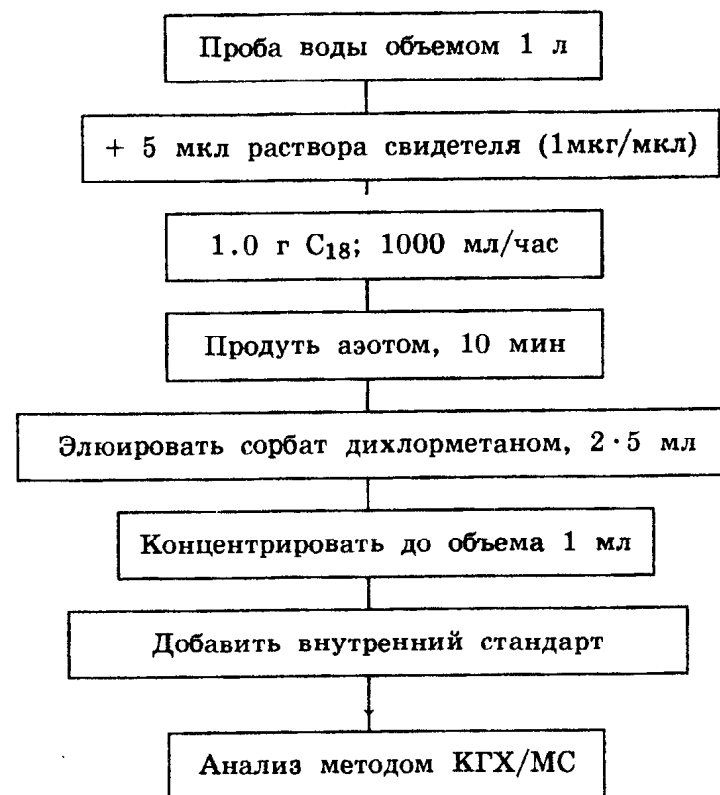
• Конфигурация установки

- Газовый хроматограф НР 5890, серия II
- Автоматический пробо-
отборник НР 7673
- Детектор НР 5972 МСД

• Параметры газохроматографического анализа

- Система ввода пробы без деления или холодный
 прямой ввод в колонку
- Дозируемый объем 1 мкл
- Колонка 30 м × 250 мкм НР 5-MS
- Расход газа-носителя гелий, 1 мл/мин
- Режим программирова-
ния температуры термо-
стата 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

Схема проведения анализа



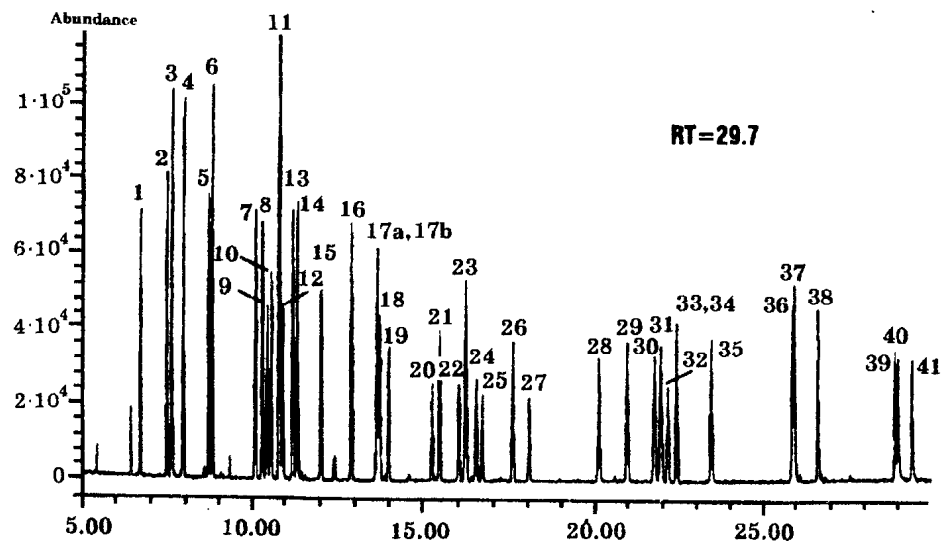


Рис. 3.1. ГХ/МС анализ искусственной смеси, содержащей перечисленные в методе 525 EPA приоритетные загрязнители.

Идентификация пиков:

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. Гексахлорциклопентадиен | 23. Пирен |
| 2. Диметилфталат | 24. α -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. Атразин | 32. 2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил |
| 11. Пентахлорфенол | 33. Метоксихлор |
| 12. Лиидан | 34. 2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил |
| 13. Фенантрин | 35. бис-(2-Этилгексил)фталат |
| 14. Антрацен | 36. Бенз(в)флуорантен |
| 15. 2,4,5-Трихлорбифенил | 37. Бенз(к)флуорантен |
| 16. Гептахлор | 38. Бенз(а)пирен |
| 17a. Ди-н-бутилфталат | 39. Иидео(1,2,3-с,д)пирен |
| 17b. Алахлор | 40. Дибенз(а,н)антрацен |
| 18. 2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил | 41. Бенз(г,н,и)перилени |
| 19. Эльдрин | |
| 20. Гептахлорэпоксид | |
| 21. 2,2',3,4,6-Пентахлорбифенил | |
| 22. γ -Хлордан | |

— 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. 3.1. Низкий фон колонки и инертность — два качества, характерные для колонки НР 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 ± 0.15 мин).

Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта по площадям пиков на ионных хроматограммах в соответствии со следующей процедурой.

1. Коэффициенты чувствительности для каждого анализируемого вещества и свидетеля вычисляют по формуле:

$$RF = \frac{S_{\text{вст}}}{S_x} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{вст}}},$$

где $S_{\text{вст}}$ — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме (по иону, выбранному для количественного определения); S_x — площадь пика анализируемого вещества на ионной хроматограмме; $C_{\text{вст}}$ — 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. 3.1.

Таблица 3.1 Массовые числа (m/z) ионов для качественного анализа и количественного определения веществ средней летучести*.

Соединение	Массовые числа		Рис. 3.1	Рис. 3.2	Рис. 3.3
	ионов для анализа				
	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-Хлорнафталин	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	-
Вис-(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	-
Фенантрэн	178	179-176	13	28	-

Таблица 3.1. (продолжение)

Соединение	Массовые числа		Рис. 3.1	Рис. 3.2	Рис. 3.3
	ионов для анализа				
	количест- венного	качест- венного			
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	85	-
Бенз(б)флуорантен	252	253-125	36	39	-
Бенз(к)флуорантен	252	253-125	37	40	-
Бенз(а)пирен	252	253-125	38	41	-
Индеио(1,2,3-cd)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	-
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-Гептахлор- бифенил	394	396	32	-	-
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлор- бифенил	430	432	34	-	-
Смесь арохлоров					
Линдан (γ-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	-	-
γ-Хлордан	373	375-377	22	-	-
α-Хлордан	373	375-377	24	-	-
транс-Нонахлор	409		25	-	-
Эндрин	81	263-82	27	-	-
Метоксихлор	227	228-152	33	-	-
Токсафен	159	231-233	-	-	-

Таблица 3.1. (продолжение)

Соединение	Массовые числа ионов для анализа		Рис. 3.1	Рис. 3.2	Рис. 3.3
	количес- венного	качест- венного			
α -ГХЦГ	183	181-109	-	-	-
β -ГХЦГ	183	181-109	-	-	-
δ -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	-	-	-
Дизьдрин	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	-

*Цифры в последних трех колонках относятся к номерам пиков на рис. 3.1-3.3.

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:

$$C_x = RF \times \frac{S_x}{S_{вст}} \times C_{вст},$$

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).

Примечания

1. В приведенных примерах внутренние стандарты и свидетель отличаются от предложенных ЕРА в методе 525. Наш выбор основывался на том, что одни и те же вещества могут быть использованы как для ТФЭ, так и для описанной ниже 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 альдоэндрин 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 дан-

ном 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.

3.5.2. Методика 2. Непрерывная жидкостно-жидкостная экстракция

Материалы

• Химикаты:

- чистые эталонные вещества или сертифицированные стандартные растворы;
- изотопно-меченные внутренние стандарты: 1,4-дихлорбензол- d_4 , нафталин- d_8 , аценафтен- d_{10} , фенантрен- d_{10} , хризен- d_{12} и перилен- d_{12} . Эти стандарты поставляются фирмой Sigma-Aldrich (кат. № 38,513-1) в виде чистых веществ или аттестованных смесей из шести веществ по 4 мг/мл;
- свидетели (п-терфенил- d_{14} , нитробензол- d_5 , 2-фторбифенил, 2-фторфенол, фенол- d_5 , 2,4,6-трибромфенол);
- дихлорметан, чистый для анализа пестицидов;
- сульфат натрия, безводный, ч.д.а.;
- тиосульфат натрия, ч.д.а.;
- гидроксид натрия, ч.д.а.;
- ацетон, ч.д.а.;
- метанол, ч.д.а.;
- вода, чистая для ВЭЖХ;
- серная кислота, ч.д.а.

• Растворы:

- стандартный раствор эталонных веществ;
- раствор внутреннего стандарта (2000 мкг/мл);
- раствор свидетеля (1000 мкг/мл);
- калибровочные растворы готовят разведением эталонных веществ или разбавлением стандартного раствора эталонов дихлорметаном, добавлением внутреннего стандарта и свидетеля. Должны быть приготовлены по меньшей мере три

калибровочных раствора с конечными концентрациями каждого из анализируемых веществ (и свидетеля) 25, 5 и 0.5 мкг/мл.

Концентрация внутреннего стандарта должна быть одинакова во всех калибровочных смесях (5 мкг/мл). Концентрация пентахлорфенола обычно в 4 раза выше, чем для других веществ (80, 20, 4, 2 и 0.4 мкг/мл). Калибровочные растворы токсафена готовят отдельно в концентрациях 200, 100, 50, 25 и 10 мкг/мл.

- серная кислота, 6N раствор в воде.
- гидроксид натрия, 6N раствор в воде.

• Инструменты:

- установка для непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции и устройство Кудерна-Даниш для концентрирования, или комбинированный прибор для экстракции и концентрирования (см. Главу 1, рис. 1.1);
- мерный цилиндр на 10 мл для отбора жидкости;
- предварительно очищенные стеклянные капилляры для кипячения;
- нагревательный блок;
- шприц на 10 мкл.

• Приборы:

- капиллярный газовый хроматограф с пробоотборником и МСД;
- капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Пробоподготовка

- Для отбора проб воды используют стеклянные бутылки, предварительно промытые метанолом и ацетоном.
- 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 в непрерывный экстрактор (клапан на переходнике между экстрактором и приемным сосудом должен быть перекрыт).
- Бутылку 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 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 подкисливают 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

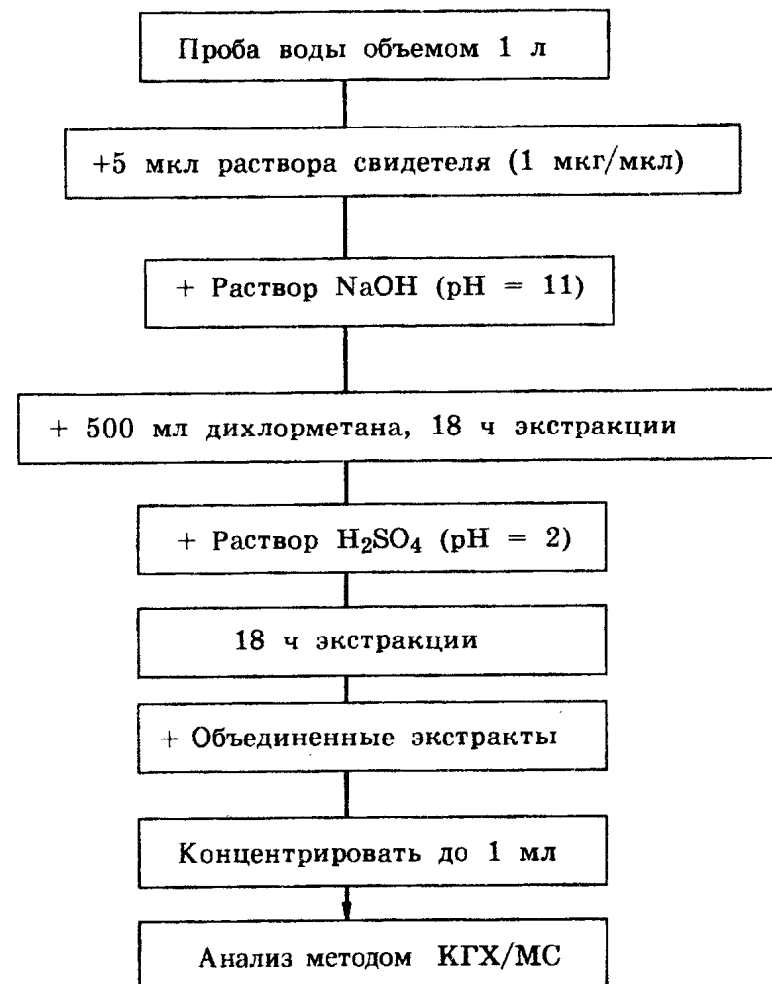
Капиллярная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

• Установочные данные

• Конфигурация установки

- Газовый хроматограф НР 5890, серия II
- Автоматический пробоотборник НР 7673
- Детектор НР 5971А МСД

Схема проведения анализа



- Параметры газохроматографического анализа
 - Система ввода пробы без деления или холодный прямой ввод в колонку
 - Дозируемый объем 1 мкл
 - Колонка 30 м × 250 мкм × 0.25 мкм HP5-MS
 - Расход газа-носителя гелий, 1 мл/мин
 - Режим программирования температуры 80°C в течение 4 мин; нагрев до 310°C с градиентом 7°C/мин, 310°C термостата колонок 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
 - Задержка на выход растворителя 3 мин

Результаты

Пики всех компонентов "основно-нейтральной" фракции, как это можно видеть из рис. 3.2 имеют хорошую форму. Неизбежное образование "хвостов" наблюдается на хроматограмме "кислотной" фракции искусственной смеси, содержащей фенолы (рис. 3.3), что ясно демонстрирует трудности анализа этих компонентов. При анализе очень малых количеств фенолов рекомендуется прибегать к их дериватизации (см. главу 6).

На рис. 3.4 приведена хроматограмма, полученная при анализе экстракта промышленных стоков, приготовленная методом непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции, сложность которой иллюстрирует количество различных органических соединений, которые может содержать такая проба. 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 особенный интерес, поскольку это вещество используется для ускорения вулканизации резины, в то время как

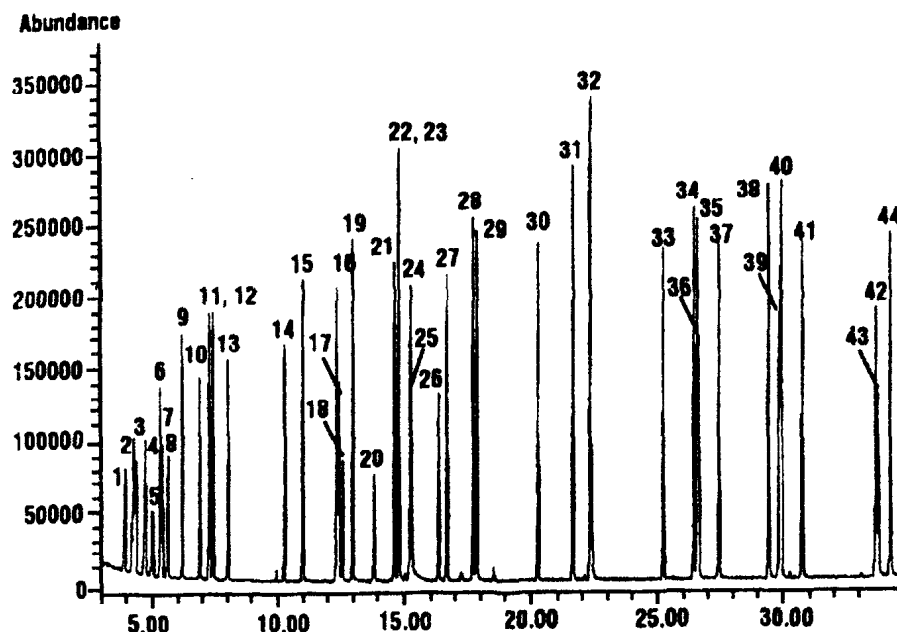


Рис. 3.2. Анализ методом КГХ/МС экстракта искусственной смеси, содержащей "основно-нейтральные" приоритетные загрязнители, перечисленные в методе 625 EPA. Идентификация пиков:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1. Бис-2-хлорэтиловый эфир | 24. N-нитрозодифениламин |
| 2. 1,3-Дихлорбензол | 25. Азобензол |
| 3. 1,4-Дихлорбензол | 26. 4-Бромбифениловый эфир |
| 5. Бис-2-хлоризопропиловый эфир | 27. Гексахлорбензол |
| 6. N-Нитрозо-ди-n-пропиламин | 28. Фенантрен |
| 7. Гексахлорэтан | 29. Антрацен |
| 8. Нитробензол | 30. Ди-n-бутилфталат |
| 9. Изофорон | 31. Флуорантен |
| 10. Бис(2-хлорэтокси)метан | 32. Пирен |
| 11. 1,2,4-Трихлорбензол | 33. Бутилбензилфталат |
| 12. Нафталин | 34. Бенз(a)антрацен |
| 13. Гексахлорбутadiен | 35. Хризен |
| 14. Гексахлорциклопентадиен | 36. 3,3'-Дихлорбензидин |
| 15. 2-Хлорнафталин | 37. Бис-(2-этилгексил)фталат |
| 16. Аценафтилен | 38. Ди-n-октилфталат |
| 17. Диметилфталат | 39. Бенз(b)флуорантен |
| 18. 2,6-Динитротолуол | 40. Бенз(k)флуорантен |
| 19. Аценафтен | 41. Бенз(a)флуорантен |
| 20. 2,4-Динитротолуол | 42. Индено(1,2,3-c,d)пирен |
| 21. Флуорен | 43. Дибенз(a,h)антрацен |
| 22. Диэтилфталат | 44. Бенз(g,h,i)перилен |
| 23. 4-Хлорбифениловый эфир | |

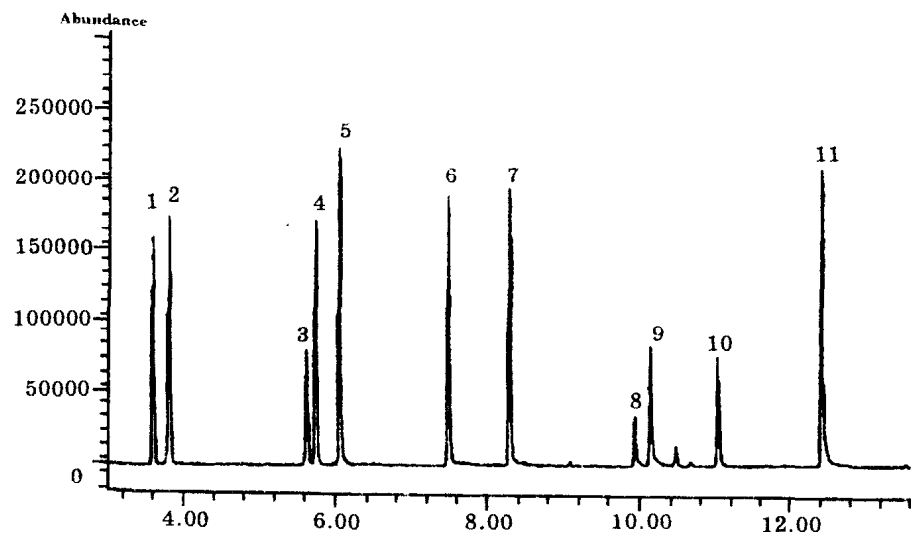


Рис. 3.3. КГХ/МС анализ экстракта искусственной смеси, содержащей кислые приоритетные загрязнители, перечисленные в методе 625 EPA.

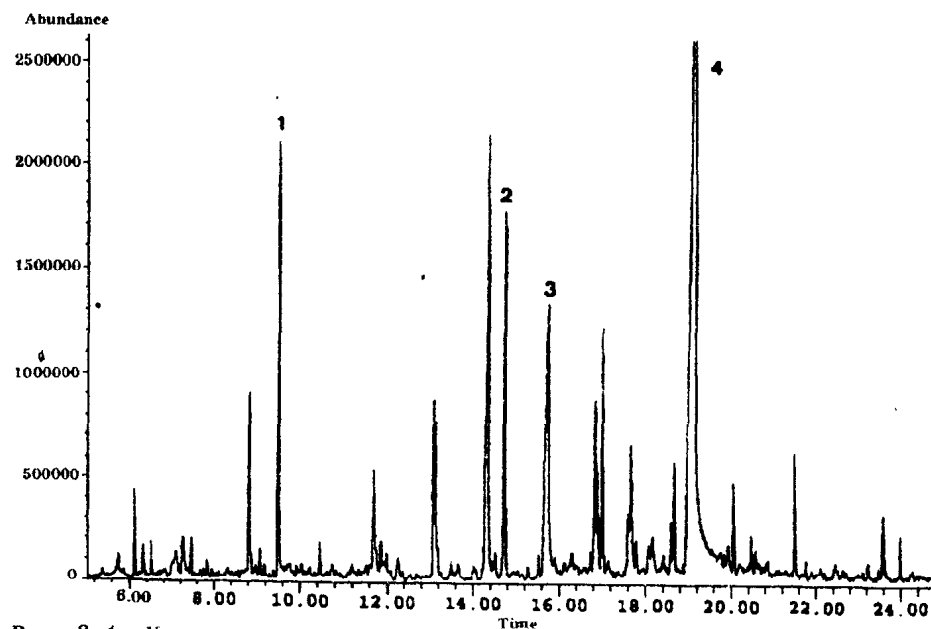


Рис. 3.4. Хромограмма по полиому ионному току при анализе экстракта сточной воды. Идентификация пиков:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1 - бензотиазол | 3 - 2-(3H)-бензотиазол |
| 2 - 2-метилтиобензотиазол | 4 - 2-меркаптобензотиазол |

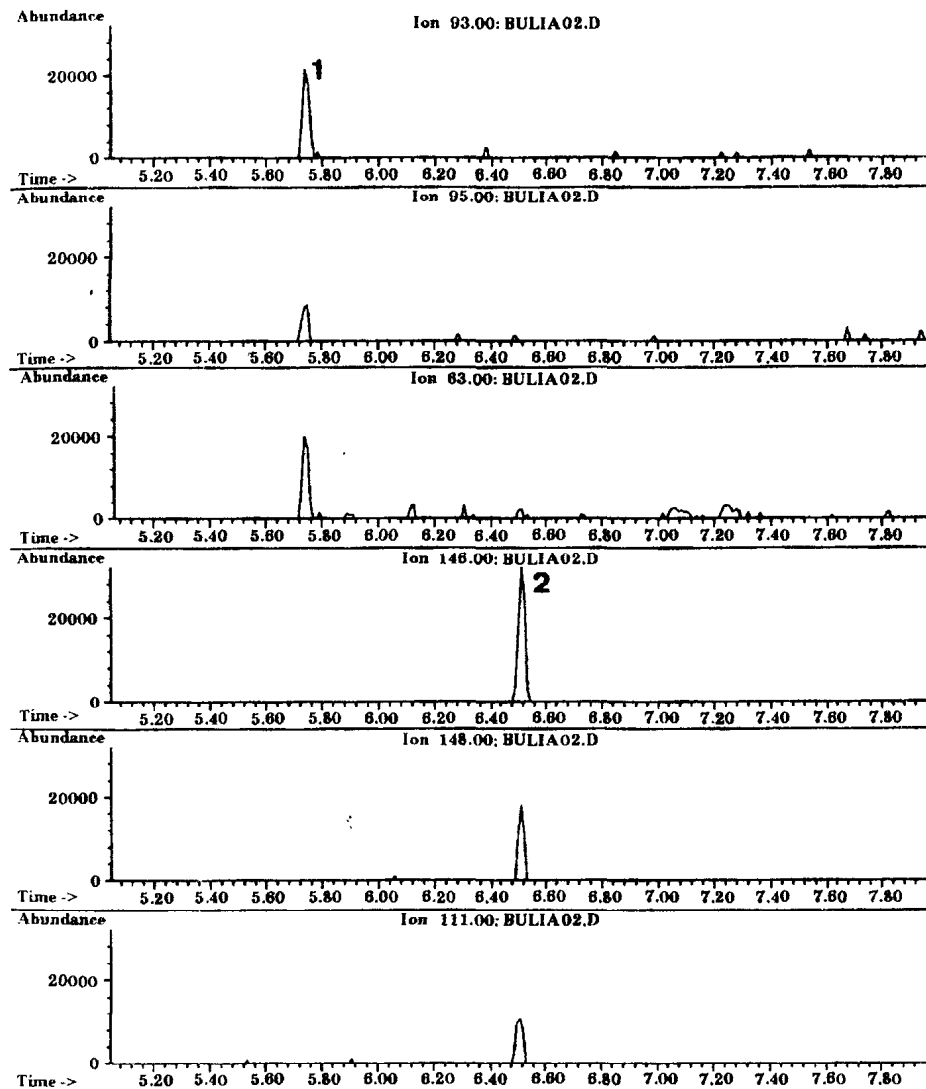


Рис. 3.5. Выборочные ионные хроматограммы при анализе экстракта сточной воды. Идентификация пиков:

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1 - бис-2-хлорэтиловый эфир, | 2 - 1,3-дихлорбензол |
|------------------------------|----------------------|

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 ЕРА. 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. 3.5) 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 искоемых соединений при использовании ионных хроматограмм.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта по площадям пиков ионных хроматограмм, как описано в методике 1 (раздел 3.5.1).

Глава четвертая. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

4.1. Введение

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 ЕРА. 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, ВЭЖХ/УФ с детектором на диодной матрице и флуоресцентным детектором, соединенными последовательно.

4.2. Вещества

Названия веществ, молекулярные массы и структурные формулы ПАУ приведены на рис. 4.1.

4.3. Принцип метода

Из водных проб ПАУ извлекают либо посредством твердофазной экстракции (ТФЭ), либо методом жидкостно-жидкостной экстракции. 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.

4.4. Чувствительность

<0.1 ppb в рутинных анализах

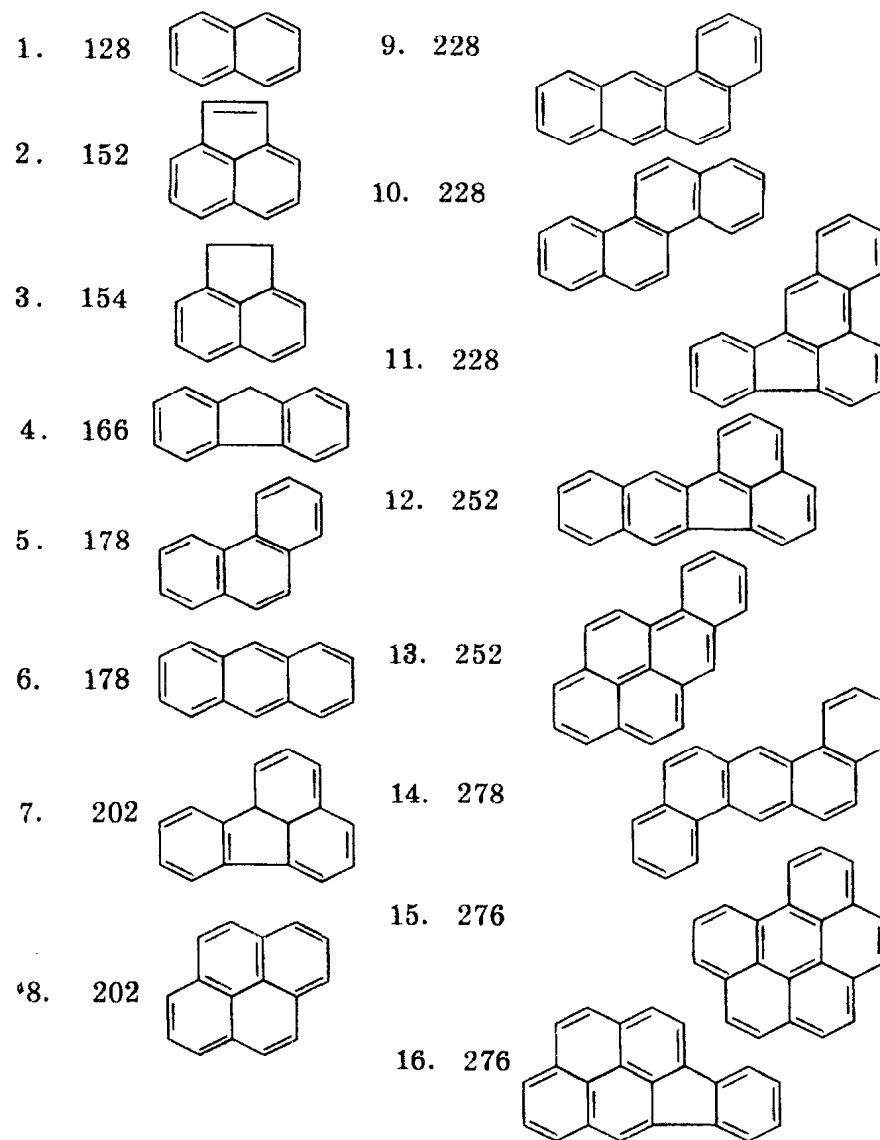


Рис. 4.1. Молекулярные массы и структурные формулы приоритетных загрязнителей группы ПАУ.

1. Нафталин. 2. Аценафтилен. 3. Аценафтен. 4. Флуорен. 5. Фенантрен. 6. Антрацен. 7. Флуорантен. 8. Пирен. 9. Бенз(а)антрацен. 10. Хризен. 11. Бенз(б)флуорантен. 12. Бенз(к)флуорантен. 13. Бенз(а)пирен. 14. Дибенз(а, h)антрацен. 15. Бенз(г, h, i)перилен. 16. Индено(1,2,3-сd)пирен.

4.5. Описание методик

4.5.1. Методика 1. Анализ ПАУ при использовании ВЭЖХ

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/мл каждый (Dr. Ehrenstorfen GmbH, Аусбург, Германия)
- стандартная смесь ПАУ (610 M, 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. 4.1).

• Растворы:

- рабочий раствор готовят разведением 10 мкл смеси ПАУ (610 M 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/мл) разведением в смеси ацетонитрил:вода (50:50).

• Инструменты:

- делительная воронка емкостью 1 л с тефлоновым запорным краном;
- хроматографическая колонка (400×10 мм) с грубым стеклянным фильтром в форме диска;
- набор стеклянной посуды.

• Приборы:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф с градиентной системой элюирования, снабженный детектором на диодной матрице и/или флуоресцентным детектором;

- колонки для ВЭЖХ, пригодные для разделения перечисленных на рис. 4.1 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).
- 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).

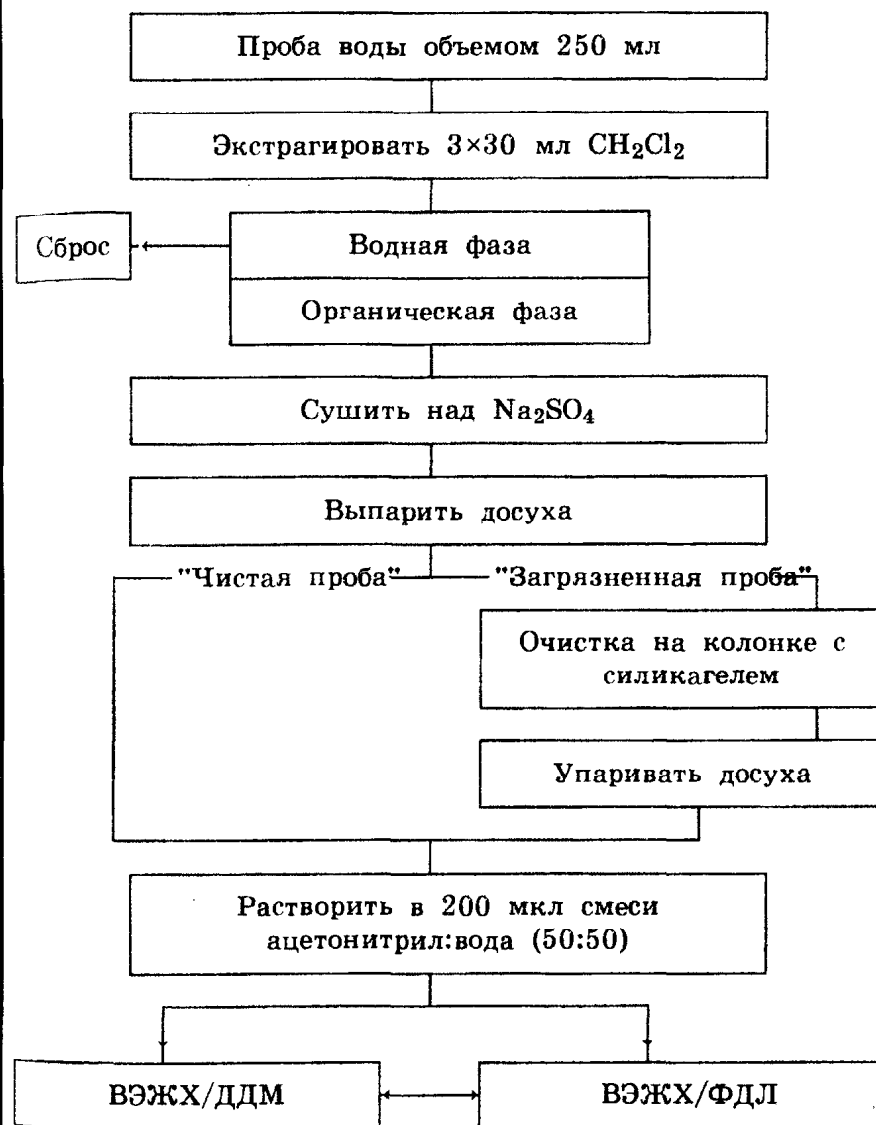
ВЭЖХ с детектором на диодной матрице и флуоресцентным детектором

• Установочные данные

• Конфигурация установки:

- ВЭЖХ НР 1090 М
- Детекторы Детектор на диодной матрице
НР 1046А, программируемый
по времени
Флуоресцентный детектор

Схема проведения анализа



• Параметры ВЭЖХ

- Колонка 25 см × 4.6 мм, заполненная сорбентом Vydac 201TP-C18 (5 мкм), или 25 см × 2.1 мм, заполненная Vydac 201TP-C18
- 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, линейный градиент до 100% ацетонитрила в течение 10 мин, 100% ацетонитрила в течение 20 мин
- Температура печи 27°C

• 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. 4.1); ширина полосы возбуждения и излучения 25 и 50 нм соответственно.

Результаты анализа

Стандартную смесь полициклических углеводородов (ПАУ, смесь 610-M, Supelco Inc.) анализировали методом ВЭЖХ с флуоресцентным и УФ детектором на диодной матрице, соединенными последовательно. Полученные хроматограммы показаны на рис. 4.2 и 4.3.

Таблица 4.1. Режим программирования при использовании флуоресцентного детектора

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
21.5	250	495	12	16

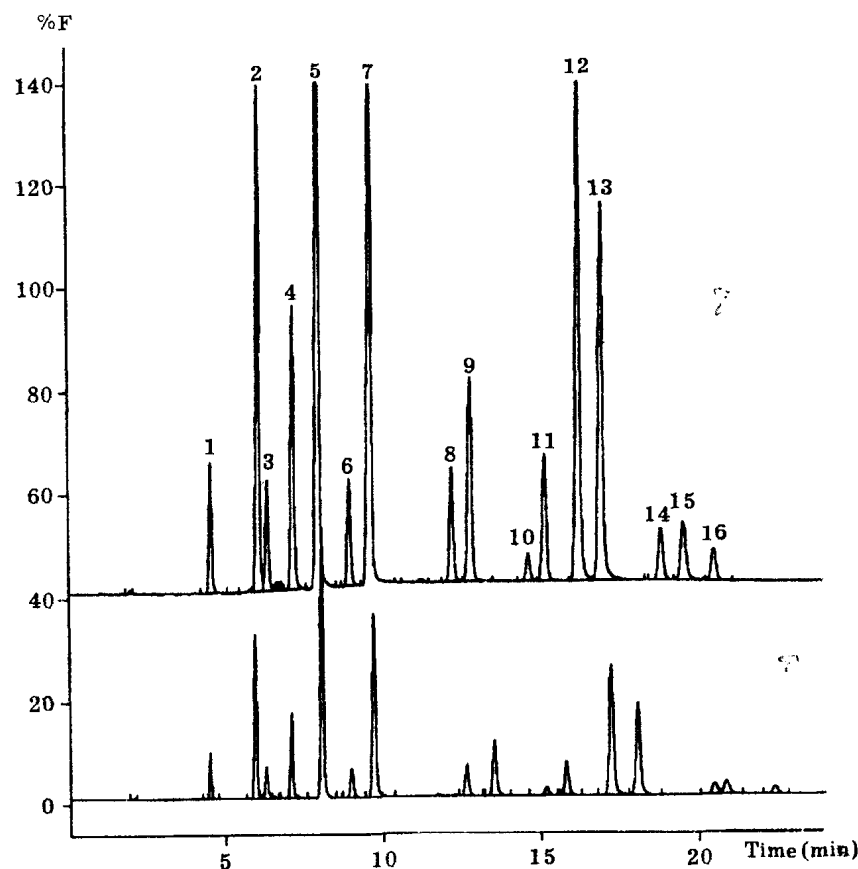


Рис. 4.2. Разделение стандартной смеси ПАУ при анализе ВЭЖХ/ФЛД; (а) колонка 4.6 мм; (б) колонка 2.1 мм (нумерация пиков соответствует приведенной на рис. 4.1).

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. 4.2 и 4.3 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.

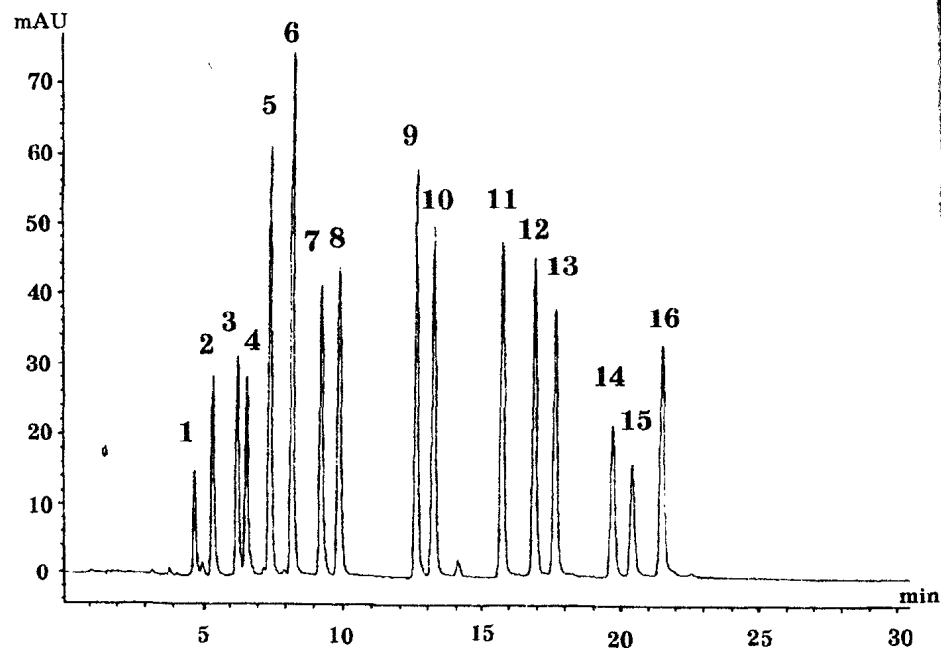


Рис. 4.3. Хроматограмма, полученная при анализе стандартной смеси ПАУ при использовании УФ-детектора (ВЭЖХ/ДДМ).

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. 4.4, а на рис. 4.5 приведена хроматограмма, полученная с помощью флуоресцентного детектора.

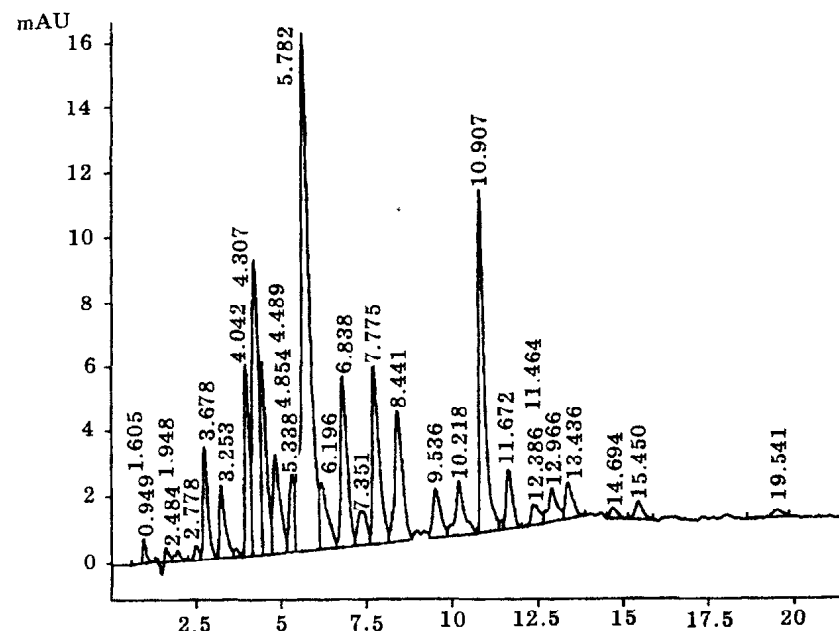


Рис. 4.4. Анализ водного экстракта методом ВЭЖХ/ДДМ.

Таблица 4.2. Результат качественного анализа.

Время удерживания, мин	Библиотечное время удерживания, мин	Калибровочная таблица времени удерживания	Концентрация, мкг/мл	Фактор индивидуальности	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	Фенаилен
6.84	6.699	6.67	0.47	985	987	Антрацен
7.77	7.783	7.64	1.18	998	986	Флуораилен
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
15.45	15.689	15.60	0.35	884	955	Бенз(а)пирен

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. 4.2 приведен образец отчета о количественном анализе пробы сточной воды.

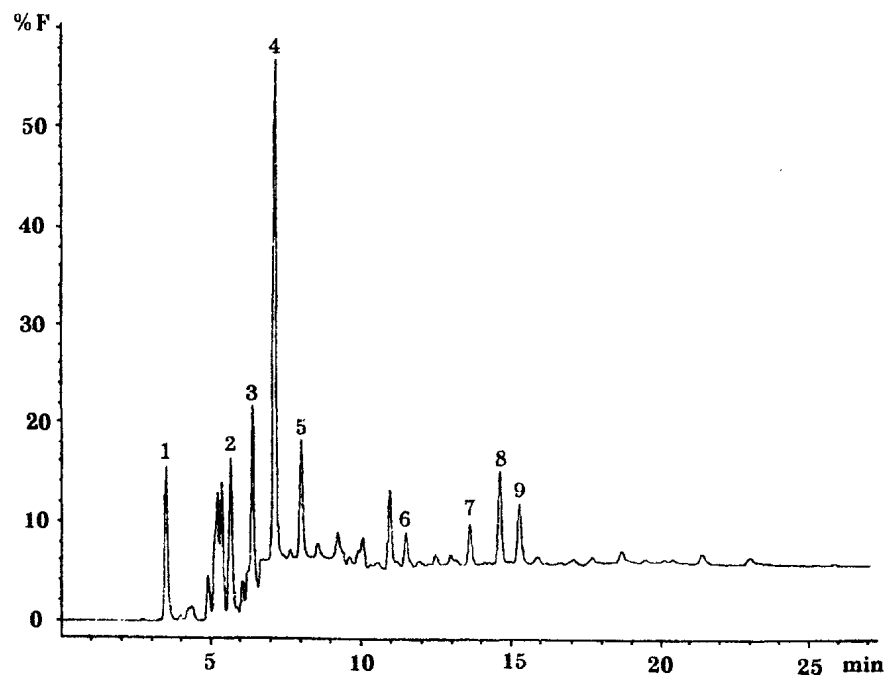


Рис. 4.5. Анализ экстракта сточной воды при использовании ВЭЖХ/ФДЛ. Идентифицированные компоненты:

- | | | |
|--------------|---------------|----------------------|
| 1-нафталин, | 4-флуорантен, | 7-бенз(b)флуорантен, |
| 2-фенантрэн, | 5-пирен, | 8-бенз(k)флуорантен, |
| 3-антрацен, | 6-хризен, | 9-бенз(a)пирен |

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 4.6, на котором приведен УФ-спектр пика, имеющего время удерживания 15.450 мин (рис. 4.4), и наиболее хорошо совпадающий библиотечный спектр. Таким образом было подтверждено присутствие в сточной воде бенз(a)пирена.

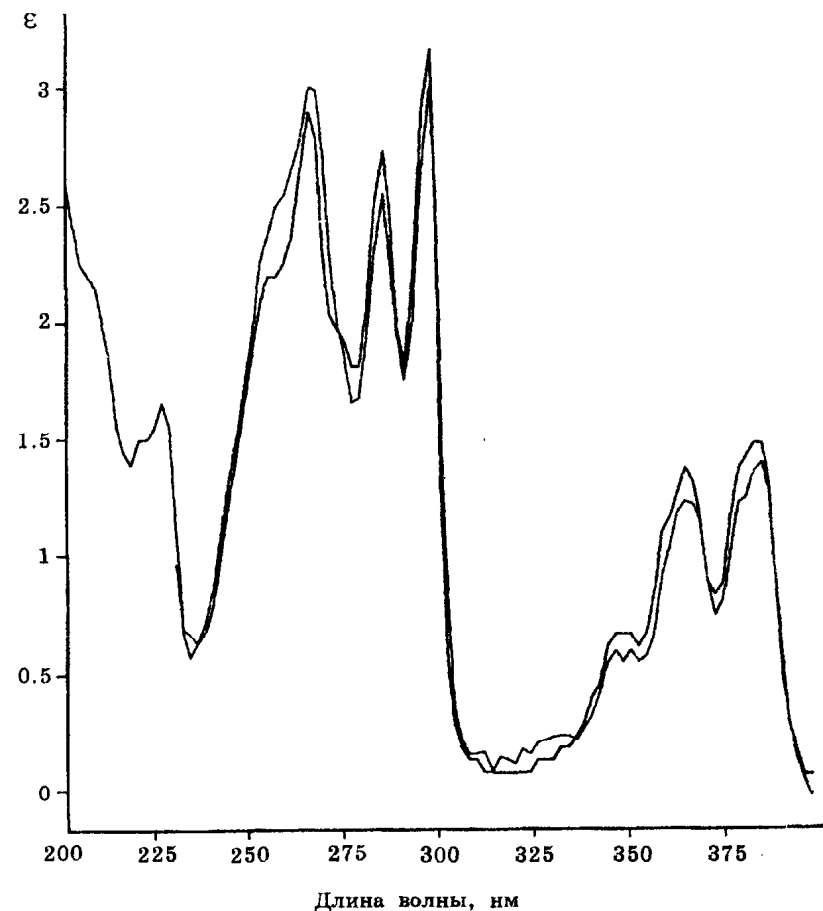


Рис. 4.6. Подтверждение присутствия бенз(a)пирена в пробах сточной воды: при сравнении зарегистрированного спектра со спектром эталона.

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):

$$C = RF \times \text{Площадь} \times \frac{V}{Q},$$

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 × 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-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.
6. 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.

7. При флуоресцентном детектировании важно проводить дегазирование пробы, чтобы избежать гасящего эффекта растворенного кислорода.

4.5.2. Методика 2. Анализ ПАУ методом КГХ/МС

Материалы

• Химикаты:

- стандартная смесь ПАУ (Supelco Inc. № 4-8905), содержащая по 200 мкг/мл перечисленных в табл. 4.1 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- d_4
ВСТ 2 — нафталин- d_6
ВСТ 3 — аценафтен- d_{10}
ВСТ 4 — фенантрен- d_{10}
ВСТ 5 — хризен- d_{12}
ВСТ 6 — перилен- d_{12}
- гексан, чистый для анализа пестицидов;
- дихлорметан, чистый для анализа пестицидов;
- сульфат натрия безводный;
- силикагель (силикагель зернением 100/200 меш нагревают 16 час при 130°C и затем добавляют 3% H_2O).

• 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 метиле;не;
средний уровень: 0.5 нг/мкл для каждого ПАУ +
0.5 нг/мкл ВСТ в хлористом метиле;не;
низкий уровень: 0.1 нг/мкл для каждого ПАУ +
0.5 нг/мкл ВСТ в хлористом метиле

• *Инструменты:*

- делительная воронка на 1 л с тефлоновым запорным краном;
- хроматографические колонки (400×10 мм) с грубым стеклянным фильтром в форме диска;
- набор стеклянной посуды.

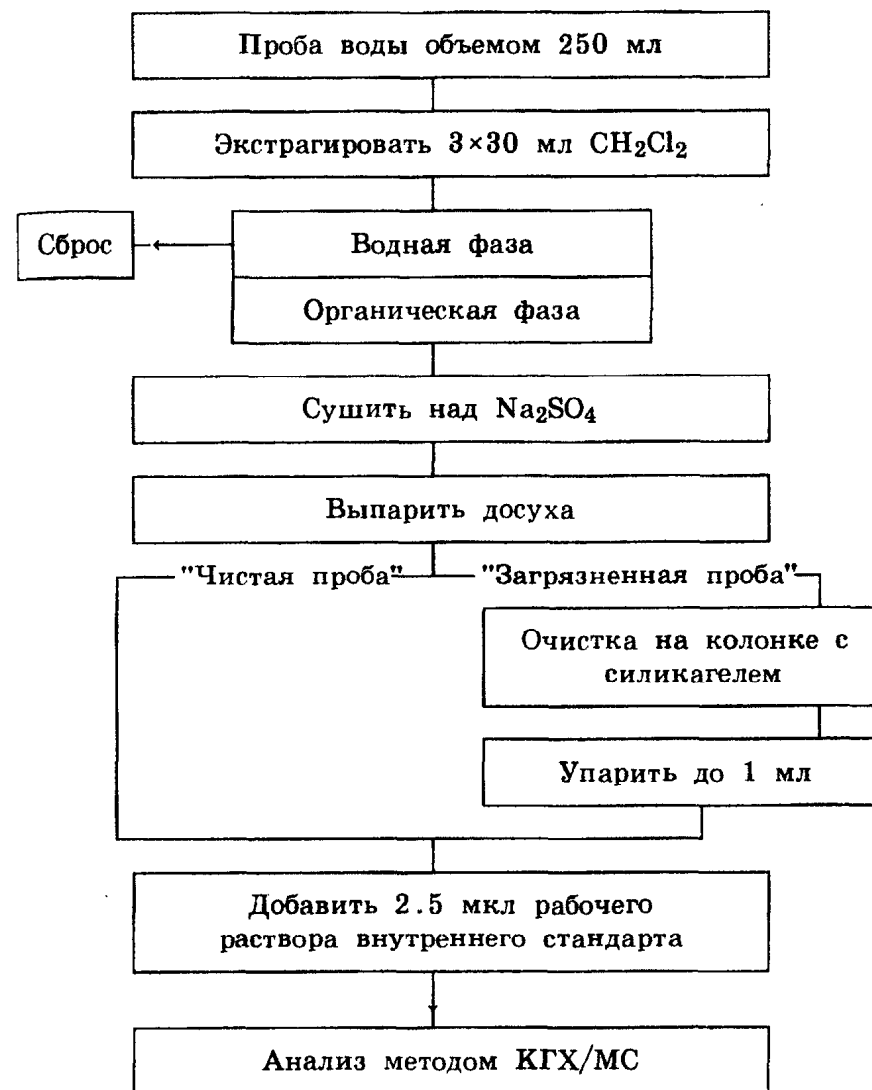
• *Приборы:*

- капиллярный газовый хроматограф с масс-спектральным детектором;
- 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.

Схема проведения анализа



Капиллярная газовая хроматография с масс-спектральным детектором

• 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 × 250 мкм × 0.25 мкм HP 5-MS (или HP 50+)
- Режим программирования 40°C — 1 мин, 25°C/мин — температуры термостата 140°C, 10°C/мин — 320°C, колонки 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. 4.2.
- Время детектирования одного иона 100 мс/ион
- Время задержки на выход растворителя 5 мин

ПАУ можно анализировать на неполярных колонках. Хроматограмма стандартной смеси ПАУ на колонке HP-5 показана на рис. 4.7; пики большинства компонентов хорошо разрешены. Хуже всего разделяются следующие пары: бенз(а)антрацен и хризен (пики 9 и 10), бенз(б)флуорантен и бенз(к)флуорантен (пики 11 и 12), дибенз(а,һ)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 d_8 -нафталин (ВСТ 1) интегрируется по иону с m/z 136.

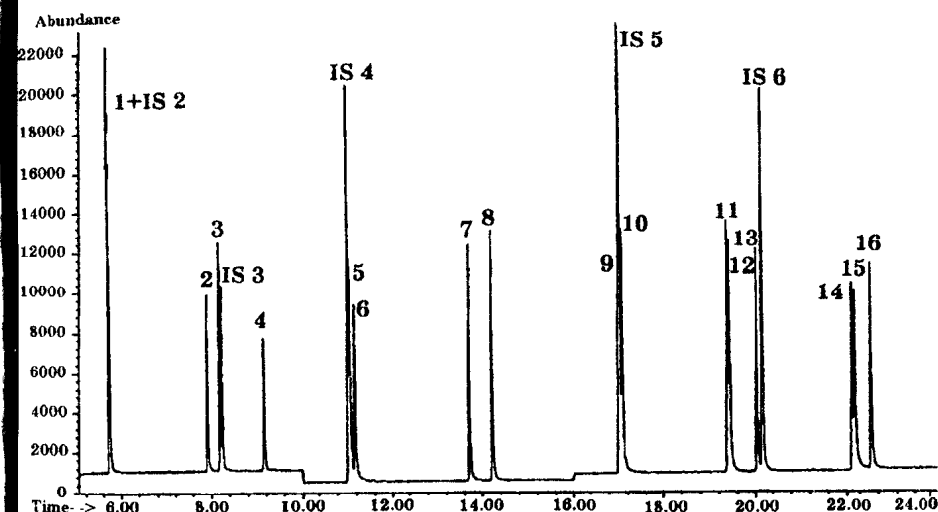


Рис. 4.7. Хроматограмма по полному ионному току (режим мониторинга ионов) калибровочной смеси ПАУ (0.5 нг/мкл + 0.5 нг/мкл ВСТ) при использовании колонки HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм).

Более полярная стационарная фаза, например, содержащая 50% фенильных группировок (HP 50+), дает лучшее разрешение пар бенз(а)антрацен/хризен и бенз(б)флуорантен/бенз(к)флуорантен, однако пара фенантрен/антрацен и триплет индено(1,2,3-сd)пирен/дибенз(а,һ)антрацен/бенз(ɡ,һ,і)перилен при этом не разделяются.

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 оди-
ноточные ПАУ, а в сильно загрязненных пробах вероятно одновременное 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. 4.3.

Таблица 4.3. Условия КГХ/МС анализа ПАУ в режиме СДИ.

Группа (время начала выхода из колонки)	Вещество	Ион, используемый для количественного определения
Группа 1 (5 мин)	ВСТ 1-Дихлорбензол-d ₄	152
	ВСТ 2-Нафталин-d ₈	136
	1-Нафталин	128
	2-Аценафтилен	152
	ВСТ 3-аценафтен-d ₁₀	164
	3-Аценафтен	154
Группа 2 (10 мин)	4-Флуорен	166
	ВСТ 4-Фенантрен-d ₁₀	188
	5-Фенантрен	178
	6-Антрацен	178
	7-Флуорантен	202
Группа 3 (16 мин)	8-Пирен	202
	9-Бенз(а)антрацен	228
	ВСТ 5-Хризен-d ₁₂	240
	10-Хризен	228
	11-Бенз(б)флуорантен	252
	12-Бенз(к)флуорантен	252
	13-Бенз(а)пирен	252
	ВСТ 6-Перилен-d ₁₂	264
	14-Дибенз(а, h)антрацен	276
	15-Бенз(г, h, i)перилен	278
	16-Индено(1, 2, 3-cd)пирен	276

Анализу подвергают три калибровочные смеси и по его результатам строят калибровочный график. Коэффициенты чувствительности вычисляют по формуле:

$$RF = \frac{S_{\text{вст}}}{S_x} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{вст}}},$$

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:

$$C_y \text{ (мкл/л)} = \frac{S_y}{S_{\text{вст}}} \cdot C_{\text{вст}} \cdot RF \cdot \frac{V}{Q},$$

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. 4.8 и 4.9. На рис. 4.8 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 определяют коэффициенты чувствительности. На рис. 4.9 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

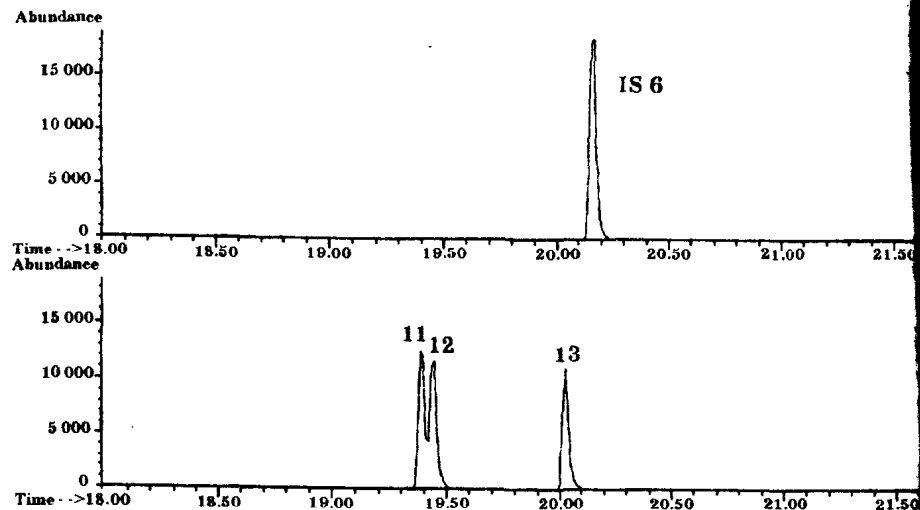


Рис. 4.8. Ионные хроматограммы перилена- d_{12} (ВСТ 6) (m/z 264), а также бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(а)-пирена, (m/z 252), полученные при анализе калибровочной смеси средней концентрации.

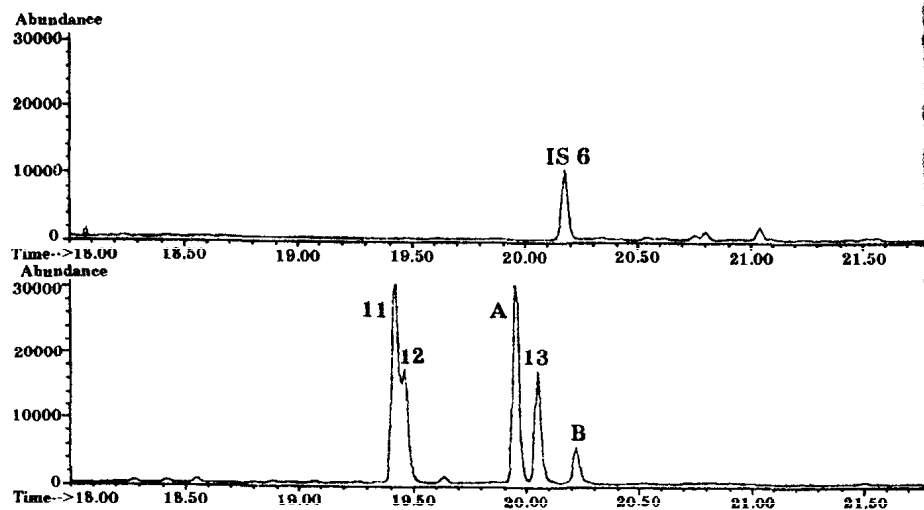
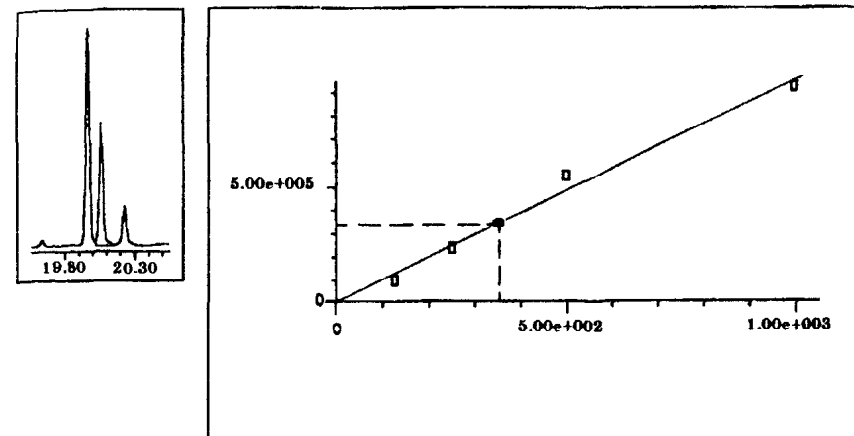


Рис. 4.9. Ионные хроматограммы перилена- d_{12} (m/z 264), а также бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(а)пирена, (m/z 252), полученные при анализе экстракта сточной воды.



	252.00	100.0%			20.06	19.54	336124
Q1	0.00	0.0	0.0	0.0	0.00	to	0
Q2	0.00	0.0	0.0	0.9	0.00	20.55	0
Q3	0.00	0.0	0.0	0.0	0.00		0

Рис. 4.10. Отчет ЭВМ о результате количественного определения бенз(а)пирена в экстракте сточной воды.

концентрации анализируемых компонентов.

Это может быть сделано полностью автоматически при помощи программного обеспечения МСД. На рис. 4.10 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. Одностороннее сообщение содержит данные калибровки в форме интерполяционного графика, что позволяет проверить, попадает ли концентрация вещества в калибровочный диапазон.

Из рис. 4.9 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/мл) для пробы

объемом 250 мл, сконцентрированной до 1 мл, при введении в колонку 1 мкл раствора (25 нг 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. Как говорилось в главе 3, концентрация на уровне 0.5 нг/мл может быть определена методом КГХ/МС в режиме полного сканирования. Режим СДИ, однако, предпочтительнее для селективного детектирования и количественного определения ПАУ.

Глава пятая. ХЛОР-, АЗОТ- И ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ, ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ (ПХБ) И ПОЛИБРОМИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ (ПББ)

5.1. Введение

В Европе директивные документы относительно качества питьевой и почвенных вод регламентируют предельные концентрации некоторых фитофармацевтических 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 колонках. Детектирование галоген-, азот- и фосфорсодержащих соединений осуществляют одновременно при использовании азотно-фосфорного (термоионного, ТИД) и электронно-захватного детектора.

5.2. 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
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 |
| 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. Метазахлор |
| 44. Алахлор | 64. Метопротрин |
| 45. Аметрин | 65. Метоксихлор |
| 46. Атралон | 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. Диельдрин |
| 57. цис-Гексахлорэпоксид | 77. Дифлуфеникан |
| 58. транс-Гексахлорэпоксид | 78. α-Эндосульфам |
| 59. Гексахлорбензол | 79. β-Эндосульфам |
| 60. Изобуметон | 80. Эндосульфана сульфат |
| 61. Малатион | 81. Эндрин |
| 62. Маталаксил | 82. ЕРТС |

Пестициды

- | | |
|---------------------|-------------------|
| 83. Фенпропиморф | 93. Прометон |
| 84. α-ГХЦГ | 94. Прометрин |
| 85. β-ГХЦГ | 95. Пропиконазол |
| 86. δ-ГХЦГ | 96. Просульфокарб |
| 87. γ-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 |
|---------------------|------------------------------|

5.3. Принцип метода

Анализируемые пробы обогащают посредством твердофазной экстракции (ТФЭ) и анализируют при одновременном использовании капиллярной газовой хроматографии с термоионным и электронно-захватным детектором.

5.4. Чувствительность

5—70 нг/л.

Пределы обнаружения отдельных компонентов приведены в табл. 5.1.

Табл. 5.1. Некоторые характеристики процедуры определения галогенированных пестицидов, ПХБ, ПББ и эфиров фосфорной кислоты.

Вещество	Детек- тор	Предел обна- ружения (нг/л)	Выход (%)	Стандар- тное отклоне- ние (±%)	NN
1. Пентахлорбензол	ЭЗД	25	42	3	1
2. Трифлуралин	ЭЗД	25	90	13	2
3. α-ГХЦГ	ЭЗД	25	42	13	3
4. Гексахлорбензол	ЭЗД	25	52	5	4
5. β-ГХЦГ	ЭЗД	25	88	9	5
6. γ-ГХЦГ	ЭЗД	25	93	9	6

Таблица 5.1 (продолжение)

Вещество	Детек- тор	Предел обна- ружения (нг/л)	Выход (%)	Стандар- тное отклоне- ние (±%)	NN
7. δ-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-Гептахлор- эпоксид	ЭЗД	25	99	10	14
12. транс-Гепта- хлорэпоксид	ЭЗД	25	99	6	15
13. транс-Хлордан	ЭЗД	25	69	22	16
14. о,п-ДДЕ	ЭЗД	25	55	7	17
15. α-Эндосульфат	ЭЗД	25	86	11	19
16. цис-Хлордан	ЭЗД	25	72	13	20
17. п,п-ДДЕ	ЭЗД	25	43	10	21
18. Диездрин	ЭЗД	25	98	12	22
19. о,п-ДДД	ЭЗД	25	71	7	23
20. Эндрин	ЭЗД	25	100	9	24
21. β-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. Вифенокс	ЭЗД	25	94	12	33
28. Нитрофен	ЭЗД	25	87	8	-
29. Фенмедифам	ТИД	50	108	12	-
30. Дезиспропила- тразин	ТИД	50	-	-	35
31. Метабензтиа- зурон	ТИД	50	70	4	36
32. Трибутилфосфат	ТИД	100	91	11	37
33. Дезэтил- атразин	ТИД	50	7	1	38
34. Дезэтил- тербутилазин	ТИД	50	40	2	39

Таблица 5.1 (продолжение)

Вещество	Детек- тор	Предел обна- ружения (нг/л)	Выход (%)	Стандар- тное отклоне- ние (±%)	NN
35. Хлорпрофам	ТИД	50	98	8	-
36. Атраторн	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. Атразии	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-хлор- этил)фосфат	ТИД	100	110	15	45
45. Тербутилазин	ТИД	10	90	4	46
46. Просульфокارب	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
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

Таблица 5.1 (продолжение)

Вещество	Детек- тор	Предел обна- ружения (нг/л)	Выход (%)	Стандар- тное отклоне- ние ($\pm\%$)	NN
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. ПХВ 28	ЭЗД	5	79	5	8
74. ПХВ 20	ЭЗД	5	77	6	9
75. ПХВ 52	ЭЗД	5	66	6	12
76. ПХВ 101	ЭЗД	5	61	7	18
77. ПХВ 153	ЭЗД	5	65	5	28
78. ПХВ 138	ЭЗД	5	68	6	31
79. ПХВ 180	ЭЗД	5	75	6	34
80. ПХВ 6	ЭЗД	10	59	7	-
81. ПХВ 8	ЭЗД	10	71	10	-
82. ПХВ 18	ЭЗД	10	76	9	-
83. ПХВ 15	ЭЗД	10	82	14	-
84. ПХВ 16	ЭЗД	10	72	6	-
85. ПХВ 31	ЭЗД	10	78	5	-
86. ПХВ 53	ЭЗД	10	68	12	-
87. ПХВ 22	ЭЗД	10	85	6	-
88. ПХВ 49	ЭЗД	10	73	6	-
89. ПХВ 44	ЭЗД	10	67	9	-
90. ПХВ 42	ЭЗД	10	68	5	-
91. ПХВ 70	ЭЗД	10	72	5	-
92. ПХВ 66	ЭЗД	10	73	5	-
93. ПХВ 60	ЭЗД	10	78	4	-
94. ПХВ 143	ЭЗД	10	59	5	-
95. ПХВ 118	ЭЗД	10	87	6	-
96. ПХВ 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'-Дибром- бифенил	ЭЗД	10	65	5	-
101. 2,6-Дибром- бифенил	ЭЗД	10	83	6	-

Таблица 5.1 (продолжение)

Вещество	Детек- тор	Предел обна- ружения (нг/л)	Выход (%)	Стандар- тное отклоне- ние ($\pm\%$)	NN
102. 2,5'-Дибром- бифенил	ЭЗД	10	74	9	-
103. 2,4'-Дибром- бифенил	ЭЗД	10	94	5	-
104. 4,4'-Дибром- бифенил	ЭЗД	10	72	4	-
105. 2,4,6-Три- бромфенил	ЭЗД	10	70	5	-
106. 2,2',5-Три- бромфенил	ЭЗД	10	76	3	-
107. 2,3',5-Три- бромфенил	ЭЗД	10	76	3	-
108. 2,4',5-Три- бромфенил	ЭЗД	10	77	13	-
109. 2,2,5,6'-Тетра- бромбифенил	ЭЗД	10	78	4	-
110. 2,2',5,5-Тетра- бромбифенил	ЭЗД	10	67	16	-
111. 2,2',4,5-Тетра- бромбифенил	ЭЗД	10	64	7	-
112. 2,2',4,4',6,6'- Гексабромби- фенил	ЭЗД	10	47	10	-
113. Нитрил гептадекано- вой кислоты	ВСТ для ТИД			-	61
114. Нитрил октадекановой кислоты	ВСТ для ТИД			-	65

5.5. Описание методик

5.5.1. 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, C18, 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 C18.
- Непосредственно перед использованием картриджи промывают 10 мл метанола и 6 мл воды без применения вакуума (не допускать высыхания картриджей перед их использованием).
- Пробу 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.
- 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

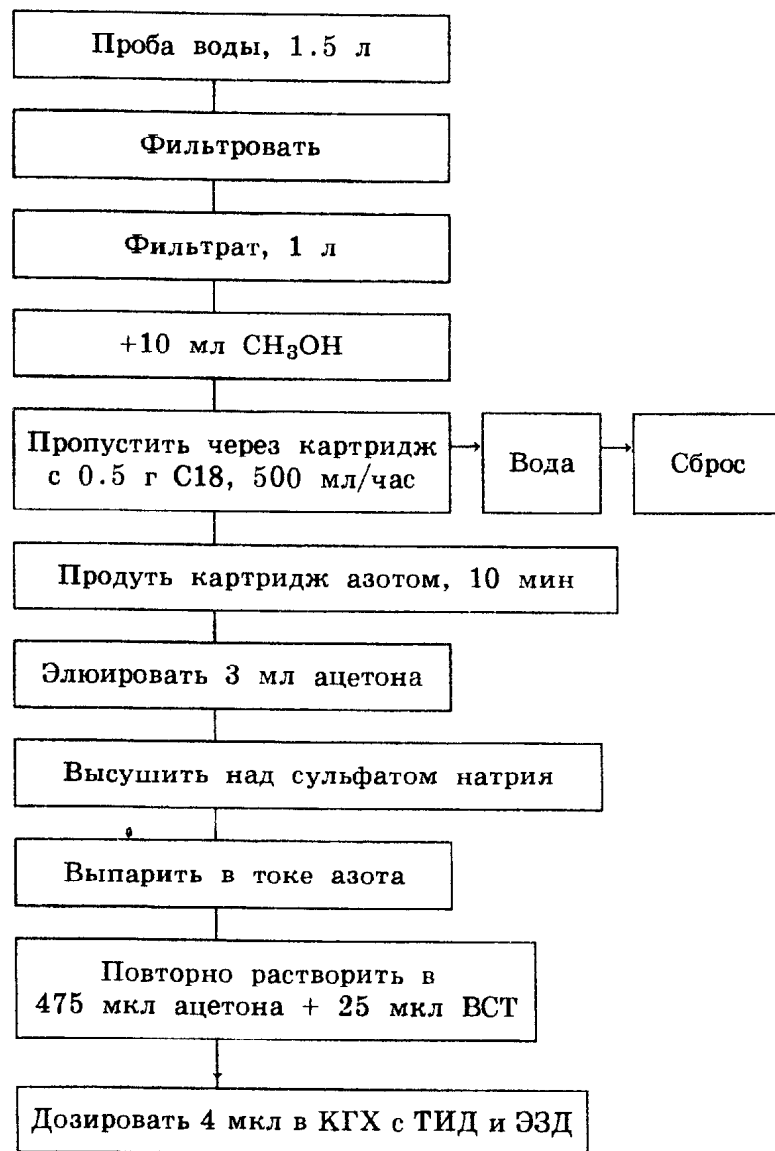
• Конфигурация установки

- | | |
|-----------------------|-----------|
| — 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 × 250 мкм × 0.25 мкм DB-5 и Rtx-5 |

Схема проведения анализа



- 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. 5.1 и 5.2 (ЭЗД) и на рис. 5.3 и 5.4 (ТИД).

Идентификация отдельных компонентов на основании времен удерживания зачастую затруднительна при работе со сложными водными матрицами. Такая ситуация иллюстрируется рисунком 5.2. В этих случаях рекомендуется масс-спектрометрическое детектирование. Однако, если лаборатория не располагает такими возможностями, в качестве приемлемой альтернативы может рассматриваться хроматографический анализ на двух капиллярных колонках.

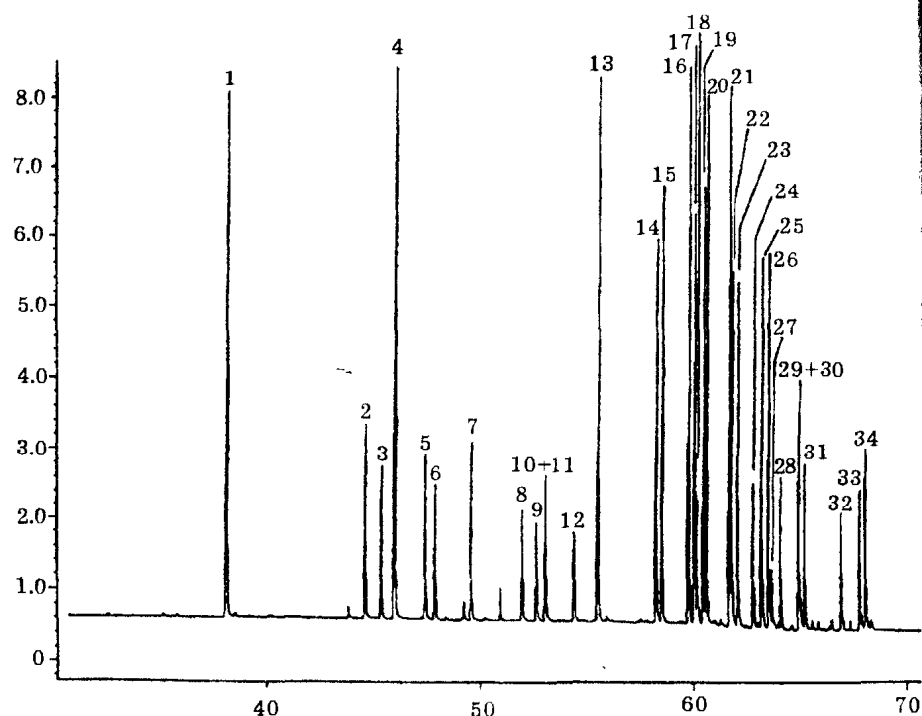


Рис. 5.1. Хроматограмма, записанная при детектировании искусственной смеси веществ с использованием ЭЗД. Идентификация пиков: см. табл. 5.1.

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 ошибок 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:

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 20) \times 10.4 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А30})$$

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 28) \times 9.8 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А30})$$

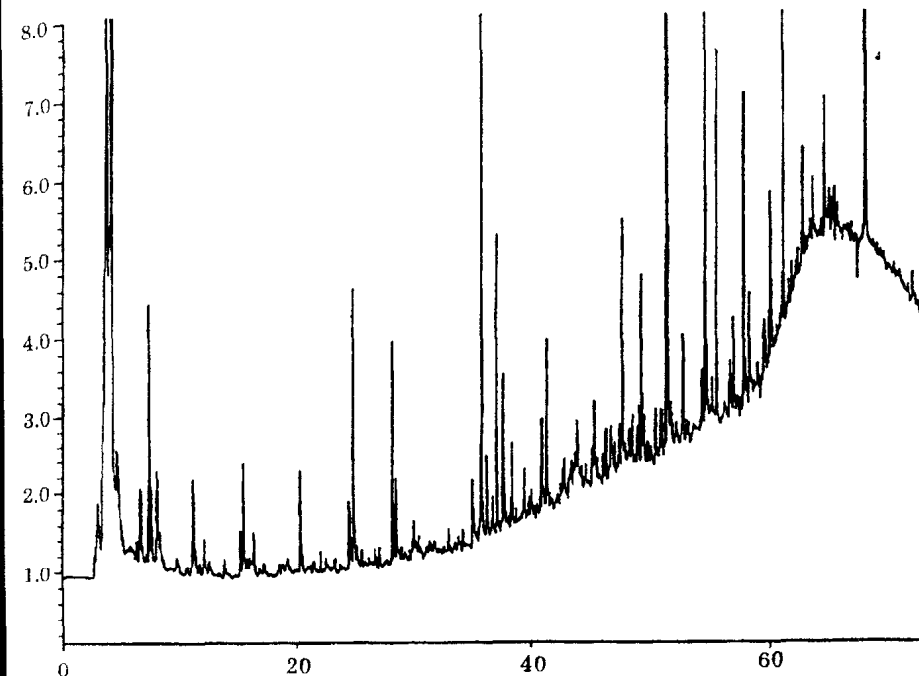


Рис. 5.2. Хроматограмма экстракта поверхностной воды, полученная с использованием ЭЗД.

Для Хлофена А60 количественное определение проводится по ПХБ 101, 138, 153 и 180 с использованием следующих коэффициентов:

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 101) \times 14.3 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 138) \times 8.6 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 153) \times 8.8 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А60})$$

$$X_{\text{нг}} (\text{ПХБ } 180) \times 14.8 = Y_{\text{нг}} (\text{Хлофен А60})$$

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.

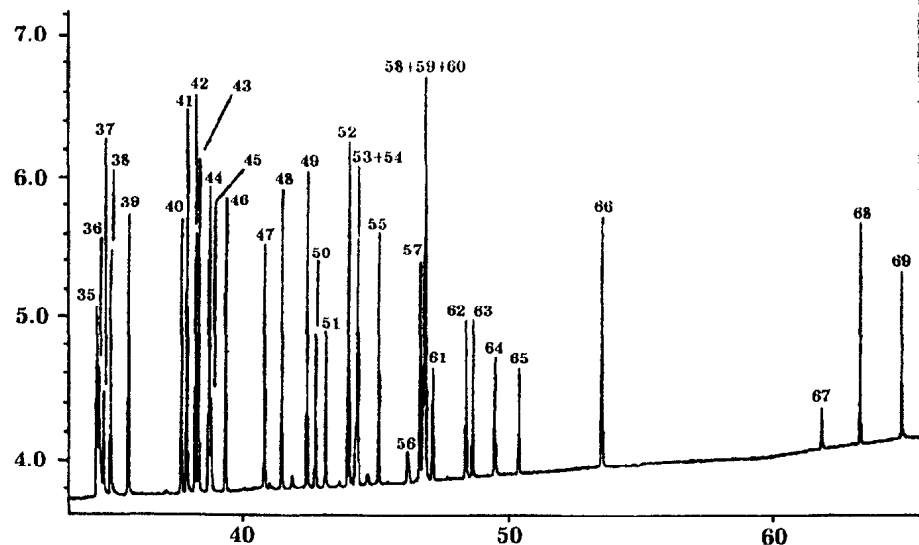


Рис. 5.3. Хроматограмма искусственной смеси веществ, полученная с использованием ТИД. Идентификация пиков: см. табл. 5.1.

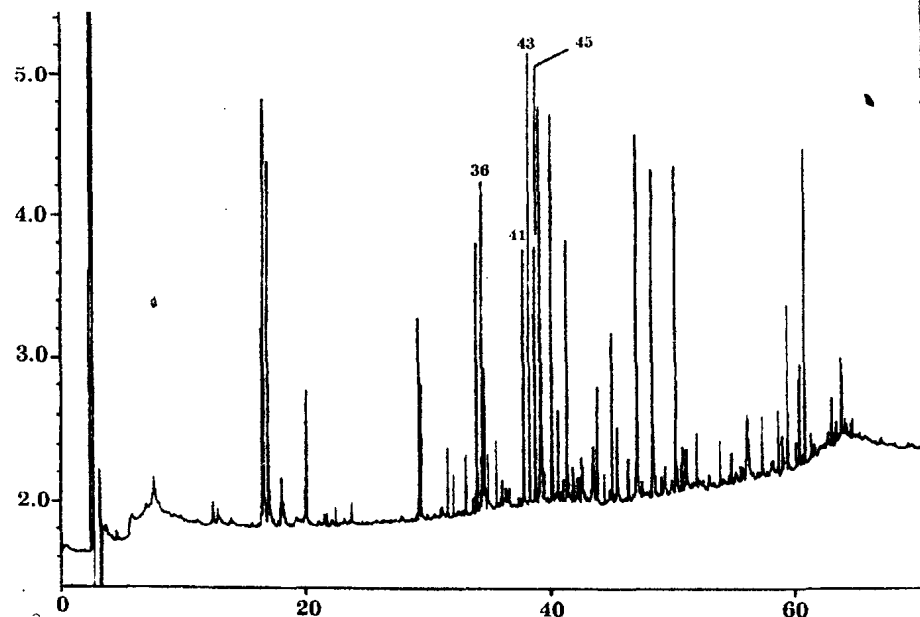


Рис. 5.4. Хроматограмма экстракта поверхностной воды, записанная с использованием ТИД. Идентификация пиков: см. табл. 5.1.

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.

6.1. Введение

Экологические аспекты применения фенольных соединений стали особенно важными в последнее время, поэтому как АС США, так и ЕС включили фенолы в списки приоритетных загрязнителей. Фенолы в воде обычно определяют либо при использовании ВЭЖХ, либо сочетанием КГХ/МС.

6.2. 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	
28. 2,6-Дибромфенол	
29. 2,4,6-Трибромфенол	
30. 2,3,5,6-Тетрахлорфенол	

(ЕС) — включен в список приоритетных загрязнителей Европейского Сообщества.

6.3. 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.

6.4. Чувствительность

5–20 ppt при рутинном анализе методом КГХ/МС;
 ≥ 1 ppb при анализе методом ВЭЖХ.

6.5. Описание методик

6.5.1. Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ методом КГХ/МС

Материалы

• Химикаты

- эталоны 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 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 титрованного сульфата 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).
- 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

• Установочные данные

• Конфигурация установки:

— Газовый хроматограф	НР 5890
— Автосамплер	НР 7673
— Детектор	НР 7952 МСД

• Параметры газохроматографического анализа

— Тип инжектора	без деления потока или с программированием температуры
— Объем пробы	2 мкл
— Колонка	30м×250мкм×0.25мкм НР5-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

Схема проведения анализа

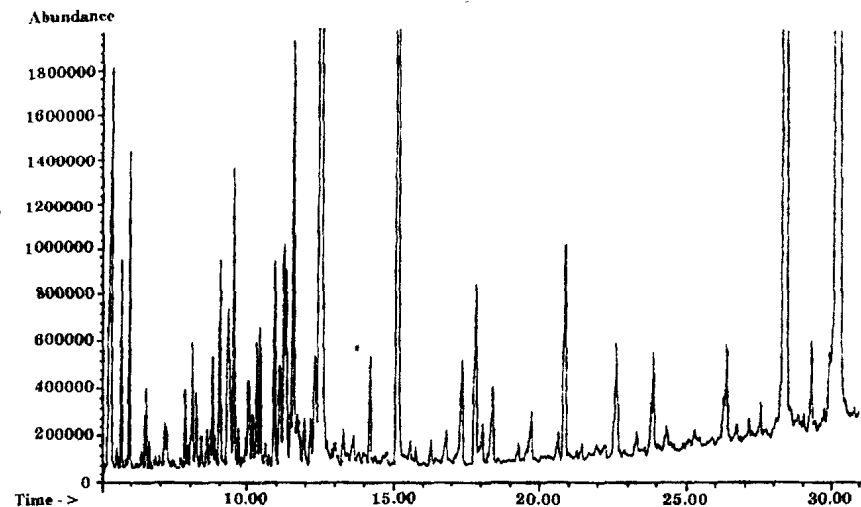
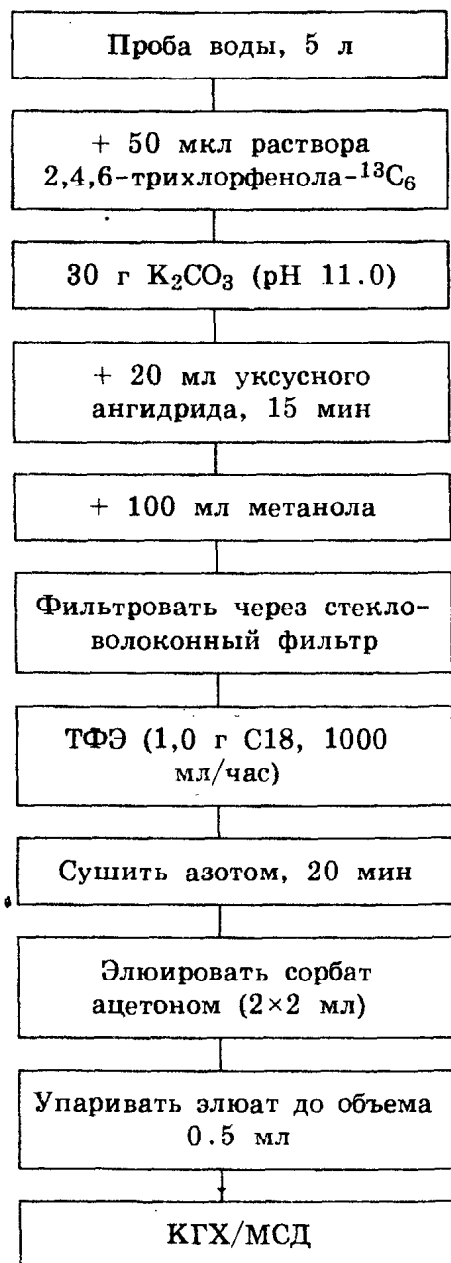


Рис. 6.1. Хроматограмма по полному ионному току, полученная при анализе фенолов в экстракте поверхностной воды, в которую были введены фенолы в концентрации 50 нг/л.

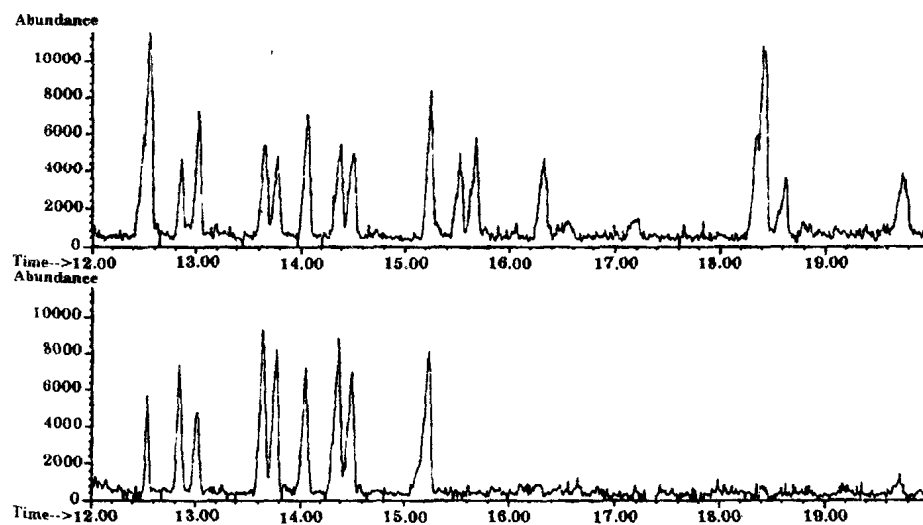


Рис. 6.2. Ионные хроматограммы, иллюстрирующие присутствие диметил- и этилфенолов в экстракте поверхностной воды.

— Диапазон масс	60—350 а.е.м.	
— Секунда/скан	1	
— Значения m/z ионов, используемых для идентификации	этилфенолов диметилфенолов 4,6-дихлоррезорцина 4-хлор-2-метилфенолса хлорфенолов дихлорфенолов трихлорфенолов 2,4,6-трихлорфенола- ¹³ C ₆	107, 122 107, 122 178, 180 107, 142 128, 128 162, 164 196, 198 202

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 стандартных спектрах.

Пример анализа пробы воды, в которую было введено до 50 мг фенолов, показан на рис. 6.1. Хроматограмма демонстрирует сложный состав экстракта поверхностной воды. Фенолы могут быть идентифицированы с помощью ионных хроматограмм, как показано на рис. 6.2 (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. 6.3 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. 6.1.

Таблица 6.1. 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 со следующей таблицей:

Объем (л)	K ₂ CO ₃ (г)	Уксусный ангидрид (мл)
5	30	20
2	15	10
1	10	5
0.5	5	2.5

6.5.2. Методика 2. 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;

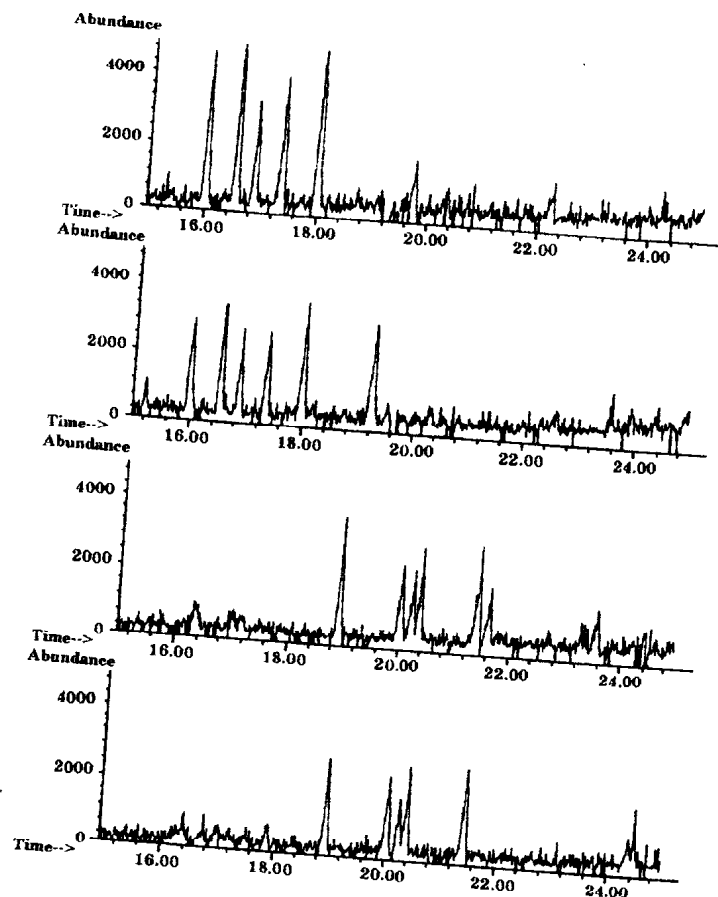


Рис. 6.3. Ионные хроматограммы, демонстрирующие наличие дихлорфенолов и трихлорфенолов в экстракте поверхностной воды.

- 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- $^{13}\text{C}_6$) 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.

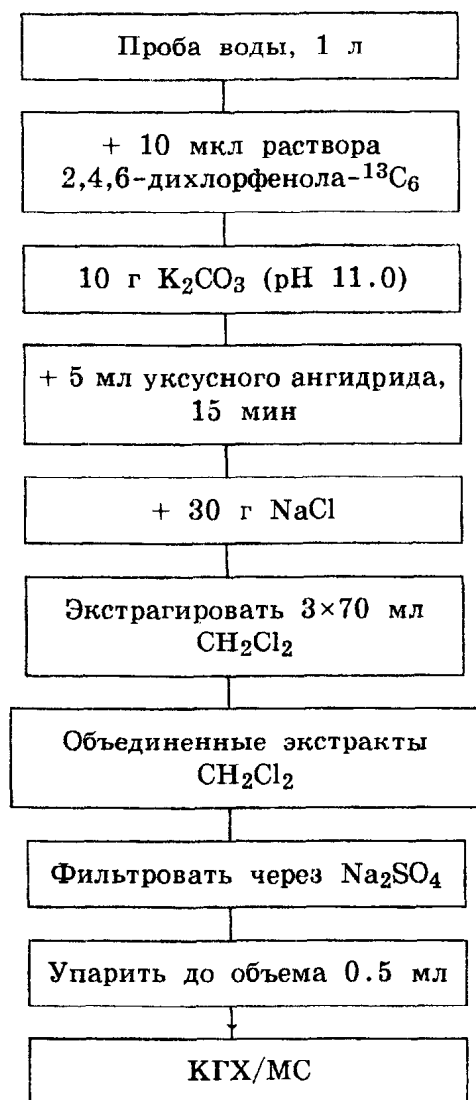
• Приборы

- 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 K_2CO_3 .
- 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.
- Экстракт концентрируют до объема 0.5 мл.
- Стандартные растворы приготавливают согласно процедуре 1 (см. раздел 6.5.1).

Схема проведения анализа



Анализ методом капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

См. процедуру 1 (раздел 6.5.1).

6.5.3. Методика 3. Жидкостно-жидкостная экстракция и анализ методом ВЭЖХ с детектором на диодной матрице

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;
- 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 $\text{pH} < 2$.
- Пробу трижды экстрагируют порциями по 60 мл CH_2Cl_2 .
- 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 ди-

хлорметана. 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 HP 1090
- Детектор ДМД

• Параметры ВЭЖХ

- Колонка HP 79916, OD-554
100×4.6 мм, 5 мкм, Гиперсил
- Температура колонки 50°C
- Объем пробы 5 мкл
- Подвижная фаза,
растворитель А 0.005 М KH_2PO_4 , подкисленный H_2SO_4 до pH 2.5
- растворитель Б метанол
- Градиент от 20 до 60% в течение 15 мин
затем до 90% в течение 3 мин
- Расход 1.5 мл/мин

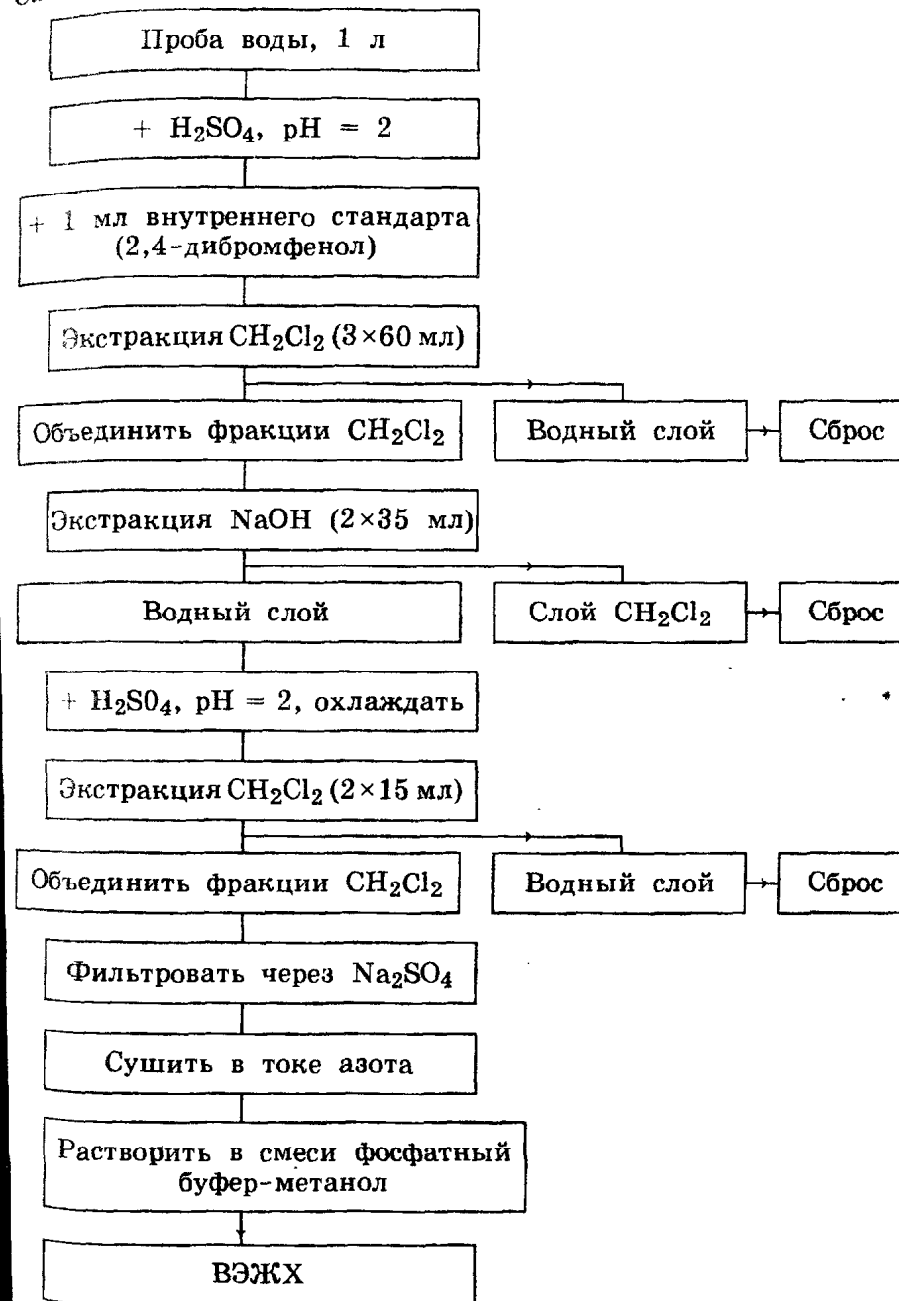
• Параметры детектирования

- Длина волны 260 нм
- Ширина полосы 8 нм

Результаты

Пример разделения 19 фенольных соединений приведен на рис. 6.4. Пики в пробах неизвестного состава идентифицируют путем сравнения времен удерживания и УФ-спектров с аналогичными характеристиками эталонных веществ.

Схема проведения анализа



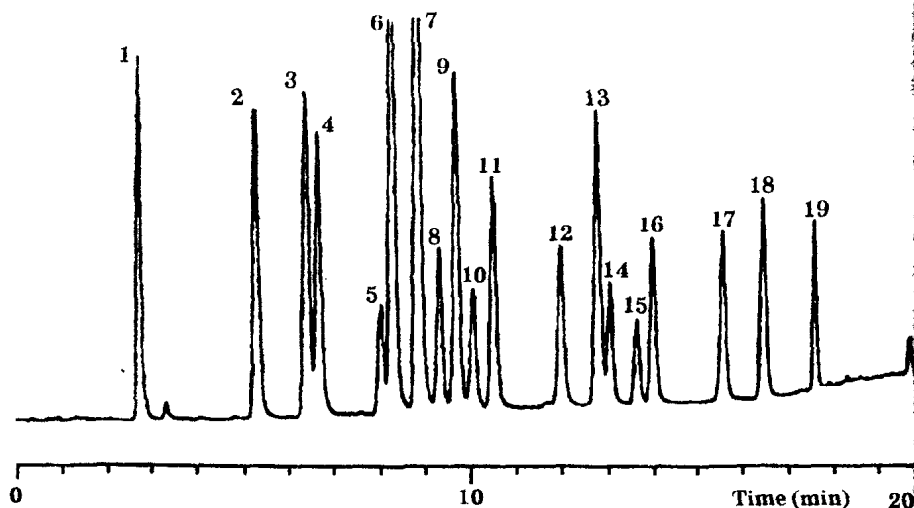


Рис. 6.4. Разделение фенолов методом ВЭЖХ с детектированием поглощения на длине волны 260 нм.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| (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 | |

Примечания

1. Некоторые из авторов добивались большей стабильности колонки, используя различные подвижные фазы, содержащи 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. 6.5 представлена хроматограмма фенольных соединений, полученная на колонке 250×4.6 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.

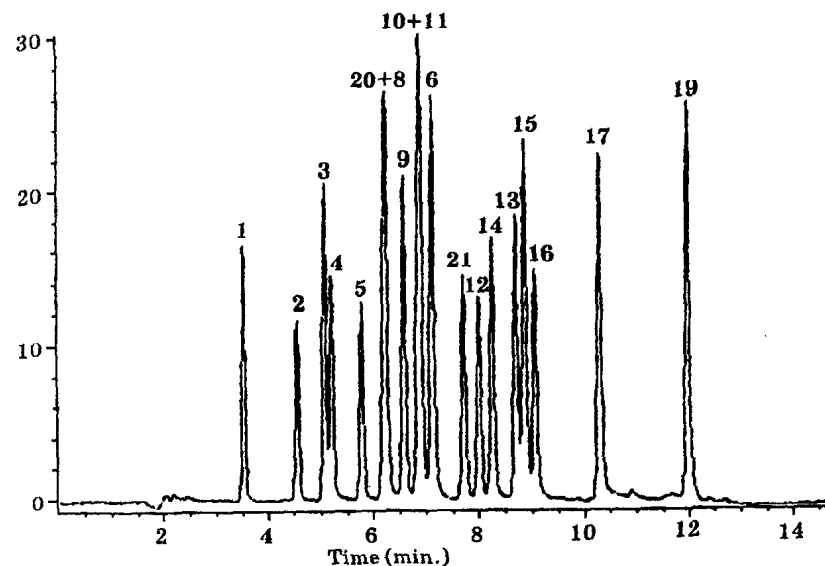


Рис. 6.5. Разделение фенолов методом ВЭЖХ при использовании растворов фосфорной кислоты в качестве элюента. Нумерация пиков соответствует приведенной на рис. 6.4; пики NN 20 и 21 относятся к 4-хлор-3-метилфенолу и 2,3,6-триметилфенолу

Глава 7. АНИЛИНЫ И НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

7.1. Введение

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.

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.

7.2. Вещества

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 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 |
| 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-Диэтиламин | 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

7.3. 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.

7.4. Чувствительность

- 0.025 ppb при анализе анилинов;
- 0.050 ppb при анализе нитроароматических соединений.

7.5. Описание методик

- 7.5.1. Методика 1. Твердофазная экстракция с последующим анализом по схеме КГХ/ТИД или КГХ/МС

Материалы

• Химикаты

- эталонные растворы анилинов;
- этилацетат, чистый на нанограммовом уровне;
- нитрил гептадекановой кислоты, внутренний стандарт;
- нитрил октадекановой кислоты, внутренний стандарт;
- силикагель RP-C18;
- гидроксид натрия, ч.д.а.;
- хлорид натрия, ч.д.а.;
- вода, чистая для ВЭЖХ;
- ацетон, чистый на нанограммовом уровне;
- метанол, чистый на нанограммовом уровне

• Растворы

- Исходный раствор анилинов и нитроароматических соединений (400 мкг/мл): по 20 мг каждого эталонного раствора разбавляют 50 мл этилацетата (растворы можно хранить в течение 1 года в холодильнике).
- Стандартный раствор анилинов и нитроароматических соединений (10 мкг/мл): 250 мкл рабочего раствора разбавляют 10 мл этилацетата (растворы стабильны в течение не-

- Исходные растворы внутренних стандартов (400 мкг/мл): 20 мг нитрила гептадекановой и нитрила октадекановой кислоты растворяют в 50 мл этилацетата.
- Растворы внутренних стандартов (10 мкг/мл): 250 мкг исходного раствора нитрилов гептадекановой и октадекановой кислот растворяют в 10 мл этилацетата.
- Гидроксид натрия, 0.5 М.

• Оборудование и вспомогательные устройства

- пустые полипропиленовые колонки объемом 8 мл с двумя полиэтиленовыми фритами (размер пор 20 мкм) на выходе
- полиэтиленовые фриты диаметром 1.3 см; размер пор — 20 мкм;
- стекловолоконный фильтр диаметром 18.6 см;
- штатив для многокартриджной ТФЭ, подключаемый к водоструйному насосу;
- водоструйный насос;
- круглодонная колба на 100 мл с градуированной концентрационной трубкой и с шаровым соединением;
- шприц на 100 мкл;
- пастеровские пипетки;
- баллон с азотом.

• Приборы

- капиллярный газовый хроматограф с термоионным детектором;
- капиллярный газовый хроматограф с масс-селективным детектором;
- испаритель для ввода проб с программированием температуры (см. примечания);
- капиллярная колонка с неполярной стационарной фазой.

Подготовка пробы

- Пустую колонку из полипропилена, снабженную двумя полиэтиленовыми фритами, заполняют 3 г силикагеля RP-18. После установки полиэтиленовых фритов набивку уплотняют легким постукиванием колонки по лабораторному столу.
- Колонку промывают 8 мл ацетона и закрепляют в много-

картриджном штативе.

- Набитую и промытую колонку продувают азотом в течение 10 мин при расходе газа 80—90 мл/с.
- Колонку кондиционируют промывкой 8 мл метанола, затем 8 мл воды (нельзя допускать высыхания колонки перед внесением пробы).
- Пробу воды (>1 л) фильтруют через два стекловолоконных фильтра.
- 1000 мл фильтрата доводят до pH 9.0 раствором 0.5 М гидроксида натрия.
- Добавляют 100 г хлорида натрия (если анализ проводят на содержание анилина, то добавляют 350 г NaCl).
- Пробу пропускают через предварительно кондиционированную колонку примерно за три часа (поток < 300 мл/час) в вакууме водоструйного насоса.
- Колонку промывают 2 мл воды.
- Колонку продувают азотом в течение 30 мин при расходе газа 80—90 мл/мин.
- Анализируемые вещества элюируют из колонки 6 мл этилацетата; элюат собирают в круглодонную колбу на 100 мл с градуированной концентрационной трубкой.
- Оставшийся в колонке этилацетат вытесняют под давлением.
- Элюат концентрируют до объема 1 мл в токе азота (40 мл/с).
- Микролитровым шприцем добавляют 50 мкл внутреннего стандарта. Объем пробы при анализе с использованием ТИД равен 5 мкл, а при анализе по схеме КГХ/МС — 1 мкл.

Условия проведения анализа на капиллярном газовом хроматографе с ТИД

• Установочные данные

- Конфигурация установки
- Газовый хроматограф
- Автосамплер
- Детектор
- Параметры газохроматографического анализа

НР 5890
НР 7673A
ТИД

- Тип испарителя

с программируемой температурой (KAS, Gerstel Mullhelt),

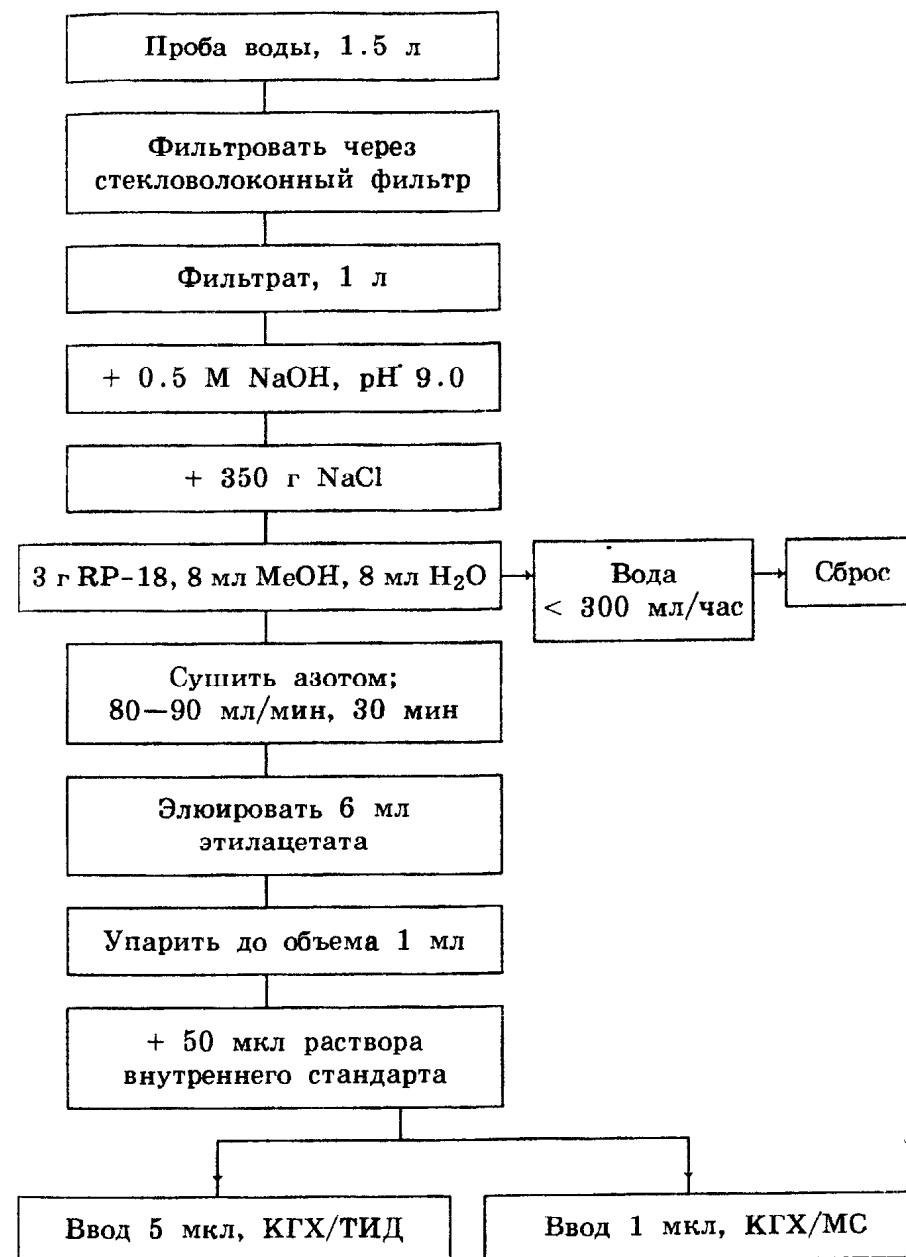
- Температура испарителя
 - а) 15 с при 50°C, 2°C/с до 200°C;
 - б) 10 с при 60°C, 2°C/с до 200°C;
- Колонка
 - а) 25 м × 250 мкм × 0.25 мкм NT 8(SGE)
 - б) 30 м × 250 мкм × 0.25 мкм HP-Innowax
- Режим программирования температуры термостата колонки
 - а) 40°C в течение 1 мин, 30°C/мин до 230°C, 20°C/мин до 280°C;
 - б) 70°C в течение 1 мин, 10°C/мин до 200°C, 20°C/мин до 230°C;
- Расход газа-носителя через колонку
 - а) 1 мл/мин, гелий
 - б) 1.4 мл/мин, гелий
- Коэффициент деления потока
 - без деления
- Открытие клапана сброса
 - а) 60 с (деление 1:12);
 - б) 12 с;
- Объем пробы
 - 5 мкл
- Параметры ТИД
 - Насадка
 - рубидиевая
 - Температура
 - 280°C
 - Газы для детектора
 - водород 2.3 мл/мин,
 - воздух 70 мл/мин;
 - азот 30 мл/мин.
 - Газ на поддув

Результаты

При условиях, описанных выше, обычно удается разделить как галогенозамещенные, так и алкилзамещенные анилины и ароматические нитросоединения (рис. 7.1).

Полнота извлечения компонентов составляет от 75 до 110 %, за исключением анилина, для которого она равна ~50 %. Предел

Схема проведения анализа



обнаружения составляет 0.025 ppb для анилина и 0.050 ppb для ароматических нитросоединений.

Правильность идентификации подтверждают анализом пробы на более полярной колонке (НР-Innowax) в условиях, описанных в установочных для прибора данных.

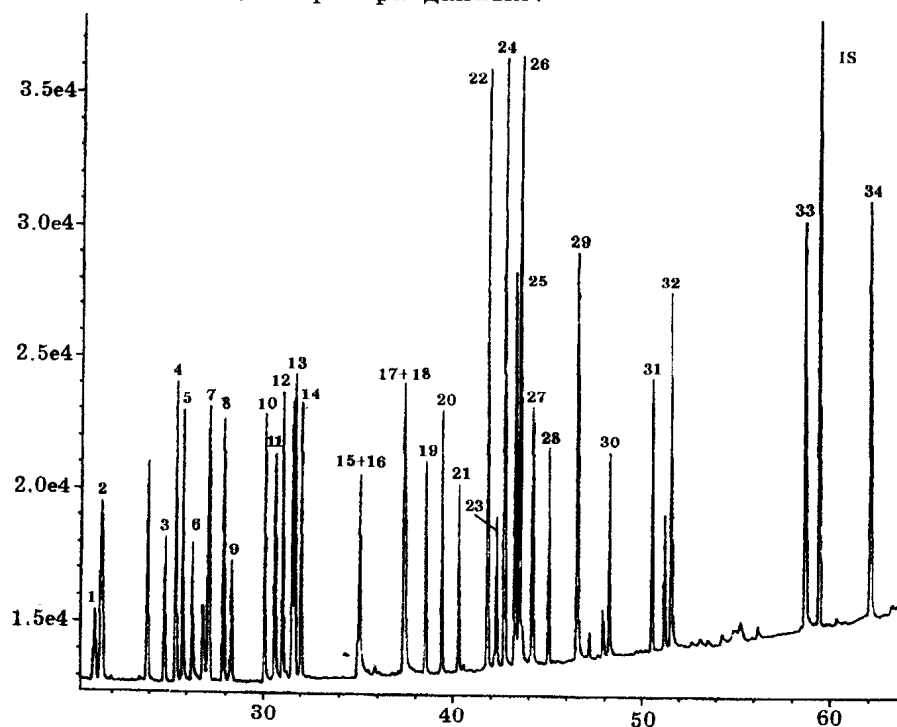


Рис. 7.1. Хроматограмма анилинов и ароматических нитросоединений, полученная на колонке с неполярной фазой при использовании ТИД. Пики:

- | | | |
|-------------------------|------------------------|------------------------|
| (1) нитробензол | (14) 2,4-дихлоранилин | (26) 4-метил-3-нитро- |
| (2) 2-хлоранилин | (15) 2,4-диаминотолуол | анилин |
| (3) 2-нитротолуол | (16) 2,6-диаминотолуол | (27) 2,4-динитротолуол |
| (4) 3-хлоранилин | (17) 3,4-дихлоранилин | (28) 2,3-динитротолуол |
| (5) 4-хлоранилин | (18) 3-хлор-4-метокси- | (29) 2-метил-5-нитро- |
| (6) 4-изопропиланилин | анилин | анилин |
| (7) 2,6-дихлоранилин | (19) 1,4-динитробензол | (30) 3,4-динитротолуол |
| (8) 3-нитротолуол | (20) 2,6-динитротолуол | (31) 2,4,6-тринитро- |
| (9) 4-нитротолуол | (21) 1,3-динитробензол | толуол |
| (10) 3-хлор-4-метилани- | (22) 1-метил-6-нитро- | (32) 2-метил-4-нитро- |
| лин | анилин | анилин |
| (11) 4-броманилин | (23) 1,2-динитробензол | (33) 4-амино-2,6-ди- |
| (12) 4-хлор-2-метилани- | (24) 2-метил-3-нитро- | нитротолуол |
| лин | анилин | (34) 2-амино-4,6-ди- |
| (13) 2,5-дихлоранилин | (25) 5-метил-2-нитро- | нитротолуол |
| | анилин | |

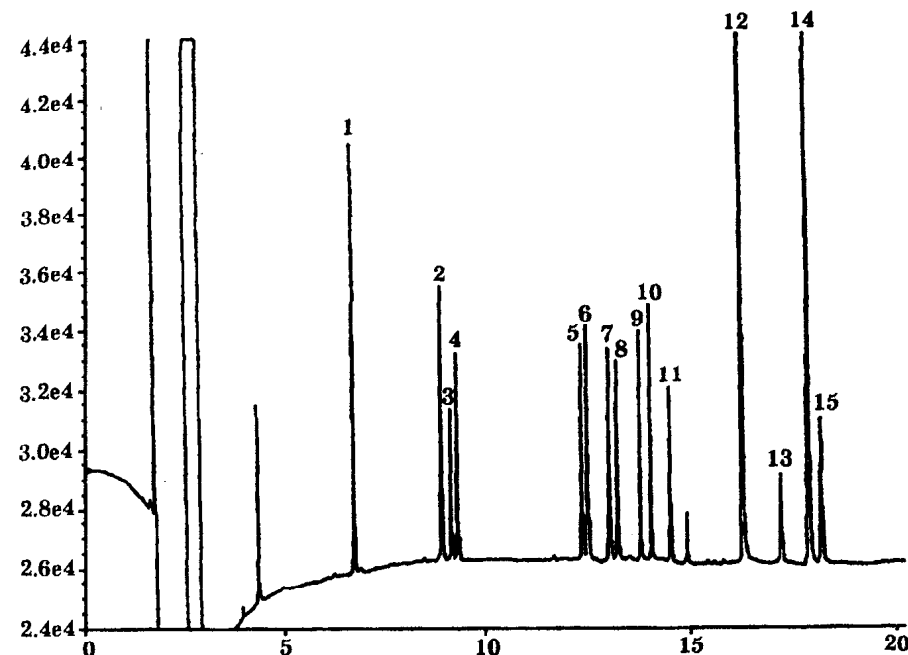


Рис. 7.2. Хроматограмма анилинов на колонке НР-Innowax. Пики:

- | | |
|--------------------------|------------------------------------|
| (1) анилин | (9) 2,4-дихлоранилин |
| (2) 2-хлоранилин | (10) 2,5-дихлоранилин |
| (3) 4-изопропиланилин | (11) 4-броманилин |
| (4) 2,6-дихлоранилин | (12) нитрил гептадекановой кислоты |
| (5) 4-хлоранилин | (13) 3-хлор-4-метоксианилин |
| (6) 3-хлоранилин | (14) нитрил октадекановой кислоты |
| (7) 4-хлор-2-метиланилин | (15) 3,4-дихлоранилин |
| (8) 3-хлор-4-метиланилин | |

Условия проведения анализа на капиллярном газовом хроматографе с МСД

• Установочные данные

• Конфигурация установки

- | | |
|-----------------------|--------------|
| — Газовый хроматограф | НР 5890А |
| — Автосамплер | НР 7673 |
| — Детектор | НР 5971А МСД |

- Параметры газохроматографического анализа
 - Тип испарителя с программируемой температурой (KAS II, Gerstel Mullhelm), силанизированный стеклянный вкладыш испарителя
 - Температура испарителя 12 с при 60°C, 10°C/с до 250°C;
 - Колонка 50 м × 250 мкм × 0.25 мкм RTx5
 - Расход газа-носителя через колонку 0.56 мл/мин, гелий
 - Режим программирования температуры термостата колонок 60°C в течение 1 мин, 5°C/мин до 150°C, 20°C/мин до 280°C;
 - Соединение колонки с детектором прямое
 - Соотношение деления без деления
 - Открытие клапана делителя потока 90 с
 - Объем пробы 1 мкл
- Параметры МСД
 - Режим работы селективное детектирование ионов (СДИ)
 - Детектируемые ионы см. табл. 7.1
 - Время детектирования одного иона см. табл. 7.1

Результаты анализа

Почти все анилины могут быть разделены при описанных выше условиях. На рис. 7.3 приведены результаты анализа пробы воды, в которую была внесена смесь анилинов.

Качественный анализ компонентов смеси производили в режиме детектирования одного иона. Выбор массовых чисел для определения анилинов (табл. 7.1) осуществляли по результатам предварительной записи масс-спектров в режиме сканирования.

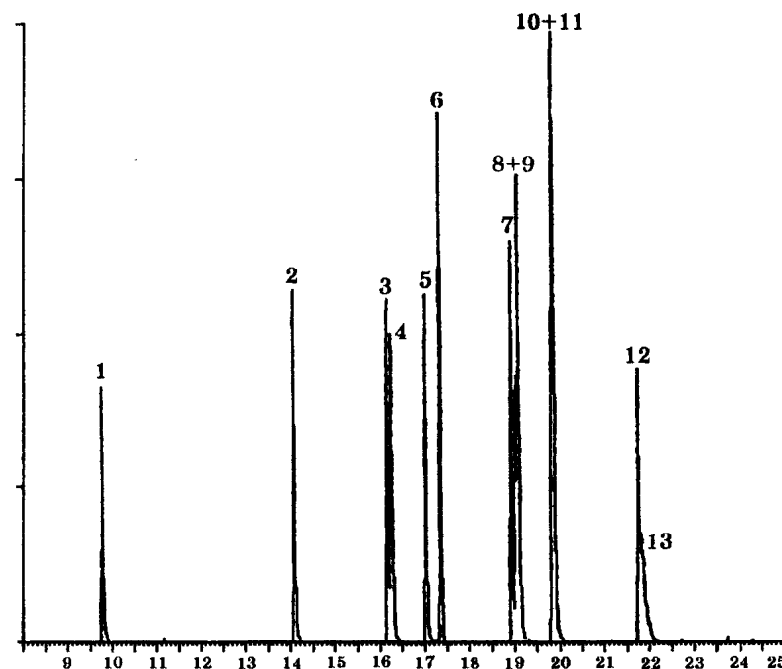


Рис. 7.3. Анализ КГХ/МС в режиме СДИ пробы воды, в которую была внесена смесь анилинов. Пики:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| (1) анилин | (8) 4-броманилин |
| (2) 2-хлоранилин | (9) 3-хлор-4-метиланилин |
| (3) 3-хлоранилин | (10) 2,4-дихлоранилин |
| (4) 4-хлоранилин | (11) 2,5-дихлоранилин |
| (5) 4-изопропиланилин | (12) 3,4-дихлоранилин |
| (6) 2,6-дихлоранилин | (13) 3-хлор-4-метоксианилин |
| (7) 4-хлор-2-метиланилин | |

Примечания

1. Наличие в подвергаемой анализу смеси предшественников анилинов может приводить к увеличению ошибок определения, если не соблюдены соответствующие предосторожности. Некоторые предшественники, такие как гербициды на основе сульфонилмочевин, которые экстрагируются вместе с анилинами по описанной выше методике, термически разлагаются в испарителе с образованием анилинов. Присутствие сульфонилмочевин в концентрации 5 мкг/л (или 2 мкг/л диурона) приведет к существенной ошибке результата определения анилинов.

Таблица 7.1. Параметры определения анилинов в режиме селективного детектирования ионов.

Вещество	Молекулярная масса	Время выхода (мин)	Детектируемые ионы (m/z)			Время детектирования (мс)
			(B)	(B)	(B)	
Анилин	93.13	9.00-11.00	66	(B)93		150
2-Хлоранилин	127.57	14.00-17.20	(B)127	129		150
3-Хлоранилин	127.57	14.00-17.20	(B)127	129		150
4-Хлоранилин	127.57	14.00-17.20	(B)127	129		150
4-Изопропиланилин	135.21	17.20-17.65	(B)120	125		150
2,6-Дихлоранилин	162.02	17.65-18.50	(B)161	163		150
4-Хлор-2-метиланилин	141.60	18.50-20.10	106	(B)141	140	50
4-Броманилин	172.03	18.50-20.10	172	(B)173		
3-Хлор-4-метиланилин	141.60	18.50-20.10	(B)106	141	143	150
2,4-Дихлоранилин	162.02	20.10-21.50	(B)161	163		80
3,4-Дихлоранилин	162.02	20.10-21.50	(B)161	163		
3-Хлор-4-метоксианилин	157.60	21.50-23.00	141	(B)142	161	

(B) – массовое число, соответствующее наиболее интенсивному пику в полном масс-спектре.

2. Использование холодного ввода и хорошо дезактивированной хроматографической системы позволяет избежать разложения сульфонилмочевин и связанных с этим ошибок определения анилинов. Весьма рекомендуется использование силанизированных вкладышей, приготовленных по описанной ниже процедуре.

Процедура силанизации

• Химикаты

- ацетон
- метанол
- изопропанол
- толуол
- диметилхлорсилан (ДМХС)

• Растворы

- гидроксид калия в метаноле: 5 г гидроксида калия, растворенного в минимальном количестве воды, разбавляют 100 мл метанола,

– реагент для силанизации: 5 г ДМХС растворяют в 100 мл толуола

• Оборудование

- ультразвуковая баня
- сушильный шкаф
- муфельная печь

Методика силанизации

Стекланный вкладыш испарителя очищают в течение 30 мин в ультразвуковой бане с ацетоном, а затем его промывают порцией свежего ацетона. Дальнейшую очистку вкладыша проводят в ультразвуковой бане с метанольным раствором гидроксида калия (30 мин) с последующей промывкой метанолом. Промытый вкладыш помещают на 45 мин в нагретый до 150°C сушильный шкаф. Высушенный вкладыш погружают в толуольный раствор ДМХС и затем сушат в течение 60 мин при 60°C. После этого его промывают толуолом и изопропанолом, высушивают при 105°C в течение 2 час и кондиционируют 3 час в муфельной печи при 300°C.

7.5.2. Методика 2. Жидкостно-жидкостная экстракция с последующим анализом по схеме КГХ/ТИД или КГХ/МС

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;
- воронка диаметром 15 см;
- ротационный испаритель и водяная баня;
- круглодонная стеклянная колба на 500 мл.

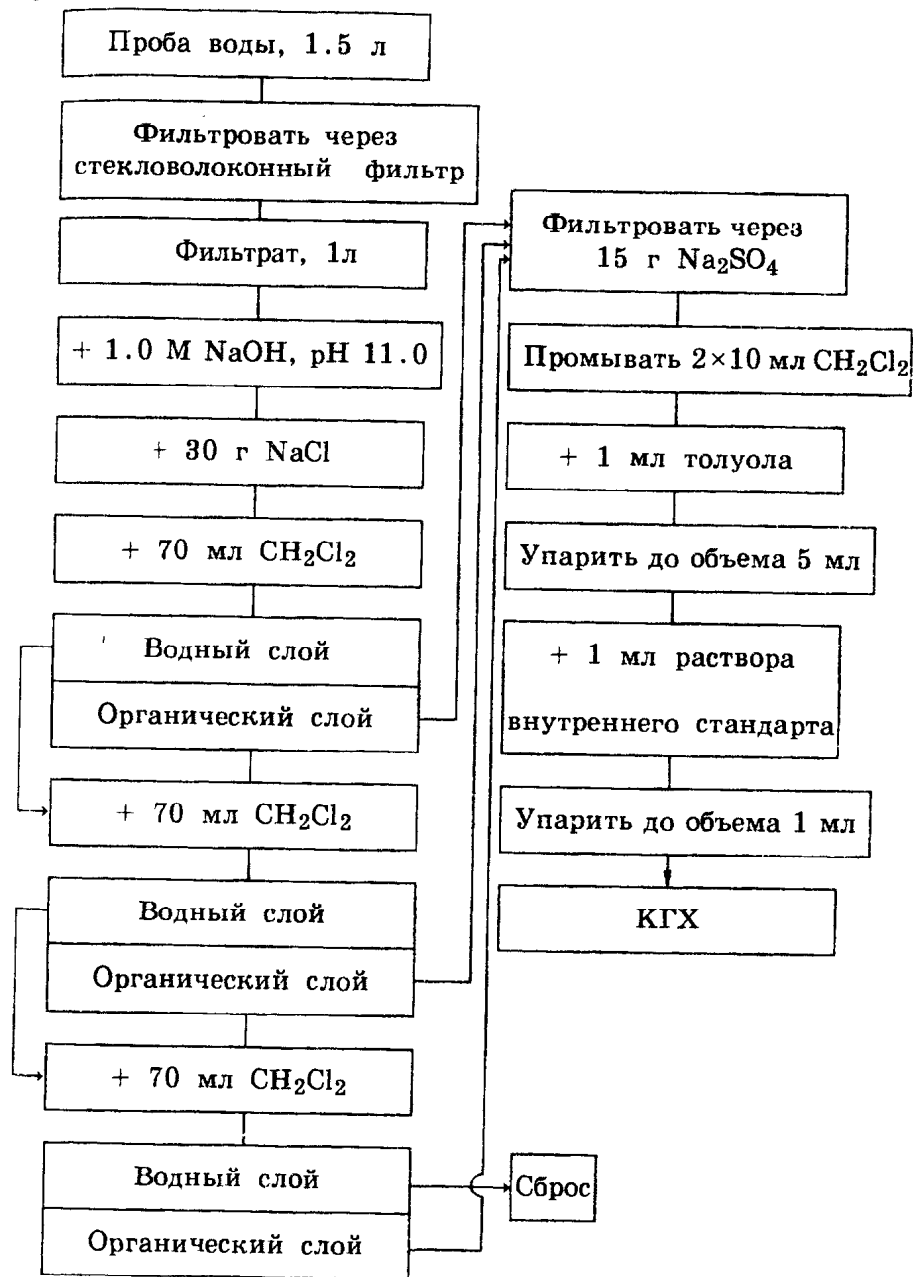
• Приборы

- 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.

Схема проведения анализа



Условия проведения анализа на капиллярном газовом хроматографе с ТИД

- Установочные данные

Установочные данные при анализе методом КГХ/ТИД те же, что и в методике 1 (раздел 7.5.1).

Условия проведения анализа на капиллярном газовом хроматографе с МСД

- Установочные данные

Установочные данные при анализе методом КГХ/МСД те же, что и в методике 1 (раздел 7.5.1).

Глава 8. БЕНЗИДИНЫ

8.1. Введение

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.

8.2 Соединения

Названия соединений и их структурные формулы приведены на рис. 8.1.

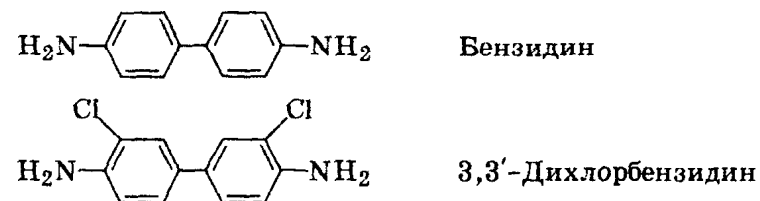


Рис. 8.1. Структурные формулы бензидинов

8.3 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.

8.4 Чувствительность метода

— 0.01 ppb.

8.5 Описание процедуры анализа

8.5.1. Жидкостно-жидкостная экстракция и анализ методом ВЭЖХ/ЭХД

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 тритатрийфосфата, прикапывают 5 М раствор NaOH до pH 6—7.
- Повторную экстракцию бензидинов проводят последовательно порциями хлороформа (30, 20 и 20 мл).
- Объединенный хлороформенный 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

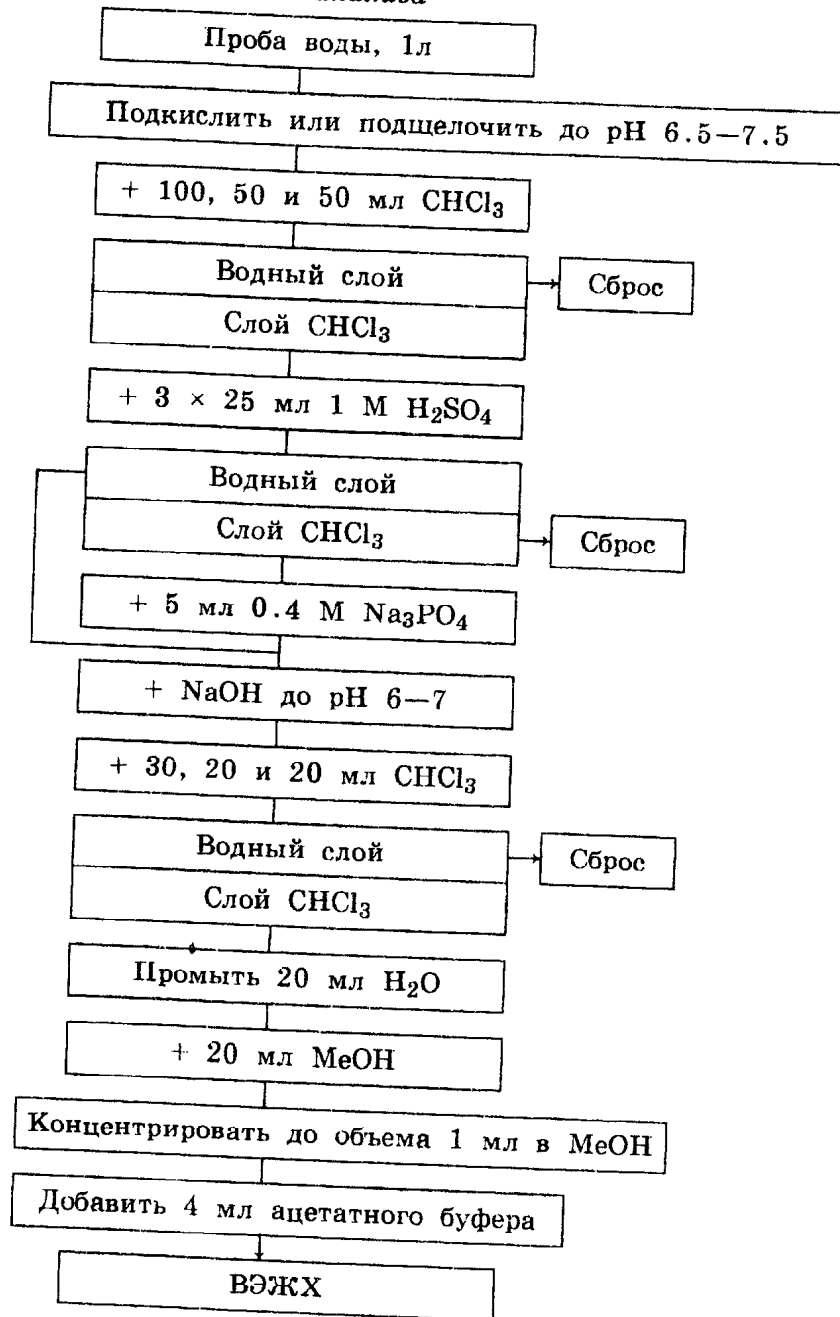
• Конфигурация установки

- Жидкостный хроматограф HP 1050
- Детектор Электрохимический детектор HP 1049

• Параметры ВЭЖХ

- Колонка 250 × 4 мм, 5 мкм Сферисорб ODS2
- Дозатор Автоматический дозатор переменного объема
- Подвижная фаза 0.1 М раствор ацетата натрия (+0.001 М Na_2EDTA в смеси воды и ацетонитрила (1:1))
- Объем пробы 20 мкл
- Расход подвижной фазы 0.8 мл/мин
- Температура колонки 40°C

Схема проведения анализа



• Параметры детектирования

- Рабочий электрод остеклованный углеродный
- Электрод сравнения AgCl/KCl
- Режим 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.

Результаты анализа

Смесь бензидина и 3,3'-дихлорбензидина на пикограммовом уровне (24 и 18.6 пг, соответственно) анализировали три раза. Наложенные друг на друга хроматограммы представлены на рис. 8.2. Воспроизводимость лучше чем 2 % RSD. В случае бензидина чувствительность определения составила 0.08 ppb при обогащении пробы всего лишь с коэффициентом 3.

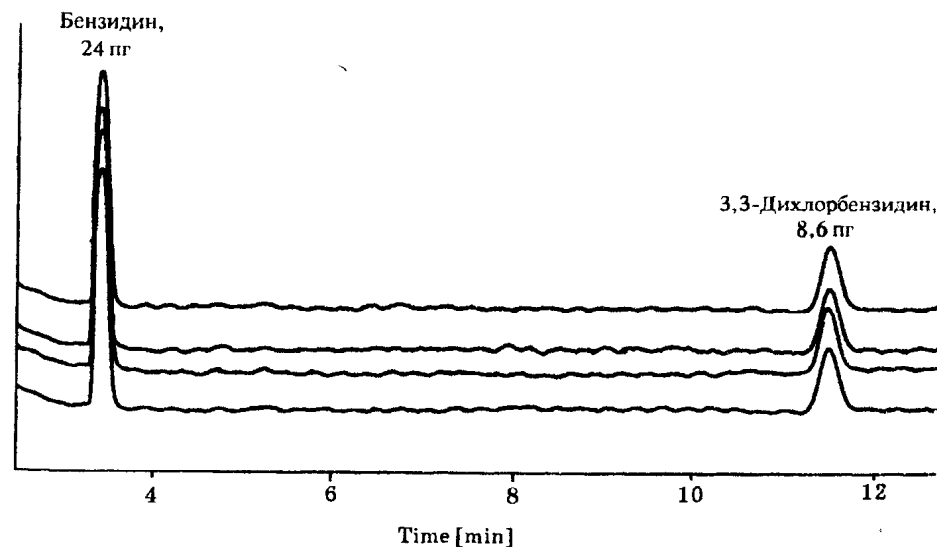


Рис. 8.2. Воспроизводимость величин площадей пика бензидина не хуже 2% RSD

Глава 9. ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.1. Введение

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.

9.2. Соединения

Метилловотрихлорид	Трибутиловооксид*
Диметилловодихлорид	Соли трибутилово
Триметилловохлорид	Тетрапропилово
Трипропиловохлорид	Тетрабутилово*
Дипропиловодихлорид	Тетрапентилово
Бутиловотрихлорид	Трифениловоацетат*
Дибутиловодихлорид	Трифениловохлорид*
Дибутиловооксид	Трифениловогидро-
Соли дибутилово*	хлорид*

* Звездочкой отмечены соединения, включенные в список приоритетных для ЕС загрязнителей.

9.3. Принцип метода

Пробу воды подкисляют и экстрагируют комплексобразующим агентом, таким как трополон или дитиокарбамат диэтилнатрия (NaDDTS). Оловоорганические соединения дериватизируют до тетраалкилзамещенных производных реактивом Гриньяра и анализируют методом КГХ/АЭД, регистрируя эмиссионную линию олова (303.4 нм), или методом КГХ/МС в режиме детектирования ионов.

Для обозначения оловоорганических соединений, образующихся при дериватизации, используют сокращения, приведенные в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Оловоорганические соединения

Вещество	Дериватизация посредством MeMgBr (a)	Аббревиатура*
1. Метилловотрихлорид	Тетраметилово	TeMT
2. Диметилловодихлорид	Тетраметилово	TeMT
3. Триметилловохлорид	Тетраметилово	TeMT
4. Дипропиловодихлорид	Дипропилдиметилово	DPrT
5. Трипропиловохлорид	Трипропилметилово	TPrT
6. Бутиловотрихлорид	Бутилтриметилово	MBT
7. Дибутиловодихлорид	Дибутилдиметилово	DBT
8. Дибутиловооксид	Дибутилдиметилово	DBT
9. Соли дибутилово	Дибутилдиметилово	DBT
10. Трибутиловооксид	Трибутилметилово	TBT
11. Трибутилово	Трибутилметилово	TBT
12. Тетрапропилово	Тетрапропилово	TePrT
13. Тетрабутилово	Тетрабутилово	TeBT
14. Тетрапентилово	Тетрапентилово	TePT
15. Трифенилово	Трифенилметилово	TPhT
16. Трифениловохлорид	Трифенилметилово	TPhT
17. Трифениловогидроксид	Трифенилметилово	TPhT

Вещество	Дериватизация посредством PeMgBr (б)	Аббревиатура
1. Метилловотрихлорид	Метилтрипентилово	MMT
2. Диметилловодихлорид	Диметилдипентилово	DMT
3. Триметилловохлорид	Триметилпентилово	TMT
4. Дипропиловодихлорид	Дипропилдипентилово	DPrT
5. Трипропиловохлорид	Трипропилпентилово	TPrT
6. Бутиловотрихлорид	Вутилтрипентилово	MBT
7. Дибутиловодихлорид	Дибутилдипентилово	DBT
8. Дибутиловооксид	Дибутилдипентилово	DBT
9. Соли дибутилово	Дибутилдипентилово	DBT
10. Трибутиловооксид	Трибутилпентилово	TBT
11. Трибутилово	Трибутилпентилово	TBT
12. Тетрапропилово	Тетрапропилово	TePrT
13. Тетрабутилово	Тетрабутилово	TeBT
14. Тетрапентилово	Тетрапентилово	TePT
15. Трифенилово	Трифенилпентилово	TPhT
16. Трифениловохлорид	Трифенилпентилово	TPhT
17. Трифениловогидроксид	Трифенилпентилово	TPhT

* Сокращения, используемые в литературе, обычно не дают информации о природе радикала в реактиве Гриньяра;

(a) метилмагнийбромид (б) пентилмагнийбромид

9.4. Чувствительность

метода

— на уровне 1 ppb и менее при рутинных анализах

9.5. Описание методик

9.5.1. Методика 1. Экстракция трополоном с последующим анализом по схеме КГХ/АЭД или КГХ/МС

Материалы

• 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 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 разлагают добавлением 2 мл 20%-ного водного раствора хлорида аммония.
- Если верхний слой гексана помутнел, его осветляют центрифугованием.
- В колонку хроматографа вводят 1 мкл полученного раствора.

Условия проведения анализа

КГХ с атомно-эмиссионным детектированием

• Установочные данные

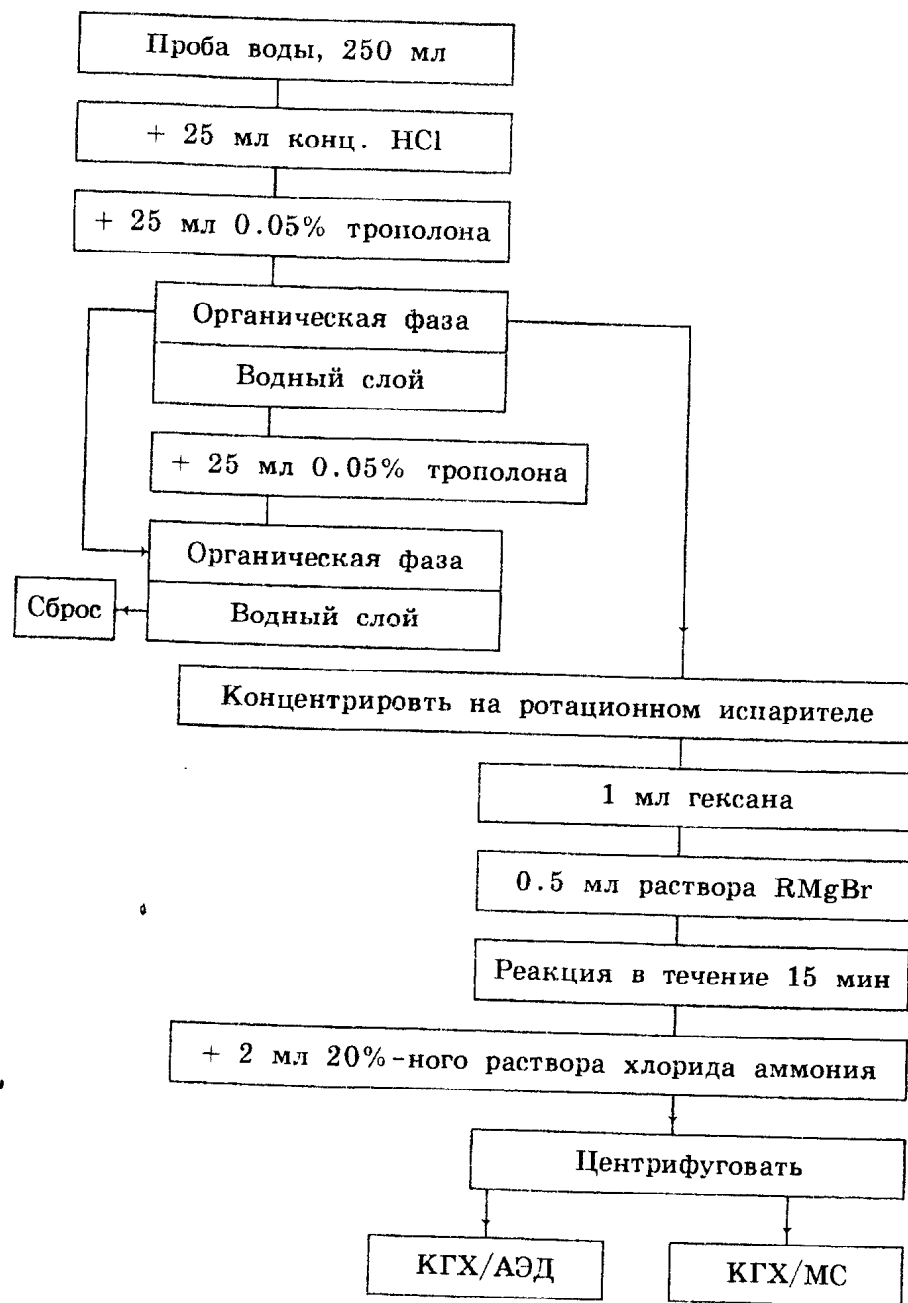
• Конфигурация установки

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| — 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°C; |
| — Колонка | 25 м × 320 мкм × 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 |

Схема проведения анализа



- Расход газа-носителя — рез колонку гелий, 10 кПа (1 атм)
- Соотношение деления потока без деления
- Объем пробы 1 мкл

• Параметры АЭД

- 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. 9.1.

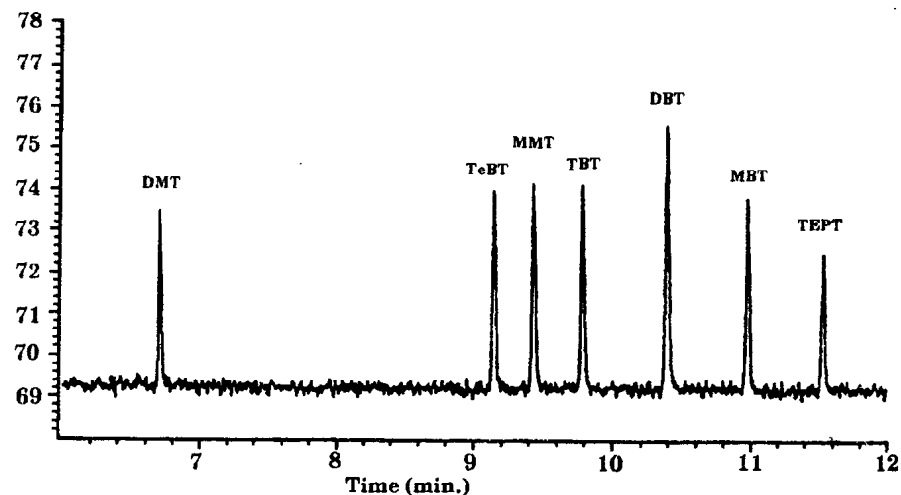


Рис. 9.1. КГХ/АЭД анализ стандартной смеси оловоорганических соединений. Дериватизация пентилмагнийбромидом.

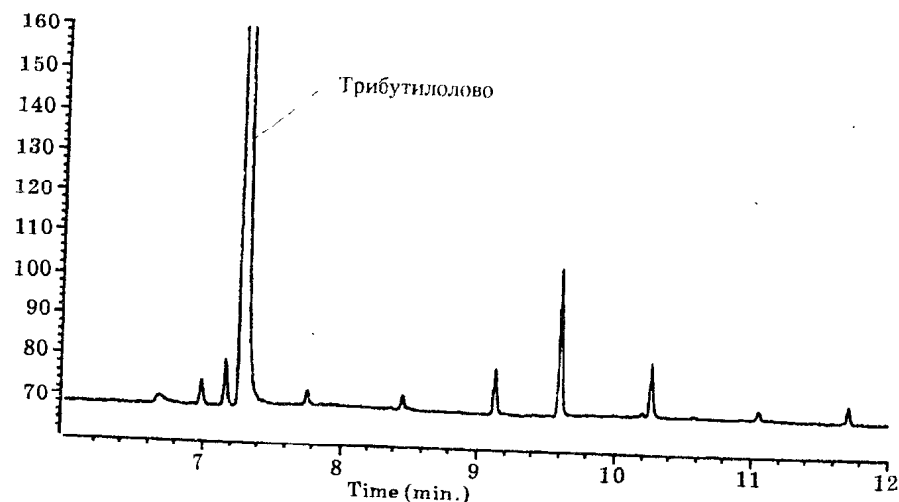


Рис. 9.2. КГХ/АЭД анализ реальной пробы воды. Дериватизация метилмагнийбромидом.

АЭД обладает высокой чувствительностью и селективностью. На рис. 9.2 показана хроматограмма метилпроизводных, экстрагированных из реальной пробы воды описанным выше методом. Было обнаружено несколько оловоорганических соединений; наибольшая концентрация приходилась на трибутилметилолово, который образуется в процессе дериватизации из солей трибутилолово. 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. 9.3 и 9.4 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

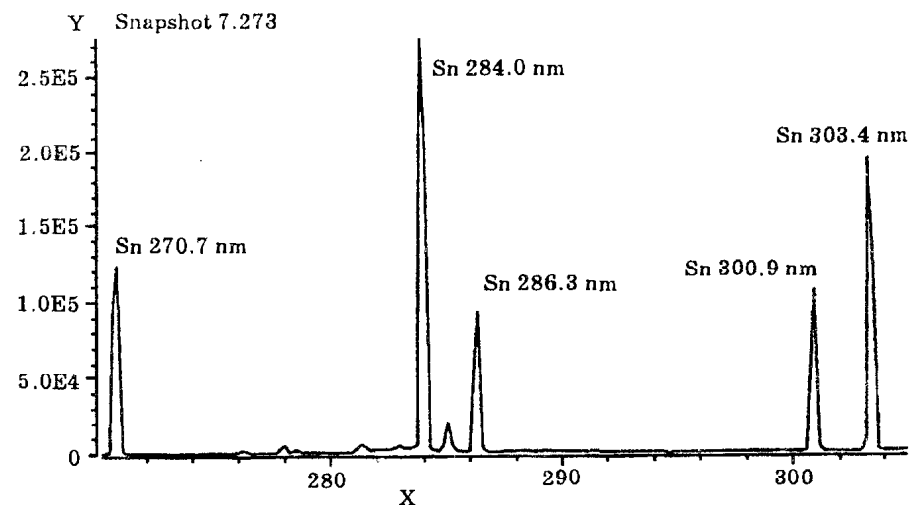


Рис. 9.3. "Моментальный снимок пика" трибутилметилолово с временем удерживания 7.273 мин (см. рис. 9.2).

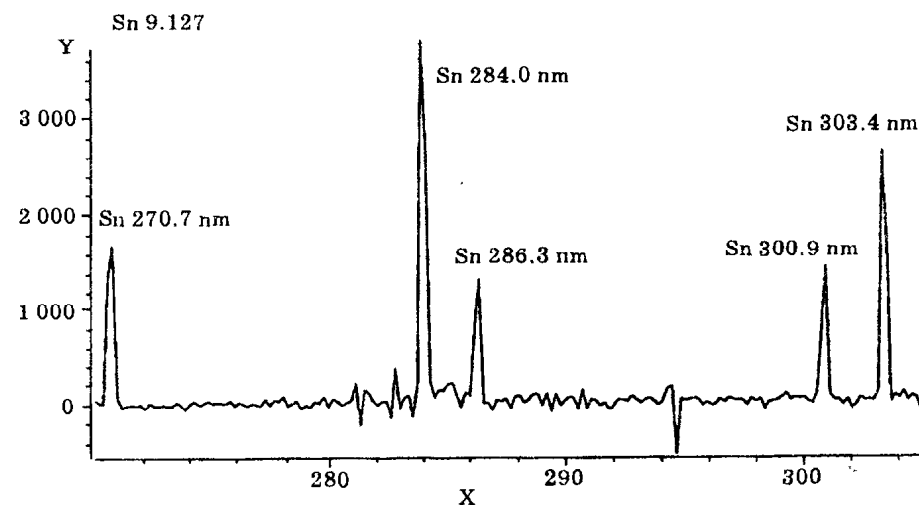


Рис. 9.4. "Моментальный снимок пика" с временем удерживания 9.127 мин (см. рис. 9.2).

приблизительно 10 нг 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 × 250 мкм × 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. 9.5 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. 9.6.

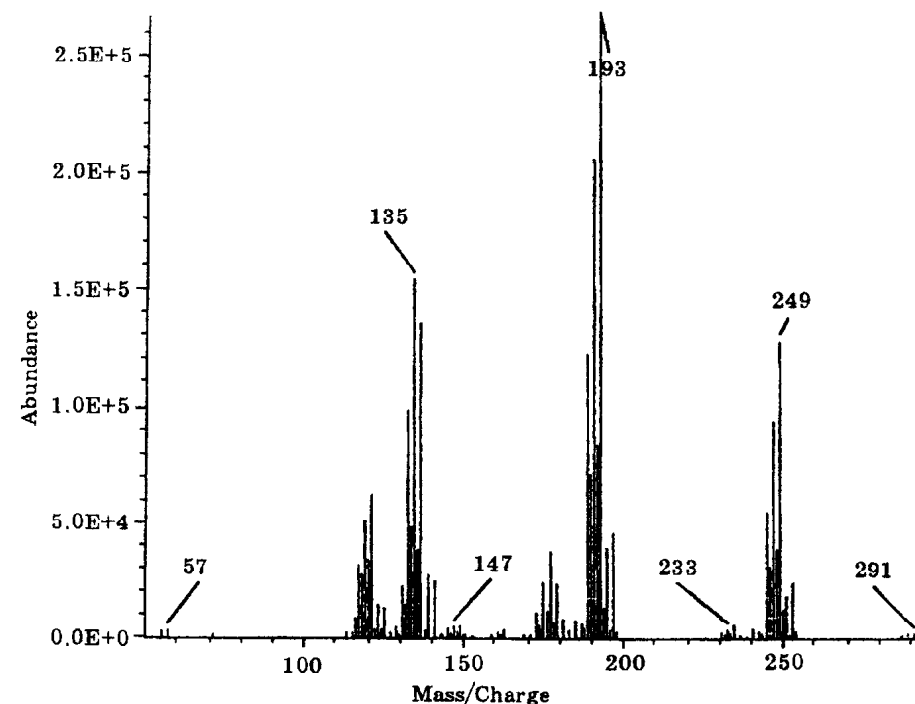


Рис. 9.5. Полный масс-спектр трибутилметилолова, полученный в режиме сканирования.

Для однозначной идентификации веществ необходимо наблюдать по крайней мере три иона. Как время удержания, 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

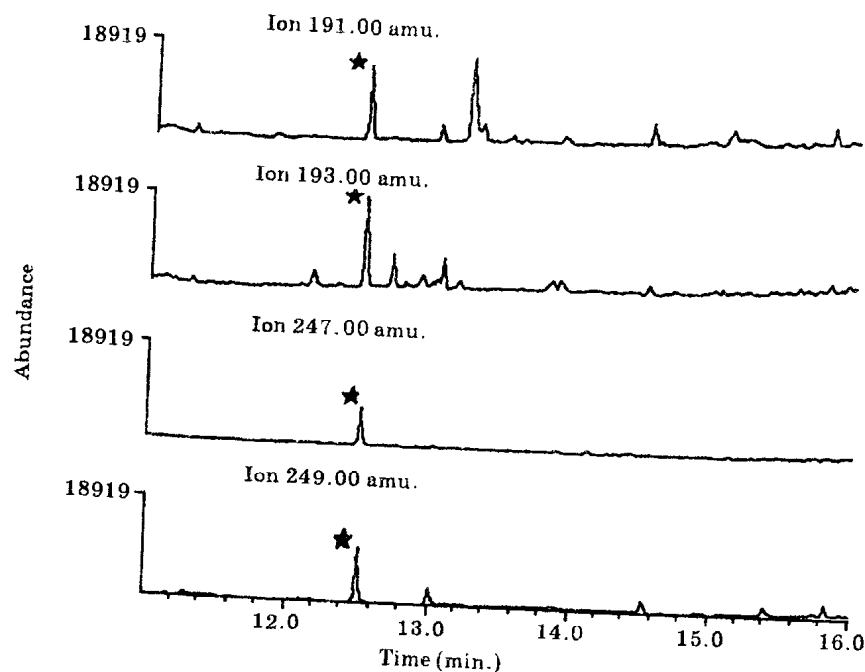


Рис. 9.6. Анализ реальной пробы воды методом КГХ/МС. Пик трибутилолова обозначен звездочкой.

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 . Приготавливают 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 зависим от структуры вещества, нежели у МСД. Это позволяет проводить калибровку независимо от вещества, что проиллюстрировано таблицами 9.2 и 9.3.

Таблица 9.2. 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
Вутилпентилолово	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 соединений бутилолова:								
Среднее значение								0.7330
Стандартное отклонение								0.3922
Относительное стандартное отклонение								5.8%

Примечание: C - концентрация; S - площадь.

В табл. 9.2 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. 9.3 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 9.3. 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 максимальной интенсивности	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
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, поскольку 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 алкилмагнибромид более реакционноспособен, нежели алкилмагнибхлорид, и поэтому реагент RMgBr предпочтительнее. При этом можно использовать как метил-, так и пентилмагнибромид. Пропил- и, особенно, бутилмагнибромид применять не следует, поскольку образующиеся производные могут уже присутствовать в отобранной пробе.

Для разложения избытка реактива Гриньяра обычно используют соляную или серную кислоту, но в наших опытах эти кислоты могут вызвать появление лишних пиков на хроматограммах. Предпочтительнее взять 20%-ный раствор хлорида аммония, что обеспечивает получение чистого органического слоя.

5. 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).

9.5.2. Методика 2. Экстракция дитиокарбаматом диэтилнатрия и капиллярная хроматография с АЭД

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);
- пентилмагнибромид, 2 М в диэтиловом эфире (Aldrich);
- серная кислота;
- безводный сульфат натрия.

• Растворы

- стандартный раствор оловоорганических веществ в октане (5 мкг/мл);
- смесь лимонной кислоты и фосфатного буфера (pH 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;
- 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 (pH 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 *n*-пентилмагнийбромида, 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 реактива Гриньяра.

- Водную фазу отбрасывают, октановый слой промывают 10 мл воды и переносят в маленький конический сосуд, содержащий небольшое количество 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 (раздел 9.5.1).

Результаты анализа

На рис. 9.7 приведена хроматограмма пробы чистой воды, в которую было внесено по 0.5 ppb оловоорганических веществ, после экстракции с использованием NaDDTC и дериватизации пентилмагнийбромидом.

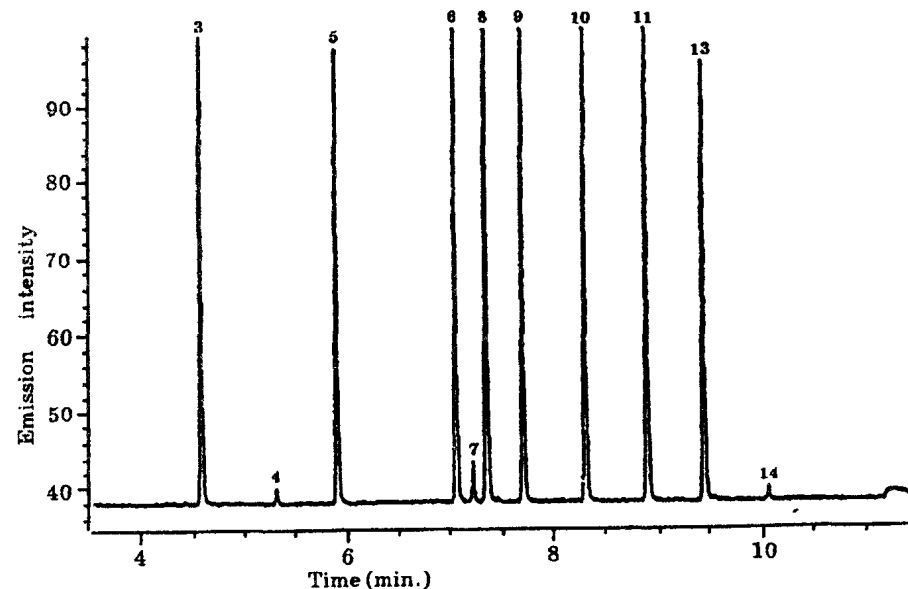


Рис. 9.7. Анализ КГХ/АЭД смеси оловоорганических соединений с концентрацией 0.5 ppb. Пики: (3) DMT; (4) TePrT; (5) TPtT; (6) TeBT; (7) DPtT; (8) MMT; (9) TBT; (10) DBT; (11) MBT; (13) TePT. (Любезно предоставлено журналом Analytical Chemistry).

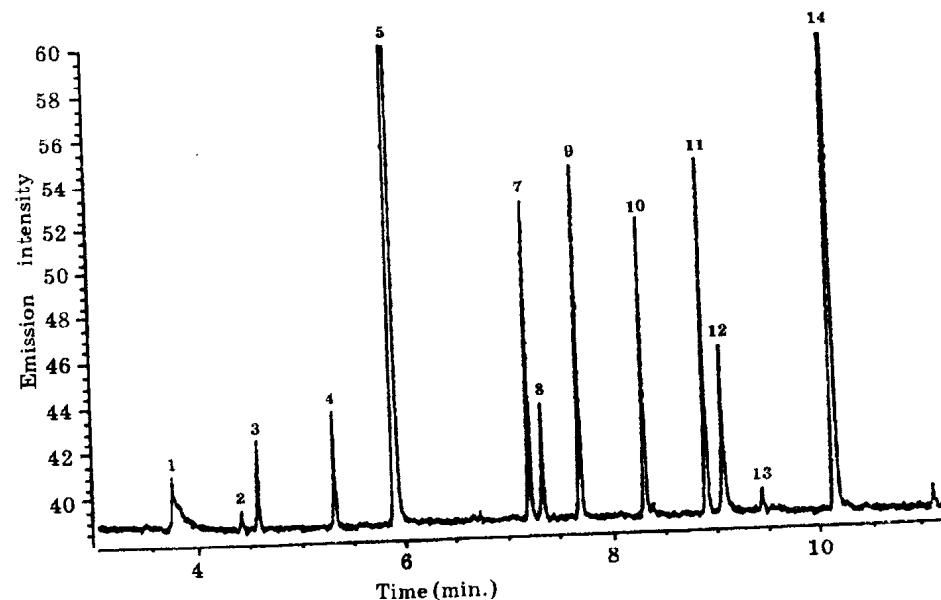
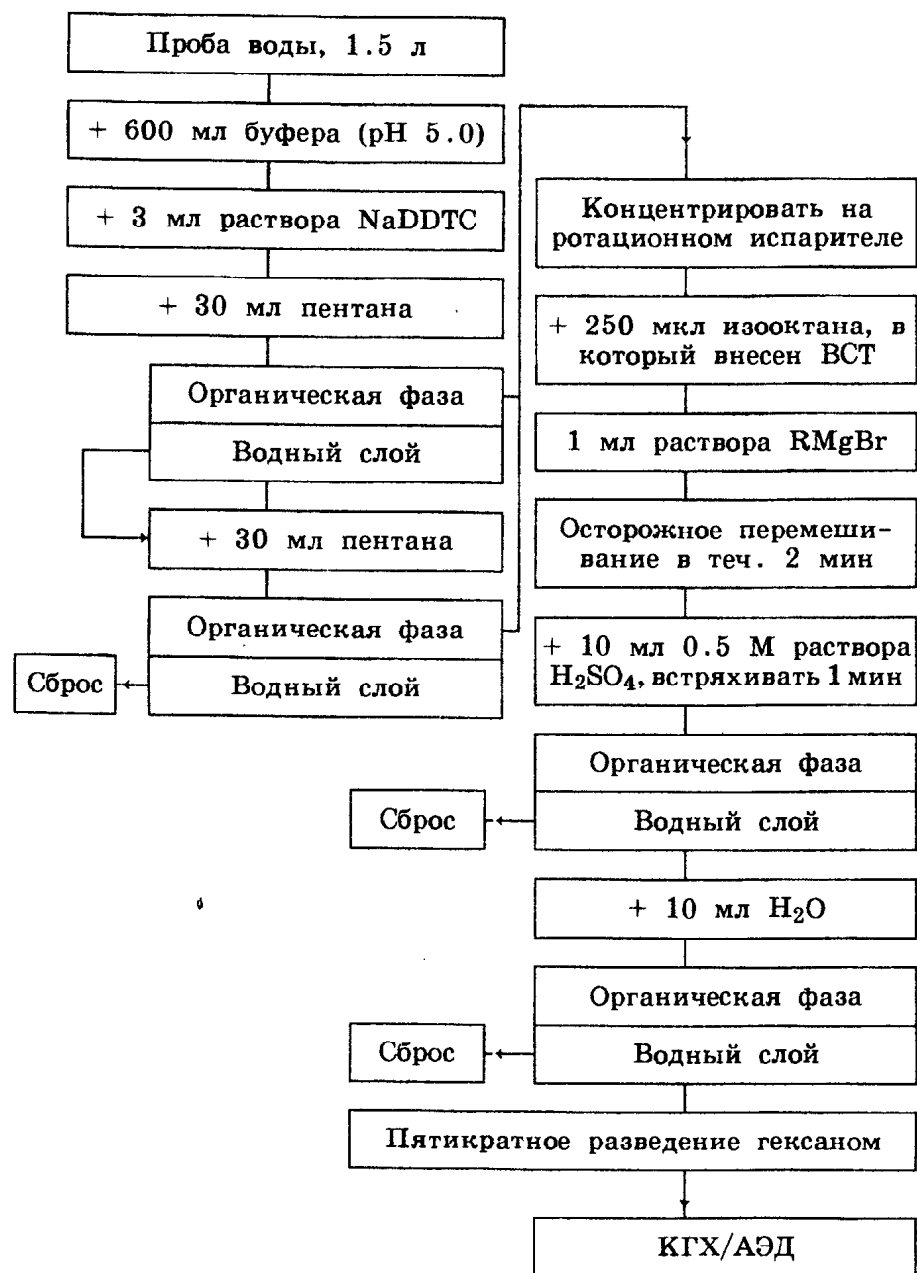


Рис. 9.8. Анализ методом КГХ/АЭД реальной пробы воды. Пики: (1) – неидентифицирован; (2) – неидентифицирован; (3) – DMT; (4) – TePrT; (5) – TPrT (ВСТ); (6) – TeBT; (7) – DPrT; (8) – MMT; (9) – TBT; (10) – DBT; (11) – MBT; (12) – неидентифицирован; (13) – TePT; (14) – неидентифицирован (Любезно предоставлено журналом Analytical Chemistry).

Рис. 9.8 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.

Глава 10. ГЕРБИЦИДЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ И БЕНТАЗОН

10.1. Введение

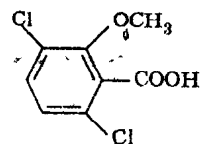
Феноксифуксуные кислоты являются селективными сельскохозяйственными гербицидами, хорошая растворимость и высокая токсичность которых обуславливает необходимость их мониторинга в почвенной и питьевой воде. Для анализа этих соединений может быть использована ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице или капиллярная газовая хроматография с масс-селективным детектированием их дериватов.

10.2. Соединения

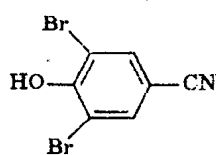
Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1. МСРА*	-CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H	(ЕС)
2. Меклопроп МСРР	-CH-COOH	-CH ₂ -Cl	-H	
3. МСРВ*	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-CH ₂ -Cl	-H	
4. 2,4-Д	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl	-H (ЕС)
5. Дихлорпроп. 2,4 ДП	-CH-COOH	-Cl	-Cl	-H (ЕС)
6. 2,4-ДВ	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl	-H
7. 2,4,5-Т	-CH ₂ -COOH	-Cl	-Cl	-Cl (ЕС)
8. Фенпроп. 2,4,5-ТП	-CH-COOH	-Cl	-Cl	-Cl

(ЕС): Список приоритетных для ЕС загрязнителей

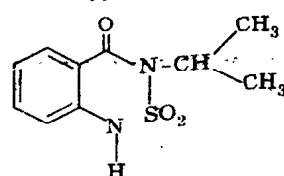
* МСРА — (2-метил-4-хлорфенокси)уксусная кислота; МСРВ — (2-метил-4-хлорфенокси)масляная кислота.



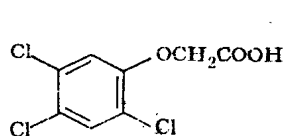
9. Дикамба



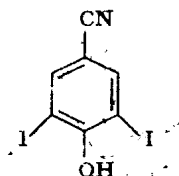
10. Бромоксинил



11. Бентазон (ЕС)



12. Триклопир



13. Иоксинил

10.3 Принцип метода

Анализируемые вещества извлекают из воды жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракцией. Феноксифуксуные кислоты анализируют методом ВЭЖХ с УФ-детектором на диодной матрице без предварительной дериватизации или методом КГХ/МС в режиме детектирования ионов после метилирования.

10.4. Чувствительность

25 ppt при рутинных анализах методом КГХ/МС
30 ppt при рутинных анализах методом ВЭЖХ

10.5 Описание методик

10.5.1. Методика 1. Твердофазная экстракция и анализ на жидкостном хроматографе или методом КГХ/МС после метилирования

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 феноксифуксуных 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.;
- этанол, ч.д.а.

• Растворы

- гидроксид калия в этаноле (10%);
- стандартные растворы для ВЭЖХ: исходный раствор феноксифуксуных кислот в ацетоне (400 мкг/мл); рабочие растворы феноксифуксуных 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

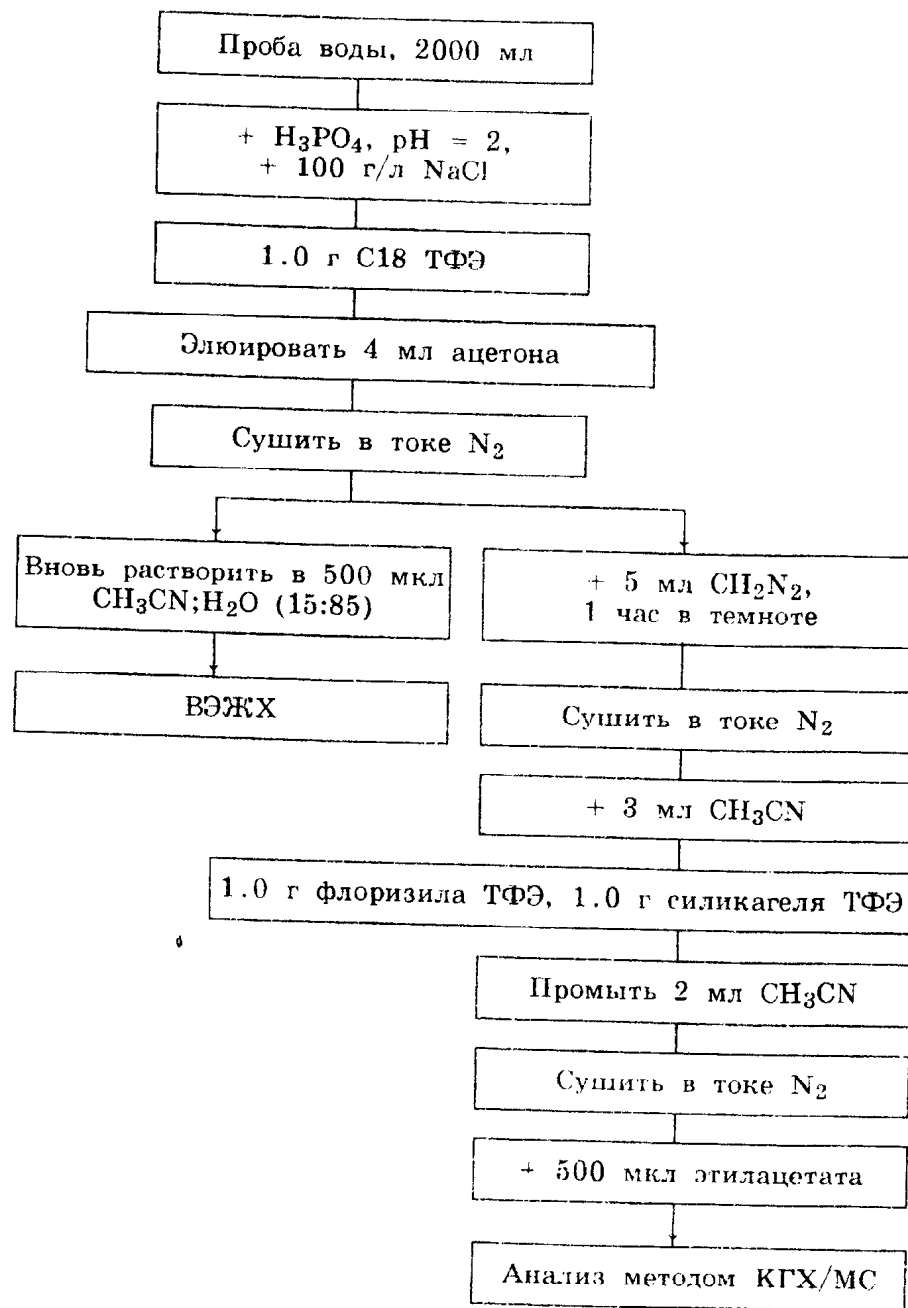
- капиллярный газовый хроматограф с МСД;
- градиентный прибор для ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДМД);
- капиллярная газохроматографическая колонка с неполярной стационарной фазой;
- колонка для ВЭЖХ с обращенной фазой.

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°C.
- Картриджи С18 для ТФЭ кондиционируют последователь-

- ным 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 скоростью 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 дистиллят разбавляют в 100 мл диэтилового эфира.
Для загрязненных проб требуется дополнительная очистка.
- Сухой остаток, полученный по описанной выше процедуре, растворяют 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.

Схема проведения анализа



- 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

• 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 × 250 мкм × 0.25 мкм 5% пентилметилсиликона (RT×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. 10.1
- Время детектирования одного иона см. табл. 10.1

Результаты анализа

Результат анализа искусственной смеси веществ представлен в

виде хроматограммы на рис. 10.1. Хроматограмма по полному ионному току пробы воды, в которую была внесена та же стандартная смесь, показана на рис. 10.2.

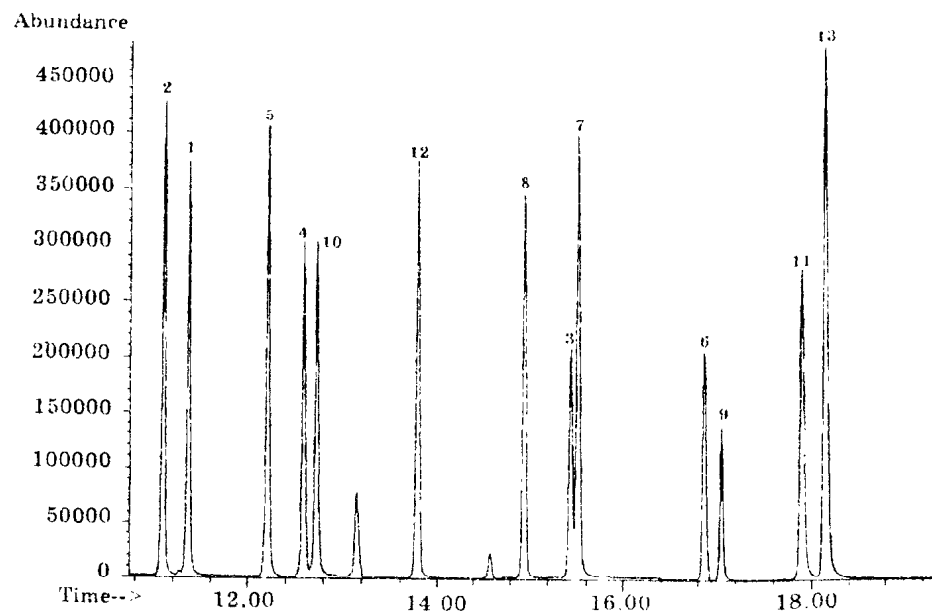


Рис. 10.1. Хроматограмма стандартной смеси феноксиуксусных кислот. Пики:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| (1) МСРА | (8) Фенопроп, 2,4,5-ТР |
| (2) Меконпроп, МСРР | (9) Дикамба |
| (3) МСРВ | (10) Бромексинил |
| (4) 2,4-Д | (11) Бентазон |
| (5) Дихлорпроп, 2,4 ДП | (12) Трихлопир |
| (6) 2,4-ДБ | (13) Иоксинил |
| (7) 2,4,5-Т | |

Количественное определение основывалось на калибровке, которая была проведена путем анализа в тех же условиях трех рабочих стандартов. Типичные уровни выхода приведены в табл. 10.2. Значения более 80% отмечены для всех соединений.

Примечания.

- Для сравнительно чистых проб очистка экстрактов на колонках с флоризилом и силикагелем может быть опущена. Однако при анализе поверхностной воды или проб с высоким содержанием органических веществ дополнительная очистка

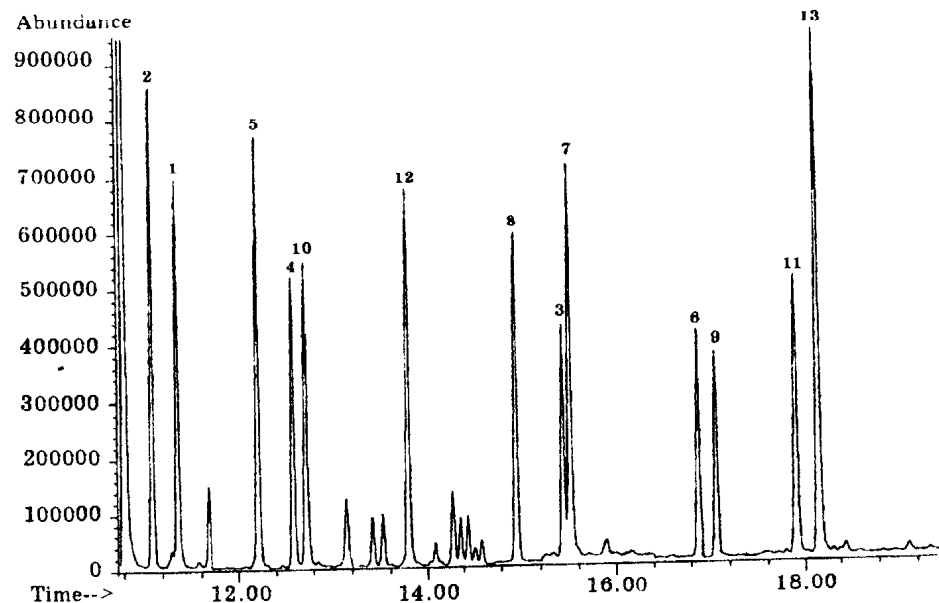


Рис. 10.2. Хроматограмма по полному ионному току пробы поверхностной воды в которую была внесена стандартная смесь феноксиуксусных кислот.

обеспечит лучшую защиту капиллярной колонки и детектора от загрязнения.

- 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 диазо-метана.

Условия проведения анализа на жидкостном хроматографе с ДМД

• Установочные данные

- Конфигурация установки
- Жидкостный хроматограф HP 1090M
- Детектор ДМД

• Параметры ВЭЖХ

- Дозатор автоматический
- Колонка 100 × 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
- Ширина полосы сравнения 80 нм

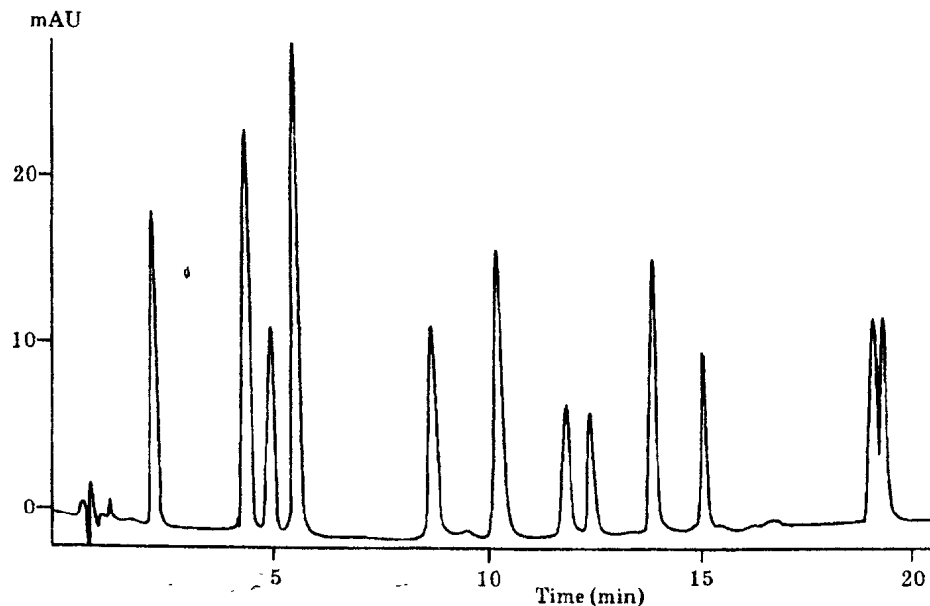


Рис. 10.3. Хроматограмма ВЭЖХ на обращенной фазе стандартной смеси феноксиуксусных кислот.

Результаты анализа

На рис. 10.3 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.

10.5.2. Методика 2. Жидкостно-жидкостная экстракция с последующим анализом по схеме ВЭЖХ/ДМД или КГХ/МС (после метилирования)

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 (см. методику 1, раздел 9.5.1).

Условия проведения анализа на капиллярном хроматографе

- Установочные данные для анализа методом КГХ/МСД те же, что и в методике 1 (раздел 10.5.1).

Условия проведения анализа методом ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДМД)

- Установочные данные для анализа методом ВЭЖХ/ДМД те же, что и в методике 1 (раздел 10.5.1).

Схема проведения анализа

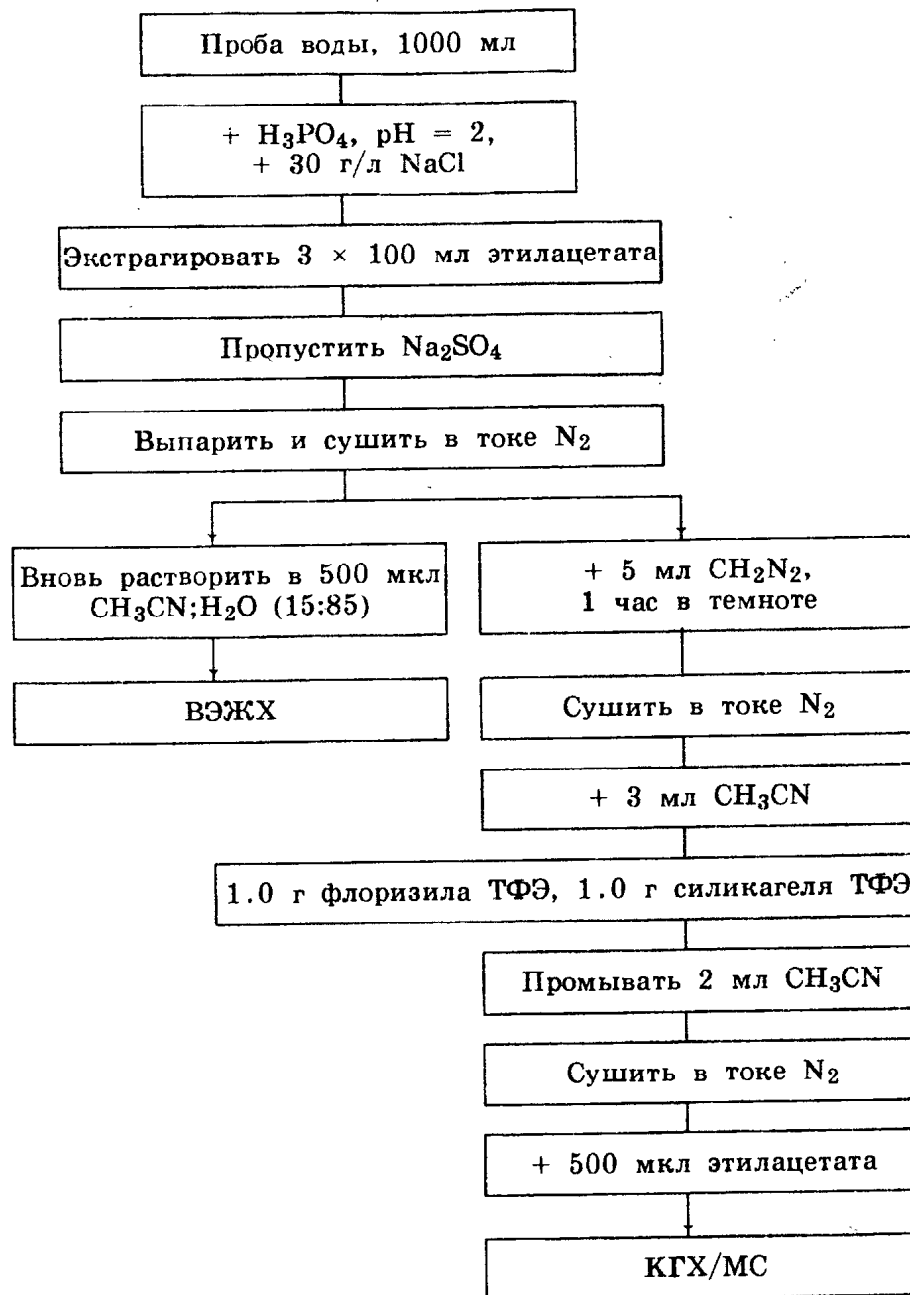


Таблица 10.1. Параметры для селективного детектирования гербицидов на основе феноксиуксусных кислот и бензатона.

Вещество	Молекулярная масса	Время выхода (мин)	Определяемые ионы (m/z)				Время детектирования иона (мс)
МСРР	228.7	10.70-11.20	142	(B)169	228	230	80
МСРА	214.6	11.20-11.70	(B)141	155	214	216	80
Дихлорпроп, 2,4 ДП	249.1	11.70-12.32	(B)162	164	248	250	80
2,4-Д	235.1	12.32-13.20	(B)199	234	236		50
Бромксиинил	290.1	12.32-13.20	289	(B)291	293		50
Трихлопир	270.5	13.20-14.10	210	(B)212	269	271	50
Феиопроп, 2,4,5-ТП	283.5	14.10-15.20	(B)196	198	282		50
МСРВ	242.7	15.20-16.40	(B)101	107			50
2,4,5-Т	269.5	15.20-16.40	(B)233	235	268	270	50
2,4-ДБ	263.1	16.40-16.96	(B)101	161	164		100
Бентазон (ЕС)	254.3	17.60-20.00	133	(B)121	254		50
Иоксинил	384.9	17.60-20.00	243	370	(B)395		50

(B) означает массу главного пика масс-спектра

Таблица 10.2. Количественные характеристики методики определения гербицидов на основе феноксиуксусных кислот и бентазона после экстракции, дериватизации и КГХ/МС.

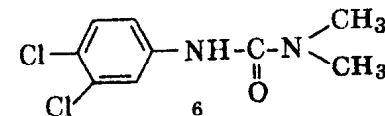
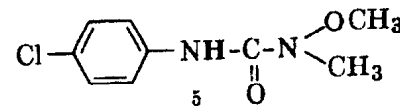
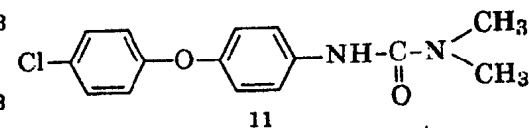
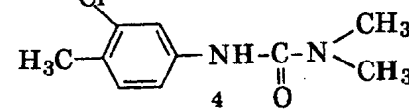
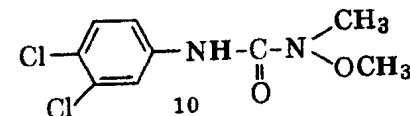
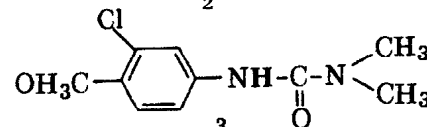
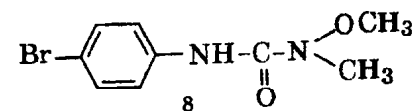
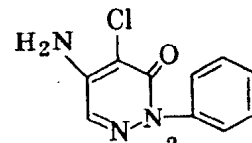
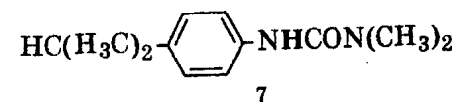
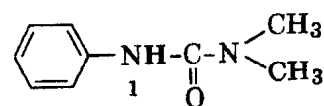
Соединение	Предел детектирования (нг/л)	Выход (%)	Стандартное отклонение (± %)
МСРР	25	83	11
МСРА	25	88	8
Дихлорпроп, 2,4 ДП	25	90	9
2,4-Д	25	82	4
Бромксиинил	25	81	6
Трихлопир	25	90	7
Феиопроп, 2,4,5-ТП	25	90	9
МСРВ	25	96	10
2,4,5-Т	25	89	7
2,4-ДБ	25	95	9
Динозоб	25	112	24
Бентазон (ЕС)	25	89	6
Иоксинил	25	93	10

Глава 11. ГЕРБИЦИДЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛМОЧЕВИНЫ И ПИРАЗОН

11.1. Введение

Замещенные фенолмочевина и пиразон являются широко используемыми гербицидами и, следовательно, потенциальными загрязнителями воды. Список приоритетных для ЕС загрязнителей включает два гербицида из разряда фенолмочевин — 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.

11.2. Соединения



1. Фенурон
2. Хлоридазон
3. Метоксурон
4. Хлортолурун
5. Монолинурон
6. Диурон
7. Изопротурон
8. Метобромурон
9. Димефурон
10. Линурон
11. Хлоросурон

11.3. Принцип метода

Пробы воды экстрагируют методом твердофазной или жидкостно-жидкостной экстракции. Экстракты анализируют посредством обращеннофазной ВЭЖХ с использованием ДМД.

11.4. Чувствительность метода

0.25 ppb при рутинных анализах

11.5. Описание методик

11.5.1. Методика 1. 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 фенилмочевин 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

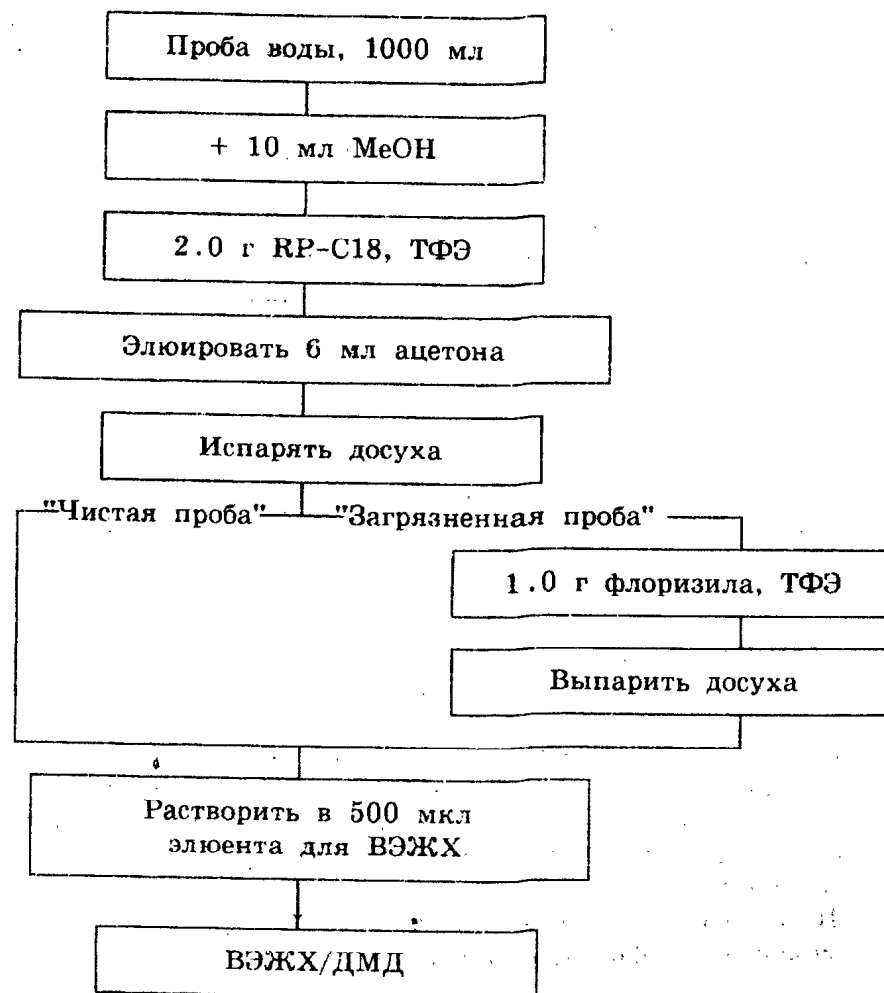
- Картриджи для ТФЭ приготавливают заполнением пустых колонок двумя граммами сорбента RP-C18.
- Перед использованием картриджи кондиционируют пропусканьем через них 30 мл метанола и 10 мл воды.
- Достаточно большой объем воды (например, 1200 мл) пропускают через стекловолокнистый фильтр.
- К 1 л фильтрата 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 1г 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.
- 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.

Схема проведения анализа



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 × 4.6 мм, 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, pH 6.5
растворитель Б: ацетонитрил, 90% А, 10% Б в течение 2 мин, линейный градиент до 55% А, 45% Б до 70 мин, удерживание при 55% А в течение 3 мин, линейный 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.

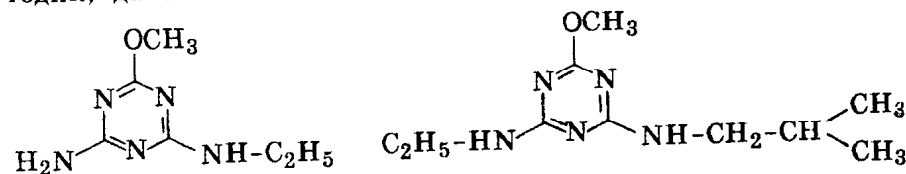
12.1. Введение

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.

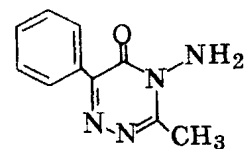
Приведенные ниже методики могут быть использованы для определения этих соединений вместе с другими триазинами и некоторыми метаболитами. При использовании ВЭЖХ с УФ-детектированием одновременно могут быть определены и другие пестициды.

12.2. Соединения

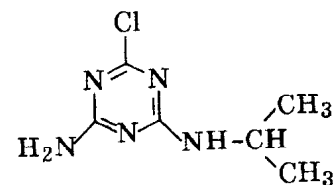
Названия и структурные формулы соединений, которые могут быть определены при использовании описанных в этой главе методик, даны ниже.



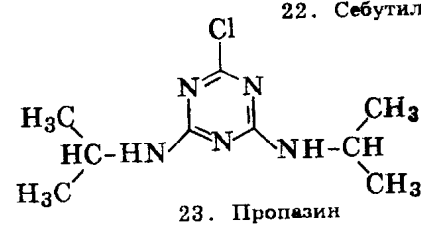
1. Дезизопропилатразин



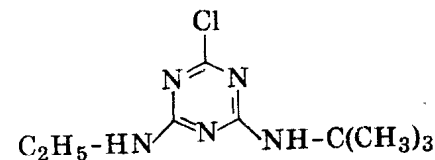
2. Метамитрон



5. Дезэтилатразин



23. Пропазин



24. Тербутилазин

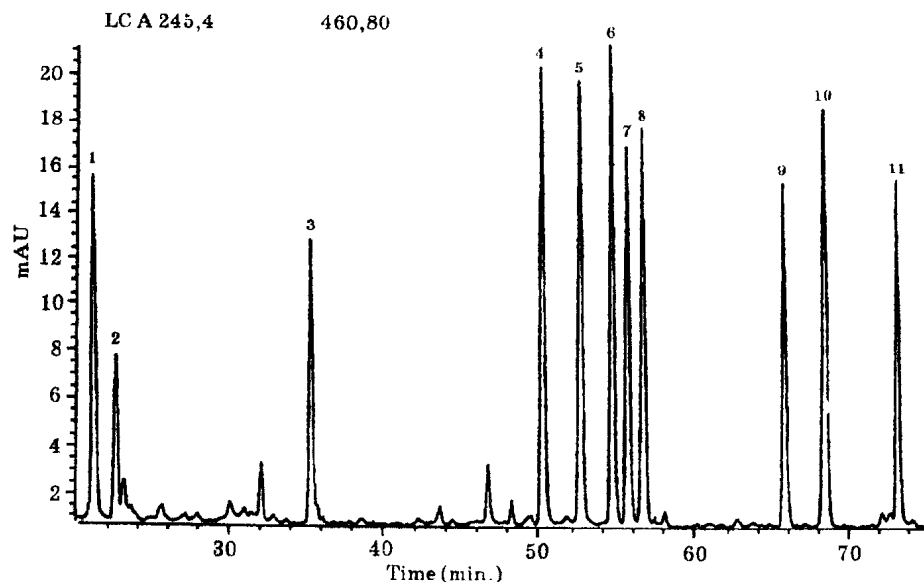


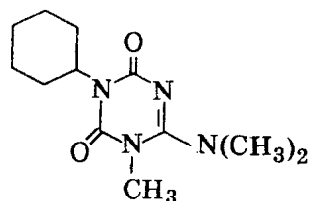
Рис. 11.1. Стандарты на основе фенолмочевин. Пики:

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1. Фенурон | 7. Изопрогун |
| 2. Хлоридазон | 8. Метобромурон |
| 3. Метоксурон | 9. Димефурон |
| 4. Хлортолурон | 10. Лиурон |
| 5. Монолиурон | 11. Хлороксурон |
| 6. Диурон | |

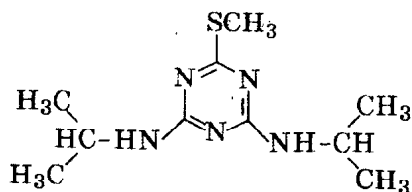
Результаты анализа

Хроматограмма на рис. 11.1 иллюстрирует хорошее разделение при анализе пробы воды, в которую были внесены эталоны гербицидов — фенолмочевин.

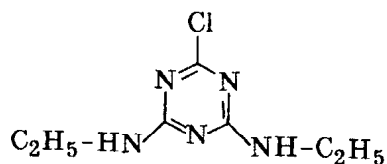
Идентификация неизвестных соединений в пробе производится путем сравнения времен удерживания и УФ-спектров с полученными для стандартных образцов.



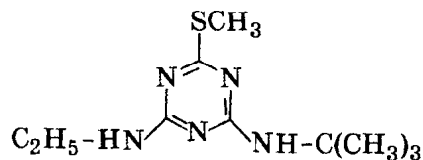
9. Гексазинон



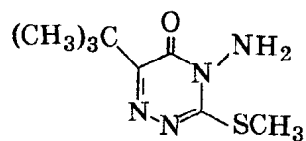
27. Прометрин



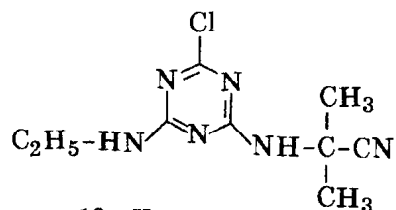
10. Симазин



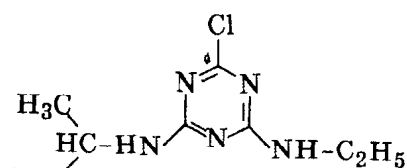
29. Тербутрин



11. Метрибузин



12. Цианазин



15. Атразин

Другие вещества, которые могут анализироваться тем же способом:

- | | |
|----------------------|------------------|
| 3. Фенурон | 18. Изопротурон |
| 4. Хлоридазон | 19. Метобромурон |
| 6. Кримидин | 20. Профам |
| 8. Бромацил | 21. Метазахлор |
| 13. Метабензтиазурон | 25. Линурон |
| 14. Хлортолурон | 26. Хлорексурон |
| 16. Монолинурон | 28. Хлоропрофам |
| 17. Днурон | 30. Метолахлор |

12.3. 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 капилляр-

ной газовой хроматографии с термоионным детектором (КГХ/ТИД).

12.4. Чувствительность

40 ppt при рутинных анализах.

12.5. Описание методик

12.5.1. 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:

- стекловолоконистая фильтровальная бумага;
- микрофильтры с размером пор 0.45 мкм;
- картриджи для ТФЭ, содержащие 1 г силикагеля C18;
- 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

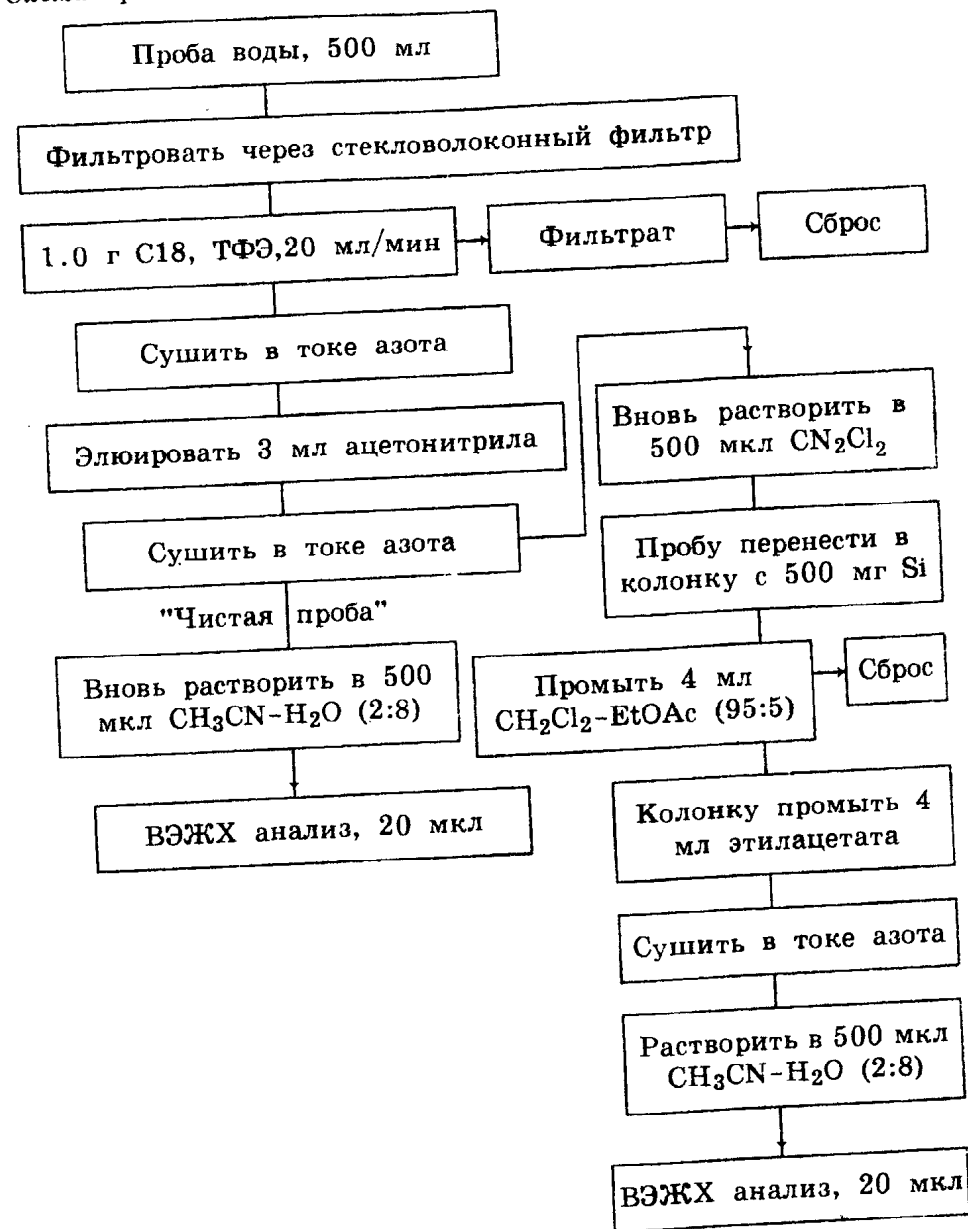
- Картриджи для ТФЭ с фазой C18 кондиционируют последовательным пропусканием 30 мл MeOH и 10 мл H₂O.
- Достаточно большой объем пробы воды (> 500 мл) доводят до pH 6-8.

- Стекловолоконную фильтровальную бумагу промывают метанолом и водой.
- Пробу объемом 500 мл фильтруют через стекловолоконный 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.
- Картридж 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 элюент 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.

Схема проведения анализа



• Установочные данные

• Конфигурация установки

— Жидкостный
хроматограф

НР 1090М

— Детектор

ДМД

• Параметры ВЭЖХ

— Колонка

250 × 2,1 мм, 3 мкм, Гиперсил
ODS

— Расход

0,2 мл/мин

— Подвижная фаза

ацетонитрил/1 р-р М 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 фе-
нилмочевин; 270 нм для
бромацила и метабензтиазу-
рона; 300 нм для метамит-
рона и метрибузина;

— Ширина полосы

4 нм

Результаты

Хроматограмма стандартов пестицидов показана на рис. 12.1. Использование колонки диаметром 2 мм приводит к более высокой чувствительности по сравнению с обычной колонкой 4.6 мм и экономит растворитель.

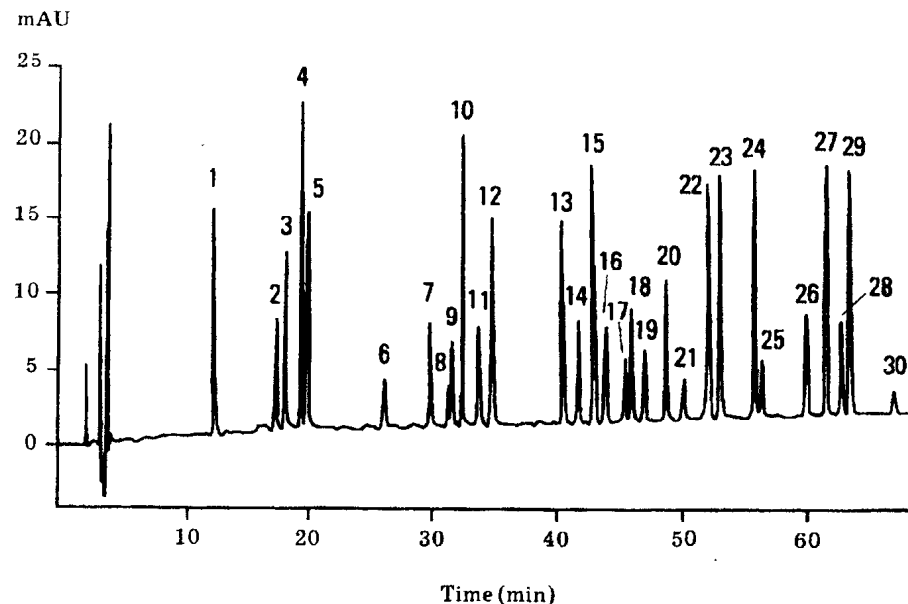


Рис. 12.1. ВЭЖХ хроматограмма стандартов пестицидов.

Пики:

1. Дезизопропилатразин	11. Метрибузин	21. Метазахлор
2. Метамитрон	12. Цианазин	22. Себутилазин
3. Фенурон	13. Метабензтиазурон	23. Пропазин
4. Хлоридазен	14. Хлортолурон	24. Тербутилазин
5. Дезэтилатразин	15. Агразин	25. Лижурон
6. Кримидин	16. Монолинурон	26. Хлорексурон
7. Метоксурон	17. Диурон	27. Прометрин
8. Бромацил	18. Изопретурон	28. Хлорпрофам
9. Гексазинон	19. Метобромурон	29. Тербутрин
10. Симазин	20. Профам	30. Метолахлор

Анализ пробы поверхностной воды показан на рис. 12.2. 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. 12.2, используют для анализа сульфонилмочевин и других пестицидов.

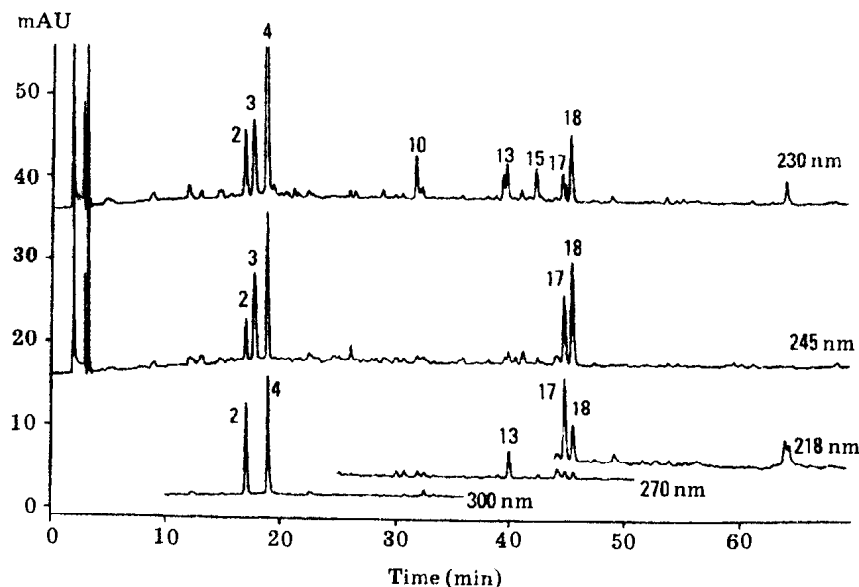


Рис. 12.2. Хроматограмма и отчет ЭВМ о количественном определении пестицидов в экстракте поверхностной воды.

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) рассчитывает вычисленные концентрации вместе с данными о чистоте пика и коэффициенте совпадения спектров.

12.5.2. Методика 2. Твердофазная экстракция с последующим анализом методом КГХ/МС.

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:

— 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 C18;
- 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 (раздел 12.5.1), но остаток растворяют в ацетоне.

Условия проведения анализа

• Установочные данные

• Конфигурация установки

- Газовый хроматограф НР 5890
- Детектор НР 5971А 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 × 250 мкм × 0,25 мкм HT 8 (SGE)
- Расход газа-носителя 0.88 мл/мин, гелий через колонку

— Режим программирования 60°C в течение 1 мин,
температуры термостата 40°C/мин до 150°C,
колонок 4°C/мин до 240°C; 15°C/мин
до 285°C

- Параметры МСД
- Режим работы Селективное детектирование ионов
- Наблюдаемые ионы см. табл. 12.1.

Результаты

Селективное и высокочувствительное детектирование эталонов триазинов продемонстрировано на рис. 12.3.

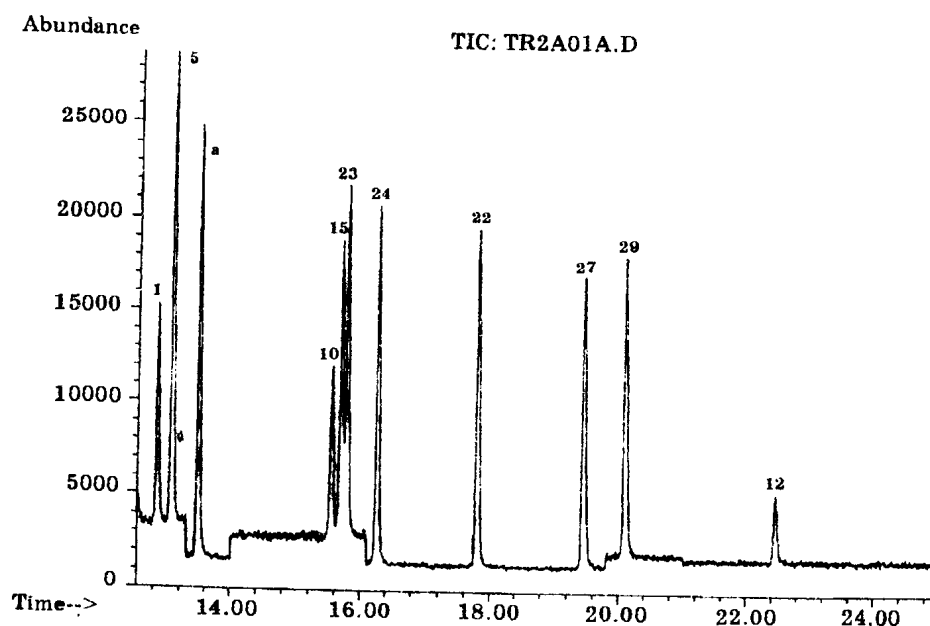


Рис. 12.3. Хроматограмма смеси стандартов триазинов, полученная методом ГХ/МС при селективном детектировании ионов (использован раствор с концентрациями 250 нг/л); (а) дезэтилтербутилазин. Идентификация пиков: см. стр. 203 и 204.

Примечания

1. Селективное детектирование триазинов возможно также при использовании специфического термоионного детектора.
2. Метод применим для анализа донных отложений. Существует описание применения метода (Application Note 228-112), 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. 12.1. Параметры для анализа триазинов в режиме селективного детектирования ионов.

Вещество	Молекулярная масса	Время выхода (мин)	Детектируемые ионы (m/z)			Время детектирования ионов (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

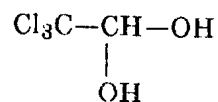
Глава 13. ХЛОРАЛЬГИДРАТ

13.1. Введение

Хлоральгидрат — полярное хлорированное соединение, используемое в производстве ДДТ. Из-за своей токсичности оно включено в список приоритетных для ЕС загрязнителей.

13.2. Формула

Хлоральгидрат



2,2,2-Трихлор-1,1-этандиол

13.3. Принцип метода

Пробы воды подщелачивают до pH 13—14. В щелочной среде анализируемое вещество превращается в хлорорформ, который определяют после стриппинга и концентрирования в ловушке газохроматографически с масс-спектральным детектором.

13.4. Чувствительность метода

5—10 ppb

13.5. Описание методики

13.5.1. 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 пипеток;
- 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.
- Аликвотную часть пробы (25 мл) переносят в установку ПЛ.

Условия проведения анализа на капиллярном хроматографе с МСД

• Установочные данные

• Конфигурация

установки

— КГХ/МС

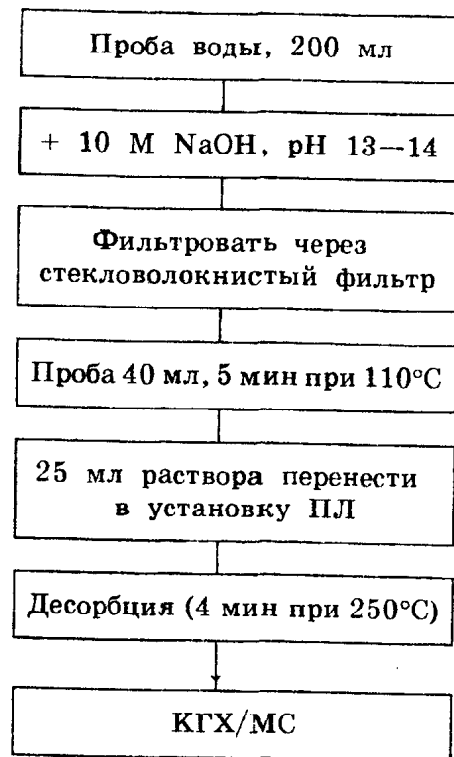
— Установка ПЛ

та же установка, что и в главе 2 для летучих органических соединений
LSP 2000-Tekmar
ALS 2050-Tekmar

• Параметры LSP 2000

- Газ для продувки гелий
- Ловушка Вокарб 4000 (Supelco)
- В режиме ожидания 35°C

Схема проведения анализа



- Продувка 10 мин
- Охлаждение МСМ до 0°C
- Предварительное нагревание 245°C
- Десорбция 4 мин при 250°C
- Нагрев 5 мин при 280°C
- BGV отключен
- Автодренаж включен
- Клапан 100°C
- Линия 200°C
- Температура установки 40°C
- Нагрев печи МСМ 90°C
- 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.

Глава 14. ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ И ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Наиболее важные изобретения в капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии сделаны в течение последних десяти лет. Технологические усовершенствования в обеих областях, основанные на известных, но ранее не использовавшихся принципах, продолжают стремительно внедряться в практику. К числу наиболее значительных успехов относится развитие высокоскоростной капиллярной газовой хроматографии на колонках сверхмалого диаметра, создание систем ввода проб большого объема в капиллярные колонки, сочетание капиллярной газовой хроматографии и времяпролетной масс-спектрометрии, и сочетание микронасадочной жидкостной хроматографии с масс-спектроскопией, а также внедрение различных "многомерных" методов анализа, включающих сочетания типа КГХ/КГХ, ЖХ/КГХ и ЖХ/ЖХ.

Приведенная на рис. 14.1 хроматограмма смеси растворителей, полученная с использованием капиллярной колонки (12.5 м) с внутренним диаметром 50 мкм и пленкой метилсиликона толщиной 1 мкм, демонстрирует современный уровень развития капиллярной газовой хроматографии.

Ожидается, что создание новых систем дозирования, пригодных для рутинных анализов, обеспечит сочетание таких качеств как большая скорость анализа и высокое разрешение при введении в капиллярную колонку проб большого объема.

В недавно опубликованной статье [1] анализ полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов осуществляли на новой многомерной системе КГХ/КГХ/МС, что позволило произвести одновременное разделение изомеров тетра-, пента- и гексахлорзамещенных дибензодиоксинов и дибензофуранов на полярной колонке и анализ гепта- и октахлорзамещенных дибензодиоксинов и дибензофуранов на неполярной колонке. Ввод пробы с программированием температуры, осуществляемый в режиме выдувания растворителя, позволяет дозировать пробы достаточно больших объемов, и обеспечивает чувствительность на уровне, типичном для сочетания капиллярной газовой хроматографии и масс-спектроскопии высокого разрешения. "Онлайновая" система ЖХ/КГХ обеспечит экоаналитика многими возможностями для подготовки и обогащения проб, содержащих следовые

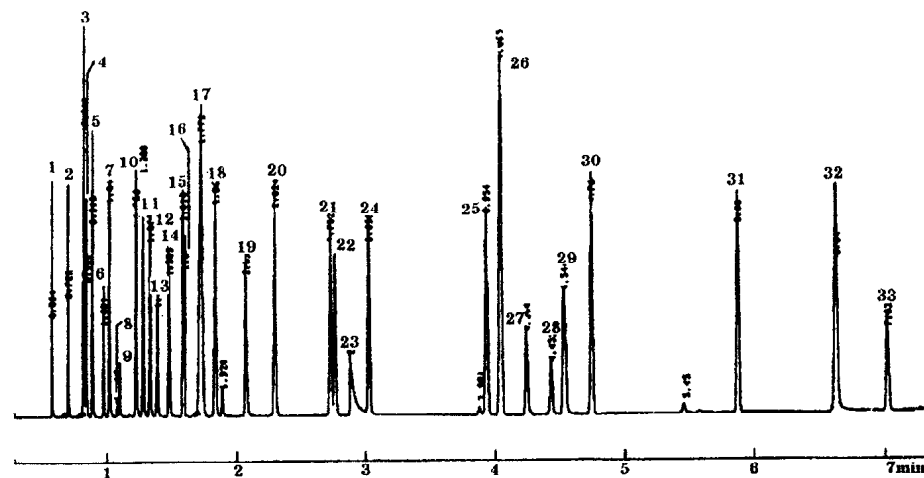


Рис. 14.1. Разделение смеси растворителей на капиллярной колонке малого диаметра. Пики:

(1) метанол	(13) хлороформ	(25) н-бутиловый эфир
(2) этанол	(14) тетрагидрофуран	+ м-ксилол
(3) ацетон	(15) н-бутанол	(26) п-ксилол
(4) диэтиловый эфир	(16) 1,2-дихлорэтан	(27) циклогексанол
(5) этилформиат	(17) бензол	(28) о-ксилол
(6) дихлорметан	(18) изооктан	(29) диметилмалонат
(7) н-пропанол	(19) п-диоксан	+ циклогексанон
(8) сероуглерод	(20) метилизобутил-кетон	(30) анизол
(9) транс-1,2-дихлор-этилен	(21) толуол	(31) фенол
(10) метилэтилкетон	(22) этилпропилкетон	(32) бензиловый спирт
(11) этилацетат	(23) диметилформамид	(33) дибутилкетон
(12) цис-1,2-дихлорэтилен	(24) бутилацетат	

количества анализируемых веществ. Заинтересованные этой темой читатели могут обратиться к прекрасной книге К. Гроба [2].

Сверхкритические жидкости обладают некоторыми характеристиками, которые делают привлекательным их использование и в качестве подвижной фазы в процессе хроматографирования, и для селективной экстракции органических компонентов из различных матриц.

[1] F. David, P. Sandra, A. Hoffmann and J. Gerstel (1992) Chromatographia, 34, p. 259.

[2] K. Grob (1991) On-Line Coupled LC-GC. Huthig Verlag GmbH, Heidelberg.

Благодаря внедрению новой техники, основанной на использовании сдвоенных колонок, а также совершенствованию приборного обеспечения, сверхкритическая хроматография (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.

В качестве яркой иллюстрации возможностей сверхкритической хроматографии можно привести примеры разделения всего лишь за шесть минут шестнадцати приоритетных ПАУ (рис. 14.2), или сложной смеси пестицидов с использованием сдвоенных колонок (рис. 14.3).

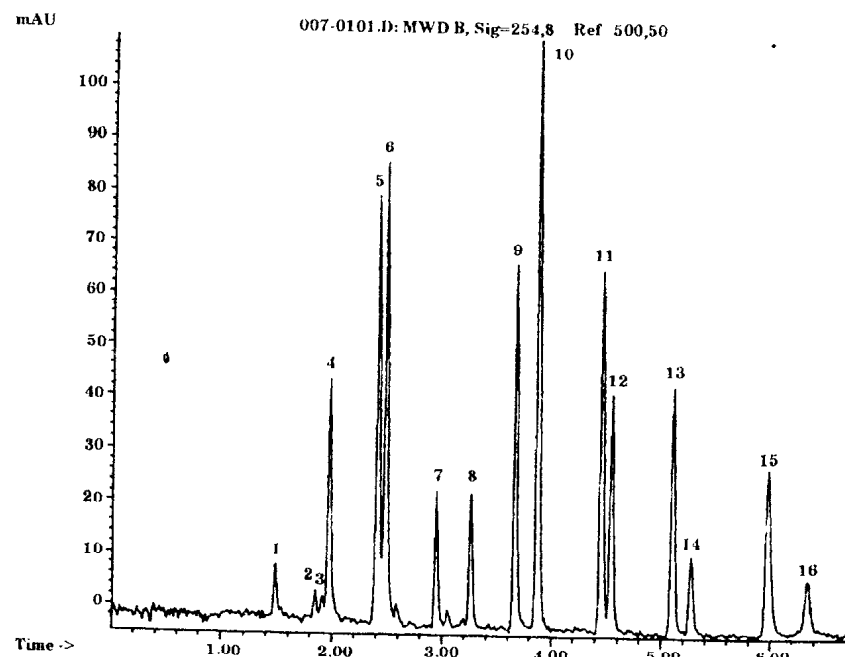


Рис. 14.2. Сверхкритическая хроматография стандартной смеси ПАУ. Названия компонентов смеси приведены на рис.4.1

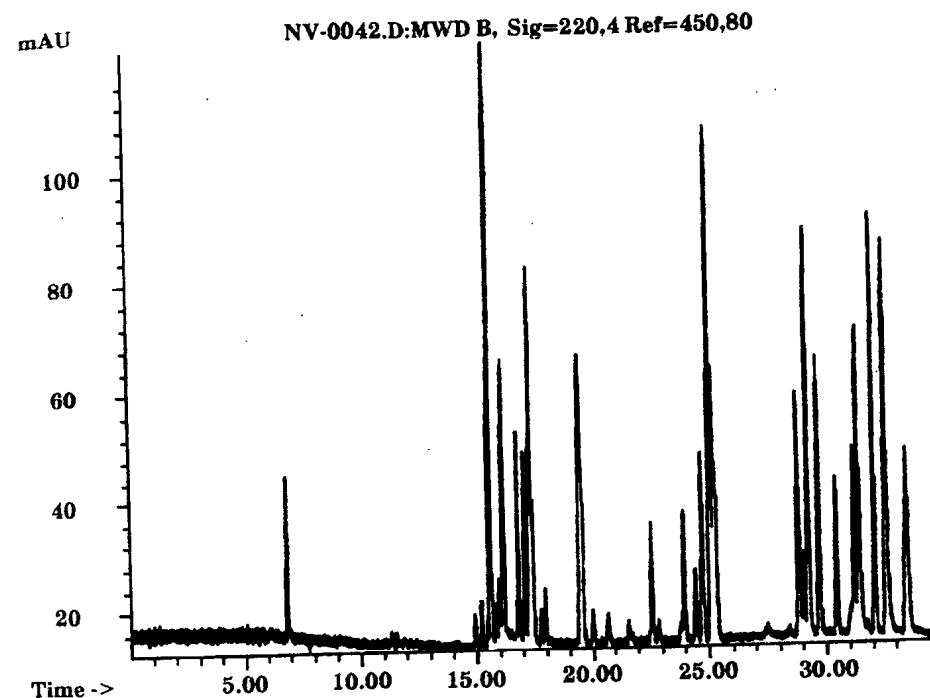


Рис. 14.3. СКХ смеси пестицидов.

Хотя принцип экстракции "сверхкритической" жидкостью известен достаточно давно (она используется, например, для извлечения кофеина из кофе), в аналитических целях СКЭ стала применяться только недавно. Аналитики вновь открыли этот метод в качестве мощного и селективного инструмента пробоподготовки, легко сочетающегося с хроматографическими методами разделения. Наиболее важными характеристиками сверхкритической экстракции являются высокие уровни выхода при сравнительно небольшой продолжительности экстракции (обычно 30 мин) и высокая селективность. Схема на рис. 14.4 иллюстрирует принципы обеспечения селективности, используемые в современных приборах для СКЭ. Они обеспечиваются за счет применения полярных и неполярных модификаторов подвижной фазы, контроля за плотностью и температурой сверхкритической жидкости в ходе экстракции, выбора наполнителя для

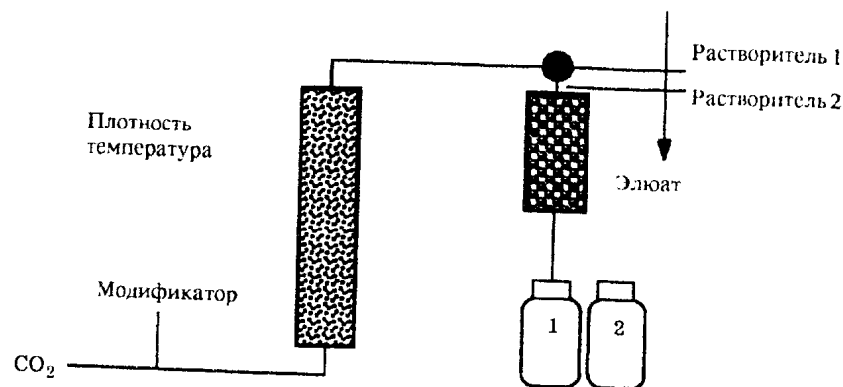


Рис. 14.4. Способы обеспечения селективности при экстракции сверхкритической жидкостью.

ловушки и, наконец, выбора растворителей для вытеснения сорбата из ловушки.

Сверхкритическая 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 соответствующим интерфейсом и функционируют как единой целое). С момента внедрения автоматических устройств для перемещения сосудов с отобранными пробами от установки для СКЭ к автосамплерам газовых и жидкостных хроматографов, различие между этими двумя вариантами фактически исчезло или стало весьма небольшим. Сравнения, приведенные ниже, могут помочь читателю решить, какой из них наиболее приемлем для специфических условий его работы.

— СКЭ в режиме "on-line" За: высокая чувствительность, меньшее загрязнение (?), полная автоматизация,...

Против: Эффекты "памяти", матричные эффекты, одноразовый анализ (повторяемость ?), объем пробы слишком мал для представительного анализа,...

— СКЭ За: в режиме "off-line"

Большие объемы пробы, возможность проведения различных анализов (повторяемость), возможность применения различных методов разделения, полная автоматизация, простота управления, возможность применения дополнительной очистки и дериватизации,...

Против: Более низкая чувствительность (большие дозируемые объемы!),...

В природоохранных лабораториях СКХ применяют, в основном, при анализе твердых проб (донные отложения, почва, твердые отходы и т. д.), однако она может быть также использована и при анализе воздуха (для экстракции сорбционных трубок, содержащих тенакс, активный уголь или полипеноуретан) или анализе воды (также для экстракции картриджей или мембранных дисков).

В противоположность миниатюризированной жидкостной хроматографии, которая продолжает медленно развиваться, количество публикаций, посвященных "электро-управляемым" ("electro-driven") методам разделения, возрастает экспоненциально, поддерживаемое быстрым развитием рынка приборов. Возможные области применения как капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), так и мембранной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) описаны в публикациях, посвященных разделению катионов и анионов, феноксиуксусных кислот, гербицидов и пестицидов, поверхностно-активных веществ, препаратов для дезинфекции, полиядерных ароматических углеводородов, хлорированных фенолов, крезолов, нитрофенолов, нитротолуолов, нитронафталинов и т. д. Только недостаточная чувствительность сдерживает широкое применение упомянутых методов разделения в качестве инструментов для рутинных анализов. Однако уже сейчас усовершенствования отдельных узлов аппаратуры для капиллярного электрофореза приводят к существенному повышению чувствительности, порой обеспечивающему возможность анализа загрязняющих веществ при их концентрациях в воде на уровне ppb и ppt.

Появление новых, более чувствительных методов аналитического контроля определенных соединений не должно автоматически приводить к принятию более строгих регулирующих

норм; такие нормы скорее должны устанавливаться исходя из экотоксикологических характеристик поллютантов. Полезнее, очевидно, бороться не за достижение предельно высокой чувствительности при анализе известных загрязняющих веществ, а за использование новых методологий для расширения круга определяемых компонентов. В настоящее время внимание экоаналитиков чаще всего сосредоточено на поиске в объектах окружающей среды вполне определенных соединений, тогда как с точки зрения экотоксикологии большой интерес могут представлять все еще находящиеся вне поля зрения метаболиты и продукты разложения этих поллютантов.

Когда руководителей лабораторий спрашивают, что служит наибольшим препятствием на пути повышения точности, воспроизводимости и производительности, ответ почти всегда только один: — "Пробоподготовка". Будучи областью, где тратится больше всего времени и совершается больше всего ошибок, пробоподготовка является первой в числе сфер применения надежной и экономичной автоматизации. По мере того как разрыв между количеством проводимых анализов и численностью квалифицированного персонала увеличивается, лаборатории стремятся к полной автоматизации всех стадий — пробоподготовки, анализа и составления отчета. К счастью, уже создано и внедряется приборное обеспечение, которое соответствует этим потребностям.

По сравнению с полностью автоматизированными системами для анализа специфических групп загрязнителей, таких как ранее упоминавшиеся анализаторы ПАУ или пестицидов, следующее поколение анализаторов будет предлагать гораздо более широкий выбор применения, основываясь на развитии систем для автоматического измерения микропримесей органических компонентов в поверхностных водах (SAMOS). Стандартные мониторы для скрининга летучих органических соединений работают в ней в режиме "on-line" с применением хорошо известного метода продувки с промежуточным концентрированием в ловушке. При этом аликвота воды автоматически закачивается в сосуд для экстракции и анализируется газохроматографически с пламенноионизационным или масс-спектральным детектором. Система SAMOS, недавно разработанная исследовательской группой различных институтов — участников программы "Бассейн Рейна" для определения в режиме "on-line" полярный пестицидов в воде, включает в себя аппаратуру для газовой и жид-

костной хроматографии (SAMOS LC, SAMOS GS, SAMOS LC/MS).

В системе SAMOS пробу воды прокачивают через одну или несколько форколонок, заполненных сорбентом для твердофазной экстракции, на которых происходит адсорбция и обогащение анализируемых компонентов. После этого соединения десорбируют подходящим растворителем и вводят в жидкостный газовый хроматограф, снабженный соответствующим детектором и устройством для обработки информации, которое может быть, в свою очередь, соединено с устройством оповещения об опасности.

Система SAMOS, установленная недавно на реке Мейзе, немедленно зарегистрировала присутствие в воде пестицида диурон в концентрации 1.5 ppb, что привело к закрытию на один месяц водозабора питьевой воды. Система SAMOS (HP 1090 Win/SPE) объединила устройство для подачи растворителя и пробоподготовки фирмы "Спарк Холланд" и установку фирмы "Хьюлетт Паккард", состоящую из ВЭЖХ HP 1090M с детектором на диодной матрице и HP Chemstation (рис. 14.5).

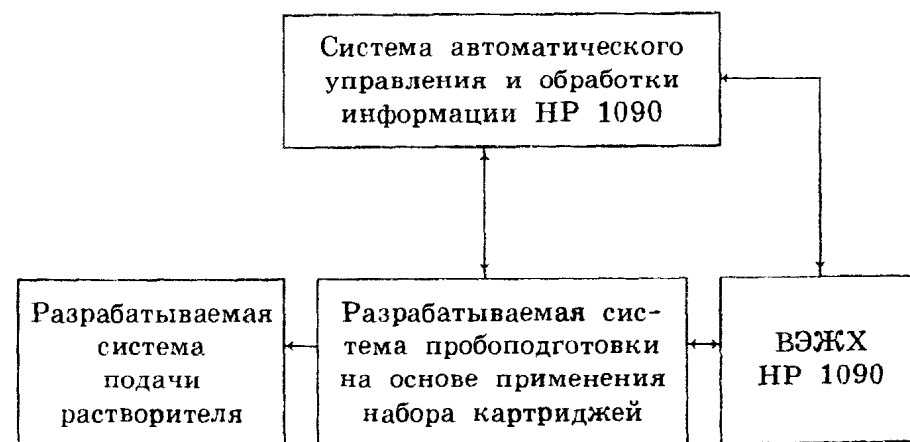


Рис. 14.5. Система автоматического определения содержания микропримесей органических загрязняющих веществ в поверхностной воде.

Контролируемая программным обеспечением, созданным для самостоятельной работы в режиме "on-line", система улавливает полярные пестициды на форколонках, заполненных сорбентом PLRP-S (сополимер стирола и дивинилбензола, фирма Hamilton). Для предотвращения закупорки и/или проявления эффектов

памяти, система автоматически меняет форколонки между анализами.

В процессе исследований в пробу воды Рейна было добавлено 27 полярных пестицидов (табл. 14.1) в концентрациях от 0.25 до 1 ppb. Из хроматограммы на рис. 14.6 можно видеть, что предел детектирования этой системы ниже так называемого "уровня беспокойности" (1 ppb) и, тем более, "уровня тревоги" (3 ppb).

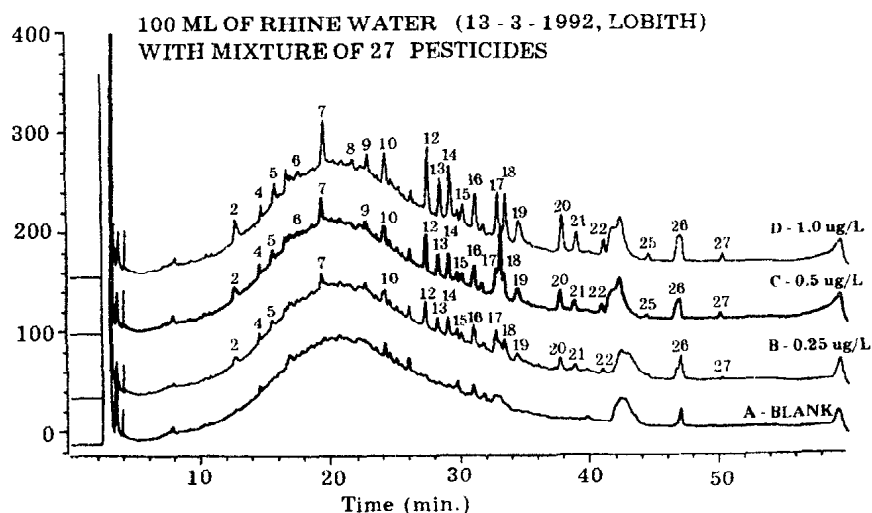


Рис. 14.6. Разделение полярных агрохимикатов, добавленных в воду из Рейна. Перечень компонентов приведен в табл. 14.1.

Таблица. 14.1. Пестициды в пробе воды из Рейна и водопроводной воде.

1. Анилин	14. Диурон
2. Карбендазим	15. Метабромурон
3. 1-(3-Хлор-1-гидроксифенил)-3,3-диметилмочевина	16. Метазахлор
4. Метамитрон	17. Пропазин
5. Хлоридазон	18. Варфарин
6. Диметоат	19. 3,3-Дихлорбензидин
7. Монометилметоксурон	20. Барбан
8. Альдикарб	21. Алахлор
9. Бромацил	22. Нитралин
10. Цианазин	23. Дивосеб
11. 2-Нитрофенол	24. Динотерб
12. Хлортолурун	25. Фоксим
13. Атразин	26. Нитрофен
	27. Трифлуралин

В случае некоторых веществ могут быть достигнуты еще более низкие пределы детектирования, что иллюстрируется совпадением библиотечных спектров для УФ диапазона и спектров, полученных при анализе воды р. Рейн, в которую был добавлен пестицид атразин (рис. 14.7).

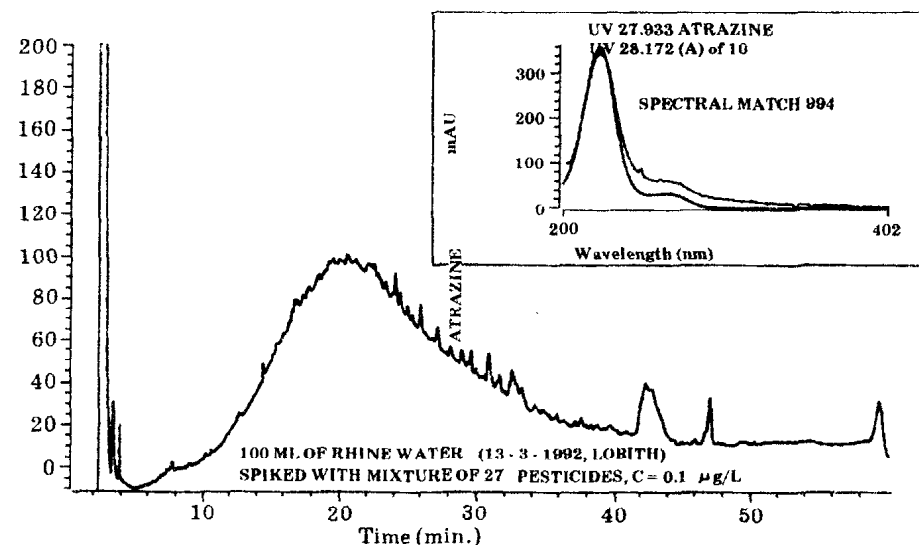


Рис. 14.7. Хроматограмма и спектр в УФ области пробы воды Рейна, содержащей 0.1 ppb атразина.

Такая чувствительность обеспечивает возможность мониторинга питьевой воды согласно требованиям ЕС на уровне допустимого предела концентраций для отдельных пестицидов (0.1 ppb) и для суммарного их содержания (0.5 ppb). На рис. 14.8 показаны результаты анализа пробы питьевой воды при таком низком уровне концентраций пестицидов.

Как система SAMOS GC/MSD, так и SAMOS LC/MS может проводить анализ микропримесей благодаря высокой чувствительности масс-спектроскопического детектирования, особенно в режиме селективного детектирования ионов. В установках ЖХ/МС для выяснения структуры неизвестных веществ может быть использован интерфейс типа "particle beam", в то время как максимальная чувствительность при подтверждающем анализе достигается при использовании интерфейсов типа "thermospray" и "electrospray".

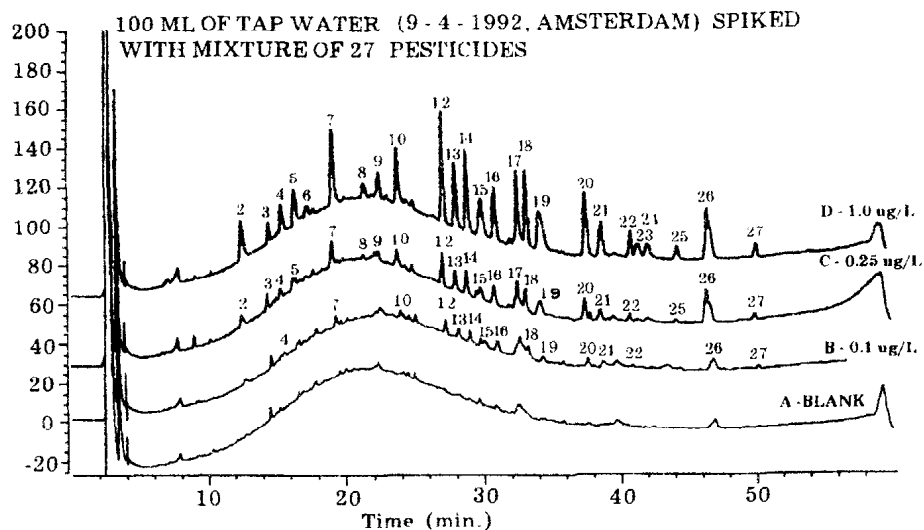


Рис. 14.8. Проба питьевой воды, в которую добавлено 27 пестицидов на уровне концентраций 0.1–1.0 мкг/л.

Устройство пробоподготовки HP 7686 PrepStation является новым прибором, сконструированным для объединения всех стадий — пробоподготовки, анализа и обработки данных. Это устройство может функционировать в сочетании как с жидкостным, так и с газовым хроматографом.

Модуль пробоподготовки работает в сочетании с передаточным устройством сосудов автосамплера HP 7673, что позволяет переносить сосуды на PrepStation, где осуществляются различные стадии пробоподготовки. Фирмой выпускается как базовый модуль, так и модуль для твердофазной экстракции и фильтрации, причем оба оборудованы сочетанием смесительное устройство/считывающее устройство полосчатого кода. В табл. 14.2 приведен список всех функций пробоподготовки, которые могут быть осуществлены при использовании такой установки.

При объединении различных функций методы пробоподготовки могут быть полностью автоматизированы. Например, анализ микропримесей путем твердофазной экстракции, за которой следует дериватизации, жидкостно-жидкостное фракционирование, замена растворителя и "холодный" прямой ввод в колонку, могут осуществляться как один "метод". Многофункциональное программное обеспечение системы позволяет оптимизировать задания, используя время, в течение которого осущест-

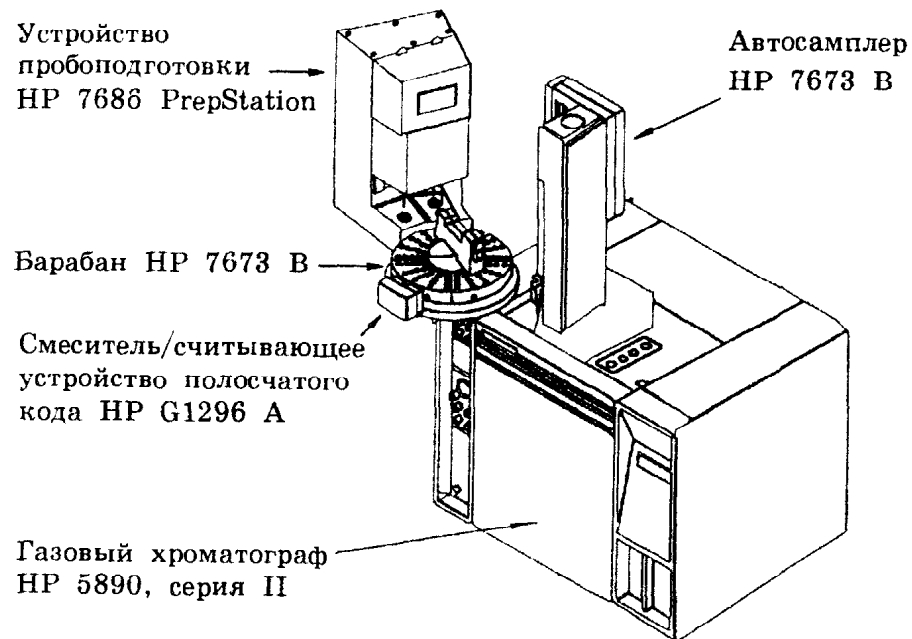


Рис. 14.9. Установка HP 7686 PrepStation.

вляется хроматографирование, для подготовки следующего образца. Такая четко дифференцированная во времени пробоподготовка имеет то преимущество, что каждая проба подготавливается по единой процедуре.

Последние направления в развитии приборного обеспечения определенно помогут аналитикам, которые работают в соответствии с нормами good laboratory practice (GLP) — "хорошей лабораторной практики" и good automated laboratory practice (GALP) — "хорошей лабораторной автоматизированной практики". В идеальном случае лаборатории, заключающие контакты на выполнение экоаналитических исследований, должны работать в соответствии с нормами GLP и нормами Международной Организации Стандартов (ISO). Большинство стран имеют официальную организацию, ответственную за мониторинг и введение лабораторных стандартов; они могут также контактировать с любыми лабораториями, желающими пройти аккредитацию. Совсем недавно две такие официальные организации были созданы для координации и гармонизации аккредитации лабораторий в Европе. Это — Western European Calibration Cooperation

Таблица 14.2. Функции, осуществляемые установкой HP 7686 PrepStation.

Функция	Операции
*Базовый модуль	
- Распределение/аспирация	Разбавление (линейное или серийное) Добавление внутреннего стандарта Перенос жидкости Приготовление калибровочных смесей
- Выпаривание/продувка газом	Регулирование величины pH Удаление растворителя Отдувка и высушивание Концентрирование Создание поверхностного слоя из инертного газа
- Нагревание	Дериватизация Коицентрирование
*Модуль ТФЭ/фильтрации (включает все перечисленные выше функции базового модуля)	
- ТФЭ	Селективное обогащение пробы Удаление частиц Фильтрация
*Считывающее устройство полосчатого кода/смеситель	
- Смешивание	Гомогенизация Составление смеси Твердо-жидкостная экстракция
- Считывающее устройство полосчатого кода	Отслеживание пробы Идентификация образца

(WECC) — Западноевропейское объединение в области калибровки и Western European Laboratory Accreditation Cooperation (WELAC) — Западноевропейское объединение по аккредитации лабораторий. Обе организации имеют целью повышение качества и возможностей проведения измерений и контроля их результатов в промышленности и торговле, а также внедрение Европейских стандартов EN 45001 и критериев "Руководства ISO/ITC 25" для аккредитации лабораторий. Аккредитация, основанная на этих критериях, удостоверяет качество системы и методик, а также технические возможности лаборатории для выполнения прецизионных анализов. Процедура аккредитации включает, в частности, проверку квалификации штата, точность и надежность аналитических методов, наличие стандартных рабочих методик

и их применение. WELAG имеет ряд лиц для контакта в большинстве европейских стран. Следующий список приводится с любезного разрешения организации NAMAS.

Austria

Dr. Eva Dolak
Bundesministerium für
Wirtschaftliche Angelegenheiten
Hauptstraße 55-57
A-1031 Wien
Tel: 43/1 711 02249
Fax: 43/1 714 3582

Denmark

Mr. K. T. Jakobsen
Danish Accreditation Service
(DANAK)
National Agency of Industry &
Trade 137, Tagensvej
DK-2200 Copenhagen
Tel: 45/45 931 1144
Fax: 45/31817 068

France

Mr. R. Laverne
RNE Secretariat Permanent
Reseau National d'Essais
77 rue du Père Corentin
F-75014 Paris
Tel: 33/140 52 05 70
Fax: 33/140 5
2 05 71

Greece

Mrs. M. Pitsika
Hellenic Organisation for
Standardisation (ELOT)
313 Acharnon Street
GR-11145 Athens
Tel: 30/1202 2345
Fax: 30/1202 0776

Belgium

Dr. G. V. Merken
Organisation Beige des Labo-
ratoires d'Essais (BELTEST)
Ministerie van Economische
Zaken, Central Laboratorium
Rue de la Senne 17A
B-Bruxelles 1000
Tel: 32/2 511 7769
Fax: 32/2 514 4756

Finland

Dr. T. Hattula
Centre for Metrology & Accreditation (FINAS)
PO Box 239 (Lonnrotinkatu 37)
SF-00181 Helsinki
Tel: 358/0 616 71
Fax: 358/0 616 7467

Germany

Dr. B. Steffen
Deutscher Akkreditierungs Rat
(DAR)
Bundesanstalt für Materialfor-
schung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Tel: 49/30 810 41710
Fax: 49/30 810 41717

Iceland

Mr. A. Thorsteinsson
Iceland Bureau of Legal Metro-
logy
PO Box 8114
IS-128 Reykjavik

Tel: 354/1681 122
Fax: 354/1685 998

Ireland

Dr. F. Smyth
Irish Laboratory Accreditation
Board (ILAB)
Glasnevin
IR-Dublin 9
Tel: 353/1 370 101
Fax: 31/10 413 3557

Portugal

Mr. J. Martins
Instituto Portugues de Qualida-
de (IPQ)
Rua José Estavao 83A
P-1199 Lisboa Codex
Tel: 351/1 523 978
Fax: 351/1 353 0033

Sweden

Mr. E. Ettarp
SWEDAC
PO Box 878
S-50115 Boras
Tel: 46/33 177 700
Fax: 46/33 101 392

United Kingdom

Mr. W. T. K. Henderson
NAMAS Executive
National Physics Laboratory
Queens Road
Teddington
GB-Middlesex TW11 OLW
Tel: 44/81 943 6266
Fax: 44/81 943 7134

Italy

Dr. S. Allulli

SINAL

Via Campania 31
I-00187 Roma
Tel: 39/6 487 1176
Fax: 39/6 481 4563

Norway

Dr. L. Halbo
National Accreditation Norway
Direktoratet for Maleteknikk
POBox 6832 - St Olavs Plass
N-0130 Oslo 1
Tel: 47/2 220 0226
Fax: 47/2 220 7772

Spain

Mr. R. Visiers
Red Espanola de Laboratoires de
Ensayo (RELE)
Avda. De Concha, 65, 2
SP-28016 Madrid
Tel: 34/1 564 9678
Fax: 34/1 563 0454

Switzerland

Mr. H. P. Ischi
Swiss Federal Office of
Metrology Lindenweg 50
CH-3084 Wabern
Tel: 41/31 963 3412
Fax: 41/31 963 3210

Secretary of WELAC

Mr. B. E. Broderick
NAMAS Executive
National Physics Laboratory
Queens Road
Teddington
GB-Middlesex TW11 OLW
Tel: 44/81 943 6554
Fax: 44/81 943 7134

В странах, где нет таких официальных организаций, лабора-
тории могут обращаться к зарубежным учреждениям. Лаборато-
рии могут, например, запросить аккредитацию у ЕРА США
и после успешного прохождения межлабораторных испытаний
(тестов "round robin"), будут аккредитованы для контракт-
ных работ с ЕРА.

В заключение мы хотели бы высказать некоторые дополни-
тельные соображения. Иногда приводятся аргументы против
жестких требований "природоохранных методологий", предписы-
ваемых ЕРА США. С другой стороны, нормы предельно допусти-
мых концентраций, определенные директивами ЕС, допускают
большую гибкость в отношении выбора методов, но это приводит
к большому разбросу получаемых результатов. В идеальном
случае контрактные лаборатории должны участвовать в програм-
мах проверки качества (round robin — в данном случае "передача
по кругу") для постоянного совершенствования "предпочтитель-
ных" методов. К сожалению, эти программы весьма дороги.
Центральная программа проверки качества, проводимая ЕС,
должна уменьшить их стоимость и позволить лабораториям
в Центральной Европе принять в них участие и своевременно
получить аккредитацию.

Другая проблема, вызывающая нашу обеспокоенность, касает-
ся сосредоточения внимания на специфических загрязнителях
и скорости, с которой пополняется список ЕС приоритетных за-
грязнителей. С нашей точки зрения, больший упор должен быть
сделан на мониторинг микропримесей всех загрязнителей,
а не только на анализ нормируемых компонентов, ибо зачастую
обнаруживаемые в значительных количествах компоненты не
принимаются во внимание, поскольку они не включены в прио-
ритетный список.

Заключительное слово о людях, осуществляющих эту важную
работу. Важно, чтобы экохимические анализы проводились
хорошо обученными специалистами, и чтобы число мужчин
и женщин, достаточно квалифицированных для данной работы,
не снижалось. Университеты и высшая техническая школа
должны сыграть важную роль в решении этой задачи.

ЛИТЕРАТУРА

Глава 1

- M. Godefroot, M. Stechele, P. Sandra and M. Verzele. J. High Resolution Chromatogr. & Chrom. Comm., 5 (1982) 75.
- K. Grob and F. Zurcher, J. Chromatogr., 117 (1976) 285.
- M. Klee. GC Inlets - An Introduction, Hewlett-Packard (1990).
- S. Stafford. Electronic Pressure Control in GC, Hewlett-Packard (1993).
- F.W. Karasek and R.E. Clement. Basic Gas Chromatography - Mass Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1988).
- W. Herres. Capillary Gas Chromatography - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Huthig, Heidelberg (1987).
- Р.Баффингтон. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии в высокочастотном разряде для газовой хроматографии. М.: Мир (1994), 80 с.
- Б.В.Иоффе и Д.А.Витенберг. Установление молекулярных формул органических соединений по данным масс-спектрического и атомно-эмиссионного хроматографического детекторов. Ж. аналит. химии, т. 50 (1995).
- А.Г.Витенберг и Б.В.Иоффе. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия (1982), 280 с.

Глава 2

- J.S. Ho. EPA method 502.2, Rev. 2.0 (1989) US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268.
- J.W. Eichelberger and W.L. Budde. EPA method 524.2. Rev. 8 (1989) US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268.
- Linda Doherty. Analysis of Volatile Organics in Drinking Water with an OI 4460A Purge and Trap and an HP GC/MS System. HP Application Note 23-5091-2477E (1991).
- W.G. Jennings and A. Rapp. Sample Preparation for Gas Chroma-

tographic Analysis. Hüthig, Heidelberg (1983), pp. 17-24.

M.S. Klee. GC Inlets - An Introduction, HP Publication 5958-9468 (1990), pp. 95-105.

I. Temmerman, F. David, P. Sandra, and R. Soniassy. GC Analysis of Trihalomethanes by Direct Aqueous Injection Using Cool On-Column Injection and Electron Capture Detection. HP Application Note 5091-1675E (1991).

Глава 3

J.W. Eichelberger, T.D. Behymer and W.L. Budde. EPA method 525, Revision 2.1 (1988). US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268.

Linda Doherty. Analysis of Semi-Volatiles Organics in Drinking Water (EPA Method 525). HP Application Note GC/MS 90-2 (1990).

EPA method 625, Federal Register. Vol. 49, No 209 (1984). US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268.

Глава 4

M.L.Lee, M.V. Novotny and K.D. Bartle. Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. Academic Press, NY, USA (1981).

J.W. Eichelberger, T.D. Behymer and W.L. Budde. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water. Environmental monitoring systems Lab., Cincinnati, OH, USA (1988), 325 pp.

H.G. Kicinski, S. Adamek and A. Kettrup. Trace Enrichment and HPLC Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chromatographia, 28 (1989) 203.

A. Gratzfeld-Huesgen, R. Schuster and H. Schulenberg-Schell. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by HPLC. HP Application Note 12-5091-7260 E (1993).

F. David, P. Sandra, S. Stafford and B. Slavica. Improved Sensitivity for the Analysis of Organochlorine Pesticides by CGC/ECD Using Pressure-Pulsed Splitless Injection. HP Application Note 228-222 (1993).

Глава 6

R. Schuster. Determination and Identification of Polychlorophenols in Waste Water. HP Application Note 12-5953-0085 (1983).

C. Schlett and B. Pfeifer Determination of Substituted Phenols Below the Threshold Value of Odours. Vom. Wasser, 79, 65-74 (1992).

Глава 7

G. Böer, C. Schlett and H.P. Thier. Bestimmung von substituierten Anilinen in Wasser durch Gaschromatographie nach Festphasenextraktion. Z. Wasser-Abwasser Forschung, 23 (1990) 220.

G. Böer. Rückstandsanalytik und Verhalten von Anilinen in Oberflächenwasser und bei der Aufbereitung zu Trinkwasser. Dissertation Uni. Münster (July 1992).

B. Scholtz and N. Palauschek. In The Determination of Substituted Aromatic Amines in Water and Sediment Samples. Fresenius Z. Anal. Chem., 331(1988)282.

Глава 8

A. Gratzfeld-Huesgen and R. Schuster. HPLC Analysis of Benzidines and Other Amines with Amperometric Detection. HP Application Note 12-5952-1549.

Глава 9

D. Quaghebeur. Water Pollution Research Report 1. Analytical Methodologies for Selected Organic Pollutants in the Aquatic Environment. Proc. Workshop COST 641, Berlin (30th September - 1st October 1986), EVR 11070, pp. 8.

S. Schmidt. Water Pollution Research Report 1. Analytical Methodologies for Selected Organic Pollutants in the Aquatic Environment. Proc. Workshop COST 641, Berlin (30th September - 1st October 1986), EVR 11070, pp. 12.

E. Zietz and F. Haag. Water Pollution Research Report 1. Analytical Methodologies for Selected Organic Pollutants in the Aquatic Environment. Proc. Workshop COST 641, Berlin (30th September - 1st October 1986), EVR 11070, pp. 54.

J. Greaves and M.A. Unger. Biomed. Envir. MS, 15 (1988) 565.

J.R. Ashby and P.J. Craig. Science of the Total Environment, 78 (1989) 219.

W.M. Dirkx, W.E. Van Mol, R.J. Van Cleuvenbergen and F.C. Adams. Fresenius Z. Anal. Chem., 335 (1989) 769.
F. David and P. Sandra. Analysis of Organotin Compounds Using the HP 5921A Atomic Emission Detector. HP Application Note 228-134 (1991).

F. H. Frimmel, T. Gremm, R. Soniassy and T. Bandemer. Analysis of Organotin Compounds in Water, Sediments and Sludge by Combined High-Performance Gas Chromatography and Atomic Emission Detection. HP Application Note 228-220 (1993).

R. Lobinski, W.M. Dirkx, M. Ceulemans and F.C. Adams. Anal. Chem., 64 (1992) 159.

D. Chakraborti, W.R. De Jonghe, W. E. Van Mol, R.J. Van Cleuvenbergen and F.C. Adams. Anal. Chem., 56 (1984) 2692.

Глава 10

C. Schlett. Gaschromatografischen Bestimmung polarer Pflanzenschutzmittel in Trink- und Rohwässern. Z. Wasser-Abwasser-Forschung, 23 (1990) 32-35.

R. Schuster, A. Gratzfeld-Huesgen. Analysis of Phenoxy-acid Herbicides and Bentazone by HPLC with Diode-array Detection. HP Application Note 12-5091-0302 (1990).

Глава 11

C. Schlett. Multi-residue analysis of pesticides by HPLC after solid phase extraction. Fresenius Z. Anal. Chem., 339 (1991) 344-347.

Глава 12

R. Reupert, E. Plöger and G. Brausen. HPLC Determination of 29 Controlled Herbicides in Water Supplies. HP Application Note 12-5952-2229 (1990).

T. Engels and R.L. Graves. EPA Method 507: Determination of Nitrogen and Phosphorus Containing Pesticides in Water by GC with Nitrogen-Phosphorus Detector in Determination of Organic Compounds in Drinking Water. Environmental Monitoring Systems

Lab., Cincinnati, OH, USA (1988) pp 143.

R.L. Firor. Evaluation of Agricultural Soil Extracts Containing S-Triazines and Alachlor Using the Electron Capture Detector and On-Column Injection. HP Application Note 228-112 (1990).

R. Schuster and A. Gratzfeld-Huesgen, HPLC Analysis of Pesticide Traces in the ppt-Range. HP Application Note 12-5952-1550 (1990).

Глава 14

C. Schlett. Multi-residue Analysis of Pesticides by HPLC after Solid Phase Extraction. Fresenius Z. Anal. Chem., 339 (1991) 344-347.

D. Steenackers. Ph.D. Dissertation, University of Gent, Belgium (1994).

F. David, P. Sandra, A. Hoffmann and J. Gerstel. Chromatographia, 34 (1992) 259.

K. Grob. "On-line Coupled LC-GC", Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg (1991).

A. Kot. Ph.D. Dissertation, University of Gent, Belgium (1994).

T. Berger. Hewlett-Packard Application Notes 228-186, 228-187, 228-188.

J. Vindevogel and P. Sandra. "Introduction to Micellar Electrokinetic Chromatography". Hüthig Verlag GmbH (Heidelberg 1992).

S.F.Y. Li. "Capillary Electrophoresis-Principles, Practice, and Applications". J. Chromatogr. Library, Elsevier, Amsterdam (1992).

D.N. Heiger. "High Performance Capillary Electrophoresis - An Introduction". Hewlett-Packard Company, Waldbronn (1992).

B. Wanders. Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, The Netherlands (1993).

L. Huber. "Good Laboratory Practice." Hewlett-Packard Company, Waldbronn (1993).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбционная колоночная хроматография 24

Азинфос-метил 10, 116, 119

Азинфос-этил 10, 116, 119

Азобензол 73, 82, 89

Активный уголь 20

Аккредитация экоаналитических лабораторий 230-233

Алахлор 72, 78, 81, 116, 118, 226

Альдикарб 226

Альдрин 116, 118

Амберлит 20

Аметрин 116, 119

Аминодинитротолуолы 146, 152

2-Амино-4-хлорфенол 10

Анализ разведочный 64

Анизол 219

Анилин 146, 150, 153, 155, 156, 226

Антрацен 10, 72, 78, 81, 89, 94, 101, 102, 109

Арохлор 24, 72, 81

Атразин 15, 73, 78, 82, 118, 203, 204, 209, 213, 226, 227

Атрэтон 116, 118

Аценафтен 72, 80, 89, 94, 110

Аценафтилен 72, 78, 80, 89, 94, 95, 110

Ацетон 219

Барбан 226

Бенз(а)антрацен 72, 78, 81, 89, 94, 109, 110

Бензидин 10, 48, 72, 81, 161, 165

Бензилиденхлорид 10

Бензиловый спирт 219

Бензилхлорид 10

Бензол 10, 49, 59, 65, 219

Бензотиазол 88, 90,

Бензотиазол, 2-(3H) 90

Бенз(ghi)перилен 72, 78, 81, 89, 94, 100, 109, 110

Бенз(а)пирен 72, 78, 81, 94, 101-103, 110-112

Бенз(е)пирен 101

Бенз(а)флуорантен 89

Бенз(б)флуорантен 72, 78, 81, 89, 94, 101, 102, 109-112

Бенз(к)флуорантен 72, 78, 81, 89, 94, 102, 109-112

Бентазон 15, 184, 196

Бис-(2-хлорэтокси)метан 89

Бис-(2-этилгексил)адипинат 71, 78, 80

Бифенил 10
 Бифенокс 116, 118
 Броманилин 146, 152, 155, 156
 Бромацил 204, 209, 226
 Бромбензол 49, 60
 Бромдихлорметан 49, 59
 Бромметан 49, 59
 Бромоксинил 184, 196
 Бромформ 49, 60, 68
 Бромфос 116, 120
 Бромхлорметан 49, 59, 62
 2-Бром-1-хлорпропан 50
 Бромфторбензол 55, 60
 н-Бутанол 219
 Бутилацетат 219
 Бутилбензолы 49, 60
 Варфарин 204, 209
 Винилхлорид 15, 49, 57, 59
 Винклозолин 117, 119
 Внешнего стандарта метод 126
 Внутреннего стандарта метод 58, 79, 111
 Высаливание 66
 Гексазинон 204, 209
 Гексахлорбензол 13, 71, 78, 80, 89, 116
 2,2',4,4',5,6-Гексахлорбифенил 72, 78, 81
 Гексахлорбутadiен 13, 49, 57, 60, 71, 80, 89
 -Гексахлорциклогексан (см. линдан)
 -, -, -Гексахлорциклогексаны 73, 82, 117
 Гексахлорциклопентадиен 78, 80, 89
 Гексахлорциклопентан 71
 Гексахлорэпоксид 116, 119
 Гексахлорэтан 13, 72, 78, 81
 Гептахлор 13, 72, 78, 81, 116, 119
 - эпоксид 73, 78, 81, 116, 119
 2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил 72, 78, 81
 Гриньяра реактив,
 использование для дериватизации 166, 179
 2, 4-Д 12, 184, 190, 196
 2, 4-ДБ 184, 190, 196
 ДДД 73, 82, 116, 118
 ДДЕ 73, 82, 116, 118
 ДДТ 12, 73, 82, 116, 118, 214
 Дезизопропилатразин 203, 209, 213
 Дезэтилатразин 118

Дезэтилтербутилазин 118
 Десметрин 116, 119
 Детекторы для ВЭЖХ
 - масс-спектральный 48
 - рефрактометрический 24, 46
 - УФ на диодной матрице 16, 46
 - флуоресцентный 16, 18, 23, 47, 93
 - электрохимический 16, 48, 165
 Детекторы для ГХ
 - атомно-эмиссионный 16, 26, 30, 33, 37, 171-173, 177
 - ИК с преобразованием Фурье (ИФС) 30, 33, 38-44
 - масс-спектральный 16, 26, 30, 32-37, 178
 - пламенно-ионизационный 16, 30, 31
 - термоионный 16, 30, 32
 - фотоионизационный 16, 30, 32
 - электролитической проводимости 30, 32
 - электронно-захватный 16, 23, 30-32
 Дериватизация 23, 131, 139, 166, 187
 Дермацид 92
 Диазальд 185
 Диазометан 187, 191
 Диаминотолуолы 152
 Дибенз(а, h)антрацен 72, 78, 89, 94, 109, 110,
 Дибензо-п-диоксины полихлорированные 31, 218
 Дибензофураны полихлорированные 31, 218
 Дибромметан 49, 59
 Дибромфенолы 130
 Дибромхлорметан 49, 59, 68
 1,2-Дибром-3-хлорпропан
 1,2-Дибромэтан 12, 49, 59
 Дибутилкетон 219
 Дибутилолово 12,
 Дикамба 184, 190
 Диметиламин 12
 2,6-Диметиланилин 146
 Диметилфенолы 73, 82, 130, 135
 Диметилформамид 219
 Диметоат 12, 226
 Диметоксиметан 62
 Диметон 12
 Димефурон 197, 202
 Динитробензолы 146, 152
 Динитротолуолы 72, 81, 89, 146, 152
 2,4-Динитрофенол 73, 82
 Диносеб 196, 216

Динотерб 216
 Диоксан 216
 Дисульфотон 13
 Дитиокарбамат диэтилнатрия 166, 179
 Диурон 155, 197, 202, 204, 209, 226
 Дифлуфеникан 116, 119
 Дихлоранилины 12, 146, 153-156
 3,3'-Дихлорбензидин 12, 72, 81, 89, 161, 219
 Дихлорбензолы 12, 49, 60, 71, 80, 89, 90
 2,3'-Дихлорбифенил 72, 78, 81
 Дихлорбромметан 68
 Дихлордифторметан (фреон 12) 49, 59
 Дихлорметан (хлористый метилен) 12, 49, 59, 62
 Дихлорнитробензолы 12
 Дихлорпроп (2, 4-ДП) 12, 184, 196
 1,2-Дихлорпропан 12, 49, 59
 1,3-Дихлорпропан 49, 59
 2,2-Дихлорпропан 49, 59
 1,1-Дихлорпропен 49, 59
 1,3-Дихлорпропен 12, 49, 59
 2,3-Дихлорпропен 12
 1,3-Дихлорпропен-2-ол 12
 4,6-Дихлоррезорцин 130, 136, 137
 2,3-Дихлорфенол 130, 144
 2,4-Дихлорфенол 12, 73, 82, 130, 137, 144
 Дихлорфторметан (фреон 21) 57
 1,1-Дихлорэтан 12, 49, 59
 1,2-Дихлорэтан 12, 49, 59, 219
 1,1-Дихлорэтилен 49, 59
 1,2-Дихлорэтилен 49, 59, 219
 Дихлофос 12
 Диэльдрин 12, 73, 82, 116, 118
 Диэтиламин 12
 2,6-Диэтиланилин 146
 Дозирование в колонку при ГХ-анализе 27-29

ЕРА США метод анализа,

- 502.2 50
- 524.2 50
- 525 70, 71, 83
- 550.1 104
- 625 70, 71, 89-92

ЕРТС (пестицид) 116, 120

Замкнутой петли, метод извлечения 21, 22

Изобуметон 116, 119
 Изодрин 15
 Изооктан 219
 4-Изопропиланилин 155, 156
 Изопропилбензол (кумол) 13, 49, 60
 Изопротурон 197, 202, 204, 209
 Изофорон 73, 82, 89
 Индено(1, 2, 3, -cd)пирен 72, 78, 81, 89, 94, 109, 110
 Иоксинил 184, 190, 196

Кадмий 10
 Каптакс 92
 Карбендазим 226
 Колонки капиллярные для ГХ 26 и сл.
 Коэффициент чувствительности 79, 104, 111
 Кримидин 204, 209
 Криогенное концентрирование 23
 Криофокусирование 28
 Ксилолы 15, 49, 60, 65, 219
 Кудерна-Даниш, аппарат 18, 19, 85
 Кумафос 12
 Кумол (см. изопропилбензол)

Линдан (-ГХЦГ) 13, 49, 57, 60, 71, 80, 89, 117
 Линурон 14, 197, 202, 204, 209
 Малатион 14, 116, 120
 Масс-фрагментография 36, 58
 Маталаксил 116, 119
 Мевинфос 14
 Международной Организации Стандартов (ISO) методы 229, 230
 Мекопроп (МССР) 14, 184, 196
 2-Меркаптобензотиазол 88, 90
 Метабензтиазурон 118, 204, 209
 Метазахлор 116, 119, 204, 209, 226
 Метамидофос 14
 Метамитрон 203, 209, 226
 Метанол 219
 2-Метилбензотиазол 90
 2-Метил-4, 6-динитрофенол 73, 82
 Метилнитроанилины 146, 152
 Метилоксидеметон 14
 2-Метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МСПА) 14, 184, 196
 2-Метил-4-хлорфеноксимасляная кислота (МСПВ) 184, 196
 4-Метил-3-хлорфенол 82
 Метилэтилкетон 219

Метобромурон 197, 202, 204, 209, 226
 Метоксурон 197, 202, 209
 Метоксихлор 73, 78, 81, 116, 118
 Метолахлор 116, 119, 204, 209
 Метопротрин 116, 119,
 Метрибузин 119, 204, 209
 Мониторинг загрязнителей воды 17, 30?, 45?
 Монолинурон 14, 197, 202, 204, 209
 Монометилметоксурон 226
 Мышьяк 10

 Нафталин 14, 49, 57, 60, 71, 80, 89, 94, 101, 102
 Нитралин 226
 Нитрил
 - гептадекановой кислоты 121, 147, 153, 157
 - октадекановой кислоты 121, 147, 153, 157
 Нитробензол 72, 81, 89, 146
 N-Нитрозодиметиламин 71, 80
 N-Нитрозоди-н-пропиламин 71, 80, 89
 N-Нитрозодифениламин 71, 80, 89
 Нитротолуолы 146
 Нитрофен 116, 118, 226
 2-Нитрофенол 73, 82, 226
 4-Нитрофенол 73, 82
 Нонахлор 73, 78, 81

 Олеамид 43
 Ометоат 14
 Октахлорбифенил 72, 78, 81
 Оловоорганические соединения 166-183

 Паратион 14, 116
 Парофазный анализ (ПФА) 22, 27, 50, 62
 ПАУ 7, 24, 25, 47, 70, 93-114, 220, 224
 ПББ (полибромбифенилы) 116, 120
 Пендиметалин 117, 119
 Пентахлорбензол 117
 Пентахлорбифенил 72, 78, 81
 Пентахлорфенол 14, 70, 73, 75, 78, 82, 85, 130, 134
 Пентафторбензоил 23
 Пестициды 7, 24, 25, 33, 47
 Пиразон 14, 197
 Пирен 72, 78, 81, 89, 94, 101, 102
 Полимеры, анализ примесей 22
 Почва, анализ загрязнителей 22

Приоритетные загрязнители воды, список 7-15, 233
 Проба водная,
 - отбор 51, 55, 75
 - консервация 51, 56, 75, 139
 - подготовка к анализу 9, 17-25, 224, 228
 Прометон 117, 119
 Прометрин 117, 119, 204, 209, 213
 Пропазин 119, 204, 209, 213, 226
 Пропанил 14
 Пропиконазол 117, 119
 n-Пропилбензол 49, 60
 Просульфокарб 117, 119
 Профам 204, 209
 Прохлорац 117, 119
 ПХБ 14, 24, 25, 28, 29, 70, 72, 78, 81, 115, 116, 120

 Ртуть 14, 25

 Сверхкритическая хроматография (СКХ) 16, 26, 220
 Сверхкритическая экстракция (СКЭ) 221-223
 Свидетель 55
 Свинцеорганические соединения 38,
 Себутилазин 119, 203, 209, 213
 Сера, очистка от 25
 Сероуглерод 62, 219
 Силанизация 157
 Силикагель для колоночной хроматографии 24, 52
 - подготовка 95
 Симазин 14, 73, 78, 82, 203, 204, 209, 213
 Скрининг загрязняющих веществ 62, 70, 224
 Стирол 49, 60
 Стриппинг (см. экстракция газовая)
 Сульфонилмочевины, мешающее действие при анализе аминов

 2,4,5-Т 14, 184, 190, 196
 Тебуконазол 117, 119
 Тенакс 20, 23, 52
 Тербутилазин 119, 203, 209, 213
 Тербутрин 117, 119, 204, 209, 213
 Терфенил 84
 Тетрабутилолово 14
 1,2,4,5-Тетрахлорбензол 14
 2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил 72, 78, 81
 2,3,5,6-Тетрахлорфенол 130, 144
 1,1,1,2-Тетрахлорэтан 49, 59

1,1,2,2-Тетрахлорэтан 15, 49, 60
 Тетрахлорэтилен 15, 49, 59
 Токсафен 73, 75, 81, 85
 Толуол 15, 49, 59
 Триадименол 117, 119
 Триадимефон 117, 119
 Триазины 7
 Триазофос 15
 2,4,6-Трибромфенол 130
 Трибутилфосфат 15, 117, 118
 Тригалометаны 31, 50, 66-68
 1,2,4-Триметилбензол 49, 60
 1,3,5-Триметилбензол 49, 60
 2,3,6-Триметилфенол 145
 2,4,6-Тринитротолуол 146, 152
 Трис-(2-хлорэтил)фосфат 119
 Трифенилолово 15
 Трифлуралин 15, 117, 226
 Трихлопир 184, 190, 196
 Трихлорбензолы 15, 57
 1,2,3- 60
 1,2,4- 49, 60, 71, 81
 2,4,5-Трихлорбифенил 72, 78, 81
 Трихлорофон 15
 1,2,3-Трихлорпропан 49, 60
 2,4,5-Трихлор-1, 3, 4-триазин 12
 Трихлорфенолы 15, 130, 137, 144
 2,4,6 - 73, 82, 130, 144
 Трихлорфторметан (фреон 11) 49, 59
 1,1,1-Трихлорэтан 15, 49, 59
 1,1,2-Трихлорэтан 15, 49, 59
 Трихлорэтилен 49, 59
 Трополон 166, 168, 170

 Углерод четыреххлористый 10, 49

 Фактор отклика (см. коэффициент чувствительности)
 Фенантрен 72, 78, 80, 89, 94, 101, 102,
 Фенетол 219
 Фенилмочевины производные 197-202
 Фенитротион 13
 Фенмедифам 117, 118
 Феноксисукусные кислоты 23, 25, 223
 Фенол 73, 82, 88, 144
 Фенопроп (2, 4, 5-ТР) 184, 190, 196

Фенпропиморф 117, 119
 Фентион 13
 Фенурон 197, 202, 204, 209
 Флоризил 24, 188, 195, 198
 Флуорантен 72, 81, 89, 94, 101, 102,
 Флуорен 72, 78, 80, 89, 94, 101, 102,
 Фоксим 14, 226
 Фталаты
 - бис(2-этилгексил) 71, 78, 80, 89
 - бутилбензил 71, 78, 80, 89
 - диметил 71, 78, 80, 89
 - ди-н-бутил 71, 78, 80, 89
 - ди-н-октил 71, 89
 - диэтил 71, 78, 80, 89
 - мешающее действие 84
 Фторбензол 50, 60, 62, 65
 Фторбифенил (свидетель) 84
 Фтортолуол 65
 Фторфенол (свидетель) 84

 Хлоральгидрат 10, 214-217
 Хлоранилины 10, 146, 152-156
 Хлорбензол 11, 49, 54, 59
 Хлорбифенил 72, 78, 81
 Хлордан 10, 73, 78, 81, 116, 119
 1-Хлор-2, 4-динитробензол 11
 Хлоридазон 197, 202, 204, 209, 226
 Хлористый этил (этилхлорид) 49
 Хлорметан (метилхлорид) 49, 57, 59
 4-Хлор-2-метиланилин 156
 4-Хлор-3-метилфенол 11, 130, 145
 4-Хлор-2-метилфенол 136, 137
 3-Хлор-2-метоксианилин 155, 156
 1-Хлорнафталин 11
 2-Хлорнафталин 11, 71, 80, 89
 4-Хлор-2-нитроанилин 11
 1-Хлор-2-нитробензол 11
 1-Хлор-3-нитробензол 11
 1-Хлор-4-нитробензол 11
 4-Хлор-2-нитротолуол 11
 Хлороксурон 197, 202, 204, 209
 Хлоропроп 11
 Хлороформ 11, 49, 59, 68, 69, 214, 217
 Хлорпрофам 116, 119, 204, 209
 2-Хлор-п-толуидин 11

2-Хлортолуол 11, 49, 60
 3-Хлортолуол 11
 4-Хлортолуол 11, 49, 60
 Хлортолурон 197, 202, 204, 209, 226
 Хлоруксусная кислота 10
 Хлорфенолы 23, 25, 33, 137, 144
 2-Хлорфенол 11, 73, 82, 130
 3- и 4-Хлорфенолы 11, 130
 Хлорэтанол 11
 Хлофен А-30 116, 126
 Хлофен А-60 116, 126

Цианазин 116, 119, 204, 213

Экстракция

- газовая 21, 49-53, 70, 214
- жидкостно-жидкостная 7, 10-16, 18, 19
- твердофазная 7, 10-16, 19

Эксклюзивная хроматография 24, 25,

Электрофорез капиллярный 26, 223

Эльдрин 10, 72, 78, 81

Эндосульфат 13, 73, 82, 116, 118

Эндрин 13, 73, 78, 81, 116, 118

Эпихлоргидрин 13,

Эрукамид 43, 44

Этанол 219

Этилбензол 13, 49, 60

Этилфенолы 130, 135

Этилформиат 219

Эфир

- бис-хлордиизопропиловый 12, 71, 80, 89
- бис-2-хлорэтиловый 71, 80, 89, 91, 92
- бромбифениловый 71, 80, 89
- метилизобутиловый 65
- 4-хлорбифениловый 71, 80, 89

Ризве Сониясси в настоящее время руководит экологической программой подразделения аналитических приборов фирмы "Хьюлетт-Паккард" в Европе и работает в Аналитическом отделе фирмы в г. Вальдбронн, Германия.

Пат Сандра - профессор университета г. Гент, Бельгия, профессор Технико-логического университета Эйховеи в Голландии и директор Исследовательского института хроматографии в г. Кортрийк, Бельгия.

Клаус Шлетт является руководителем отдела химии центральной лаборатории Гельсенвассер АГ в Германии. В сферу его научных интересов входит анализ органических примесей в воде, особенно пестицидов и их метаболитов.

Анализ ВОДЫ

Органические
примеси

