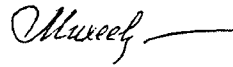


На правах рукописи



Михеева Алена Юрьевна

**УНИФИКАЦИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА ОСНОВЕ КОЛОНОЧНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТОЙКИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

05.11.11- Хроматография и хроматографические приборы

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



003476577

Москва – 2009

Работа выполнена в ФГУП «Российский научно-исследовательский центр
чрезвычайных ситуаций» ФМБА России,
ЗАО «Центр исследования и контроля воды»

Научные руководители: Кандидат физико-математических наук
Семенов Сергей Юрьевич

Кандидат химических наук
Васильева Ирина Александровна

**Официальные
оппоненты:**

Доктор химических наук
Бродский Ефим Соломонович
Учреждение Российской академии наук
Институт проблем экологии и эволюции
им А.Н. Северцова РАН

Доктор химических наук
Ревельский Александр Игоревич
Московский государственный университет
им М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Санкт-Петербургский научно-исследовательский
центр экологической безопасности РАН


Защита состоится « 20 » октября 2009 г. в 15 ч 00 мин на заседании
Диссертационного совета Д 002.259.04 при Учреждении Российской академии
наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по
адресу: 117915, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской
академии наук Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

Автореферат размещен на сайте ИФХЭ РАН: <http://phyche.ac.ru>

Автореферат разослан « 20 » августа 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04, кандидат химических наук



Коломиец Л.Н.

Актуальность темы. Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленных районах обуславливают необходимость постоянного эколого-аналитического контроля (ЭАК) загрязнения воздуха, качества воды и накопления опасных соединений в почве и донных отложениях.

В соответствии с различными международными соглашениями около 80 химических веществ (приоритетные загрязнители) вошли в списки, предусматривающие ограничение их распространения. Из них 12 органических соединений, названных «грязной дюжиной», попадают под действие Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ) - это девять хлорорганических пестицидов (ХОП): алдрин, эндрин, диэлдрин, мирекс, ДДТ, гексахлорбензол, гептахлор, токсафен, хлордан; промышленные продукты: полихлорированные бифенилы (ПХБ); а также продукты непреднамеренного производства: полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), называемые обычно диоксинами.

СОЗ трудно подвергаются фотолитическому, химическому и биологическому разложению, легко перемещаются в природной среде, в том числе по пищевым цепям, характеризуются гидрофобностью и липофильностью, что приводит к биоконцентрированию этих токсикантов в жировых тканях. Поступление СОЗ в организм инициирует множество клеточных, тканевых и системных ответов, вызывающих необратимые патологические изменения. В 2001 году Стокгольмская конвенция определила меры по предотвращению поступления СОЗ в окружающую среду, и тем самым дала мощный импульс развитию химико-аналитического контроля СОЗ.

В 2003 г. в рамках проекта, направленного на проведение оценки угрозы СОЗ для здоровья человека и окружающей среды, ООН рекомендовала расширить список контролируемых химических соединений, включив в него, в том числе, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и эфиры фталевой кислоты – фталаты.

Положения еще одной международной конвенции – Базельской, регулируют трансграничную перевозку опасных отходов и их утилизацию. Предметом конвенции наряду с ПХБ являются полихлорированные терфенилы (ПХТ), транспортирование которых подлежит экологически обоснованному регулированию.

Таким образом, перечень контролируемых загрязнителей в объектах окружающей среды постоянно расширяется, что в свою очередь требует разработки новых методов и методик выполнения измерений (МВИ), позволяющих определять с необходимой точностью и надежностью опасные для человека и биоты соединения. Очевидно, что создание эффективной системы экологического мониторинга становится все более сложной и многоплановой проблемой. В этой ситуации **актуальной научной задачей** является унификация существующих методик определения соединений,

325

которая позволит в рамках одного исследования получать наиболее полную информацию о загрязненности образца для принятия оперативных и обоснованных природоохранных решений.

В настоящее время анализ рассматриваемых соединений выполняется в соответствии с методиками, которые в большинстве случаев предполагают индивидуальное определение каждой группы соединений, при этом процесс анализа включает ряд обязательных этапов:

- 1) отбор представительной пробы;
- 2) выделение определяемых веществ из матрицы (экстракция);
- 3) очистка экстракта от мешающих компонентов;
- 4) анализ полученных после очистки концентратов с помощью подходящей аналитической техники.

Для рассматриваемых в работе соединений правила и приемы пробоотбора одинаковы.

Сходство физико-химических свойств исследуемых веществ дает возможность использовать одинаковую технику экстракции. Например, для извлечения аналитов из твердых образцов наиболее надежной считается экстракция в аппарате Сокслета. В качестве экстрагентов наряду с чистыми растворителями - толуолом, дихлорметаном, ацетоном, гексаном, пентаном, циклогексаном, применяют их комбинации: метиленхлорид/ацетон, толуол/метанол, гексан/метанол, метиленхлорид/гексан. Кроме того, большое количество научных статей посвящено экстракции в ультразвуковом поле, сверхкритической флюидной экстракции и ускоренной экстракции растворителем (Accelerated Solvent Extraction - ASE), возможность применения этих методов исследована для извлечения из твердых образцов ПХДД, ПХДФ, ПАУ, ПХБ и пестицидов. Из водных матриц рассматриваемые соединения хорошо извлекаются органическими растворителями, поскольку характеризуются высоким коэффициентом распределения в системе октанол-вода. Альтернативой жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) может быть твердофазная экстракция в обращенно-фазовом варианте. Для отбора воздушных проб применяют фильтры и сорбенты, так как в атмосфере обсуждаемые соединения присутствуют одновременно в виде газа и аэрозольных ассоциатов, при этом аэрозольная составляющая осаждается на кварцевом или стекловолоконистом фильтре, а молекулярная - улавливается сорбентом (ХАД-2 или пенополиуретан).

Инструментальное определение всех перечисленных экотоксикантов может быть выполнено методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС). Это наилучший на данный момент метод анализа, позволяющий комплексно решать задачи ЭАК.

Наиболее трудно поддается унификации процесс очистки экстракта, поскольку рассматриваемые соединения различаются адсорбционным поведением и химической лабильностью. Еще более усложняет задачу необходимость определения следовых количеств аналитов на фоне

многочисленных сопутствующих соединений, содержащихся в матрице в значительно более высоких концентрациях. В этом случае процедура очистки экстракта должна обеспечивать с одной стороны - максимально полное удаление компонентов матрицы, с другой - сохранность всех целевых соединений. Отметим, что многие вероятные загрязнители обладают схожей с аналитами слабой полярностью (предельные, непредельные, ароматические углеводороды), что дополнительно затрудняет их разделение. Таким образом, насколько можно судить по отсутствию информации в открытых источниках, задача унификации определения ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов остается нерешенной именно в части очистки экстракта.

Известно, что пробоподготовка является наиболее трудоемкой и материалозатратной стадией анализа. По этой причине унифицированная методика очистки, по возможности, должна предполагать применение ограниченного набора материалов и реагентов. Кроме того, она должна быть достаточно гибкой, чтобы давать возможность определения любой комбинации экотоксикантов (ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ, фталаты) в зависимости от поставленной аналитической задачи и возможность выбора процедур очистки в зависимости от степени загрязненности матрицы.

Цель работы: разработка унифицированной методики очистки экстракта, которая позволит определять из одной пробы (экстракта) ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталаты методом ГХ-МС.

Для достижения поставленной цели было необходимо:

1. Провести анализ существующих методик определения экотоксикантов и оценить возможность унификации методов подготовки проб.
2. Показать возможность создания унифицированной методики очистки экстракта для определения ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов на основе объединения однотипных операций и разработки индивидуальных процедур адсорбционной очистки, отличающихся по степени «жесткости». Такой подход предполагает модульный принцип формирования методики, когда каждая операция является отдельным модулем, который может использоваться (или нет) в очистке конкретного образца.
3. Изучить адсорбционное поведение и характер элюирования аналитов при использовании различных сорбентов и элюирующих смесей.
4. Показать возможность использования разработанной методики очистки экстракта в анализе реальных образцов окружающей среды.

Научная новизна определяется тем, что в работе:

1. Получены новые экспериментальные данные об эффективности извлечения ПХТ, ХОП, ПАУ при взаимодействии с оксидом алюминия, активной медью и силикагелями, модифицированными гидроксидом калия, серной кислотой, фосфорной кислотой и нитратом серебра; а также о разделении ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов методом колоночной хроматографии на силикагеле и оксиде алюминия.

2. Предложена унифицированная методика очистки экстракта при определении ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов, позволяющая адаптировать набор используемых процедур, сорбентов и состав элюентов в зависимости от перечня целевых соединений. Методика включает набор индивидуальных процедур очистки экстракта, отличающихся по степени «жесткости».

3. Показана возможность использования конгенеров ПХБ в качестве суррогатных стандартов при определении ПХТ и 16 ХОП.

Практическая значимость:

1. Подтверждена возможность применения унифицированной методики очистки экстракта в анализе объектов окружающей среды по результатам определения экотоксикантов в воде, почве, летучей золе и донных отложениях.

2. Разработана, аттестована в системе Ростехрегулирования и внесена в Федеральный реестр МВИ массовых концентраций полихлорированных дибензо-п-диоксинов и полихлорированных фуранов в пробах питьевых, природных и сточных вод. ЦВ 3.26.54-2004 (ФР.1.31.2005.01613).

3. Разработана, аттестована в системе Ростехрегулирования и внесена в Федеральный реестр МВИ массовых концентраций ПХБ и ПХТ в питьевых, природных и сточных водах. ЦВ 3.26.56-2005 (ФР.1.31.2005.01585).

4. Разработана и аттестована в системе Ростехрегулирования МВИ содержания ПХБ и ПХТ в пробах почв и донных отложений. ЦВ 5.26.08-2008.

5. Разработана, аттестована в системе Ростехрегулирования и внесена в Федеральный реестр МВИ массовых концентраций фталатов в питьевых, природных и сточных водах. ЦВ 3.26.60-2005 (ФР.1.31.2006.02150).

Положения, выносимые на защиту:

1. Унифицированная методика очистки экстракта при определении ПХБ, ПХТ, ПАУ, ХОП, ПХДД, ПХДФ и фталатов, разработанная на основе колоночной хроматографии. Методика включает набор индивидуальных процедур адсорбционной очистки, отличающихся по степени «жесткости». Методика представлена в виде алгоритма и предполагает возможность обоснованного выбора процедур очистки, используемых сорбентов и элюентов в зависимости от перечня целевых соединений и загрязненности пробы.

2. Результаты определения аналитов в воде, почве, летучей золе и донных отложениях с применением предложенной унифицированной методики очистки экстракта в сравнении с результатами интеркалибрации, сертифицированным содержанием веществ в образце и с результатами, полученными по аттестованному МВИ.

3. Методики выполнения измерений:

МВИ массовых концентраций ПХДД и ПХДФ в водах различного типа;

МВИ массовых концентраций ПХБ и ПХТ в водах различного типа;

МВИ содержания ПХБ и ПХТ в пробах почв и донных отложений;

МВИ массовых концентраций фталатов в водах различного типа.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IX научно-практическом семинаре «Вопросы аналитического контроля качества воды» (Москва, 2004), X научно-практическом семинаре «Вопросы аналитического контроля качества вод» (Санкт-Петербург, 2005), 2-м Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), 2-ой Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2007» (Краснодар, 2007), XII научно-практическом семинаре «Вопросы аналитического контроля качества вод» (С-Петербург, 2007), XIII научно-практическом семинаре «Вопросы аналитического контроля качества вод» (Москва, 2008).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 10 печатных работах.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 147 наименований. Работа изложена на 142 страницах, содержит 30 рисунков и 41 таблицу.

Содержание работы

Во введении показана актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены нормативные документы, регламентирующие содержание приоритетных загрязнителей в объектах окружающей среды. Описаны основные свойства рассматриваемых соединений, приведены существующие методы определения и методики анализа. Отмечено, что все методики включают общие стадии, что делает возможным унификацию анализа, в том числе в части очистки экстракта.

Во второй главе описана экспериментальная часть работы: приведены параметры работы оборудования, характеристики стандартных образцов, способы подготовки материалов и сорбентов, условия проведения экспериментов.

В работе использовали стеклянные колонки: диаметром 1,5 см для приготовления моно- и многослойных колонок с силикагелями, диаметром 1,0 см для приготовления колонок с оксидом алюминия. Скорость элюирования – 1,5 мл/мин. Все модельные растворы были приготовлены в 1 – 2 мл гексана. Перед процедурой очистки полученные тем или иным способом экстракты проб были переведены в 5 – 10 мл гексана.

Для инструментального анализа использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/5973inert. Количественное определение выполняли методом внутреннего стандарта.

Третья глава содержит результаты и их обсуждение.

В 1-й части главы определена базовая схема очистки экстракта для разработки унифицированной методики.

Нами выбрана процедура адсорбционной очистки экстракта на многослойной колонке, которая используется при определении ПХБ, ПХТ и диоксинов. В многослойной колонке (рис. 1) чередуются слои силикагеля (~ 2

мл), силикагеля, импрегнированного серной кислотой (~ 4 мл), гидроксидом калия (~ 2 мл) и нитратом серебра (~ 1 мл), где происходит сорбция и/или химическое разрушение и/или полимеризация сопутствующих анализам реакционноспособных веществ. Отметим, что присутствующая в экстракте молекулярная сера удаляется с помощью силикагеля, импрегнированного нитратом серебра. Альтернативой может быть превращение серы в ее сульфид на поверхности металлической меди. В большинстве случаев такая очистка экстракта является необходимой и достаточной процедурой для определения

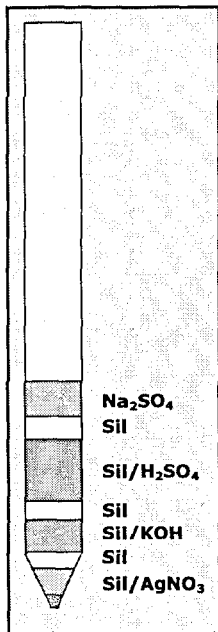


Рис. 1. Схема заполнения многослойной колонки

аналитов в объектах окружающей среды на следовом уровне. Исключением являются образцы, загрязненные различными типами нефтепродуктов, поскольку их компоненты (в основном – насыщенные углеводороды) сохраняются в экстракте до стадии инструментального анализа и искажают масс-хроматограмму, делая невозможным количественное определение анализов из-за высокого фонового сигнала. В этом случае необходима дополнительная очистка экстракта от нефтяных углеводородов.

Применение колоночной хроматографии позволяет быстро и достаточно эффективно фракционировать соединения, значительно различающиеся по полярности. Однако ПХБ и нефтепродукты характеризуются близкой полярностью, и для их разделения необходимо было подобрать специфичные условия подготовки сорбента и фракционирования.

Для экспериментов был выбран основной оксид алюминия (активность - 1). В процессе исследований исходили из того, что неполярные предельные углеводороды, составляющие основу нефтепродуктов, должны минимально удерживаться на сорбенте, а ПХБ, обладая несколько большей полярностью, будут вымываться в полярных фракциях.

В качестве моделей использовали раствор семи реперных ПХБ и суррогатных стандартов ПХБ с добавкой 100 мг различных типов нефтепродуктов: дизельного топлива, смазочного масла ВМГ-3, топочного мазута. Объем сорбента – 5 мл. Элюирование проводили, последовательно увеличивая полярность элюента гексан/метиленхлорид: (100/0); (98/2); (95/5), % об. Полученные результаты показали, что целевой для ПХБ является фракция гексан:метиленхлорид (98/2), % об. (30 мл), при этом анализы эффективно отделяются от компонентов нефтепродуктов, которые элюируются 50 мл гексана. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты определения ПХБ в модельных образцах, содержащих нефтепродукты

Аналиты	Внесено, нг	Типы нефтепродуктов								
		Масло ВМГ - 3			Дизельное топливо			Мазут		
		Найдено, нг (n=6)	δ , %	CO, %	Найдено, нг (n=6)	δ , %	CO, %	Найдено, нг (n=6)	δ , %	CO, %
ПХБ 28	10	11,7	16	8,6	12,0	20	3,4	11,6	16	10
ПХБ 52	10	11,2	12	4,9	10,8	7,8	4,8	10,4	4,2	5,5
ПХБ 101	10	9,00	3,2	3,4	9,30	7,0	7,8	8,90	10	6,8
ПХБ 118	10	8,60	14	5,0	9,50	4,8	7,7	9,60	4,4	5,7
ПХБ 153	10	10,6	6,1	8,7	10,5	9,1	6,5	8,20	17	3,4
ПХБ 138	10	10,1	0,5	3,7	10,4	9,1	5,3	9,70	3,3	4,2
ПХБ 180	10	11,0	10	9,8	11,8	10	11	9,60	4,1	4,8

Относительная погрешность (δ) определения аналитов в большинстве случаев не превышает 12 %, стандартное отклонение (CO) – 10 %, что соответствует требованиям к правильности и воспроизводимости количественного анализа.

Схема разделения на оксиде алюминия была опробована на сточных водах, загрязненных неопределенными типами нефтепродуктов, а также при анализе твердых матриц и товарных нефтепродуктов (дизельное топливо, минеральные масла). Во всех случаях были получены удовлетворительные результаты. Масс-хроматограммы экстракта сточной воды до и после очистки на оксиде алюминия представлены на рис. 2.

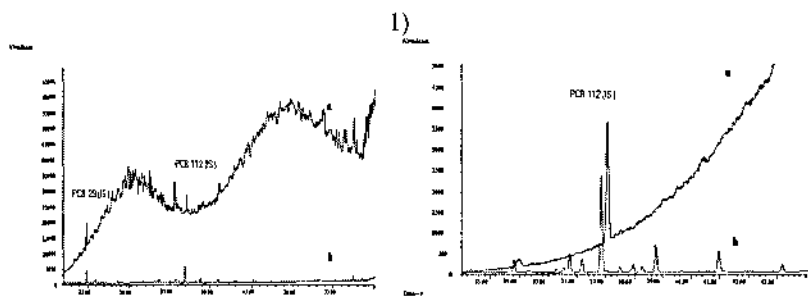


Рис. 2. Масс-хроматограммы экстракта сточной воды, содержащей нефтепродукты:

- 1) Регистрация выбранных ионов (m/z 256, 258, 290, 292, 326, 328, 360, 362, 394, 396, 462, 464): а – до очистки; б – после очистки на оксиде алюминия;
- 2) Реконструирование по иону (m/z 326), характерному для пентахлорбифенилов: а – до очистки; б – после очистки на оксиде алюминия.

Таким образом, основу унифицированной методики очистки экстракта составили процедуры очистки на многослойной колонке с силикагелями и разделения на оксиде алюминия. Для удобства интерпретации результатов

взаимодействие аналитов было изучено индивидуально с каждым из следующих сорбентов и реагентов:

- 1) силикагель, импрегнированный серной кислотой;
- 2) силикагель, импрегнированный гидроксидом калия;
- 3) силикагель, импрегнированный нитратом серебра;
- 4) металлическая медь;
- 5) основной оксид алюминия;

а также в различных комбинациях, составляющих многослойную колонку.

Во 2-й части главы рассмотрена возможность определения ПХДД/ПХДФ в соответствии с унифицированной методикой очистки экстракта.

Унифицированная методика очистки во многом повторяет подготовку экстракта при определении диоксинов, которая состоит из нескольких последовательных шагов: очистка на многослойной колонке, фракционирование на оксиде алюминия, фракционирование на угольном сорбенте. Специфичным является только использование угольного сорбента, при этом наш опыт определения диоксинов в различных объектах окружающей среды говорит о том, что эта часть очистки экстракта не является обязательной.

Таким образом, определение ПХДД/ПХДФ может быть включено в алгоритм очистки экстракта без дополнительных исследований до момента разделения на оксиде алюминия. Известно, что для извлечения диоксинов с активного оксида алюминия используют элюент гексан:метиленхлорид (50/50), % об., поэтому межгрупповое разделение ПХДД/ПХДФ, ПХБ и неполярной составляющей нефтепродуктов представлялось теоретически возможным. Кроме того, существуют исследовательские данные о выделении на оксиде алюминия группы диоксиноподобных ПХБ. Для этого предложено отбирать фракцию гексан:метиленхлорид (95/5), % об.

Для изучения возможности разделения ПХДД/ПХДФ, ПХБ, в том числе диоксиноподобных, и нефтяных углеводородов на активный оксид алюминия наносили модельную смесь, содержащую 7 реперных ПХБ (10 нг каждого аналита), 12 диоксиноподобных ПХБ (1 нг каждого аналита), 17 ПХДД/ПХДФ (1 нг каждого аналита), соответствующие суррогатные стандарты и 100 мг дизельного топлива. Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

1. Основная часть нефтепродуктов элюируется в гексановой фракции, реперные ПХБ количественно элюируются во фракции гексан:метиленхлорид (98/2), % об., что подтверждает ранее полученные результаты.
2. Диоксиноподобные ПХБ распределяются по фракциям гексан:метиленхлорид (98/2) и (95/5), % об., их основной фракцией выхода является более полярная, содержащая 5 % метиленхлорида в гексане.
3. ПХДД/ПХДФ элюируются во фракции гексан:метиленхлорид (90/10), % об.

Таким образом, была подтверждена возможность группового разделения диоксинов, ПХБ, в том числе диоксиноподобных, и основной части нефтяных углеводородов методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия.

На основе исследований была разработана и аттестована методика определения диоксинов в водах различного типа.

В 3-й части главы унифицированная методика очистки экстракта была применена для определения ПХТ. На основе выполненных исследований были разработаны и аттестованы методики совместного определения ПХБ и ПХТ в водах различного типа, почве и донных отложениях. Следует отметить, что до сих пор в России не существовало ни одной аттестованной методики определения ПХТ в объектах окружающей среды.

Определение ПХТ основано на измерении содержания отдельных групп ПХТ (по степени хлорирования) и их последующем суммировании. До настоящего времени анализ выполнялся методом внешнего стандарта, поскольку не определены конгенеры ПХТ, которые могли бы быть суррогатными стандартами, а изотопомеченные аналоги ПХТ коммерчески не доступны. Важно отметить, что современные требования к аналитическим методикам предусматривают обязательный контроль качества измерений, и одним из основных средств контроля является использование внутренних стандартов. Исходя из этого, представлялось целесообразным подобрать суррогатный стандарт для ПХТ и реализовать метод внутреннего стандарта, преимущества которого бесспорны, особенно при работе с матрицами, плохо поддающимися стандартизации, к которым относится большинство объектов окружающей среды.

Основываясь на сходстве физико-химических свойств ПХБ и ПХТ, мы предположили, что суррогатным стандартом может быть один из высокохлорированных конгенов группы ПХБ. Например, декахлорбифенил (ПХБ 209) – самый тяжелый представитель ПХБ, молекулярная масса и время удерживания которого находятся внутри диапазона соответствующих характеристик ПХТ. Кроме того, ПХБ 209 не образуется при промышленном хлорировании и не был обнаружен в процессе рутинного анализа образцов сточной воды, что делало возможным применение его в качестве суррогата.

Согласно литературным данным, процедуры пробоподготовки при определении ПХБ и ПХТ подобны, следовательно, устойчивость ПХТ при взаимодействии с силикагелем импрегнированным серной кислотой, гидроксидом калия и нитратом серебра была ожидаема. По этой причине мы не исследовали отдельно каждый модифицированный сорбент, а использовали традиционную многослойную колонку.

Для решения вопроса о том, будет ли ПХБ 209 моделировать поведение ПХТ в процессе экстракции и очистки пробы, был выполнен анализ проб водопроводной, природной и сточной вод с добавками различных количеств аналитов. Полученные результаты приведены в табл. 2. Относительная погрешность и стандартное отклонение результатов определения ПХТ методом внутреннего стандарта не превышает 17 %, что вполне приемлемо при суммарном итсгировании, и свидетельствует о том, что ПХБ 209 может быть суррогатным стандартом в анализе ПХТ.

Таблица 2 – Результаты анализа водных проб с добавками промышленных смесей ПХТ

Внесено, нг	Aroclor 5442			Aroclor 5460		
	Найдено, нг (n=12)	δ , %	CO, %	Найдено, нг (n=12)	δ , %	CO, %
200	234	17	11	228	11	12
1000	872	2,8	7,6	842	5,8	8,8

Далее было необходимо определить фракцию элюирования ПХТ с оксида алюминия. Проведенные эксперименты показали, что группа ПХТ элюируется с сорбента смесью гексан:метилхлорид (90/10) % об., что позволяет количественно отделить ПХТ от ПХБ и нефтяных углеводородов. Разработанная процедура очистки была опробована на модельных образцах и пробах воды с добавками промышленных смесей ПХТ. Масс-хроматограммы пробы сточной воды, загрязненной неизвестным типом нефтепродуктов, с добавкой промышленной смеси ПХТ «Aroclor 5442» до и после очистки на оксиде алюминия представлены на рис.3.

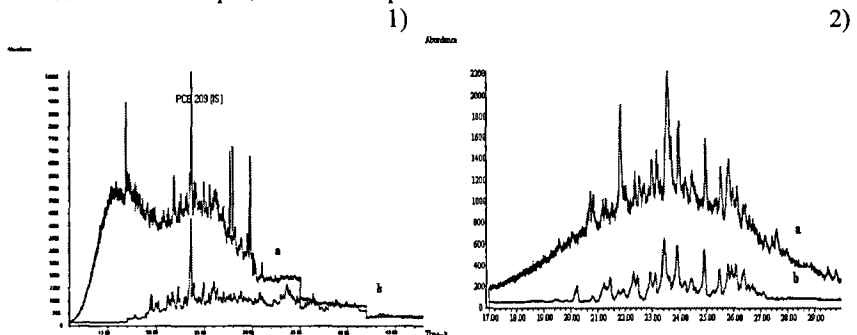


Рис. 3. Масс-хроматограммы экстракта сточной воды, загрязненной нефтепродуктами, с добавкой 500 нг промышленной смеси ПХТ «Aroclor 5442»:

- 1) Регистрация в «окнах» выбранных ионов (m/z 332, 334, 366, 368, 402, 404, 434, 436, 462, 464, 470, 472, 496, 498, 506, 508, 538, 540, 574, 576, 608, 610) а – до очистки; б – после очистки на оксиде алюминия;
- 2) Реконструкция по иону (m/z 368), характерному для тетрахлортерфенилов: а – до очистки; б – после очистки на оксиде алюминия.

В 4-й части главы была изучена возможность применения унифицированной методики очистки экстракта при определении ХОП.

Для применения унифицированной методики при определении ХОП, она должна быть модифицирована в части кислотной очистки экстракта, поскольку деградация ХОП ускоряется при кислотном катализе. Для уменьшения влияния кислотного катализа силикагель, модифицированный серной кислотой, может быть заменен силикагелем, модифицированным менее сильной фосфорной кислотой. Исходя из этого, была определена эффективность извлечения (% масс.) следующих ХОП: гексахлорбензол, α - гексахлорциклогексан, β -

гексахлорциклогексан, γ - гексахлорциклогексан, ϵ - гексахлорциклогексан, δ - гексахлорциклогексан, альдрин, диелдрин, эндрин, изодрин, гептахлор, *транс* - гептахлорэпоксид, *цис* - гептахлорэпоксид, α - эндосульфат, β - эндосульфат, *транс* - хлордан, *цис* - хлордан, оксихлордан, метоксихлор, мирекс, *о,п* - ДДЕ, *п,п* - ДДЕ, *о,п* - ДДД, *п,п* - ДДД, *о,п* - ДДТ, *п,п* - ДДТ после их взаимодействия не только с сорбентами, включенными в унифицированную методику очистки экстракта, но и с силикагелем, импрегнированным фосфорной кислотой.

На первом этапе было необходимо установить состав смеси гексан/метиленхлорид для элюирования каждого из ХОП в процедуре адсорбционной очистки. Смесь ХОП (200 нг каждого аналита) наносили на колонку, заполненную 10 мл силикагеля, что соответствует среднему объему адсорбента в многослойной колонке. Элюирование проводили, последовательно увеличивая полярность фракций, объем элюента – 50 мл. Элюат собирали, концентрировали и анализировали. Результаты представлены в табл. 3 (столб. 1). Располагая такой информацией, аналитик имеет возможность выбирать состав элюента, позволяющий количественно собрать аналиты с минимальной десорбцией сопутствующих соединений.

Далее на моно- и многослойные колонки наносили модельную смесь ХОП, пестициды элюировали 50 мл смеси гексан/метиленхлорид (70/30) % об. Полученные данные представлены в таблице 3. Эффективность извлечения аналитов менее 80 % считали неудовлетворительной (выделено цветом). Из представленных данных следует, что оба варианта многослойной колонки (столб. 8 и 9) могут быть применены при определении пестицидов, при этом выбор зависит от перечня целевых ХОП. Отметим, что 16 пестицидов достаточно устойчивы в условиях «жесткой» очистки экстракта (столб. 9), применяемой при определении ПХБ, ПХТ и диоксинов.

Определение пестицидов методом ГХ-МС с использованием в качестве суррогатных стандартов изотопномеченых аналогов аналитов позволяет получать максимально достоверные результаты, однако такой подход существенно увеличивает стоимость анализа. Основываясь на сходстве условий хроматографического разделения и идентичности процедур пробоподготовки ПХБ и 16 ХОП (α -гексахлорциклогексан, β -гексахлорциклогексан, γ -гексахлорциклогексан, δ -гексахлорциклогексан, гексахлорбензол, *цис* - гептахлорэпоксид, *транс* - хлордан, *цис* - хлордан, оксихлордан, мирекс, *о,п* - ДДТ, *п,п* - ДДТ, *о,п* - ДДД, *п,п* - ДДД, *о,п* - ДДЕ, *п,п* - ДДЕ) мы предположили, что определение перечисленных пестицидов может быть выполнено с использованием ПХБ 29 и ПХБ 112 в качестве суррогатных стандартов. Полученные экспериментальные данные показали, что при реализации такого подхода относительная погрешность и СО результатов определения ХОП не превышали 12 %, что соответствует требованиям к точности хроматографических методик, в том числе изложенным в методе Американского агентства по защите окружающей среды (Environmental Protection Agency – EPA) 8081A.

Таблица 3 – Состав элюента и эффективность извлечения ХОП при взаимодействии с силикагелями с модифицированной поверхностью и металлической медью, СО удовлетворительных результатов не превышает 10 %

Элюент (гексан/ метилен- хлорид), % об.	Аналиты	Используемые сорбенты						
		Si/II ₂ SO ₄	Si/II ₂ PO ₄	Si/KOH	Si/AgNO ₃	Cu	Si/KOH Si/II ₂ PO ₄ Si/AgNO ₃	Si/KOH Si/II ₂ SO ₄ Si/AgNO ₃
		Эффективность извлечения, %, n = 6						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
(98/2)	Гексахлорбензол	101	102	99,5	99,5	106	105	101
(98/2)	α - Гексахлорциклогексан	99,5	98,5	97,5	99,5	102	98,8	84,5
(95/5)	β - Гексахлорциклогексан	97,2	98,8	100	99,2	97,7	95,4)	90,8
(98/2)	γ - Гексахлорциклогексан	96,5	102	82,1	99,6	108	81,5	80,5
(95/5)	ε - Гексахлорциклогексан	98,0	101	75,7	101	96,7	65,8	51,5
(98/2)	δ - Гексахлорциклогексан	93,5	102	95,4	111	104	104	80,6
(98/2)	Альдрин	2,80	104	104	98,4	103	95,5	10,4
(90/10)	Диелдрин	-	92,7	93,5	103	102	99,4	-
(90/10)	Эндрин	-	-	102	115	103	-	-
(98/2)	Изодрин	-	99,4	94,7	97,5	100	95,8	-
(98/2)	Гептахлор	102	108	102	3,25	90,2	6,75	-
(98/2)	<i>транс</i> - Хлордан	102	104	99,2	98,3	105	99,9	99,4
(98/2)	<i>цис</i> - Хлордан	100	100	100	102	101	100	100
(95/5)	Оксихлордан	99,3	96,8	99,6	94,4	100	96,6	96,7
(95/5)	<i>транс</i> - Гептахлорэпоксид	-	93,5	95,7)	98,9	101	94,5	-
(95/5)	<i>цис</i> - Гептахлорэпоксид	81,5	104	103	103	100	98,5	80,5
(90/10)	α - Эндосульфат	72,5	102	108	109	101	92,7	40,5
(80/20)	β - Эндосульфат	27,3	100	60,5	104	100	44,5	-
(70/30)	Метоксиклор	-	107	118	84,8	100	80,4	-
(98/2)	Мирскс	93,4	97,5	102	97,5	104	95,5	97,2
(98/2)	<i>о,п</i> - ДДЕ	99,0	104	99,5	106	108	99,5	98,5
(98/2)	<i>п,п</i> - ДДЕ	101	101	101	101	101	103	97,2
(98/2)	<i>о,п</i> - ДДД	103	103	108	106)	100	96,8	96,1
(98/2)	<i>п,п</i> - ДДД	110	101	107	103	98,5	98,5	106
(98/2)	<i>о,п</i> - ДДТ	94,5	103	101	103	104	96,5	109
(98/2)	<i>п,п</i> - ДДТ	100	106	108	105	99,2	113	102

Для решения вопроса о возможности применения активного оксида алюминия при определении ХОП было необходимо оценить эффективность извлечения и изучить характер элюирования пестицидов на этом сорбенте. Установлено, что эффективность извлечения гексахлорбензола, *цис*- и *транс*- хлордана, мирекса, изодрина, ДДЕ и некоторых изомеров гексахлорциклогексана составляет от 82 % до 96 %, при этом извлечение изомеров ДДЕ значительно превышает 100 % (по всей видимости, имеет место частичное превращение ДДТ и ДДД в ДДЕ). Эффективность извлечения остальных ХОП - неудовлетворительна.

Таким образом, инструментальный анализ большинства ХОП должен быть выполнен до очистки экстракта на оксиде алюминия. Если высокий углеводородный фон не позволяет определить аналиты методом ГХ-МС, имеет смысл использовать ГХ с ДЭЗ (детектор электронного захвата), который чрезвычайно чувствителен к галогенсодержащим соединениям и не дает отклика на предельные углеводороды.

В 5-й части главы исследована возможность применения унифицированной методики очистки экстракта при определении 15 приоритетных ПАУ.

Для реализации процедуры очистки на многослойной колонке был определен оптимальный состав элюента - гексан/метиленхлорид (95/5) % об. Поскольку известно о сульфировании ПАУ при контакте с серной кислотой, то перечень сорбентов, как и в экспериментах с ХОП, был дополнен силикагелем, импрегнированным фосфорной кислотой. На моно- и многослойные колонки наносили модельную смесь ПАУ (200 нг каждого аналита), аналиты элюировали 50 мл смеси гексан/метиленхлорид (95/5) % об. Результаты приведены в табл. 4 (цветом выделены неудовлетворительные результаты).

На основании представленных данных был сделан вывод о том, что при определении ПАУ может быть использована многослойная колонка, включающая слои силикагеля, импрегнированного гидроксидом калия и фосфорной кислотой, и металлическая медь.

Далее была изучена возможность применения активного оксида алюминия для межгруппового разделения ПАУ и ПХБ, а также оценена возможность отделения ПАУ от нефтепродуктов. На сорбент наносили модельную смесь ПАУ, элюирование проводили, последовательно увеличивая полярность фракций, объем элюента – 30 мл. Элюат собирали, концентрировали и анализировали. Результаты исследования показали, что ПАУ распределяются по фракциям гексан:метиленхлорид (95/5), (90/10), (80/20), (70/30), (40/60), (50/50), (60/40), (70/30), % об. (табл. 6).

Таким образом, использование активного оксида алюминия позволяет отделить ПАУ от большей части нефтяных углеводородов, которые элюируются с сорбента чистым гексаном, а также реализовать групповое разделение ПАУ и реперных ПХБ, которые элюируются во фракции, содержащей 2 % метиленхлорида в гексане. Когда определению подлежат все рассматриваемые ПАУ, целевой является фракция гексан:метиленхлорид (70/30), % об., а если стоит вопрос об определении только бензо(а)пирена,

являющегося индикатором загрязнения окружающей среды ПАУ, то анализу подлежит фракция гексан:метилхлорид (60/40), % об.

Таблица 4 – Эффективность извлечения ПАУ после взаимодействия с силикагелями с модифицированной поверхностью и металлической медью, СО удовлетворительных результатов - не более 11 %

№ п/п	Аналиты	Используемые сорбенты					Cu
		Si/ H ₂ SO ₄	Si/ H ₃ PO ₄	Si/ KOH	Si/ AgNO ₃	Si/KOH Si/H ₃ PO ₄	
		Эффективность извлечения, %, n = 6					
1	Аценафтилен	100	100	90,5	103	90,5	89,5
2	Аценафтен	110	110	95,0	52,5	95,0	96,0
3	Флуорен	52,5	95,0	89,5	71,4	89,0	87,5
4	Фенантрен	69,5	96,0	93,5	43,4	93,5	88,5
5	Антрацен	104	104	92,5	68,2	92,5	83,5
6	Флуорантен	55,0	96,5	101	37,6	101	96,0
7	Пирен	100	100	89,5	-	89,5	97,0
8	Бензо(α)антрацен	92,5	92,5	102	-	102	97,5
9	Хризен	27,5	97,0	103	-	103	95,0
10	Бензо(б)флуорантен	46,0	97,5	102	-	102	101
11	Бензо(к)флуорантен	89,5	89,5	99,0	-	99,0	102
12	Бензо(α)пирен	82,5	82,5	95,0	-	95,0	109
13	Индено(1,2,3-с,д)пирен	86,5	86,5	101	-	101	112
14	Дибензо(а,в)антрацен	93,5	93,5	97,0	-	97,5	104
15	Бензо(г,и)перилен	89,0	89,0	85,5	-	85,5	108

При использовании оксида алюминия не может быть реализовано полное разделение групп ПХБ, ПАУ и диоксинов. По этой причине была предпринята попытка применить сверхсшитый полистирол для отделения аналитов от сопутствующей матрицы и разделения соединений трех классов: ПАУ, ПХБ и ПХДФ. Полученные результаты представлены в 6-й части главы.

Хорошо известна уникальная способность сверхсшитого полистирола адсорбировать ПАУ из гексановых экстрактов, при этом установлено, что удерживание соединений пропорционально количеству π-электронов в сопряженной системе. Еще одно перспективное свойство сверхсшитого полистирола – способность не удерживать крупные молекулы, что может повысить селективность анализа сложных природных матриц за счет элюирования гуминовых и/или фульвокислот с нулевым объемом удерживания. На основании того, что молекулы ПХБ не имеют сопряженных ароматических колец, а ПХДФ имеют в своей структуре 14 π-электронов, можно было ожидать отделения ПХБ и ПХДФ от большей части рассматриваемых ПАУ. Полученные данные показали, что реперные ПХБ выходят во фракции, содержащей нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, а ПХДФ – флуорантен, пирен, бензо(α)антрацен, хризен. Таким образом, сверхсшитый полистирол не позволяет разделить соединения на группы в предпочтительном для нас варианте. С другой стороны, в первой фракции (гексан) не элюируется ни один аналит, что делает возможным использование

сорбента для предварительной очистки пробы от высокомолекулярных соединений или нефтяных фракций.

В 7-й части главы были выполнены исследования с целью определения шести приоритетных фталатов.

В анализе фталатов предел их определения обусловлен не возможностями аналитической техники, а уровнем аналитов в лабораторном фоне, который составляют фталаты из используемых реактивов и материалов, воздуха помещений, посуды и т.д. Также следует отметить, что каждая новая стадия в процессе подготовки пробы неминуемо приводит к увеличению фталатных загрязнений в реагент-бланке. По этой причине имело смысл использовать технику жидкостно-жидкостной микроэкстракции (МЭ), сущность которой состоит в извлечении аналитов из воды (250 мл) в малый объем экстрагента (2 мл) с последующим анализом экстракта без предварительного концентрирования. Такой подход обеспечивает минимальные фоновые загрязнения. Эффективность экстракции фталатов была оценена при проведении МЭ без высаливания и с высаливанием, варьируемыми параметрами были объем экстрагента и количество хлорида натрия (табл. 5, столб. 2-5). Из представленных данных видно, что степень извлечения ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата («тяжелые» фталаты) удовлетворительна во всех случаях. Двукратное увеличение объема экстрагента не приводит к заметному росту степени извлечения диметилфталата и диэтилфталата («легкие» фталаты). Введение процедуры высаливания позволяет увеличить эффективность экстракции «легких» фталатов, но не приводит к их количественному извлечению. Таким образом, техника МЭ может быть использована только для определения «тяжелых» фталатов. Несмотря на это ограничение, МЭ дает возможность определять наиболее востребованные ди(2-этилгексил)фталат и дибутилфталат с минимальными затратами в условиях наилучшего реагент-бланка.

Таблица 5 – Степени извлечения аналитов при проведении МЭ и ЖЖЭ

Аналиты	МЭ				ЖЖЭ			
	Гексан, 2 мл	Гексан, 4 мл	Гексан, 2 мл		Гексан		Метиленхлорид	
	Высаливание NaCl							
	нет	нет	да, 35 г	да, 70 г	нет	да	нет	да
Степень извлечения, %								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диметилфталат	10	12	15	40	20	40	75	75
Диметилизофталат	-	-	-	-	25	75	75	70
Диэтилфталат	35	32	50	75	30	85	80	80
Ди(н-бутил)фталат	100	95	100	100	90	90	95	95
Бензилбутилфталат	90	90	100	100	95	95	95	100
Ди(2-этилгексил)- фталат	100	100	100	100	95	90	100	100
Диоктилфталат	100	95	100	100	100	100	100	98

Вторым серьезным недостатком МЭ является ее неприемлемость для загрязненных образцов воды из-за образования стойких эмульсий, в этих случаях использовали жидкостно-жидкостную экстракцию в гексан и метиленхлорид (табл.5, столб. 6-9). Представленные данные показывают, что использование традиционной ЖЖЭ в метиленхлорид позволяет количественно извлечь из матрицы все целевые соединения.

Учитывая высокую вероятность присутствия в сточных водах соединений, мешающих определению фталатов, была разработана процедура очистки загрязненных образцов с использованием оксида алюминия и флорисила. Полученный экспериментальный материал послужил основанием для разработки методики определения фталатов.

Таким образом, на основе экспериментальных данных унифицирована методика очистки экстракта для определения ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов из одной пробы. Методика представлена в виде алгоритма, который предоставляет аналитику возможность обоснованного выбора процедур очистки, комбинаций сорбентов и растворителей в зависимости от перечня соединений, подлежащих определению в каждом конкретном образце.

При использовании унифицированной методики очистки экстракта затраты (временные и материальные) определяются вложениями в наиболее сложный анализ, а не суммируются, как в случае выполнения определений по отдельным методикам, что позволяет сократить затраты в 1,2 - 4 раза и дает возможность приблизиться к решению проблемы упрощения, ускорения и удешевления ЭАК.

На рис. 4 представлен алгоритм унифицированной методики очистки экстракта. Неактивные блоки алгоритма затемнены. В табл. 6 приведен характер фракционирования аналитов на оксиде алюминия.

Рассмотрим более подробно порядок работы с алгоритмом. Допустим, перед нами стоит типовая задача – определение ПХБ, ПХТ и бензо(а)пирена в сточной воде. Мы имеем гексановый экстракт пробы. Известно, что при определении ПХБ и ПХТ для очистки экстракта применим любой вариант многослойной колонки, в том числе самая «жесткая» очистка (колонка № 4), но для определения ПАУ могут быть использованы только силикагели, импрегнированные фосфорной кислотой, гидроксидом калия и металлическая медь, т.е. колонка № 1. Далее – блок принятия решения 5: поскольку диоксины и диоксиноподобные ПХБ в данном случае не являются аналитами, выбираем «нет». Далее - блок принятия решения 6: допустим, мы располагаем априорной информацией о загрязненности пробы нефтепродуктами, выбираем «да». Далее блок принятия решения 7: в соответствии с заданием ХОП не являются целевыми соединениями, выбираем «нет» и выполняем фракционирование на оксиде алюминия в соответствии со схемой, представленной в табл. 6: фракцию 1, содержащую нефтепродукты, отбрасываем; фракцию 2, содержащую реперные ПХБ, и фракцию 4, целевую для ПХТ, собираем;

ПХДД/ПХДФ

ПХБ

ПХТ

ПАУ: аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бензо(а)пирен, дибензо(а,һ)антрацен, бензо(ɡ,һ,і)перилен, индено(1,2,3-с,д)пирен

ХОП: гексахлорбензол (ГХБ), α,β,γ,δ-изомеры гексахлорциклогексана (ГХЦГ), альдрин, диелдрин, изодрин, гептахлор, *транс*-хлордан, *цис*-хлордан, оксихлордан, *транс*-гептахлорэпоксид, *цис*-гептахлорэпоксид, α-эндосульфан, метоксихлор, мирекс, о,п'-ДДЕ, п,п'-ДДЕ, о,п'-ДДД, п,п'-ДДД, о,п'-ДДТ, п,п'-ДДТ

Фталаты: диметилфталат, диэтилфталат, ди(н-бутил)фталат, бензилбутилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, диоктилфталат

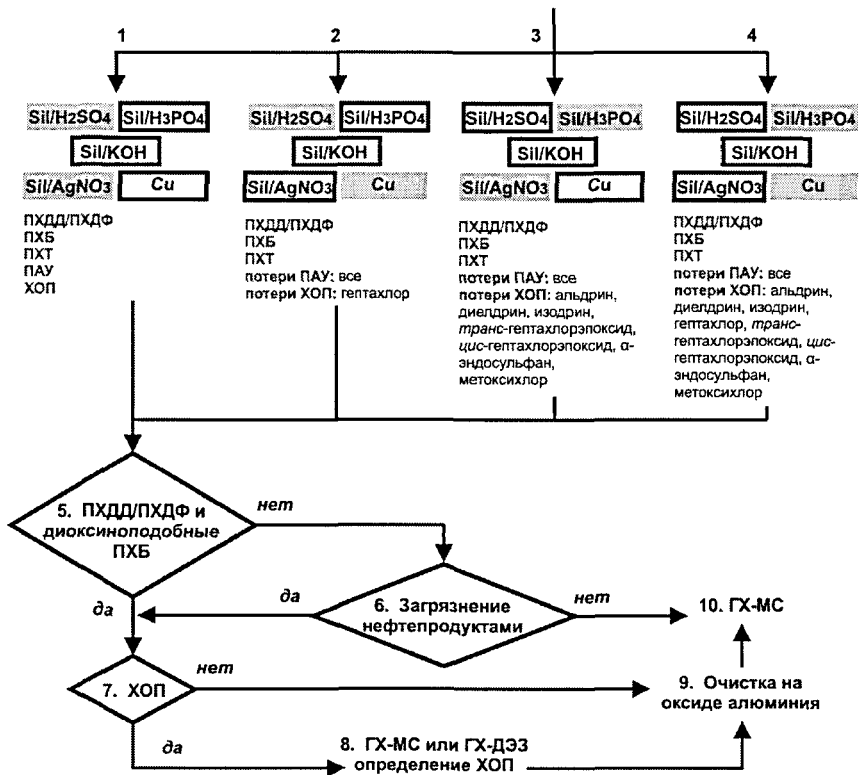
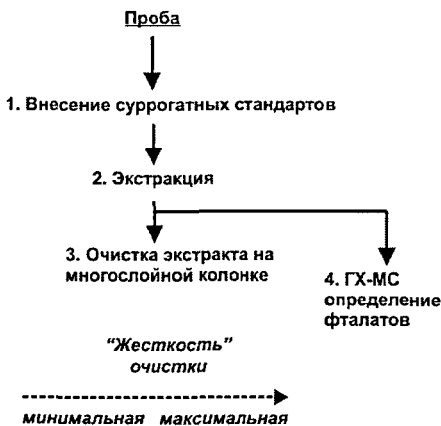


Рис. 4. Алгоритм унифицированной методики очистки экстракта

Таблица 6 – Характер фракционирования аналитов на оксиде алюминия

Фракция	Элюент (гексан/метилхлорид), % об.	Аналиты
1	(100/0)	Нефтепродукты (нецелевая фракция) ХОП: гексахлорбензол
2	(98/2)	ПХБ реперные ХОП: изодрин
3	(95/5)	ПХБ диоксиноподобные ПАУ: аценафтилен, аценафтен ХОП: мирекс
4	(90/10)	ПХДД/ПХДФ ПХТ ХОП: <i>транс</i> – хлордан, <i>цис</i> – хлордан ПАУ: аценафтилен**, аценафтен**, флуорен, фенантрен, флуорантен*, пирен
5	(80/20)	ПАУ: флуорен**, фенантрен**, флуорантен, антрацен*
6	(70/30)	ПАУ: антрацен, бензо(g,h,i)перилен* ХОП: β -гексахлорциклогексан
7	(60/40)	ПАУ: бензо(а)антрацен, хризен, бензо(а)пирен, бензо(g,h,i)перилен
8	(50/50)	ПАУ: бензо(а)пирен**, бензо(б)флуорантен
9	(40/60)	ПАУ: бензо(б)флуорантен **, бензо(к)флуорантен, индено(1,2,3-с,d)пирен, дибензо(а,h)антрацен*
10	(30/70)	ПАУ: индено(1,2,3-с,d)пирен **, дибензо(а,h)антрацен
11	(гексан/ацетон), (95/5), % об.	Фталаты

*) начало выхода аналита; **) конец выхода аналита

фракцию 6, не содержащую аналиты и наиболее полярную, отбрасываем; фракцию 7, содержащую бензо(а)пирен, собираем, увеличив объем элюента до 60 мл для количественного извлечения аналита. Целевые фракции концентрируем и анализируем методом ГХ - МС.

В 8-й части главы приведены примеры практического применения унифицированного алгоритма очистки экстракта при определении экотоксикантов в объектах окружающей среды.

В табл. 7 представлены результаты определения ХОП (альдрина, гексахлорбензола, гептахлора, гептахлорэпоксида, α -гексахлорциклогексана, γ -гексахлорциклогексана, о,п – ДДЕ, п,п – ДДЕ, о,п – ДДД, п,п – ДДД, о,п – ДДТ, п,п – ДДТ) и ПХБ в почве, полученные с использованием аттестованных методик МВИ 09-97 и ПНД Ф 16.1:2.2.3-97 и унифицированной методики очистки экстракта (УМО).

Поскольку в перечне аналитов фигурировал гептахлор, для которого неприемлем контакт с силикагелем, модифицированным нитратом серебра, для очистки экстракта могли быть выбраны многослойные колонки № 1 и № 3. Наиболее жесткий вариант очистки реализуется на колонке № 3, которая и была использована для адсорбционной очистки пробы. Нефтепродукты в пробе

отсутствовали, поэтому необходимости в использовании оксида алюминия не было. Элюат после многослойной колонки был сконцентрирован и проанализирован методом ГХ – МС.

Таблица 7 – Результаты определения ХОП и ПХБ в пробе почвы

Аналиты	Результаты измерения, мкг/кг		Размах, %	δ, %
	МВИ	УМО		
Гексахлорбензол	500	430	15	14
<i>o,n</i> -ДДЕ	2,8	2,3	20	18
<i>n,n</i> -ДДЕ	18	22	20	22
<i>o,n</i> -ДДД	102	81	20	20
<i>o,n</i> -ДДТ	140	160	13	14
<i>o,n</i> -ДДТ	35	44	23	26
ПХБ 28	0,92	1,1	18	9,7
ПХБ 52	3,1	3,6	15	16
ПХБ 101	25	24	4,1	4,0
ПХБ 118	18	16	12	11
ПХБ 153	39	35	11	10
ПХБ 138	55	50	9,5	9,1
ПХБ 180	9,8	11	12	12

Приведенные данные удовлетворяют требованиям к правильности и сходимости результатов хроматографического анализа, изложенным в МВИ (δ - не более 40 %; размах - не более 30 %) и соответствуют критериям, приведенным в методе EPA 1668 (правильность и СО – 40 %).

В работе представлены результаты определения: ПХБ и ПАУ в донных отложениях с сертифицированным содержанием компонентов (стандартный образец речных донных отложений NIST 1944); ПХБ и ПХТ в сточных водах промышленных предприятий; ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ в образцах летучей золы в рамках международного лабораторного сличительного эксперимента (интеркалибрации), выполненные с использованием унифицированного алгоритма очистки пробы. Во всех случаях результаты определения сопоставимы с результатами, полученными с использованием аттестованных МВИ и методов EPA.

Выводы:

1. Предложена унифицированная методика очистки экстракта для определения ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПХТ, ХОП, ПАУ и фталатов, разработанная на основе колоночной хроматографии. Методика включает набор индивидуальных процедур, отличающихся по степени «жесткости» очистки экстракта. Разработанные процедуры обеспечивают фракционирование аналитов по группам, а также эффективное удаление основной части нефтяных углеводородов. Унифицированная методика очистки экстракта представлена в виде алгоритма, который предполагает возможность выбора используемых сорбентов, элюентов и операций в зависимости от перечня целевых соединений и загрязненности пробы.

Использование унифицированной методики очистки экстракта при определении ПХБ, ПХТ, ПХДД, ПХДФ, ХОП (23 пестицида), ПАУ (15

соединений) позволяет получить эффективность извлечения целевых соединений не менее 80 %, СО результатов – не более 17 %.

При применении конгенеров ПХБ в качестве суррогатных стандартов для определения ПХТ и 16 ХОП относительная погрешность определения пестицидов не превышает 13 % (СО – не более 12 %), ПХТ – 17 % (СО – не более 12 %).

Показана целесообразность применения техники микроэкстракции при определении ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата в водных матрицах, обеспечивающая эффективность извлечения аналитов не менее 90 %.

Полученные данные полностью соответствуют требованиям к эффективности извлечения аналитов, правильности и воспроизводимости количественного анализа, в том числе изложенным в методах ЕРА 1613, ЕРА 1668, ЕРА 8081А, ЕРА 8310.

2. Результаты, полученные с применением унифицированной методики очистки экстракта в анализе объектов окружающей среды и образцов с сертифицированным содержанием веществ, сопоставимы с результатами, полученными с использованием аттестованных МВИ и методов ЕРА. Разработанная методика позволяет определять аналиты на уровне установленных значений ПДК и ниже.

3. Разработаны, аттестованы в системе Ростехрегулирования и включены в Федеральный реестр методики выполнения измерений:

МВИ массовых концентраций полихлорированных дибензо-п-диоксинов и полихлорированных фуранов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии. ЦВ 3.26.54-2004 (ФР.1.31.2005.01613);

МВИ массовых концентраций полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии. ЦВ 3.26.56-2005 (ФР.1.31.2005.01585);

МВИ содержания полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в пробах почв и донных отложений. Метод хромато-масс-спектрометрии. ЦВ 5.26.08-2008;

МВИ массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии. ЦВ 3.26.60-2005 (ФР.1.31.2006.02150).

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Афонин Д.А., Васильева И.А., Белова Е.В., Михеева А.Ю. Опыт использования хроматографических методов анализа для определения содержания в сточных водах органических веществ // Материалы IX научно-практического семинара «Вопросы аналитического контроля качества воды». М. - 2004. - С.16-17.
2. Михеева А.Ю., Васильева И.А. Стойкие органические загрязнители в объектах окружающей среды. Методы определения // Материалы X научно-

практического семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод». С-Пб.- 2005. - С. 67-85.

3. Михеева А.Ю., Васильева И.А. Определение полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в водных образцах // Материалы II Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар. – 2005. - С. 328-329.

4. Михеева А.Ю., Васильева И.А. Опыт определения полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в сточных водах // «Питьевая вода». № 1. – 2007. - С. 27.

5. Михеева А.Ю. Особенности анализа фталатов в различных типах вод // Материалы II Всероссийской конференции «Аналитика России». Краснодар. – 2007. - С.324.

6. Михеева А.Ю. Анализ полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе // Материалы XII научно-практического семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод». С-Пб. – 2007. – С. 80-81.

7. Михеева А.Ю., Васильева И.А. Определение фталатов в водных образцах методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. Т. 5, № 2. – 2008. - С.133-139.

8. Михеева А.Ю. Унификация методов определения стойких органических загрязнителей // Материалы XIII научно-практического семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод» М. – 2008. – С.23.

9. Sychov C.S., Proskurina N.A., Davankov V.A., Mikheeva A.Yu. The Unique Selectivity of pi-Interactions for Solid-Phase Extraction // LCGC Europe, Vol. 22, N. 1 -2009.- Regular article.

10. Михеева А.Ю., Васильева И.А., Семенов С.Ю., Сычев К.С. Применение многослойных колонок для проведения экспрессной адсорбционной очистки экстракта при определении хлорорганических пестицидов // Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 9, № 1. – 2009. – С. 95 – 104.