

5. Singh K. // Indian J. Technol. -1993. -31, № 8. -P. 613—614.
6. El-Shafie F.S., Gad-Kariem E.A., Al-Rashood K.A. et al. // Anal. Lett. -1996. -29, № 3. -P. 381—393.
7. Красникова А.В., Иозел А.А. // Хим.-фарм. журн. -2003. -37, № 9. -С. 49—51.
8. British Pharmacopeia. London: The Pharmaceutical Press, 1993. -Vol. 1. -P. 79—80.
9. Наукові основи розробки лікарських препаратів: мат-ли наук. сесії Відділення хімії НАН України. -Харків: Основа, 1998.
10. Rizk M.S., Issa Y.M., Shoukry A.F., Abdel-Aal M.M. // Anal. Lett. -1994. -27, № 6. -P. 1055—1065.
11. Uslu Beng, Biryol Yuci // J. Pharm. Belg. -1998. -53, № 3. -P. 262—270.
12. Маскиджьян С.П., Кравченко Л.П. Полярография лекарственных препаратов. -К.: Виш. шк., 1976.
13. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
14. Щукина Т.И., Патюшин В.Е., Штейнгардт Ю.Н., Букреева Е.Б. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 2. -С. 366—369.
15. Al-Khamees H.A., El-Shafie F.S., Hagga M.E.M. et al. // Sci. pharm. -1995. -63, № 3. -P. 191—206.
16. Блажесевський М.Є. // Фармац. журн. -2003. -№ 5. -С. 66—78.
17. Krejčí E. // Chem. Listy. -1955. -49, № 10. -S. 1508—1516.

Національний фармацевтичний університет, Харків

Надійшла 06.04.2005

УДК 543.064:543.544:543.51

М.В. Милюкин

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОГРАНИЧЕННО-ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Разработана методология исследования ограничено-летучих органических соединений природных и питьевых вод бассейна Днепра, которая включает получение основных концентратов методом твердофазной экстракции на пористых полимерных сорбентах из кислой среды и концентратов их фракций жидкостной экстракцией гексаном, циклогексаном и бензолом, идентификацию и определение этих соединений в полученных концентратах методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии в различных режимах. При использовании данной методологии идентифицировано более 60 классов ограничено-летучих органических соединений, обладающих нейтральными, слабокислыми и слабоосновными свойствами.

К немногим странам мира, где используют поверхностные воды в качестве источника питьевого водоснабжения, относятся страны СНГ. Действующие в Украине технологии подготовки питьевой воды предусматривают использование значительного количества хлора, что приводит к образованию токсичных хлорорганических и других соединений, которые характеризуются канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим, антихолинэстеразным и другими действиями. Воздействия на живые организмы может значительно усугубляться возможными синергическими эффектами за счет совместного химического и радионуклидного загрязнений. На сегодняшний день в стране сложилась ситуация, когда практически все поверхностные, а в отдельных регионах уже и подземные воды по уровню загрязненности не отвечают требованиям не только международных, но и внутренних стандартов, предъявляемых к источникам питьевого водоснабжения.

Самые совершенные в стране технологии водоподготовки включают стадии последовательного хлорирования и озонирования, приводящие к образованию хлорорганических и других соединений в результате окислительной обработки. Основную часть органических примесей природных вод составляют гуминовые и фульвокислоты (ГФК). Применение хлора при подготовке питьевой воды является небезопасным, поскольку из-за высокого содержания в поверхностной воде природных низкомолекулярных фенольных соединений — антоцианов, фенолкарбоновых кислот и других, а особенно высокомолекулярных полифенольных соединений сложной стохастической структуры — ГФК, креновых и апокреновых кислот, а также антропогенных загрязняющих веществ, например нефтепродуктов, содержащих бифенилы, алкилбензолы, алкилфенольные и другие соединения, — приводит к образованию многих летучих и ограничено-летучих хлорированных соединений, в том числе полихло-

© М.В. Милюкин, 2005

рированных бифенилов (ПХБ) и хлорфенолов, последние в дальнейшем превращаются в печально известные предоксины и диоксины.

Косвенные показатели состояния биоценоза в бассейне Днепра свидетельствуют, что природные воды содержат и другие токсичные соединения. Среди них вполне могут оказаться такие приоритетные загрязняющие вещества, как гербициды и хлорорганические пестициды (ХОП), смытые с полей, в том числе изомеры ГХЦГ, ДДТ и его аналоги и метаболиты, азот-, фосфор- и серосодержащие соединения.

Кроме того, широкое применение ПХБ в качестве охлаждающих сред больших трансформаторов и фталатов (эфиров фталевой кислоты) как пластификаторов полимерных материалов привело к распространению их в природе, в том числе и в водах. При использовании ПХБ возможно также загрязнение вод полихлорированными дибензофуранами (ПХДФ) и дибензо-*n*-диоксинами (ПХДД), которые в небольших количествах всегда содержатся в них. Существуют и другие источники загрязнения водного бассейна Днепра ПХДФ и ПХДД. Например, за счет трансграничного переноса воздушных масс и выпадения осадков над большой площадью поверхности воды водохранилищ. Однако система контроля за состоянием природных и питьевых вод, отвечающая требованиям мировых стандартов, в Украине в настоящее время, к сожалению, отсутствует. Поэтому создание более совершенной системы мониторинга окружающей среды вообще и природных и питьевых вод, в частности в бассейне Днепра, достаточно актуально.

Применение хлорирующих и окислительных агентов для подготовки питьевой воды из природной приводит к образованию хлорированных и окисленных летучих, ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений в низких концентрациях от мкг/л до мкг/л. Это зависит от различных факторов: общего содержания органических соединений в природной воде и присутствия среди них легкоокисляемой/легкохлорируемой части органических соединений типа окислительного агента, его дозы, температуры воды и др.

Основным направлением данного исследования является разработка научных основ методологии анализа и проведения контроля технологических вод и водных систем для решения общих и целевых задач идентификации и определения микропримесей органических соединений и практическое применение их для систематического контроля токсичных соединений в этих объектах.

Для изучения качественного и количественного состава микропримесей ограниченно-летучих органических соединений природных и питьевых вод, обладающих слабокислотными, нейтральными и слабоосновными свойствами, представлялось необходимым разработать методологию аналитического исследования этих соединений, применение которой позволило бы наиболее полно решать идентификационную задачу и задачу определения основных и/или наиболее токсичных соединений, содержащихся в них, методом хромато-масс-спектрометрии (газовой хроматографии — масс-спектрометрии (ГХ-МС)).

Цель данной работы — разработка методологии исследования ограниченно-летучих органических соединений природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации ГФК (60—80 % от общих органических соединений, массовая концентрация которых достигает от 15 до 30 мг/л), которая включает выделение, концентрирование, идентификацию и определение микроколичеств мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ, ХОП, изомерно-специфического состава ПХБ, ПХДФ, ПХДД, хлорфенолов, флаватов, карбоновых кислот в этих водах.

Методология исследования ограниченно-летучих органических соединений вод, в том числе мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ, ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД [1—15] включает следующие этапы работы: 1) правильный отбор, консервирование проб воды и удаление твердой фазы фильтрованием; 2) твердофазная экстракция сорбируемых органических соединений из вод (кислая среда, рН 1—2) с помощью пористых полимерных сорбентов (ППС); 3) элюирование сконцентрированных органических соединений с сорбентов органическими растворителями различной полярности; 4) упаривание растворителей из элюатов на роторном испарителе при мягких температурных условиях досуха; 5) реэкстракция полученных органических соединений метанолом при одновременной дериватизации соединений, обладающих слабокислотными свойствами (мягкое метилирование), а затем проведение полной дериватизации их диазометаном (жесткое метилирование), приводящей к повышению летучести производных при анализе методом ГХ-МС (получение основных концентратов органических загрязняющих веществ вод); 6) идентификация и определение микроколичеств мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ в основных концентратах после метилирования методом ГХ-МС в режиме селективного мониторинга ионов (SIM);

7) жидкостно-экстракционное выделение (фракционирование) неполярных и слабополярных органических соединений из основных концентратов после проведения метилирования соединений, обладающих кислотными свойствами; растворители, используемые для этих целей (гексан, циклогексан, бензол), характеризуются одинаковыми дипольными моментами ( $\mu_r=0.08$ ;  $\mu_{II}=0$ ;  $\mu_6=0$  [16]), но различными возрастающими диэлектрическими постоянными ( $\epsilon_r=1.890_{20}$ ;  $\epsilon_{II}=2.023_{20}$ ;  $\epsilon_6=2.284_{20}$  [16]); 8) высокоэффективное хроматографическое разделение сложных смесей ограниченно-летучих органических соединений полученных основных концентратов и концентратов их фракций; 9) идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических загрязняющих веществ в основных концентратах и концентратах их фракций методом ГХ-МС по полному ионному току (ТIC) (режим SCAN); 10) обработка сухой массы основного концентрата и/или концентратов их фракций концентрированной  $H_2SO_4$  и/или олеумом (безводная  $H_2SO_4 + 15-60\% SO_3$ ); 11) жидкостно-экстракционное выделение ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД из органическо-кислотной массы, образующейся после обработки  $H_2SO_4$  и/или олеумом; 12) высокоэффективное ГХ разделение хлорорганических соединений очищенных концентратов (режим SIM); 13) идентификация ХОП, ПХБ, ПХДФ и ПХДД в модельных смесях методом ГХ-МС в режиме SCAN; 14) идентификация и определение ХОП и идентификация и определение изомерно-специфического состава ПХБ методом ГХ-МС в режиме SIM на уровне  $(2-4) \cdot 10^{-10}$  г/л.

Основываясь на данных из литературных источников [17—27], в которых четко показаны преимущества твердофазной экстракции перед жидкостной в подготовке концентратов органических соединений из вод, была разработана и апробирована методика подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений из природных и питьевых вод с повышенным содержанием высокомолекулярных природных соединений сложной структуры и переменного состава.

Методика подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной или кислой среды с помощью ППС для их исследования методом ГХ-МС описана в работах [1—4].

В данной методике обозначены стадии выделения и твердофазной экстракции из нейтральной или кислой среды, элюирования, концентрирова-

ния, метилирования, фракционирования ограниченно-летучих органических соединений и регенерации ППС.

Проанализировав физико-химические процессы, происходящие на каждой стадии методики выделения и подготовки концентратов ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений из вод, становится понятным, что возможность выделения токсичных хлорорганических соединений из кислой среды совместно с соединениями, обладающими кислотными свойствами, в виде конъюгатов или сорбированного состояния сыграла немаловажную роль в выборе метода концентрирования таких соединений из вод, то есть, по сути дела, сорбция ХОП, ПХБ и других слабополярных соединений из природных и питьевых вод сводится к сорбции ГФК на ППС из этих вод. Следует только оценить проскок (breakthrough), удержание на сорбенте (retention) и возврат (recovery) (или процентная мера правильности, или открываемость) этих соединений (аналитов) при концентрировании ППС из вод. По данным автора, открываемость ХОП и ПХБ составляет 83—113 % [14]. По литературным данным, открываемость для таких соединений, как линдан, альдрин, дильдрин, ДДТ и ДДЕ, составляет соответственно 95, 47, 93, 96, 81 % [17] и хлорорганических соединений и пестицидов, таких, как 1,2,3,4-ТХДД, 1,3,5-трихлорбензол, хлордан, 4,4'-ДДЕ, эндрин, гептахлорэпоксид, линдан, — соответственно  $96 \pm 3$ ,  $90 \pm 10$ ,  $82 \pm 7$ ,  $81 \pm 6$ ,  $106 \pm 11$ ,  $88 \pm 7$  и  $98 \pm 9$  % [18], открываемости для некоторых пестицидов приведены в работе [19], хлорорганических соединений — в [20] и других аналитов — в [19—27].

Отсутствие общей методологии идентификации ограниченно-летучих органических соединений представляет определенную сложную проблему, которая требует для своего решения больших затрат времени и интеллектуального труда исследователя. Она является самостоятельной задачей физической органической химии, направленной на формирование такой методологии, которая, в свою очередь, необходима для решения одной из ключевых задач аналитической химии — качественного анализа органических соединений широкого круга объектов исследования.

При идентификации органических соединений методом ХМС можно выделить три основных способа определения структуры соединений на основе масс-спектрометрической информации — автоматический, ручной и эвристический. При автоматическом библиотечном поиске сравнивается спектр идентифицируемого соединения со спек-



трами из банков данных или библиотек с целью выбора наиболее соответствующих анализируемому спектру по вероятностному признаку (Probability based matching, PBM) [28, 29]. Ручной способ заключается в установлении структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием электронно-ударной ионизации (ЭУИ) [30]. Эвристический способ установления структурных особенностей молекул основан на использовании интеллектуальных методов (статистического анализа и других) для их распознавания [31, 32].

Наряду с масс-спектрометрической информацией очень важно использование для идентификации органических соединений также хроматографических данных [33].

Методика регистрации хроматограмм и масс-спектров ограниченно-летучих органических соединений и их обработки и библиотечного поиска в банке данных методом ГХ-МС по ТИС в режимах SCAN и SIM реализована в различных вариантах на оборудовании фирм Nermag (R 10-10 C) [1], Hewlett-Packard (GC HP5890 Series II / MSD HP5970B, HP5971, HP5972A) [5, 7, 8, 14, 15] и Shimadzu (QP-5050A).

Таким образом, при решении идентификационной задачи органических соединений в сложных смесях, выделенных из вод, использовали приведенную ранее подготовку концентратов и их исследование методом ГХ-МС низкого разрешения с привлечением: 1) автоматического библиотечного поиска масс-спектров соединений по вероятностному признаку; 2) способа, основанного на установлении структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием ЭУИ; 3) хроматографических данных.

Данная методология исследования использована для идентификации и определения ограниченно-летучих органических соединений различных классов, а также для мониторинга ХОП и ПХБ и, в последнее время, мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ в природных и питьевых водах бассейна Днепра [1—15].

Систематические аналитические исследования по выделению, концентрированию [1—4], идентификации [5—8] и определению следовых количеств ограниченно-летучих органических соединений в водах — природных, питьевых водопроводных станций городов бассейна Днепра [9—11]; поверхностных Запорожского и Каховского водохранилищ; природных, загрязненных шахтными водами (Павлоградская и Восточная группа шахт, Западный Донбасс) [12], — выполнены методом

ГХ-МС низкого разрешения при ЭУИ.

*Природные и питьевые воды.* В концентратах природных и питьевых вод, отобранных на станциях подготовки питьевой воды городов бассейна Днепра (Киев, Днепропетровск, Запорожье, Никополь, Николаев), со степенью концентрирования  $(2-50) \cdot 10^3$  проведена идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений методом ГХ-МС по ТИС в режиме SCAN [5—7]. Идентифицированы микропримеси, принадлежащие к различным классам органических соединений, обладающих нейтральными и слабокислыми свойствами: высшие *n*- и *изо*-алканы, *n*-монокарбоновые кислоты и их этиловые и 2-гидроксиэтиловые эфиры, ненасыщенные алифатические монокарбоновые кислоты и их этиловые и бутиловые эфиры, дибутиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот, насыщенные изомерные карбоновые кислоты, оксо- и оксипроизводные моно- и дикарбоновых кислот, ароматические моно- и дикарбоновые кислоты, фенолкарбоновые кислоты, алкилбензольные и алкилфенольные соединения, кетоны сложного строения, фталаты, хлорфенолы, стероиды, хлорированные производные углеводов, кетонов, карбоновых кислот (табл. 1).

В этих условиях, то есть по ТИС в режиме SCAN, ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) и мутаген МХ и его геометрический изомер Е-МХ не идентифицированы.

В концентратах природных и питьевых вод по ТИС в режиме SIM идентифицированы ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) (ПХБ52<sup>4</sup>, ПХБ66<sup>4</sup>, ПХБ101<sup>5</sup>, ПХБ118<sup>5</sup>, ПХБ105<sup>5</sup>, ПХБ153<sup>6</sup>, ПХБ138<sup>6</sup>, ПХБ180<sup>7</sup>, ПХБ200<sup>8</sup>) и определен их изомерно-специфический состав при использовании следующих групп характеристических ионов: трихлор- — *m/z* 256, 258, 260; тетрахлор- — *m/z* 290, 292, 294; пентахлор- — *m/z* 324, 326, 328; гексахлор- — *m/z* 358, 360, 362; гептахлор- — *m/z* 392, 394, 396; октахлор- — *m/z* 426, 428, 430 [13-15]. В концентратах питьевых вод идентифицированы и определены 3-хлор-4-(дихлорметил)-5-гидрокси-2(5Н)-фуранон (мутаген МХ) и его геометрический изомер (Е)-2-хлор-3-(дихлорметил)-4-оксобутеновая кислота (Е-МХ) в виде метилового производного при использовании следующих характеристических ионов: *m/z* 73, 107, 137, 147, 169, 199, 201, 203, 205, 217, 219, 221, 241, 243, 245, 247, 249, 276 [13—15].

Проведено определение ПХБ в природных и питьевых водах на 6 водопроводных станциях бассейна Днепра. В качестве примера приведены результаты исследований изомерно-специфического состава ПХБ в течение трех различных периодов,

Т а б л и ц а 1

Основные микропримеси ограниченно-летучих органических соединений, идентифицированные в концентратах при-  
родных и питьевых вод методом ГХ-МС в соответствии с приведенной методикой подготовки проб к анализу [5-8]

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
Метилловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Гомологического ряда С <sub>6</sub> -С <sub>34</sub> карбоновых кислот	$C_nH_{2n}O_2, n=7-35$	64-99
Этиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Гомологического ряда С <sub>12</sub> -С <sub>22</sub> карбоновых кислот	$C_nH_{2n}O_2, n=12-22, \text{нет } 13,19,21$	9-98
2-Гидроксиэтиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот		
Октадекановой	$C_{20}H_{40}O_3$	93
Метилловые эфиры высших изомерных алифатических монокарбоновых кислот		
10-Метилундекановой ("изо")	$C_{13}H_{26}O_2$	57
10-Метилдодекановой ("антеизо")	$C_{14}H_{28}O_2$	10
12-Метилтетрадекановой ("антеизо")	$C_{16}H_{32}O_2$	64
13-Метилпентадекановой ("антеизо")	$C_{17}H_{34}O_2$	43
14-Метилпентадекановой ("изо")	$C_{17}H_{34}O_2$	91
15-Метилгексадекановой ("изо")	$C_{18}H_{36}O_2$	53
14-Метилгексадекановой ("антеизо")	$C_{18}H_{36}O_2$	53
16-Метилгептадекановой ("изо")	$C_{19}H_{38}O_2$	96
17-Метилоктадекановой ("изо")	$C_{20}H_{40}O_2$	11
Диметилловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот		
Гомологического ряда С <sub>3</sub> -С <sub>12</sub> дикарбоновых кислот	$(CH_2)_n(COOCH_3)_2, n=3-12$	72-98
Дибутилловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот		
Гександикарбоновой	$C_{18}H_{34}O_2$	64
Диметилловые эфиры изомерных алифатических дикарбоновых кислот		
Метилбутандикарбоновой	$C_7H_{12}O_4$	47
Метилловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с одной двойной связью		
Гексадеценовой	$C_{17}H_{32}O_2$	80-91
Октадеценовой	$C_{19}H_{36}O_2$	94-99
Этиловые эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот		
цис-9-Октадеценовой (элаидиновой)	$C_{20}H_{38}O_2$	93
Бутиловые эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот		
9-Октадеценовой (олеиновой)	$C_{22}H_{42}O_2$	90
Метилловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с двумя двойными связями		
Октадекадиеновой	$C_{19}H_{34}O_2$	95-99
Метилловые эфиры ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот с тремя двойными связями		
Октадкатриеновой	$C_{19}H_{32}O_2$	—
Метилловые эфиры алифатических гидроксимонокарбоновых кислот		
3-Гидроксигептановой	$C_8H_{16}O_3$	25
3-Гидроксиоктановой	$C_9H_{18}O_3$	35
Метилловые эфиры алифатических дигидроксимонокарбоновых кислот		
9,10-Дигидроксиоктадекановой	$C_{19}H_{38}O_4$	14
Метилловые эфиры алифатических дихлормонокарбоновых кислот		
Дихлоруксусной	$C_3H_4Cl_2O_2$	90
9,10-Дихлороктадекановой	$C_{19}H_{36}Cl_2O_2$	90
Метилловые эфиры алифатических оксомонокарбоновых кислот		
4-Оксопентановой	$C_6H_{10}O_3$	37
4-Оксонановой	$C_{10}H_{18}O_3$	53
Диметилловые эфиры ненасыщенных алифатических дикарбоновых кислот		
2-Бутандикарбоновой	$C_6H_8O_4$	75
Диметилловые эфиры разветвленных ненасыщенных алифатических дикарбоновых кислот (метиленприсоединенные)		
2-Метил-5-метилгександикарбоновой	$C_{10}H_{16}O_4$	32
Диметилловые эфиры алифатических гидроксидикарбоновых кислот		
Гидроксибутандикарбоновой	$C_6H_{10}O_5$	72-78

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
Диметилловые эфиры алифатических оксодикарбоновых кислот		
2-Оксопентандикарбоновой	$C_7H_{10}O_5$	72–84
3-Оксогександикарбоновой	$C_8H_{12}O_5$	72–80
Триметилловые эфиры алифатических трикарбоновых кислот		
1,2,3-Пропентрикарбоновой (аконитовой)	$C_9H_{12}O_6$	47
Свободные ароматические монокарбоновые кислоты		
Бензойная	$C_7H_6O_2$	70–93
4-Хлорбензойная	$C_7H_5ClO_2$	95–98
2,3-Дихлорбензойная	$C_7H_4Cl_2O_2$	95–98
Фталевая (фталеый ангидрид)	$C_8H_4O_3$	64–95
Этилбензойная	$C_9H_{10}O_2$	78–96
4-(1,1-Диметилэтил)бензойная	$C_{11}H_{14}O_2$	84–98
Метилловые эфиры ароматических монокарбоновых кислот		
Бензойной	$C_8H_8O_2$	91–95
2,4-Диметилбензойной	$C_{10}H_{12}O_2$	70–81
3,5-Диметилбензойной	$C_{10}H_{12}O_2$	76–83
4-(1,1-Диметилэтил)бензойной	$C_{11}H_{14}O_2$	88–95
Метилловые эфиры фенолмонокарбоновых кислот		
4-Гидроксибензойной	$C_8H_8O_3$	80–91
2-Метоксибензойной	$C_9H_{10}O_3$	87–91
4-Метоксибензойной	$C_9H_{10}O_3$	81–91
4-Гидрокси-3-метоксибензойной	$C_9H_{10}O_4$	78–95
3,4-Дигидроксибензойной	$C_8H_8O_4$	89–99
4-Гидрокси-3,5-диметоксибензойной	$C_9H_{12}O_5$	87–98
Диалкиловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот (алкиловые эфиры фталевой кислоты)		
Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	85–95
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	93–97
Ди(2-этилгексил)фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	95–98
Диметилловые эфиры фенолдикарбоновых кислот		
2-Гидрокситерефталевой	$C_{10}H_{10}O_5$	14
2-Ацетокситерефталевой	$C_{12}H_{12}O_6$	27
Триметилловые эфиры ароматических трикарбоновых кислот		
1,2,4-Бензолтрикарбоновой	$C_{12}H_{12}O_6$	64
Высшие алифатические спирты		
Гомологического ряда $C_{12}$ – $C_{14}$ , $C_{20}$	$C_nH_{2n+1}OH$ , $n=12-14, 20$	64–91
Стероиды		
Холест-5-ен-3-ол (3 $\beta$ ) (холестерин)	$C_{27}H_{46}O$	99
5,6-Дигидро-5 $\alpha$ -аплистерин	$C_{29}H_{52}O$	45
4-Метилэргостан-3-ол (3 $\beta$ , 5 $\alpha$ )	$C_{28}H_{50}O$	91
Стигмаст-5-ен-3-ол (3 $\beta$ , 24S) (ситостерин)	$C_{29}H_{50}O$	93
5 $\alpha$ -Стигмаст-3-он (производное ситостерина)	$C_{29}H_{50}O$	56
Стигмаст-4-ен-3-он (производное ситостерина)	$C_{29}H_{48}O$	94
Алифатические карбонильные и хлоркарбонильные соединения		
6,10,14-Триметилпентадекан-2-он	$C_{18}H_{36}O$	94
1,1'-(1,4-Фенилен)-бис-этанон	$C_{10}H_{10}O_2$	90–94
1,1,3-Трихлор-2-пропанон	$C_3H_3Cl_3O$	87–95
1,1,3,4-Тетрахлор-2-пропанон	$C_3H_3Cl_4O$	83–95
Алифатические насыщенные углеводороды		
$n$ -Алканы гомологического ряда $C_{14}$ – $C_{40}$	$C_nH_{2n+2}$ , $n=14-40$	80–99
Алкилбензолные соединения		
Дифенилметан	$C_{13}H_{12}$	87

Соединение	Формула	Вероятность соответствия, %
1,4-Диметил-2,5-бис(1-метилэтил)бензол	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	43*
Алкилхлорбензолные соединения		
3,5-Дихлортолуол	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	84–88
Циклоалкилбензолные соединения		
Циклогексилбензол	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	78
Алкенилбензолные соединения		
1-(1,1-Диметилэтил)-4-этилбензол	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	60*
Фенолы и хлорфенолы		
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	72
2,4,6-Трихлорфенол	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> OH	78–80
4-Этилфенол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	78
2-(1,1-Диметилэтил)-4-метилфенол	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	69
2,6-бис(1-Метилэтил)фенол	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	76
2,6-Дихлор-4-(1-метилпропил)фенол	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	72
Ионол 2 (1-метокси-2,6-дитретбутил-4-метилбензол)	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	—
Азотсодержащие соединения		
Бензо[ <i>h</i> ]хинолин*	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	—
2-Азафлуорантен	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N	14*
3-Этил-4-метил-1Н-пиррол-2,5-дион	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	71–91
N,N'-Диметил-N,N'-дифенилмочевина	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	87
Серосодержащие соединения		
7-Этил-2-пропилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> S	37*
Дифенилсульфон	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	90
Азот- и серосодержащие гетероциклические соединения		
Бензтиазол	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	86–95
3-(3-Тиенил)хинолин	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NS	39*
Азот- и хлорсодержащие соединения		
Метилвый эфир 4-хлорфенилкарбаминовой кислоты	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>2</sub>	22*
Фосфорсодержащие соединения		
Трибутилфосфат	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	78

\* Предположительная идентификация.

проведенных на Днепровской и Деснянской водопроводных станциях Киева. В пробах воды периодов I и II определены тетрахлор-, пентахлор-, гексахлор-, гептахлоризомеры ПХБ (табл. 2), суммарная концентрация которых (по сумме всех групп изомеров) соответственно находилась в интервале 2.6—7.4 [14, 15] и 3.2—41.0 нг/л [9—11]. В пробах воды периода III обнаружены трихлор-, тетрахлор-, пентахлор-, гексахлоризомеры ПХБ (табл. 2), суммарная концентрация которых находилась в интервале 2.2—16.2 нг/л [9—11]. Апробирована методика расчета изомерно-специфического состава ПХБ по общему среднему значению их концентрации, рассчитанной по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров [13—15].

Как видим из этого примера (табл. 2, период

I), не всегда имеем совпадающие значения концентраций для изомерно-специфического состава ПХБ, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров. Подробное описание зависимостей изомерно-специфического состава ПХБ в природных и питьевых водах представлено в работах [13—15].

Однако хорошее совпадение результатов, рассчитанных по первому и второму вариантам, наблюдалось в нашей практике и поэтому пренебрегать такой методикой усреднения определяемых концентраций в исследованиях нецелесообразно.

Практически всегда хорошо совпадающие значения рассчитанных концентраций изомеров ПХБ в обоих случаях можно наблюдать для пен-



Т а б л и ц а 2

Результаты определения ПХБ в природной и питьевой водах Днепровской и Деснянской водопроводных станций Киева [13—15]

Изомеры ПХБ *	Концентрация $C_{xP}$ , нг/л											
	Природная вода Днепра, входная		Питьевая вода				Природная вода Десны, входная		Питьевая вода			
			после стадии хлорирования		водопроводная				после стадии хлорирования		водопроводная	
Период I												
	$k=2.67 \cdot 10^5$		$k=1.80 \cdot 10^5$		$k=2.43 \cdot 10^5$		$k=2.91 \cdot 10^5$		$k=3.05 \cdot 10^5$		$k=3.47 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Тетрахлор-	0.65	0.79	0.69	1.00	0.47	0.39	0.28	0.51	0.66	0.51	1.00	0.54
Пентахлор-	1.91	3.50	2.45	4.45	1.41	1.75	1.00	2.27	1.40	2.29	0.62	2.39
Гексахлор-	2.31	2.43	3.30	3.09	0.40	1.21	1.89	1.58	1.75	1.59	0.68	1.66
Гептахлор-	0.72	0.43	0.92	0.54	0.36	0.21	0.50	0.28	0.28	0.28	0.43	0.29
Сумма	5.6	7.2	7.4	9.1	2.6	3.6	3.7	4.6	4.1	4.7	2.7	4.9
Период II												
	$k=1.91 \cdot 10^5$		$k=1.35 \cdot 10^5$		$k=1.83 \cdot 10^5$		$k=2.26 \cdot 10^5$		$k=2.18 \cdot 10^5$		$k=2.38 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Тетрахлор-	25.0	—	20.3	—	4.46	—	2.83	—	2.43	—	1.67	—
Пентахлор-	6.42	7.85	4.82	6.62	6.51	6.59	0.34	—	1.81	—	2.45	2.41
Гексахлор-	6.44	5.45	5.86	4.60	4.62	4.57	<0.19	—	<0.19	—	1.65	1.67
Гептахлор-	3.09	—	2.79	—	3.42	—	<0.19	—	<0.19	—	0.95	—
Сумма	41.0	—	33.8	—	19.0	—	3.2	—	4.2	—	6.7	—
Период III												
	$k=1.53 \cdot 10^5$		$k=1.80 \cdot 10^5$		$k=4.87 \cdot 10^5$		$k=1.29 \cdot 10^5$		$k=1.75 \cdot 10^5$		$k=4.33 \cdot 10^5$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Трихлор-	0.65	1.29	0.55	0.32	0.10	0.11	1.30	1.71	1.26	1.03	0.90	0.61
Тетрахлор-	4.30	2.87	0.19	0.71	1.10	0.24	3.30	3.80	2.15	2.29	2.00	1.36
Пентахлор-	10.0	10.4	1.80	2.03	0.59	1.92	1.90	3.42	2.26	2.06	0.50	1.23
Гексахлор-	1.20	1.20	0.25	0.23	0.36	0.21	0.69	0.38	0.17	0.23	0.09	0.14
Сумма	16.2	15.8	2.8	3.3	2.2	2.5	7.2	9.3	5.8	5.6	3.5	3.3

\* Общее содержание изомеров с этой степенью хлорирования;  $k$  — степень концентрирования; 1, 2 — содержание изомеров, соответственно рассчитанное по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой и во всех группах изомеров (тетрахлор- — гептахлоризомеры), за исключением вод Днепра, период II, где приведены значения в колонке 2, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ двух групп изомеров (пентахлор-, гексахлоризомеры) и вод Днепра, период III, где приведены значения в колонке 2, рассчитанные по среднему значению общей концентрации ПХБ в двух группах изомеров соответственно (трихлор-, тетрахлоризомеры и пентахлор-, гексахлоризомеры).

тахлор- и гексахлоризомеров.

Например, для некоторых исследований, как можно видеть из табл. 2, период II, наблюдается следующая закономерность содержания пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ в воде Днепра, рассчитанных по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров соответственно:  $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} < C_{\text{водопроводная}}$  и  $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} > C_{\text{водопроводная}}$ . Такие же закономерности характерны и для пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ, рассчитанных по среднему значению общей концентрации ПХБ этих групп изомеров. Для пента-

хлоризомеров ПХБ минимальное их содержание находится в воде после стадии хлорирования, прошедшей стадию коагуляции. И только незначительное увеличение содержания пентахлоризомеров ПХБ наблюдается для питьевой воды из крана, которое происходит, возможно, за счет дополнительного хлорирования органических соединений остаточным активным хлором. Для гексахлоризомеров ПХБ минимальное их содержание находится в питьевой воде из крана. Для воды Десны наблюдается иная зависимость для группы пентахлоризомеров ПХБ, а именно:  $C_{\text{входная}} < C_{\text{после хлорирования}} < C_{\text{водопроводная}}$  Сум-



марная концентрация ПХБ во входной природной воде Десны и в этой же воде после стадии хлорирования, рассчитанная по среднему значению общей концентрации ПХБ в группе гексахлоризомеров, находится на уровне  $< 0.19$  нг/л, то есть ниже уровня определения используемой методики ( $MDL = 0.19-0.36$  нг/л). По этой причине не может быть рассчитано среднее значение концентрации ПХБ групп пентахлор- и гексахлоризомеров. Поскольку нет среднего значения суммарной концентрации ПХБ этих групп изомеров, не может быть рассчитан изомерно-специфический состав этих групп изомеров для этих вод. Поэтому для воды Десны прослежена зависимость содержания ПХБ только для группы пентахлоризомеров. Для питьевой водопроводной воды получены практически совпадающие концентрации в каждой из групп пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ, рассчитанные как по среднему значению общей концентрации ПХБ соответствующего изомера в каждой группе изомеров, так и по среднему значению общей концентрации ПХБ этих двух групп изомеров.

Аналогичным примером может служить эксперимент другого нашего исследования, в котором получены однотипные закономерности изменения содержания пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ для воды Днепра:  $C_{\text{входная}} > C_{\text{водопроводная}} \geq C_{\text{после хлорирования}}$ . Причем содержание пентахлор- и гексахлоризомеров ПХБ во входной воде почти на порядок выше их содержания, чем в питьевой воде из крана и питьевой воде после стадии хлорирования с последующей коагуляцией. Расчеты по первому и второму варианту показывают близкие значения (табл. 2, период III).

Отличным от этого примера являются результаты, полученные для воды Десны этого же периода исследования. Концентрация каждой группы изомеров ПХБ (трихлор- — гексахлоризомеры) изменяется в следующем ряду:  $C_{\text{входная}} > C_{\text{после хлорирования}} > C_{\text{водопроводная}}$ . Причем концентрации ПХБ каждой группы изомеров, рассчитанные как по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров, так и по среднему значению общей концентрации ПХБ всех групп изомеров, можно считать хорошо совпадающими. Наилучшее совпадение уровней содержания наблюдается для воды после стадии хлорирования и водопроводной воды для всех четырех групп изомеров. А также хорошее совпадение уровней содержания наблюдается для всех трех типов вод для трихлор- и тетрахлоризомеров ПХБ (табл. 2, период III).

Проведена оценка точности и правильности

полученных данных (адекватности соответствия) моделей ПХБ градуировочной смеси и реального объекта исследования, а также оценено мешающее влияние (interference) других компонентов на определение ПХБ в природных и питьевых водах. Для оценки точности выбраны два фактора: соответствие градуировочной смеси ПХБ (Agoclog 1254 или 1248) реальной смеси ПХБ (соответствие моделей) и соответствие двух методик/вариантов расчета изомерно-специфического состава ПХБ, составляющих:  $S_{\text{адек. реал}} = 20$  и  $26$  при  $S_{\text{адек. задан}} = 30\%$  в обоих случаях. Граница погрешности измерения концентрации ПХБ составляет, а именно: процентная мера правильности —  $83-113\%$ , воспроизводимость газохроматографической системы как метода анализа —  $5-15\%$ , граница суммарной ошибки измерений концентрации ПХБ для приведенных серий эксперимента —  $25-30\%$  [14].

В этот же период идентифицированы и определены в природных водах Днепра гексахлор- и октахлордibenzo-*n*-диоксины в концентрации на уровне  $10-20$  пкг/л в режиме SIM при использовании следующих групп характеристических ионов:  $m/z$  тетрахлор- —  $320, 322, 324$ ; пентахлор- —  $354, 356, 358$ ; гексахлор- —  $388, 390, 392$ ; гептахлор- —  $422, 424, 426$ ; октахлор- —  $458, 460, 462$  [9]. В этих водах ПХДФ исследованы при использовании следующих характеристических групп ионов:  $m/z$  тетрахлор- —  $304, 306, 308$ ; пентахлор- —  $338, 340, 342$ ; гексахлор- —  $372, 374, 376$ ; гептахлор- —  $406, 408, 410$ ; октахлор- —  $442, 444, 446$ . Уровни содержания ПХДФ в пробах вод составляли  $< 10-30$  нг/л.

Содержание загрязняющих веществ в питьевых водах находилось в интервале: *n*-карбоновых кислот  $C_{12}-C_{18}$  —  $24.5-58.1$ , фталатов —  $5.3-13.2$  мкг/л; хлорфенолов —  $10-2240$  нг/л в зависимости от сезонности года [9, 11]. Мутаген МХ идентифицирован в  $20-30\%$  проб питьевой воды, его содержание составляло от  $20$  до  $50$  нг/л.

*Поверхностная вода Днепра.* Проведена идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений в концентратах, полученных из поверхностной воды Днепра (Запорожское и Каховское водохранилища на участке Днепропетровск—Запорожье—Никополь). Точки отбора поверхностной воды находились вблизи водозаборов питьевого водоснабжения этих городов. Методом ГХ-МС в режиме SCAN идентифицированы около  $50$  классов органических соединений, обладающих нейтральными и слабокислыми свойствами, а именно: высшие *n*- и *изо*-алканы, высшие алифатические *n*- и изомерные монокарбоновые кислоты, этиловые эфиры выс-

ших *n*-карбоновых кислот, алифатические *n*- и изомерные дикарбоновые кислоты, алифатические ненасыщенные *n*-монокрбоновые кислоты с одной, двумя и тремя двойными связями, алифатические ненасыщенные дикарбоновые кислоты, разветвленные (метиленприсоединенные) алифатические ненасыщенные дикарбоновые кислоты, оксо- и гидроксипроизводные алифатических моно- и дикарбоновых кислот, алифатические трикарбоновые кислоты, алифатические дихлоркарбоновые кислоты, ароматические моно-, ди- и трикарбоновые кислоты, моно- и дихлорбензойные кислоты, алкиловые эфиры фталевой кислоты, фенолкарбоновые кислоты, стероиды, высшие алифатические спирты, алифатические карбонильные соединения, хлоралифатические кетоны, алкил-, циклоалкил- и алкенилбензолы, хлоралкилбензолы, алкилфенолы и алкилхлорфенолы, алкиларилмочевины, азотистые гетероциклические соединения, арилсульфоны, сернистые гетероциклические соединения, азот- и серосодержащие гетероциклические соединения, азот- и фосфорсодержащие соединения и другие (табл. 1) [8, 9].

В этих условиях, то есть по ТИС в режиме SCAN, ХОП —  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) не идентифицированы.

В концентратах природных вод по ТИС в режиме SIM идентифицированы и определены ХОП ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ) (характеристические ионы:  $m/z$  100, 101, 108, 109, 135, 165, 170, 176, 181, 183, 195, 235, 237, 243, 246, 248, 250, 263, 272, 281, 318, 346, 353, 387) и ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры).

Содержание ХОП и ПХБ в поверхностной воде Днепра определяли методом ГХ-МС в режиме SIM при степени концентрирования  $(2.0-3.5) \cdot 10^5$ . В качестве примера приведены концентрации ХОП в основном концентрате и концентратах его фракций при фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом, а также в остатке после фракционирования и суммарная концентрация каждого из приведенных пестицидов (табл. 3). В остатке после проведения всех экстракций определен только ДДТ в концентрации 1,0 нг/л.

*Природная вода, загрязненная шахтными водами.* В дополнение к идентифицированным хроматографическими и масс-спектрометрическими методами [1, 11] токсичным органичес-

ким соединениям в природной воде, загрязненной шахтными водами, следует привести идентифицированные неионогенные поверхностно-активные вещества следующих гомологических рядов общей формулы соответственно: оксиэтилированные фенолы —  $C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$  и оксиэтилированные алкилфенолы — 2-, 3- и 4-третбутил-, 2,4-дитретбутил- и 2,4,6-тритретбутилфенолы  $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_pH$ ,  $R_2C_6H_3O(CH_2CH_2O)_nH$  и  $R_3C_6H_2O(CH_2CH_2O)_mH$  (где R — третбутильный радикал,  $r=1-6$ ,  $p=1-8$ ,  $n=1-9$  и  $m=1-8$  — число оксиэтилированных звеньев) [12].

Таким образом, разработана методология качественного и количественного определения ограничено-летучих органических соединений в природных и питьевых водах бассейна Днепра, отличающихся повышенным содержанием ГФК сложного состава, методом ГХ-МС, которая включает подготовку основного концентрата загрязняющих веществ вод, полученного методом твердофазной экстракции на ППС из кислой среды (рН 1—2) с применением необходимых процедур (элюирование, концентрирование, рекстракция, метилирование), и концентратов его фракций, полученных последовательной жидкостной экстракцией гексаном, циклогексаном и бензолом, при дальнейшем проведении идентификации в режимах SCAN и SIM с использованием масс-спектрометрической (библиотечный поиск масс-спектра идентифицируемого соединения по вероятностному признаку и установление структуры идентифицируемого соединения на основе правил и закономерностей фрагментации молекул под действием ЭУИ) и хроматографической ин-

Т а б л и ц а 3

Результаты определения ХОП в основном концентрате, полученном из поверхностной воды Днепра, и в концентратах его фракций при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом (точка отбора — с. Войсковое, Днепропетровск)

ХОП	Концентрация $C_{x,p}$ , нг/л				
	Гексан	Циклогексан	Бензол	Остаток	Суммарная
$\alpha$ -ГХЦГ	0.27	0.08	<0.02	<0.02	0.35
$\beta$ -ГХЦГ	0.53	<0.03	<0.03	<0.03	0.53
$\gamma$ -ГХЦГ	0.29	0.08	<0.02	<0.02	0.37
$\delta$ -ГХЦГ	0.33	<0.04	<0.04	<0.04	0.33
ДДЕ	0.51	0.10	0.15	<0.01	0.76
4,4'-ДДД	0.87	0.92	0.08	<0.01	1.87
2,4'-ДДД	0.60	0.09	0.09	<0.01	0.78
ДДТ	15.8	3.4	2.4	1.0	22.6

формации. Приведены примеры практического использования данной методологии для идентификации нестандартным способом ограничено-летучих органических соединений в полученных концентратах и оценки/определения токсичных веществ — мутагена МХ, ХОП ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ) на уровне MDL, соответственно равном 0.02, 0.03, 0.02, 0.04, 0.01, 0.01, 0.01 и 0.04 нг/л, изомерно-специфического состава ПХБ (трихлор- — октахлоризомеры) по их общей концентрации на уровне нижнего предела определения методики с учетом степени концентрирования MDL, равной 0.19—0.38 и 0.19—0.36 нг/л, рассчитанном по среднему значению соответственно в группах для пентахлор- и гексахлоризомеров, хлорфенолов, фталатов, ПХДФ, ПХДФ, а также карбоновых кислот C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> в природных и питьевых водах бассейна Днепра.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено методологію дослідження обмежено-летких органічних сполук природних та питних вод басейну ріки Дніпро, яка включає отримання основних концентратів методом твердофазної екстракції на пористих полімерних сорбентах з кислого середовища та концентратів їх фракцій рідинною екстракцією гексаном, циклогексаном та бензолом, ідентифікацію та визначення цих сполук в одержаних концентратах методом газової хроматографії — мас-спектрометрії в різних режимах. При використанні даної методології ідентифіковано більше 60 класів обмежено-летких органічних сполук, що мають нейтральний, слабкокислий та слабкоосновний характер.

**SUMMARY.** Methodology of investigation of semivolatile organic compounds in natural and drinking waters of Dnieper river basin was developed, which includes preparation of general concentrates by solid-phase extraction on porous polymer sorbents from acidic medium and concentrates of their fractions by liquid extraction using hexane, cyclohexane and benzene, identification and determination of these compounds in prepared concentrates by gas chromatography and mass-spectrometry in different modes. More than 60 classes of semivolatile organic compounds with neutral, weakly acidic and weakly basic properties were identified by using this methodology.

1. Пилипенко А.Т., Милокин М.В., Тулюпа Ф.М. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 9. -С. 805—843.
2. Милокин М.В., Пилипенко А.Т. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 419—424.
3. Милокин М.В. // Там же. -1996. -18, № 6. -С. 606—614.
4. Милокин М.В. // Гидробиолог. журн. -2000. -36, № 1. -С. 102—112.
5. Милокин М.В., Пилипенко А.Т. // Химия и технол. воды. -1993. -15, № 6. -С. 424—435.

6. Милокин М.В. // Там же. -1994. -16, № 4. -С. 377—384.
7. Милокин М.В. // Там же. -1996. -18, № 6. -С. 615—631.
8. Милокин М.В. // Гидробиолог. журн. -2000. -36, № 4. -С. 66—83.
9. Goncharuk V.V., Milyukin M.V. // NATO ASI Ser. 2: Environment. -Vol. 64. Chapter in the Book "Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment (Practical Consequences for the Environment)" / Ed. by Ph. Baveye, J.-C. Block, V.V. Goncharuk. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
10. Milyukin M.V. // Proc. Analyt. Russia-Germany-Ukraine Symp. (ARGUS-99) (Aug. 29–Sept. 2, 1999, Odessa, Ukraine). -Geesthacht, Germany, 1999. -P. 70—71.
11. Милокин М.В. // Химия и технол. воды. -1998. -20, № 1. -С. 92—98.
12. Милокин М.В. // Там же. -1997. -19, № 6. -С. 588—604.
13. Milyukin M.V. // Ecological Congress Int. Journ. (USA). -2001. -5, № 1. -P. 37—44.
14. Милокин М.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 7. -С. 43—51.
15. Milyukin M.V. // NATO Science Ser. IV: Earth and Environment Sciences. -Vol. 24. -Chapter in the Book "Role of Interfaces in Environmental Protection" / Ed. by S. Barany. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
16. Вайсбергер А., Проскауэр Е., Риддик Д., Тунс Е. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
17. Junk G.A., Richard J.J., Grieser M.D. et al. // J. Chromatogr. -1974. -99. -P. 745—762.
18. Junk G.A., Richard J.J. // Anal. Chem. -1988. -60, № 5. -P. 451—454.
19. Riley J.P., Taylor D. // Anal. Chim. Acta. -1969. -46, № 2. -P. 309—311.
20. Tateda A., Fritz J.S. // J. Chromatogr. -1978. -152. -P. 329—340.
21. Burnham A.K., Calder G.V., Fritz J.S. et al. // Anal. Chem. -1972. -44, № 1. -P. 139—142.
22. Dressler M. // J. Chromatogr. -1979. -165, № 2. -P. 167—206.
23. Kronberg L., Holmbom B., Reunanen M., Tikkanen L. // Environ. Sci. Technol. -1988. -22, № 9. -P. 1097—1103.
24. Daignault S.A., Noot D.K., Williams D.T., Huck P.M. // Water Res. -1988. -22, № 7. -P. 803—813.
25. Liska I. // J. Chromatogr. A. -1993. -665. -P. 163—176.
26. Liska I., Krupcik J., Leclercq P.A. // J. High Resolut. Chromatogr. -1989. -12, № 9. -P. 577—590.
27. Onodera S. // J. Chromatogr. -1991. -557, № 1—2. -P. 413—427.
28. Wiley / NBC database (PBM format), HP 59983K, N 022, Rev. K.00.00. -Hewlett-Packard, 1988. -130544 mass spectra.
29. Registry of mass spectral data. -Wiley, P275 [Wiley library HP G1035A, NIST library of mass spectra and subsets HP G1033A, Pflieger/Maurer/Weber drug



- library HP G1039A (pmw\_tox2.lib), HP pesticide library HP G1038A].
30. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. -М.: Химия, 1986.
  31. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-ана-

- литическая масс-спектрометрия. -М.: Наука, 1992.
32. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. -М.: Академкнига, 2002.
  33. Сакобинский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. -М.: Химия, 1993.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2005

УДК 543.42:543.51

А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Представлены сравнительные данные аналитических возможностей масс-спектрометрических и атомно-эмиссионных спектральных методов с различными плазменными источниками возбуждения и ионизации (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ДПТ-АЭС и ДДП-АЭС) для многоэлементного анализа высокочастотных веществ с предварительным концентрированием микропримесей.

Проблема определения примесного состава высокочистых веществ всегда была актуальной, так как именно на основе чистых веществ создаются новые функциональные материалы, то есть материалы с особыми электрофизическими и оптическими свойствами [1]. Поскольку влияние на функциональные характеристики материалов каждой отдельной примеси и ее концентрации, тем более в присутствии других примесей, чаще всего неизвестно, технологи стремятся как можно полнее очистить вещество, при этом необходим аналитический контроль процесса очистки. Многоэлементность и пределы обнаружения аналитов — важнейшие характеристики методов, используемых для этого контроля.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН развиваются комбинированные методы определения примесного состава чистых веществ [2], предусматривающие концентрирование примесей и атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) или масс-спектральный (МС) анализ концентрата. Для определения отдельных примесей используется атомно-абсорбционный анализ.

Цель настоящей статьи — познакомить читателя с методологией анализа высокочистых веществ, разработанной в лаборатории.

Сразу заметим, что способы концентрирования, для которых необходимо взаимодействие пробы со значительными объемами реактивов (в частности, с растворителями, твердыми и жид-

кими экстрагентами и т.д.), даже при больших коэффициентах концентрирования не обеспечивают низкие пределы обнаружения для распространенных примесей, от которых часто трудно очистить вещество. Поэтому наиболее эффективны безреагентные способы концентрирования. Наш опыт показал, что для целого ряда объектов (высокочистые кадмий, селен, цинк, ртуть, теллур, оксид теллура, кремний, германий, олово, галлий и др.) наиболее действенный метод концентрирования примесей — отгонка основы пробы, требующая минимального расхода реактивов. К достоинствам метода относятся также относительная простота процедуры, возможность использования большой навески пробы, сравнительная простота термодинамического моделирования процесса. В данной работе мы представляем методики анализа с использованием именно этого метода концентрирования примесей.

Что касается анализа концентрата, то мы используем многоэлементные методы атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрального анализа с разными источниками возбуждения и ионизации атомов: дуга постоянного тока (ДПТ), двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), индуктивно связанная плазма (ИСП). При анализе высокочистых веществ предварительное концентрирование примесей дает возможность не только снизить пределы их обнаружения, но и освободиться от матричного эффек-