

# ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание этой книги\* вызвало интерес у специалистов в области экологической аналитической химии и получило положительные отзывы\*\*. При подготовке второго издания по возможности были учтены замечания и пожелания, наш собственный «новый» опыт в экоаналитике за последние годы и современные успехи отечественной и зарубежной науки в методологии экоаналитических измерений.

Первоначальная композиция книги практически сохранена во втором издании, хотя некоторые главы претерпели существенные изменения. Так, в главу I добавлен раздел «Современные методы пробоотбора», поскольку возможности газохроматографической идентификации во многом зависят от способа извлечения загрязняющих веществ из матрицы и их обработки до хроматографа. Глава II пополнилась разделом «Условия однозначной хроматографической идентификации органических соединений», где показано значение всех вариантов с использованием индексов удерживания для получения полной информации о составе смесей токсикантов.

В главе III более подробно обсуждаются достоинства и примеры использования в экологическом анализе капиллярных колонок с селективными НЖФ, особенно колонок нового поколения с полимерными жидкостями в качестве НЖФ, которые прошли глубокую очистку (узкая фракция полимера). В главы IV и V внесены лишь небольшие изменения общего характера, поскольку с момента выхода первого издания практически не было опубликовано работ по созданию новых реакций на функциональные группы или разработке новых сорбентов или реагентов для методик вычитания. Тем не менее эти методы остаются ценным подспорьем в идентификации целевых соединений различной природы, когда есть сомнения после уже проведенной идентификации, например с помощью ГХ/МС или ГХ/ИК-Фурье-спектроскопии.

Глава VI дополнена материалом по использованию коэффициентов распределения в комбинации с индексами удерживания для получения более высокой информативности о составе конкретных смесей загрязнений воды, воздуха, почвы или биосред.

В главе VII приведены новые реакции получения производных и даны многочисленные примеры использования метода дериватизации для получе-

---

\* Другов Ю. С., Родин А. А. — Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. — СПб.: ТЕЗА, 1999, 624 с.

\*\* Ларионов О. Г. — Журн. аналит. химии, 2000, т. 55, № 7, с. 783–784.

Зенкевич И. Г. — Экологич. химия, 2001, т. 10, № 4, с. 275–282.

ния однозначной информации о качественном составе смесей загрязняющих веществ.

Глава VIII существенно пополнилась новыми сведениями о применении традиционных (ПИД, ФИД, ЭЗД, ТИД, ПФД, ХЛД и др.) и нетрадиционных (микро-ЭЗД, пульс-ПФД, АЭД и др.) детекторов для надежной идентификации целевых компонентов, особенно в случае использования различных комбинаций универсальных (ПИД и ФИД) и селективных (ЭЗД, ХЛД-серный, ТИД, АЭД, детектор Холла) детекторов.

Глава IX оставлена почти без изменения, так как возможности сканирования с помощью ГХ/МС часто предпочитают реакционно-сорбционным приемам идентификации.

Глава X дополнена материалом критического характера по поводу возможностей, достоинств и недостатков гибридных методов при решении таких трудных аналитических задач, как анализ неизвестных соединений (смесей токсичных соединений неизвестного состава).

Во втором издании литература дополнена более 300 новыми работами, опубликованными в 1999–2003 гг. и отражающими современное состояние экоаналитики в России и за рубежом, в том числе новые методы пробоподготовки в экологическом анализе (экстракция в микроволновом поле, экстракция водой в субкритическом состоянии, ускоренная экстракция органическими растворителями и пр.), новые системы детектирования микропримесей, новые капиллярные колонки высокого разрешения и новые возможности в комбинации аналитических методов для повышения надежности газохроматографической идентификации целевых соединений — ВЭЖХ/ГХ/МС, ГХ/МС/ИК-Фурье/АЭД, ВЭЖХ/ГХ/МС/ЯМР, ВЭЖХ/ИК-Фурье/АЭД и др.

Название второго издания по сравнению с первым расширено включением в рассмотрение биосред (в главах VII, VIII и X приводятся множество конкретных примеров идентификации токсичных примесей в биосредах). Кроме того, в главы VIII и X добавлены специальные разделы по обнаружению и определению загрязняющих веществ (в том числе и лекарственных препаратов) в различных биологических материалах (кровь, плазма, моча, желчь, выдыхаемый воздух и др.).

В книге имеется предметный указатель (химических соединений).

Мы надеемся, что новое издание монографии поможет в практической работе как профессионалам в области экологического анализа, так и всем аналитикам, соприкасающимся с анализом сложных природных матриц, загрязненных различными токсикантами.

Авторы благодарят О. Г. Ларионову и А. Г. Панкову за ценные замечания.

# Глава I

## ПРОБЛЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Определение загрязнений воздуха, воды и почвы принадлежит к наиболее трудным задачам аналитической химии [1], поскольку в анализируемой пробе могут одновременно находиться сотни вредных химических соединений, относящихся к органическим и неорганическим соединениям различных классов.

В России нормированы содержания нескольких тысяч вредных веществ — в атмосферном воздухе населенных мест (более 2000), в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий (более 3000), в поверхностных водах (примерно 2000) и в почве (около 100) [2–5]. Наличие предельно допустимой концентрации (ПДК), которая для воздуха, воды и почвы имеет размерность в мг/м<sup>3</sup>, мг/л и мг/кг соответственно, предполагает существование стандартной методики для контроля за содержанием искомого вещества в воздухе, воде или почве, утвержденной на федеральном уровне (Госкомсанэпиднадзор России, ранее Минздрав СССР).

Диапазон определяемых содержаний токсичных веществ очень широк, в общем случае (без учета супертоксикантов — ПАУ, диоксины, ПХБ, фосфорорганические пестициды, отравляющие вещества и др.) он колеблется от микрограммов до пикограммов.

### 1. Современные методы определения загрязнений

Совместные усилия химиков различных стран в области экологической аналитической химии привели за последние 10 лет к существенному прогрессу в развитии методологии аналитической химии в этой отрасли науки [6–8]. Были пересмотрены возможности большинства методов из арсенала аналитической химии [9–12], усовершенствована техника и значительно увеличена эффективность детектирования примесей [13–16]. Созданы новые методы контроля за содержанием загрязняющих веществ в воздухе [5, 9, 10], воде [12, 17–22] и почве [7, 10, 11], выбросах промышленных предприятий [11] и других объектах окружающей среды [10, 11, 16, 22], отличающиеся высокой селективностью, низким пределом обнаружения ( $C_n$ ) и высокой информативностью (надежностью) получаемых результатов при идентификации загрязнений различной природы. Эти методы основаны на реакционной газовой хроматографии [9–12, 23], высокоэффективной жидкостной хроматографии [24], ионной хроматографии [25], тонкослойной хроматографии [26], лазерной спектроскопии [7, 8, 27], ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье [7, 8, 28], потенциометрии с ион-селективными электродами [8, 29],

**Таблица I.1.** Распределение научных публикаций по основным группам аналитических методов, используемых для определения органических соединений и неорганических газов в экологической химии, %%

Методы	1967	1975	1985	1990	1998	2003*
Хроматографические	46	45	53	60	66	70
Спектральные	32	30	30	29	25	25
Электрохимические	16	18	11	7	8	3
Прочие	6	7	6	4	1	2

\*На основании анализа содержания рефератов в разделе “Г” (аналитическая химия) РЖХ (ВИНИТИ) за 1967–2003 гг.

ядерном магнитном резонансе [30], газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием [15], а также на основе сочетания газовой или жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией, ИК-Фурье спектроскопией [12, 16] или использовании гораздо более сложных аналитических систем типа ГХ/МС/ИК-Фурье или ГХ/МС/ИК/АЭД (атомно-эмиссионный детектор) [11, 12]. Повысилось качество тест-методов [128].

Снижению  $C_n$  токсичных веществ примерно в 100-1000 раз с одновременным повышением надежности их идентификации и селективности определения способствовало развитие методов и совершенствование техники получения производных контролируемых компонентов [23, 31]. Этот прием, который все чаще используют в практической аналитике, особенно эффективен с газохроматографическим окончанием определения, предполагающим применение чрезвычайно чувствительных ( $C_n$  вплоть до фемтограммов) хроматографических детекторов, обладающих высокой селективностью (ЭЗД, ПФД, ХЛД, ТИД, АЭД, детектор Холла и др.) [8–10, 13, 16, 23].

Наряду и использованием селективных детекторов [13–15] и приемов реакционной газовой хроматографии [9–12, 23, 32] для получения надежной информации о составе сложных смесей загрязнений (особенно в случае проб неизвестного состава) незаменимы гибридные методы на основе газовой или жидкостной хроматографии — ГХ/МС [9, 10, 12, 16, 33], ГХ/ИК-Фурье [12, 28, 33], ГХ/АЭД [12, 15], а также комбинации «on-line» ВЭЖХ/ГХ [34] или ВЭЖХ/МС [35].

В настоящее время газовая хроматография [127] превратилась в наиболее эффективный метод исследования качества воздуха и воды и степени загрязнения почвы, который широко используют в экологической химии [1, 9–12, 22, 33]. Об этом, в частности, можно судить по росту числа публикаций об использовании аналитических методов для целей экологии (табл. I.1.).

Как видно из табл. I.1, в течение последних 35 лет происходит неуклонный рост количества хроматографических методик и сокращение электрохимических методик, в то время как публикации по применению в экологии спектральных методов анализа веществ остаются стабильными на уровне примерно 30%.

Более скрупулезный анализ и классификация научных публикаций в экологической аналитической химии за 1986–2002 гг. показали [36], что лидиру-

**Таблица 1.2.** Распространенность различных аналитических методов при определении загрязнений в объектах окружающей среды [36]

Приоритетное место	Органические соединения	Неорганические соединения	Сложные смеси токсичных веществ
1	Хроматография	Спектральный анализ	Гибридные методы
2	Спектральный анализ	Электрохимия	Газовая хроматография
3	Гибридные методы*	Хроматография**	ВЭЖХ
4	Электрохимия	Гибридные методы	
5	Термохимия и кинетические методы	Ядерно-физические методы	
6	Традиционные методы***	Кинетические и традиционные методы	
7	Ядерно-физические методы		

\* Хроматомасс-спектрометрия и комбинация хроматографии с ИК-Фурье спектроскопией.

\*\* При определении газов газовая хроматография применяется в подавляющем большинстве случаев.

\*\*\*Гравиметрия и титриметрия.

ющее положение среди применяемых в экологии аналитических методов занимают спектральные и хроматографические, наиболее широко используемые в аналитической практике при определении микропримесей органических и неорганических загрязняющих веществ. За ними следуют гибридные и электрохимические методы (табл. 1.2). Объектами анализа чаще всего являются вода и воздух. При анализе газов и воздуха на содержание неорганических примесей часто используют атомную абсорбцию (ААС) и ядерно-физические методы (ЯФМ), которые оказываются предпочтительными при определении в воздухе и воде брома, церия, цезия, рубидия, стронция, урана, циркония и РЗЭ [1].

Неорганические анионы определяют преимущественно методом ионной хроматографии (ИХ), а хроматографические методы не имеют конкурентов при определении высокотоксичных органических и металлоорганических соединений (ПАУ, ПХБ, диоксины, алкильные соединения ртути, свинца, кадмия и др.).

Как видно из табл. 1.2., хроматографические методы уверенно занимают ведущее место не только при определении органических соединений и анализе сложных смесей загрязнений воздуха и воды, но и при определении в этих объектах примесей токсичных неорганических соединений (газы, летучие неорганические соединения, металлоорганические соединения) [36].

Анализ работ последних лет показывает, что эта тенденция сохраняется [9–12, 33, 37], и хроматографические методы, в особенности газовая хроматография, преобладают в большинстве методик, предназначенных для определения в воздухе, воде и почве летучих органических соединений (ЛОС) и неорганических газов [10–12, 37].

При этом нельзя не учитывать, что метод газовой хроматографии наиболее активно применяют при определении ЛОС, на долю которых приходится не менее 80% всех загрязнений атмосферы и воздуха рабочей зоны промышленных предприятий [9–11], природных, питьевых и сточных вод [10–12], почвы [1, 10, 11] и биосред [206].

## 2. Определение загрязнений воздуха, воды и почвы методом газовой хроматографии

Современный вариант газо-жидкостной хроматографии (с использованием газа в качестве подвижной фазы), впервые реализованный Мартином и Джеймсом в 1952 г. [38], положил начало революционным изменениям в органическом анализе, расширил границы применимости метода от неорганических газов до труднолетучих органических, неорганических и металлоорганических соединений. Выполненная ими работа по разделению примесей жирных кислот на диатомитовом носителе, пропитанном парафиновым маслом с добавкой стеариновой кислоты, показала, что газовую хроматографию характеризует высокая степень разделения, малая продолжительность анализа и возможность качественного и количественного анализа сложных смесей химических соединений различной природы.

Через несколько лет газовую хроматографию использовали для определения вредных веществ в объектах окружающей среды [39], а в 60-е годы («золотой век» газовой хроматографии) она стала одним из основных методов определения в воздухе, воде и почве микропримесей токсичных летучих органических соединений и многих неорганических газов [9–12]. Сейчас с помощью газовой хроматографии выполняют определение подавляющего большинства приоритетных загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду из антропогенных источников [1, 12, 16, 17, 33, 37].

Чрезвычайно низкое значение нижнего предела обнаружения  $C_n$  (от пикограммов до фемтограммов), высокая селективность и возможность разделения сложных смесей вредных веществ, насчитывающих сотни компонентов, сделали газовую хроматографию незаменимой при контроле качества воздуха, воды и степени загрязнения почвы. Во многих странах газовая хроматография стала основой стандартных методик, утвержденных на федеральном уровне и предназначенных для контроля качества воды [8, 12, 17], атмосферного воздуха населенных мест [7, 8, 40] и воздуха рабочей зоны промышленных предприятий (табл. I.3.) и почвы [8, 10, 11].

**Таблица I.3.** Методы определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденные в качестве стандартных в России и в США [7, 8, 41]

Методы	Доля метода в общем количестве используемых методик, %%		
	Все соединения	Неорганические соединения	Органические соединения
Спектральные	23	40	15
Электрохимические	7	30	5
Хроматографические*	20	10	10
Газохроматографические	50	20	70

\*ВЭЖХ, тонкослойная хроматография (ТСХ), ионная хроматография (ИХ), бумажная хроматография (БХ).

Как видно из табл. I.3., половина всех стандартных методик определения в воздухе примесей промышленных ядов принадлежит газовой хроматографии, причем 20% из них применяют при определении неорганических газов (и металлов в виде хелатов) и 70% — для определения ЛОС.

[ . . . ]