

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

Бочкарева Любовь Владимировна

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ
С ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Крылов В.А.

Нижний Новгород – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
 ГЛАВА 1. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	 10
1.1. Летучие галогенорганические соединения: источники их происхождения, физиологическое воздействие и предельно допустимые концентрации в питьевой воде.....	10
1.2. Идентификация и определение летучих галогенорганических соединений.....	16
1.3. Методы концентрирования летучих галогенорганических соединений из воды.....	21
1.3.1. Парофазная экстракция.....	21
1.3.2. Твердофазная экстракция.....	23
1.3.3. Твердофазная микроэкстракция.....	24
1.3.4. Жидкость-жидкостная экстракция.....	24
1.3.4.1. Основные понятия экстракции.....	25
1.3.4.2. Жидкофазная микроэкстракция.....	26
 ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	 32
2.1. Аппаратурное обеспечение газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений	32
2.2. Используемые реактивы.....	36
2.3. Техника выполнения микроэкстракционного концентрирования примесей.....	36
 ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА..	 40
3.1. Выбор экстрагента и оценка его чистоты.....	40

3.2. Методика микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента и изучение ее возможностей.....	44
3.2.1. Форма емкости для проведения микроэкстракции «легкими» экстрагентами.....	44
3.2.2. Выбор источника ультразвука и продолжительность облучения	45
3.2.3. Выбор объема экстрагента.....	47
3.2.4. Влияние скорости вращения ротора центрифуги на разделение фаз.....	48
3.2.5. Влияние времени центрифугирования на полноту выделения экстракта.....	48
3.2.6. Влияние высаливания.....	49
3.2.7. Контроль материального баланса экстрагента в экстракционной системе.....	50
3.3. Расчёт коэффициентов концентрирования примесей.....	51
3.4. Аналитические возможности жидкофазного микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента.....	57
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИЗА.....	61
4.1. Отбор проб.....	61
4.2. Идентификация примесей.....	61
4.3. Снижение пределов газохроматографического обнаружения летучих галогенорганических соединений	64
4.3.1. Влияние хроматографических параметров на пределы обнаружения примесей летучих галогенорганических соединений.....	64
4.3.2. Селективность газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений.....	66
4.4. Исследование источников возможных систематических погрешностей определения примесей.....	69
4.5. Оценка неопределенности результата определения.....	75

4.6. Количественное определение примесей в воде.....	87
4.7. Подтверждение правильности результатов определения примесей.....	96
Выводы.....	99
Литература.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Вода является необходимой частью среды существования и оказывает существенное влияние на здоровье человека. Особенно это относится к питьевой воде. В последние годы наблюдается снижение качества воды поверхностных источников водоснабжения, что обостряет проблему чистой питьевой воды [1]. В настоящее время неуклонно возрастает антропогенная нагрузка на природные водоемы, являющиеся источниками для получения питьевой воды. В Российской Федерации выявлено около 1000 очагов загрязнения подземных вод, из которых 3/4 расположены в европейской части. Половина населения России использует для питья воду, не соответствующую гигиеническим требованиям и нередко представляющую угрозу здоровью [2].

Хлорирование по-прежнему остается основным методом обеззараживания воды для питьевых целей. Однако использование хлора приводит к образованию хлорорганических соединений, доминирующее значение среди которых принадлежит тригалогенметанам (ТГМ), которые являются токсичными органическими соединениями и отнесены ко II классу опасности.

В 1982 г. Европейским сообществом (ЕС) утверждён список приоритетных загрязнений воды, число соединений в котором оказалось таким же, что и в аналогичном списке Агентства по охране окружающей среды США (EPA). Первоначально в списке было 129 веществ, позднее к списку ЕС в разное время были добавлены еще три вещества. В этот список входят большинство рассматриваемых в данной работе аналитов.

Как правило, токсиканты присутствуют в окружающей среде в ничтожно малых количествах. Прямое определение не позволяет контролировать примеси на уровне предельно допустимых концентраций, поэтому применяют методы концентрирования. Жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) является широко распространенным методом концентрирования и позволяет проводить относительное и абсолютное концентрирование примесей самой различной

природы. Классическая ЖЖЭ имеет существенные недостатки: использование больших объемов дорогостоящих и токсичных растворителей; образование эмульсий; трудности автоматизации. Эффективность концентрирования с помощью традиционной ЖЖЭ часто оказывается недостаточной. Серьёзной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объёмы которых могут достигать десятков сотен миллилитров. Кроме того, миниатюризация методов концентрирования является одним из направлений современной аналитической химии. Поэтому в последние несколько лет все больший интерес вызывают нетрадиционные методы концентрирования, в частности, метод жидкофазного микроэкстракционного концентрирования. Применение метода жидкофазной микроэкстракции (**ЖФМЭ**) позволяет эффективно концентрировать примеси и существенно понизить предел обнаружения по сравнению с классической ЖЖЭ. ЖФМЭ также позволит сократить время анализа, объединить процессы экстракции и введение пробы в прибор в одну стадию, в отличие от зачастую применяемых на практике многостадийных процессов.

Таким образом, разработка новых методов концентрирования для контроля хлорорганических токсикантов в воде различного происхождения является актуальной проблемой современной аналитической химии.

Цель исследования

Целью настоящей работы являлось исследование жидкофазного микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента с меньшей, чем у воды плотностью и разработка на его основе высокочувствительного газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений (**ЛГС**) в водопроводной, природной и бутилированной питьевой воде, обеспечивающего снижение пределов обнаружения примесей по сравнению с ранее достигнутыми.

Для этого было необходимо решить **следующие задачи**:

1. Установить условия эффективного микроэкстракционного концентрирования примесей ЛГС из воды.

2. Разработать способ сбора микрообъема экстракта с меньшей, чем у воды плотностью.
3. Разработать методику высокочувствительного газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений в воде с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием.
4. Выявить источники возможных систематических погрешностей газохроматографического определения ЛГС в воде.
5. Провести анализ воды различного происхождения. Подтвердить правильность полученных результатов.
6. Установить источники неопределенности результата анализа и провести ее количественную оценку.

Научная новизна работы. Впервые разработано жидкофазное микроэкстракционное концентрирование ЛГС из воды с применением экстрагента с меньшей, чем у воды плотностью и его ультразвуковым диспергированием. Впервые предложено устройство для сбора экстрактов, плотность которых меньше плотности воды. Установлены условия, при которых реализуются максимальные коэффициенты концентрирования. Показано, что микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента является экспрессным и весьма эффективным методом концентрирования. Исследована стабильность примесей ЛГС в воде. Показано, что примеси йодпроизводных углеводородов подвержены гидролизу, тогда как бром- и хлорзамещенные остаются стабильными.

Научно-практическая значимость. Впервые в России разработано высокочувствительное жидкофазное микроэкстракционное концентрирование ЛГС из воды различного происхождения с ультразвуковым диспергированием экстрагентов с меньшей, чем у воды плотностью. Предложен оригинальный способ сбора выделенного микроэкстракта.

Впервые в отечественной практике с применением газовой хроматографии и микроэкстракционного концентрирования примесей достигнуты пределы

обнаружения ЛГС в воде $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л, что позволило получить новые данные о примесном составе бутилированной, питьевой и природной воды г. Нижнего Новгорода и Нижегородской области. Разработанная методика определения токсикантов эффективна, экономична и экологична, т.е. не требует утилизации экстрагента.

Работа проведена в рамках гранта РФФИ 11-03-00524-а «Разработка высокоэффективного жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей нанодиспергированным экстрагентом».

Положения, выносимые на защиту

1. Оптимальные условия осуществления эффективного микроэкстракционного концентрирования примесей летучих галогенорганических соединений из воды.
2. Капиллярный метод сбора микрообъема экстракта при проведении микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента с меньшей, чем у воды плотностью.
3. Методика газохроматографического определения ЛГС в воде с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием с пределами обнаружения на уровне 10^{-5} – 10^{-7} мг/л.
4. Результаты исследования стабильности летучих галогенорганических соединений в водных растворах.
5. Результаты определения примесного состава водопроводной, природной и бутилированной воды. Мониторинг содержания летучих галогенорганических соединений в питьевой воде.
6. Оценка неопределенности результатов анализа.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Хроматография - народному хозяйству» (Дзержинск, 2010); I и II Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010, 2013); XIV

Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, синтез, применение» (Н. Новгород, 2011); III, IV Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011, 2014); XIV конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Н. Новгород, 2011); IV Международном интернет-симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2012), Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (С-Петербург, 2012); Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» (Москва, 2013) «Ломоносов-2014» (Москва, 2014); IX Всероссийской конференции «Экоаналитика 2014» (Светлогорск, 2014). По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 2 из них в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 12 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 34 рисунка, 21 таблицу и библиографию из 161 наименования.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментальных работ по определению чистоты экстрагента, изучению жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей с ультразвуковым диспергированием экстрагента, разработке методики высокочувствительного газохроматографического определения токсикантов в воде и исследовании примесного состава вод различного происхождения.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Летучие галогенорганические соединения: источники их происхождения, физиологическое воздействие и предельно допустимые концентрации в питьевой воде

ЛГС – наиболее часто встречающиеся приоритетные загрязнения питьевой воды. Строго определенного термина ЛГС нет. Многие основные определения основаны на физических и химических свойствах соединений, таких как химическая структура, точка кипения, давление насыщенных паров и растворимость. Так Федеральное агентство по охране окружающей среды США (EPA) к ЛГС относит органические соединения, которые имеют давление пара более 13.3 Па при 25°C [3, 4]. В Европейском союзе под ЛГС понимают органические соединения с давлением насыщенных паров более 10 Па при 20°C (Директива ЕС 1999/13/ЕС по выбросам растворителей в окружающую среду) [4]. Австралийский национальный кадастр загрязнений (NPI) определяет ЛГС как химическое соединение на основе углеродных цепей или колец с давлением пара более 0.01 кПа при температуре 293.15 К (т.е. 20°C) [5].

Таблица 1. Физические свойства некоторых летучих галогенорганических соединений

Соединение	Температура кипения, °С [6].	Давление насыщенного пара при 25°C, мм. рт. ст. [7]	Растворимость в воде, мг/л [6, 7].
Хлороформ	61.2	200	10000
Четыреххлористый углерод	76.8	112.7	800
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	130.5	10.9	1100
Трихлорэтилен	87.2	72.4	1000
Тетрахлорэтилен	121.2	19.3	400
Бромдихлорметан	87	65.3	4500
Дибромхлорметан	115	21	2500
Бромоформ	149.5	5.2	3000
Йодистый метил	42.5	437.1	14000
Йодистый этил	72.2	127.8	4000
Йодистый пропил	102.4	38.2	870

Загрязнение ЛГС носит, преимущественно, антропогенный характер. ЛГС используются как растворители, очищающие и обезжиривающие агенты, полимеризационные и газоэкстракционные агенты, а также как дезинфицирующие агенты. Они могут содержаться в сточных водах предприятий и в парах, поступающих в атмосферу.

Основными источниками их попадания в окружающую среду являются предприятия органического синтеза, целлюлозно-бумажные, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства. Кроме того, ЛГС образуются при обеззараживании природных вод [8, 9], предшественниками этих токсичных веществ являются природные гуминовые и фульвокислоты [10, 11]. Иногда выделяют группу так называемых тригалогенметанов, образующихся при обработке питьевых вод дезинфицирующими агентами, – хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, дихлорбромметан [12–14]. Бромпроизводные метана образуются из-за того, что исходная вода содержит бромид-ионы или в случае загрязнения хлорирующего реагента бромом [15–17]. Йодпроизводные метана также были идентифицированы в хлорированной питьевой воде, однако, они изучены недостаточно. Считается, что йодорганические вещества токсичнее хлор- и броморганических соединений [15, 18–20].

Таблица 2. Сферы использования, физиологическое воздействие на организм некоторых летучих галогенорганических соединений [21, 22]

Соединение	Применение	Воздействие на организм
Хлороформ	Производство хладагентов, пластмасс, искусственного шелка, растворитель жиров, применяется в фармацевтике, в медицине.	Поражение печени и центральной нервной системы (ЦНС), сосудистой и дыхательной систем. Канцероген.
Трихлорэтилен	Растворитель смол, каучука, сухая чистка металлических деталей, одежды, изготовление типографских и других красок, лаков, дезинфицирующее средство.	Угнетение вестибулярных реакций, функции двигательной и дыхательной систем. Обладает нейротоксическим действием. Вероятный канцероген.
Тетрахлорэтилен	Сухая чистка одежды. Обезжиривающий растворитель в текстильной промышленности, растворитель смол, лаков и красок. Используют в органическом синтезе.	Обладает наркотическим действием. Поражение кожных покровов, дыхательных и слизистых путей. Вызывает нарушения функций печени, ЦНС.
Четыреххлористый углерод	В качестве растворителя, производство хладагентов и огнетушителей.	Поражение почек, печени, ЦНС, нарушение зрения. Возможный канцероген.
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	Растворитель, используют в органическом синтезе.	Обладает наркотическим действием.
Бромдихлорметан Дибромхлорметан	Образуются при хлорировании воды	Нарушение функции печени, изменение активности ферментов в крови. Мутагены.
Бромформ	В органическом синтезе, в качестве огнегасящего средства.	Нарушение работы ЦНС, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей.

Продолжение таблицы 2

Соединение	Применение	Воздействие на организм
Йодистый метил	Применяется в органическом синтезе.	Воздействие на зрительную и дыхательную системы.
Йодистый этил	Применяется в органическом синтезе.	Общетоксическое действие.
Йодистый пропил	Применяется в органическом синтезе.	Нарушение работы ЦНС, вызывает отек легких.

На процесс образования побочных продуктов дезинфекции и их относительное содержание влияет множество факторов, в частности, природа органических веществ в исходной воде, содержание брома, pH, температура, природа и доза хлорирующего реагента, продолжительность хлорирования. Возможно дальнейшее превращение ЛГС в системе водоснабжения [23–25].

Исследования качества питьевых вод в различных местностях и странах показывают, что содержание продуктов хлорирования в качественном и количественном отношении варьируется в широких пределах [23, 26]. В водопроводной воде обнаружен хлороформ, бромдихлорметан, дихлорпропилены, тетрахлорэтилен и тетрахлорэтан, хлорированные бензолы и толуолы [23, 27, 28].

Качество питьевой воды законодательно контролируется в большинстве стран методом газовой хроматографии. Гигиенические нормативы для некоторых приоритетных токсикантов в питьевой воде для России, Европы, США и рекомендованные ВОЗ приведены в таблице 3.

Таблица 3. Гигиенические нормативы для питьевых вод

Вещество	РФ, мг/л [29–31]	США ЕРА*, мг/л [32]	ЕС**, мг/л [33]	ВОЗ***, мг/л [34]
Хлороформ	0.06	0.07	–	0.004
Четыреххлористый углерод	0.002	0.005	–	0.004
Трихлорэтилен	0.005	0.005	0.01	0.04
Тетрахлорэтилен	0.005	0.005	0.01	0.04
Бромдихлорметан	0.03	0.07	–	0.06
Дибромхлорметан	0.03	0.06	–	0.1
Бромоформ	–	–	–	0.1
Сумма ТГМ	–	0.08	0.1	–

*ЕРА – Американское агентство по загрязнению окружающей среды

**ЕС – Европейский союз

***ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения

Как видно из этих данных, для рассматриваемых в диссертационной работе приоритетных токсикантов значения ПДК не ниже десятых – тысячных долей мг/л. Современные представления о воздействии вредных веществ на биоту базируются на принципиальных положениях о том, что оно не должно вызывать у индивидуума даже временных нарушений здоровья ни в ближайшем, ни в отдаленном будущем. Поэтому контроль качества воды требует разработки новых эффективных и высокочувствительных методик определения.

1.2. Идентификация и определение летучих галогенорганических соединений

Для определения ЛГС разработано большое количество методик и многие из них используются в санитарно-гигиенической и исследовательской практике. Определение этих соединений в основном базируется на газохроматографических методах.

Система ввода пробы. Прямой ввод проб в хроматографическую колонку является наиболее быстрым и простым вариантом выполнения анализа. При этом никакой предварительной обработки образца не происходит, так что потеря летучих примесей и возможность загрязнения образца во время пробоподготовки сведена к минимуму. Кроме того, данный способ позволяет избежать использования дорогостоящих и токсичных растворителей. Однако прямой ввод водных растворов вызывает эрозию внутренних поверхностей кварцевых капиллярных колонок, приводит к их растрескиванию и сокращению времени их использования.

Предложено использовать предварительную ловушку воды, установленную перед колонкой, где происходит непосредственно разделение примесей [35]. В работе [36] вводили пробу в охлаждённую ловушку, в которой происходило конденсирование воды, тем самым добивались сужения хроматографических полос примесей и увеличения чувствительности определения. Предел обнаружения для ТГМ при прямом вводе воды составил 3–5 мкг/л [37], при вводе пробы в охлажденную ловушку удалось понизить предел обнаружения до 0.01 мкг/л [38].

Колонки, используемые для разделения галогенорганических соединений. Для эффективного разделения ЛГС используют кварцевые капиллярные колонки, покрытые неподвижной жидкой фазой. Несмотря на то, что многие типы стекол пригодны для получения гибких и прочных капилляров, только синтетический плавленый кварц позволяет получить колонки с инертностью, необходимой для определения многих веществ [39, 40]. Как правило, в качестве неподвижной фазы

используются полидиметилсилоксаны, которые для достижения различной степени полярности могут содержать фенильные и цианопропильные группы. В качестве достоинств колонок, заполненных полидиметилсилоксаном (например: HP-1, Rtx-5), можно выделить инертность фазы к окислению, недостатком является низкая разделяющая способность при анализе очень летучих соединений (например: бромэтан и хлорэтан).

Использование колонок с полярными неподвижными фазами на основе полиэтиленгликоля характеризуется низким разрешением при определении хлороформа и других целевых аналитов. Достоинством колонки с цианопропилфенил- и метилполисилоксановой фазой является возможность полного разделения ЛГС.

Детекторы. Для достижения низких пределов детектирования в рутинных измерениях применяют, главным образом, масс-спектрометр или электронозахватный детектор (ЭЗД) [41–43].

Принцип ЭЗД был впервые предложен в 1958 г. Лавлоком. ЭЗД является классическим детектором для молекул, имеющих сродство к электрону, таких, как многоядерные ароматические углеводороды, молекулы с системами сопряженных двойных связей или соединения, имеющие несколько атомов галогенов, к которым относятся рассматриваемые в данной работе вещества.

Чувствительность детектора весьма высока. Пределы детектирования примесей ЭЗД имеют значение в 10^4 раз ниже, чем другими детекторами [44].

Чувствительность ЭЗД к различным соединениям зависит от степени электроотрицательности или сродства к электрону этих соединений. Вероятность электронного захвата зависит от присутствия в молекуле какого-либо захватывающего атома или от ее структуры. Углерод и водород почти не имеют сродства к электронам и углеводороды не захватывают свободных электронов. Молекулы, содержащие кислород и галогены, легко захватывают электроны с образованием стабильных отрицательных ионов. Относительная чувствительность ЭЗД к некоторым соединениям приведена в таблице 4.

Для галогенов степень поглощения электронов возрастает с легкостью диссоциации галогена в ряду следующим образом: $I > Br > Cl > F$. Чувствительность возрастает от фтора к йоду, поскольку в этой последовательности возрастает сечение ионизации (вероятность захвата электронов), вследствие увеличения размера атомов.

Порядок уменьшения чувствительности для хлор-, бром- и йодсодержащих изомеров следующий:

- Для Cl: втор- > трет- > изо- > *n*-
- Для Br и I: трет- > втор- > изо- > *n*-

Таблица 4. Относительные коэффициенты чувствительности электронозахватного детектора для различных соединений [45, 46]

Соединение	Коэффициент чувствительности
Хлорметан	1
Дихлорметан	11
Хлороформ	60000
Четыреххлористый углерод	400000
Бензол	0.06
Толуол	0.2
Ацетон	0.5
1-Бутанол	1
Фторбензол	0.3
Хлорбензол	1
Бромбензол	10
Йодбензол	30000

Уменьшение ионизационного тока в зависимости от концентрации анализируемого вещества, наблюдаемое в ЭЗД, подобно закону Бэра для абсорбции света описывается следующим выражением:

$$I_{\varepsilon} = I_{\phi} \cdot e^{-K_1 K_2 C}, \quad (1)$$

где I_{ε} – ионизационный ток детектора;

I_{ϕ} – фоновый ток детектора;

K_1 – константа, зависящая от напряженности поля в камере детектора и электронного сродства молекулы;

K_2 – константа, учитывающая геометрию камеры детектора и рабочие условия.

При работе с ЭЗД предъявляют высокие требования к чистоте газа-носителя и всей хроматографической системы, поэтому содержание примесей, захватывающих электроны, должно быть минимальным. Линейный динамический диапазон этого детектора составляет 10^2 – 10^4 . Несмотря на целый ряд достоинств, имеется ряд недостатков: малая линейная область, чувствительность к изменениям температуры [45].

Пределы обнаружения, реализованные с применением ЭЗД, составляют $(0.005\text{--}0.1)\cdot 10^{-3}$ мг/л [47] и $(0.08\text{--}1.4)\cdot 10^{-8}$ мг/л [48] без предварительного концентрирования и с концентрированием примесей соответственно.

В последнее время в литературных источниках описывается применение микро-ЭЗД [49]. В этом случае при использовании капиллярных колонок и предварительном концентрировании примесей удалось достигнуть пределов определения на уровне 0.1–1.3 нг/мл [50].

В прецизионных исследованиях используется масс-спектрометрический детектор (МСД) [51, 52]. МСД является высокочувствительным, универсальным детектором, который позволяет быстро и качественно определять компоненты смеси путем сравнения их масс-спектров с библиотечными масс-спектрами известных соединений. Впервые масс-спектрометрическое окончание использовал Рук [Rook] в 1974 г. для определения хлороформа в воде [8].

Чаще всего для определения ЛГС используют масс-спектрометрию с ионизацией электронным ударом и квадрупольным масс-анализатором. Химическая ионизация применялась для идентификации бром- [53] и кислородпроизводных [54] ЛГС. Возможно применение в качестве источника ионизации тлеющего разряда в сочетании с времяпролетным масс-анализатором [55]. Реализация сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометра с

временным масс-анализатором позволила достичь пределов обнаружения ТГМ на уровне 15–78 нг/л [56].

Для определения галогенорганических соединений в жидких органических образцах, прошедших сорбционную очистку, использовался пламенно-ионизационный детектор [57]. Достигнутые пределы обнаружения данным детектором составили 1–5 мкг/л.

В работе [58] в качестве регистрирующего устройства ЛГС применялся фотоионизационный детектор импульсного разряда. Примеси, выходящие из хроматографической колонки, ионизировались фотонами, испускаемыми импульсным разрядом. Предел обнаружения примесей составил 0.44–1.30 мкг/л.

Авторы статьи [59] использовали для определения ТГМ флуоресцентный детектор. Первоначально определяемые ТГМ вступали в реакцию с раствором никотинамида, образуя флуоресцирующий продукт, который и определялся детектором.

Селективным по отношению к ЛГС является кондуктометрический детектор с сухим электролитом [60]. Разница между этим детектором и традиционным кондуктометрическим детектором состоит в том, что при применении детектора с сухим электролитом нет необходимости использовать водный элюент, примеси определяются в газе-носителе. Наименьшие пределы обнаружения с использованием кондуктометрического детектора с сухим электролитом составили 0.1–0.2 мкг/л [61].

Имеется несколько работ по детектированию ЛГС методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [40, 62] и атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой индуктивно-связанной плазмой (МИП-АЭС) [63, 64]. Наименьшие пределы обнаружения ТГМ с применением МИП-АЭС и предварительным концентрированием составили 0.05–0.5 мкг/л [65], а с использованием ИСП-МС 2.6–6.3 нг/л [66].

Другие методы определения галогенорганических соединений. В статье [67] описан метод определения хлорорганических соединений в питьевой воде методом микрокулонометрического титрования. Он основан на адсорбции

активированным углем галогенорганических соединений, последующем сжигании угля в токе кислорода и определении образующихся галогенидов. Чувствительность детектирования оказалась невысокой.

1.3. Методы концентрирования летучих галогенорганических соединений из воды

Важной частью любого аналитического процесса является предварительная подготовка образца, которая включает в себя концентрирование определяемых примесей. Основными методами концентрирования являются твердофазная экстракция, различные варианты парофазного анализа, ЖЖЭ, микроэкстракция [47, 68].

1.3.1. Парофазная экстракция

Парофазный газохроматографический анализ основан на сочетании газовой экстракции (её статических и динамических версий) с хроматографией. Этот вариант концентрирования даёт возможность получать информацию о газовой фазе, которая впоследствии используется для оценки качественного и количественного состава контактирующей с ней конденсированной фазы. В зарубежной литературе метод известен как «Headspace analysis», в отечественной литературе предложено название «анализ равновесной паровой фазы» [69]. Он используется для определения летучих компонентов в водных растворах, в биологических объектах (крови, моче), пищевых продуктах, растворах полимеров [70].

Статический вариант парофазной экстракции (СПЭ) является самым простым и быстрым, он широко применяется в серийных аналитических определениях [71, 72]. Методики сочетают одностадийную экстракцию примесей с последующим их газохроматографическим определением. Особенность метода в том, что нет необходимости полностью извлекать определяемое вещество из исследуемого объекта. Основной недостаток данного метода – низкая

чувствительность, связанная с одностадийностью процесса. Для повышения концентрации органических соединений в газовой фазе иногда используют высаливание [73, 74]. Данный способ пробоподготовки обеспечивает предел обнаружения на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мг/л.

Парофазный анализ может проводиться и в динамическом, многоступенчатом варианте (в зарубежной литературе он получил название «Purge and Trap» («продувка и улавливание» (**P&T**)), который включает в себя извлечение летучих компонентов из образца под действием потока инертного газа, концентрирование в ловушке и последующую десорбцию [75, 76]. Ловушка с адсорбентом обычно встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревательным устройством. После десорбции примеси направляются в газовый хроматограф. Метод обеспечивает более низкие пределы определения, чем одноступенчатая СПЭ, так как возможно полное извлечение примесей летучих веществ.

Новый метод парофазного концентрирования предложен Л.Н. Москвиным. Он получил название хроматомембранного. Он представляет собой проточную газовую экстракцию (**ХМЭ**) в трехфазной системе жидкость – газ – бипористая матрица [77]. При этом потоки обменивающихся примесями фаз могут контактировать между собой либо непосредственно, либо через газопроницаемую мембрану. Массообмен между фазами осуществляется чаще всего через пористую среду из гидрофобного материала, имеющего открытые поры двух типов, существенно отличающихся по размерам [78]. Макропоры являются каналами для полярной жидкости, являющейся обязательной фазой при осуществлении хроматомембранного процесса. Микропоры служат для прохождения потока газа, в котором концентрируются примеси [78]. В качестве мембран используют политетрафторэтилен различных марок. Хроматомембранная газовая экстракция с ГХ-ЭЗД детектированием, примененная авторами [79], позволила определять хлороформ и четыреххлористый углерод в водопроводной воде на уровне 0.3 мкг/л и 0.01 мкг/л соответственно. Основными достоинствами ХМЭ являются высокая степень извлечения, высокие коэффициенты концентрирования, простота

автоматизации и возможность концентрировать примеси из большого объема воды. Недостатком метода является эффект «памяти» мембран.

1.3.2. Твердофазная экстракция

Твердофазная экстракция основана на извлечении примесей из водной фазы в твердый сорбент [80, 81]. Для извлечения и концентрирования органических веществ используют активированный уголь и различные модифицированные материалы на основе углерода (Карбоксен, Карбовакс, углеродные нанотрубки), неорганические сорбенты (силикагель, оксид алюминия и др.) и сорбенты на основе полимерных материалов (полидиметилсилоксана, полистирола и др.). После проведения концентрирования примеси десорбируются. Основной способ извлечения сконцентрированных примесей – жидкостная десорбция. Чаще всего для десорбции примесей используют кипячение растворителя с сорбентом в аппарате Сокслета. Существенным недостатком такого подхода является длительность десорбции, которая может достигать нескольких часов, а в ряде случаев и нескольких суток. Столь длительное кипячение не только увеличивает время анализа, но и может приводить к разрушению аналита. Необходимость использования больших объемов растворителей и сложность автоматизации сдерживают развитие этого метода.

1.3.3. Твердофазная микроэкстракция

Для устранения недостатков твердофазной экстракции Я. Павлишин предложил микровариант этого метода, уменьшив массу сорбента до нескольких миллиграмм [82]. Устройство для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) создано на основе микрошприца, к поршню которого прикрепляется кварцевое волокно, покрытое тонкой (< 5 мкм) пленкой сорбента. Для проведения концентрирования сорбирующее волокно выдвигают из защитной иглы и погружают в анализируемую среду на время, необходимое для концентрирования примесей. По завершению концентрирования сорбирующее волокно втягивают в защитную иглу и вводят в испаритель хроматографа [83]. Извлечение примесей с сорбента осуществляется термодесорбцией. Чаще всего в качестве сорбентов используют: полидиметилсилоксан [84], карбоксен-полидиметилсилоксан [85], карбоксен-полидиметилсилоксан-дивинилбензол [86], оксид цинка [87]. Достигнутые пределы обнаружения составили $1 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-8}$ мг/л.

Отказ от использования органических растворителей обусловил интенсивное развитие этого метода. Твердофазная микроэкстракция является основой стандартных методик ЕРА [88, 89]. Недостатками метода твердофазной микроэкстракции являются неполнота десорбции примесей, эффект «памяти» сорбента и высокая стоимость сорбирующих волокон.

1.3.4. Жидкость-жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция — один из самых старых методов извлечения примесей из воды. Метод отличается универсальностью, высокой эффективностью, экспрессностью и простотой осуществления. Растворитель, применяемый для экстракции, должен обладать:

- селективностью;

- малой растворимостью в воде и, с другой стороны, вода должна мало растворяться в экстрагенте;
- плотность экстрагента должна отличаться от плотности воды;
- не должен реагировать с экстрагируемым веществом с образованием устойчивых соединений;
- малым давлением насыщенного пара при комнатной температуре;
- растворитель не должен подвергаться гидролизу и взаимодействовать с материалом аппаратуры для экстракции [90];
- экстрагент должен обладать необходимой чистотой по определяемым примесям.

1.3.4.1. Основные понятия экстракции

Количественно процесс жидкость-жидкостного распределения между двумя жидкостями характеризуется **законом Нернста-Шилова**, в соответствии с которым отношение концентраций растворенного вещества в обеих фазах при постоянной температуре постоянно и не зависит от общей концентрации растворенного вещества:

$$D = \frac{[A]_0}{[A]_B}, \quad (2)$$

где D – коэффициент распределения;

$[A]_0$ – концентрация вещества A в органической фазе;

$[A]_B$ – концентрация вещества A в водной фазе.

Коэффициент распределения в первом приближении равен отношению растворимостей вещества в органическом растворителе и в воде.

$$D = \frac{(S_A)_0}{(S_A)_B}, \quad (3)$$

где $(S_A)_0$ – растворимость вещества в органическом растворителе;

$(S_A)_B$ – растворимость в воде.

Важной характеристикой экстракции является **степень извлечения α** :

$$\alpha = \frac{n(A)}{n(A)_{\text{И}}} , \quad (4)$$

где $n(A)$ – количество вещества в органической фазе;

$n(A)_{\text{И}}$ – исходное его количество в водном растворе.

Классический вариант ЖЖЭ широко применяется до настоящего времени, так как он, наряду с парофазным анализом, рекомендован стандартными методиками и не требует сложного оборудования. В большинстве случаев объем образца варьируется от 5 до 100 мл, объем растворителя от 2 до 10 мл. В качестве экстрагентов используют метил-трет-бутиловый эфир [91, 92], пентан [93], четыреххлористый углерод, хлорбензол. Часто, с целью повышения эффективности извлечения примесей из матрицы, вводят безводный сульфат натрия, добиваясь эффекта высаливания [47].

Существенным недостатком данного метода является использование большого объема токсичных дорогостоящих высокочистых растворителей и низкие значения коэффициентов концентрирования. Для устранения этих недостатков разработано микроэкстракционное концентрирование.

1.3.4.2. Жидкофазная микроэкстракция

В основе ЖФМЭ лежит использование малых количеств экстрагента. Использование ЖФМЭ позволяет проводить эффективное концентрирование примесей, характеристикой которого является коэффициент концентрирования (K).

$$K = \frac{C_{\text{ЭКС}}}{C_{\text{В,0}}} , \quad (5)$$

где $C_{\text{ЭКС}}$ – концентрация примеси в экстракте;

$C_{\text{В,0}}$ – концентрация примеси в анализируемой воде.

Коэффициент концентрирования связан с равновесным коэффициентом распределения и объемами фаз следующим выражением:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}, \quad (6)$$

где D – равновесный коэффициент распределения;

$V_{\text{орг}}$ – объем органической фазы;

$V_{\text{вод}}$ – объем водной фазы.

Из формулы (6) видно, что коэффициент концентрирования приближается к равновесному коэффициенту распределения при уменьшении объема органической фазы. В последние 10–15 лет получили развитие разновидности метода жидкофазной микроэкстракции, ограничивающиеся капельными объемами экстрагента (0.5–50 мкл). Благодаря этому при использовании жидкофазного микроэкстракционного концентрирования удастся достигать коэффициентов концентрирования на уровне 10^2 – 10^3 [70]. Наиболее распространенные методы микроэкстракционного концентрирования – это микроэкстракция с диспергированием экстрагента, микроэкстракция в отдельную каплю и двухфазная мембранная экстракция [94].

Микроэкстракция в отдельную каплю. Для его осуществления в микрошприц отбирают определенный объем экстрагента, обычно не превышающий 1–3 мкл. Далее иглу микрошприца помещают в исследуемую матрицу, где экстрагент при помощи штока выдавливали в раствор. В результате этого на конце иглы микрошприца образуется капля. Для перемешивания раствора в большинстве случаев используют магнитную мешалку [95].

Важным достоинством метода является объединение стадий концентрирования примесей и дозирование пробы в одном устройстве и его органичное сочетание с хроматографическим анализом. Сложность осуществления капельного концентрирования связана с нестабильностью капли: она может «срываться» с иглы микрошприца и частично растворяться в

анализируемом растворе. Для преодоления данного негативного фактора используют солевые добавки, способствующие уменьшению растворимости экстрагента и увеличению выталкивающей силы, действующей на каплю со стороны раствора [95].

Существенным недостатком капельного концентрирования является сопротивление массообмену. Поскольку поверхность массообмена в анализируемом объеме ограничена поверхностью капли, эффективность диффузионного переноса примесных компонентов из объема матрицы в каплю экстрагента невелика. Пределы обнаружения примесей с применением данного метода составляют 0.2–0.5 мкг/л.

Концентрирование в отдельную каплю может осуществляться из паровой фазы [96, 97]. Капля растворителя помещается не в анализируемый раствор, а находится над его поверхностью. Примеси поступают в каплю из паровой фазы. Данный метод успешно используется для концентрирования высоколетучих веществ. Во избежание перехода экстрагента в паровую фазу при проведении экстракции экстрагент подбирают таким образом, чтобы он имел относительно высокую температуру кипения.

Мембранная микроэкстракция. Разработка метода относится к 1999 г. и авторство принадлежит Педерсен-Бьергарду (Pedersen-Bjergaard) и Расмуссену (Rasmussen) [98]. Мембранная экстракция из жидких и воздушных проб играет важную роль в жидкостных методах выделения и концентрирования аналитов. В литературе отмечается рост популярности этого метода.

В аналитических методиках использовали как пористые (фильтрация), так и непористые (полупропускаемые) мембраны. В случае пористых мембран разделение компонентов основывалось на «просеивающем» эффекте, т.е. через мембрану способны проходить только молекулы с диаметром меньшим, чем диаметр пор самой мембраны. Селективность такой мембраны зависит от диаметра пор [99]. В случае непористых мембран разделение основано на различиях в растворимости и диффузионных скоростях аналитов в мембранном материале. В большинстве работ по применению мембранной экстракции

предпочтение отдаётся использованию непористых мембран. Такие мембраны могут быть жидкими и твердыми [100, 101]. Если же используют пористые мембраны, то перед концентрированием мембрану на некоторое время помещают в соответствующий растворитель для заполнения пор экстрагентом. Это повышает селективность мембранного концентрирования [100]. Основным материалом, из которого изготавливаются мембраны – полипропилен. Недостаток метода заключается в длительности процесса и в том, что при вторичном использовании мембран проявляется эффект “памяти”, что делает мембраны пригодными всего лишь для одноразового использования [95]. Пределы обнаружения примесей с применением данного метода составляют от 0.01–0.6 мкг/л.

Микроэкстракция с диспергированием экстрагента с помощью вспомогательного вещества. Отличительной особенностью метода, предложенного в 2006 году Резаи (Rezaee), Ассади (Assadi) и др. является резкое увеличение поверхности массообмена диспергированием капли на микрочастицы. Для диспергирования предложено предварительно растворять экстрагент в третьем компоненте (диспергент), который полностью смешивается с анализируемым раствором.

При введении смеси в анализируемый раствор экстрагент выделяется в виде тонкодисперсной эмульсии с размером частиц в десятые-сотые доли микрона. Это приводит к тому, что общая поверхность массообмена увеличивается не менее чем в 10^4 – 10^5 раз. В результате этого межфазовое равновесие устанавливается не более чем за минуту. Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляется центрифугированием. Схема концентрирования представлена на рисунке 1.

Разработанный метод реализуется в двух вариантах, в первом – экстракт собирается на поверхности жидкости (концентрирование «сверху») [43], во втором – на дне центрифужной пробирки (концентрирование «снизу») [102].

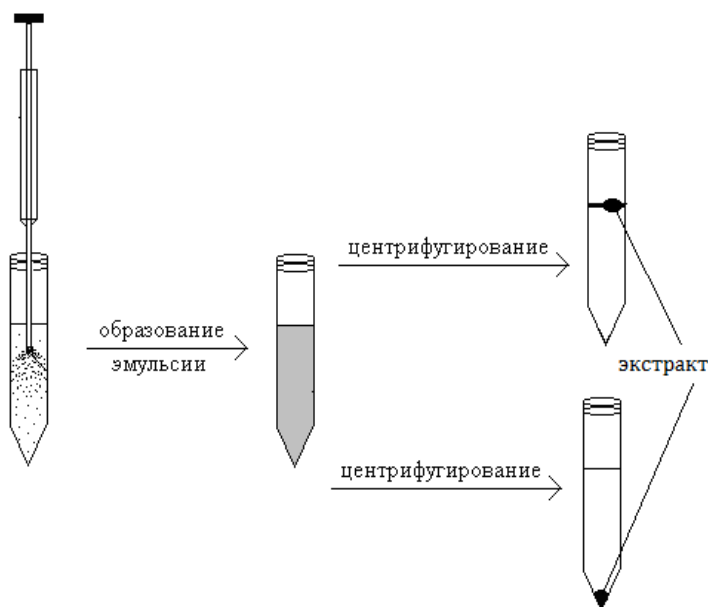


Рисунок 1. Схема жидкостной микроэкстракции с диспергированием экстрагента.

Область локализации экстракта определяется его плотностью относительно анализируемого раствора. Желательно, чтобы это различие было как можно большим. В работах [42, 50] в качестве экстрагентов использовали сероуглерод и 1-ундеканол, соответственно, в качестве диспергента – ацетон. Сведений по реализации микроэкстракции с диспергированием классических экстрагентов с малой плотностью и низкими температурами плавления – углеводородов C_5 – C_{10} нами не найдено. Недостатком метода является влияние диспергента на коэффициенты распределения примесей [95]. Пределы обнаружения примесей с применением диспергирования экстрагента третьим компонентом составляют $3 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Микроэкстракция с диспергированием экстрагента ультразвуком. Метод предложен впервые Регуэро с соавторами [103]. Способ ультразвукового диспергирования позволяет отказаться от вещества-диспергента, уменьшающего коэффициенты распределения примесей между водной фазой и фазой экстрагента за счет увеличения растворимости примесей в водной фазе. Явление эмульсификации ускоряет процесс массопереноса между анализируемой пробой и

экстрагентом. Это ведет к увеличению эффективности процесса экстракции и уменьшению его продолжительности.

В качестве источника ультразвука используют ультразвуковую ванну или волновод. Протекание ультразвукового диспергирования идет за счет кавитации – процесса образования в жидкости пульсирующих микропузырьков (каверн, полостей), заполненных паром, газом или их смесью [104].

В ультразвуковой волне во время полупериодов разряжения возникают кавитационные пузырьки, которые резко захлопываются после перехода в область повышенного давления, порождая сильные гидродинамические возмущения в жидкости под действием интенсивного излучения акустических волн. Одно из следствий ультразвукового воздействия – диспергирование (эмульгирование). [105].

Согласно литературным данным [104] для эмульгирования в процессе микроэкстракционного концентрирования рекомендуется использовать ультразвуковые колебания в диапазоне от 10 до 1000 кГц.

Микроэкстракционное концентрирование с ультразвуковым диспергированием экстрагента является в настоящее время наиболее эффективным методом концентрирования. Недостатком большинства работ по микроэкстракционному концентрированию ЛГС [103] является использование экстрагентов, имеющих плотность большую, чем у воды и, как правило, токсичных.

Практически для всех исследований по определению ЛГС характерна недостаточная метрологическая проработка анализа – отсутствуют сведения об устойчивости определяемых аналитов в процессе анализа и других источниках систематических погрешностей.

Целью настоящей диссертационной работы являлась разработка методики жидкофазного микроэкстракционного концентрирования ЛГС для последующего их высокочувствительного газохроматографического определения в природных и питьевых водах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Аппаратурное обеспечение газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений

Для определения ЛГС использовали газовый хроматограф «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенный электрозахватным детектором. Принципиальная схема хроматографа приведена на рисунке 2.

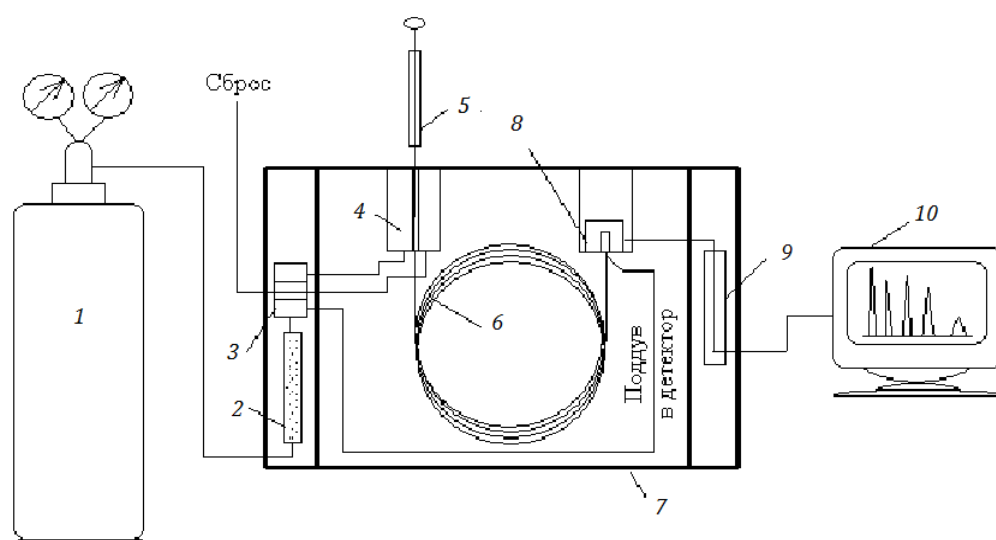


Рисунок 2. Принципиальная схема газового хроматографа: 1 – баллон с газом-носителем (азот, марки ВЧ), 2 – система дополнительной очистки газа-носителя, 3 – система регулирования подачи газа-носителя, 4 – система ввода пробы (испаритель), 5 – микрошприц, 6 – капиллярная хроматографическая колонка, 7 – термостат хроматографа, 8 – ЭЗД, 9 – электронная система хроматографа, 10 – система регистрации данных и контроля параметров работы.

Введенная в дозирующее устройство проба попадает вместе с потоком газа-носителя в хроматографическую колонку. Ввод пробы (экстракта) осуществлялся в испаритель хроматографа с помощью микрошприцев Агат М-10 (Россия), Hamilton (США), Thermo (США). Рабочий диапазон микрошприцев

составлял 0–10 мкл, цена деления микрошприцев Агат М-10 и Thermo – 0.2 мкл, микрошприца Hamilton – 0.1 мкл.

В работе использовали кварцевую капиллярную колонку с химически привитой неподвижной жидкой фазой DB-624 (6% цианопропилфенил – 94% метилполисилоксан). Длина колонки с неподвижной фазой DB-624 составляла 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина пленки неподвижной жидкой фазы – 1.8 мкм. Для обеспечения герметичного контакта хроматографической колонки с системой ввода пробы и детектором использовали графитовые уплотнители. Отсутствие утечек газа-носителя в местах подсоединения колонки к испарителю и детектору контролировали с помощью течеискателя Restek (США).

В соответствии с теоретическими представлениями [106, 107] линейная скорость газа-носителя (азот) составляла 14–20 см/с. Установку линейной скорости газа-носителя проводили в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения «Хромос» версия 2.16.24. Установленную линейную скорость контролировали введением 1 мкл несорбирующегося в жидкой фазе компонента – кислорода через время выхода его из колонки. Расчет линейной скорости газа-носителя проводили по формуле:

$$u = \frac{L}{t_m}, \quad (7)$$

где u – линейная скорость газа-носителя, см/с;

L – длина колонки, см;

t_m – время выхода кислорода, с.

Для регистрации примесей применяли детектор электронного захвата. Капиллярная колонка соединена с высокотемпературной камерой (ВК) детектора, куда примеси попадают после разделения. Принципиальная схема детектора представлена на рисунке 3. Геометрический объем камеры, в которой происходит процесс детектирования определяемых веществ, составляет 0.2 см^3 .

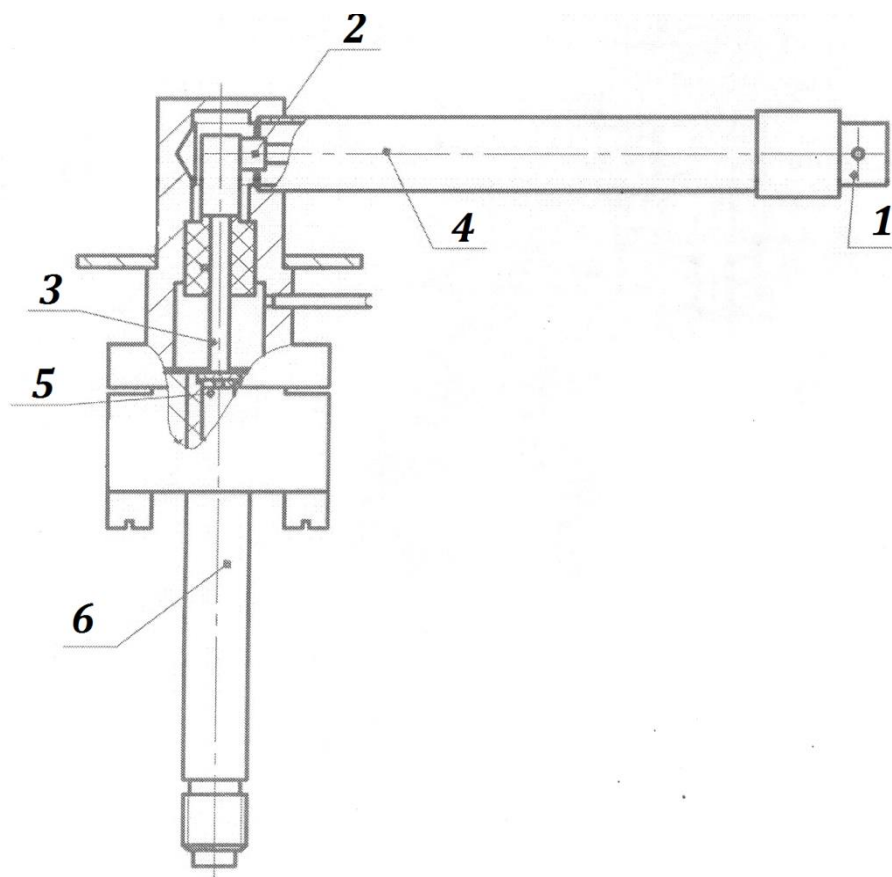
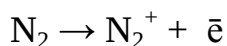
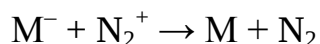
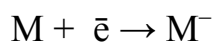


Рисунок 3. Детектор электронного захвата: 1, 2, 3 – электроды, 4 – корпус, 5 – источник ИБИРЗН-63, 6 – основание.

Принцип работы ЭЗД заключается в следующем. Поток газа-носителя из колонки поступает в высокотемпературную камеру (ВК) детектора. В объеме камеры газ подвергается воздействию бета-излучения источника никель-63 (ИБИРЗН ТУ 7016-056-41805307-2002), в результате чего газ ионизируется с образованием положительно заряженных ионов и свободных электронов по реакции:



Процесс ионизации частично обратим, так как происходит ион-электронная рекомбинация. При появлении в газе-носителе молекул определяемых веществ (М), обладающих сродством к электрону, в зоне детектирования происходит реакция захвата свободного электрона молекулой определяемого вещества с последующей ион-ионной рекомбинацией с положительным ионом газа-носителя:



В результате этих реакций увеличивается электрическое сопротивление детектора, что приводит к увеличению падения напряжения между анодом и катодом детектора. Изменение напряжения преобразуется в токовый сигнал. Усиленный и преобразованный сигнал является мерой концентрации определяемого вещества в детекторе.

При работе с ЭЗД предъявляют высокие требования к чистоте газа-носителя и всей хроматографической системы: содержание примесей, захватывающих электроны, должно быть минимальным. По этой причине в качестве газа-носителя применяли азот марки «Особой чистоты, 1-й сорт» (ГОСТ 9293-74), содержание примесей в газе – носителе приведено в таблице 5.

Таблица 5. Содержание примесей в азоте марки «Особой чистоты, 1-й сорт» (ГОСТ 9293-74)

Наименование параметра	Фактическое содержание, об. %
Азот	99.999
Кислород	0.0005
Водяной пар	0.0007
Объемная доля суммы углеводородов	0.0003
Объемная доля водорода	0.0002

В качестве источника ультразвука для диспергирования экстрагента использовали ультразвуковую ванну GAOYUE 3560 (Китай) с частотой ультразвуковых колебаний 42 кГц и мощностью излучения – 60 Вт.

Взвешивание веществ проводилось на электронных аналитических весах SHIMADZU AUX-220 первого класса точности.

Разрушение эмульсии экстрагента после проведения микроэкстракции проводили с помощью центрифуги ОПн-8УХЛ4.2 (ТУ 5.375-4261-76).

2.2. Используемые реактивы

В качестве индивидуальных примесных веществ использовали: йодистый метил (х.ч., ТУ 6-09-3988-83), хлороформ (х.ч., ТУ 2631-066-44493179-01), четыреххлористый углерод (х.ч., ГОСТ 20288-74), трихлорэтилен (ос.ч. ТУ 20631-031-44493179-99), тетрахлорэтилен (ч., ТУ 20631-031-44493179-99), 1,1,1,2-тетрахлорэтан (Supelco # T7209), бромдихлорметан (ГСО 7359-97), дибромхлорметан (СОП 0405-03 ЕН-ЛН 13), бромоформ (ч., ГОСТ 5851-75), стандартная смесь четырех ЛГС (хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромоформ) в метаноле (Supelco # 4-8746).

В качестве экстрагента применяли гексан (ТУ 2631-001-04715285-2012), дополнительно очищенный ректификацией. Высаливающей добавкой являлся хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией ЛГС готовили методом последовательного разбавления на основе воды, очищенной длительным кипячением.

2.3. Техника выполнения микроэкстракционного концентрирования примесей

Микроэкстракция с диспергированием третьим компонентом

В центрифужную пробирку вводили 7 мл исследуемой воды, туда же добавляли 0.5 мл этилового спирта, содержащего 15 мкл гексана. Образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение 3 мин при скорости 6000 об/мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре с внутренним диаметром 1.2 ± 0.1 мм. Объем выделившегося экстракта составлял 3.4 ± 0.3 мкл. После разделения фаз 1 мкл пробы концентрата отбирали при помощи микрошприца и вводили в испаритель хроматографа.

Микроэкстракция с диспергированием ультразвуком

Схема проведения концентрирования представлена на рисунке 4. Концентрирование проводили в центрифужной пробирке, к верхней части которой припаян калиброванный капилляр.

В центрифужную пробирку помещали 7 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем вводили в нее 15 мкл экстрагента – гексана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением. Облучение проводили в ультразвуковой ванне GAOYUE 3560 при частоте ультразвуковых колебаний 42 кГц, мощности излучения – 60 Вт. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе. Агрегирование частиц эмульсии после проведения микроэкстракции проводили с помощью центрифуги ОПн-8УХЛ4.2 (ТУ 5.375-4261-76). С целью предотвращения испарения экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт собирался в капилляре в виде столбика жидкости, из которого микрошприцем отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мкл и вводили ее в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для определения коэффициента концентрирования по формуле (5) готовили водные растворы с концентрацией определяемых веществ $1 \cdot 10^{-2}$ – $1.6 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Концентрацию примеси в исходной воде определяли анализом экстракта, полученного при соотношении объемов воды и гексана 1 : 1. Воду и гексан помещали в пробоотборник объемом 2 мл (Agilent 5182-0714), который закрывали крышкой с силиконовой прокладкой, покрытой фторопластовой пленкой. Было показано, что степень извлечения примеси при соотношении объемов 1 : 1 составляет не менее 95–98%, т.е. концентрации в воде и гексане практически совпадали. Затем проводили концентрирование примесей и анализировали экстракт, после чего оценивали содержание примесей в экстракте ($C_{\text{экс}}$, мг/л) и рассчитывали коэффициент концентрирования K и степень извлечения α . Степень извлечения рассчитывали через коэффициент концентрирования по формуле:

$$\alpha = K \cdot \frac{V_{орг}}{V_{водн}}, \quad (8)$$

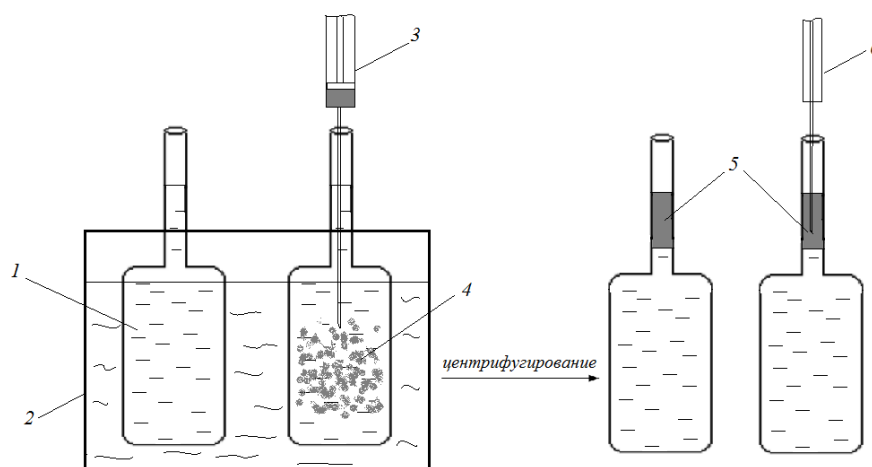


Рисунок 4. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента: 1 – анализируемый раствор, 2 – ультразвуковая ванна, 3 – шприц для введения экстрагента, 4 – образовавшаяся эмульсия, 5 – экстракт, 6 – шприц для отбора экстракта.

Газохроматографический анализ

Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру колонки 50°C поддерживали в течение 8.5 мин, далее температуру колонки со скоростью 10°C/мин увеличивали до $T = 150^\circ\text{C}$, после чего поддерживали ее в течение 25 мин. Температура испарителя составляла 150°C. Температура детектора – 250°C.

Деление потока газа-носителя составляло 1 : 10. Поддув азота в детектор – 30 мл/мин. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Количественное определение примесей в экстрактах проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили с использованием образцов сравнения, которые готовили на основе гексана в стеклянных ампулах с

фторопластовыми штоками. Диапазон концентраций приготовленных растворов составлял $1-4 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Исследование гидролитической устойчивости

Водные растворы ЛГС концентрацией $8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ мг/л готовили на основе очищенной длительным кипячением водопроводной воды объемом 0.5–1.0 л. Из-за низкой растворимости галогенорганических соединений в воде в качестве исходного раствора использовали гексан с концентрацией примесей 10–100 мг/л. Для приготовления разбавленных водных растворов 5 мкл этого раствора диспергировали с помощью ультразвука в 7 мл воды и далее разбавляли до 1.0 л. После приготовления модельных водных растворов через каждые 8-25 ч – 10 суток контролировали содержание ЛГС с применением микроэкстракционного концентрирования.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА

3.1. Выбор экстрагента и оценка его чистоты

Выбор экстрагента – это один из важнейших этапов разработки методики концентрирования. Как уже отмечалось, общим требованием к экстрагентам в микроэкстракционном концентрировании является малая растворимость ($\sim 10^{-2}$ мас. %) в воде и относительно низкая летучесть ($T_{\text{кип}} > 60^{\circ}\text{C}$) [90]. Эти свойства определяют стабильность и, в некоторой степени, эффективность концентрирования. Важным критерием выбора экстрагента в случае хроматографического определения сконцентрированных примесей является совместимость экстрагента с этими примесями, особенно в условиях применения бинарной фазы переменной емкости, когда примеси должны элюироваться после основного компонента – экстрагента.

Чистота экстрагента играет важную роль в надежности получаемых результатов. Основными загрязнениями любых экстрагентов являются вещества, близкие к ним по химическим и физическим свойствам. К сожалению, в сертификатах экстрагентов не всегда приводятся данные по содержанию в них примесей. Поэтому необходимо их определение.

При выборе экстрагента мы руководствовались изложенными выше соображениями, а также экологичностью разрабатываемого анализа. В наибольшей степени комплексу требований к экстрагенту отвечают углеводороды – *n*-пентан и гексан. На рисунках 5–8 представлены хроматограммы образцов *n*-пентана, гексана (различных торговых марок) и гексана, дополнительно очищенного ректификацией. В таблице 6 представлена чистота исследованных экстрагентов. Отвечающим требованиям по чистоте оказался гексан, дополнительно очищенный ректификацией в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН. Этот образец гексана был выбран для дальнейших исследований.

Таблица 6. Результаты количественного анализа различных экстрагентов, мг/л, ($n=3$, $P=0.95$)

Примесь	<i>n</i> -Пентан х.ч. «Балтика- Реактив» ТУ 2631-139- 44493179-11	Гексан х.ч. SIGMA-ALDRICH # 158941	Гексан сорт-1 «Криохром» ТУ - 2631-001-04715285-2012	Гексан сорт-1 «Криохром», доочищенный ректификацией
Йодистый этил	$(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$
Хлороформ	3.7 ± 0.44	0.12 ± 0.02	0.30 ± 0.05	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Четыреххлористый углерод	0.13 ± 0.02	0.60 ± 0.01	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$
Трихлорэтилен	11 ± 1	3 ± 0.3	0.3 ± 0.04	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Тетрахлорэтилен	13 ± 1	12 ± 1	0.5 ± 0.06	$< 3 \cdot 10^{-4}$
1,1,1,2- Тетрахлорэтан	0.25 ± 0.06	0.08 ± 0.02	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Бромформ	2.0 ± 0.3	0.5 ± 0.1	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$

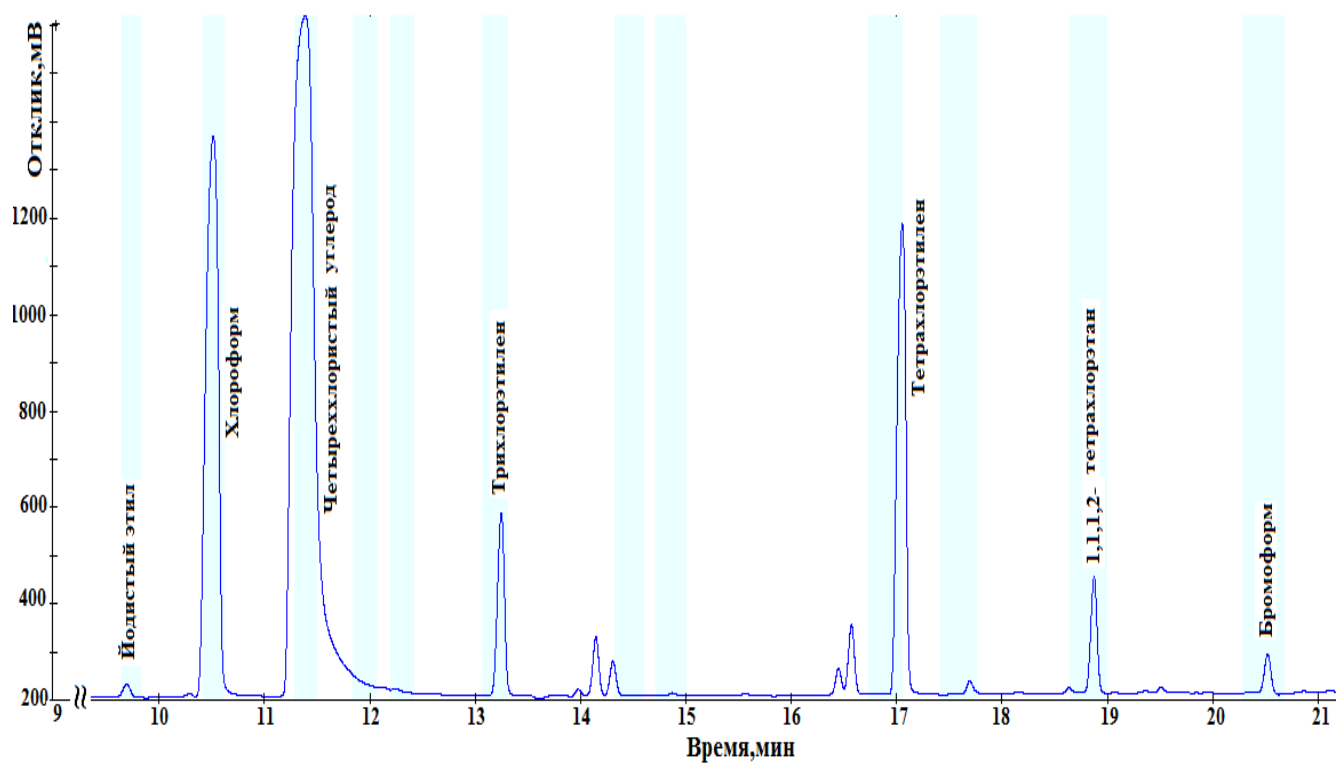


Рисунок 5. Хроматограмма анализа *n*-пентана (х.ч.).

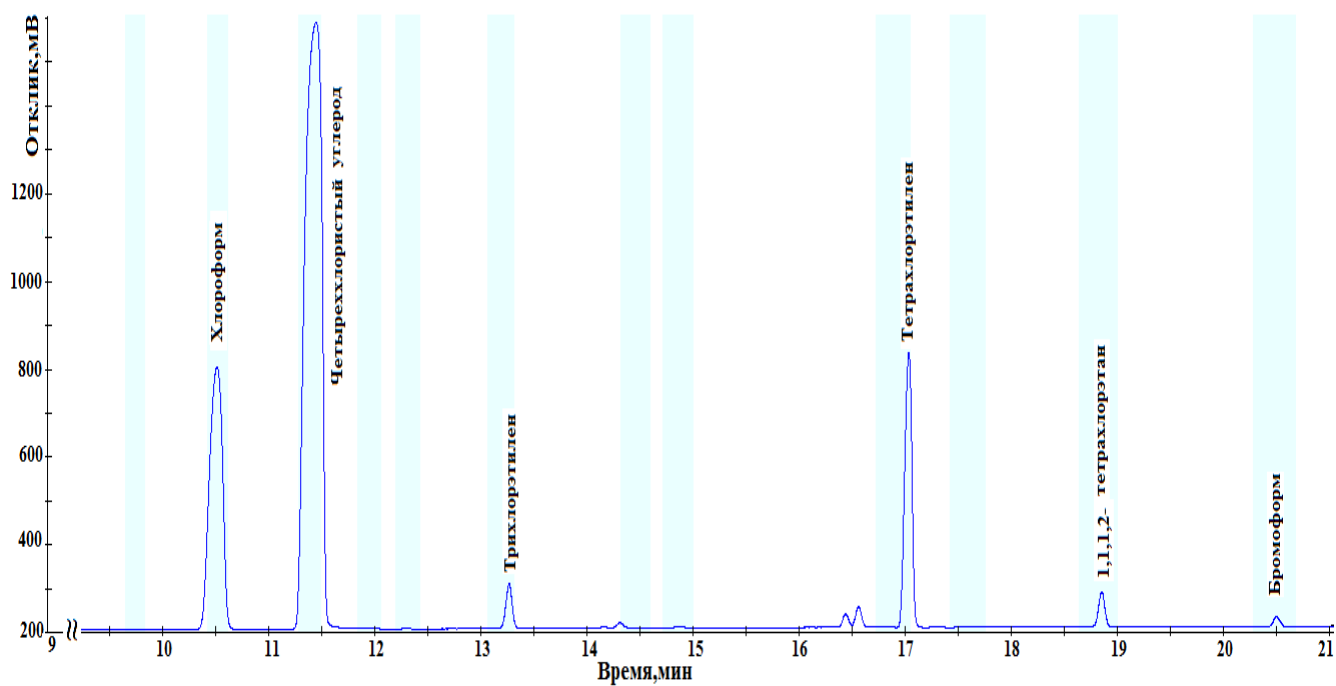


Рисунок 6. Хроматограмма анализа гексана (х.ч.), SIGMA-ALDRICH, # 158941.

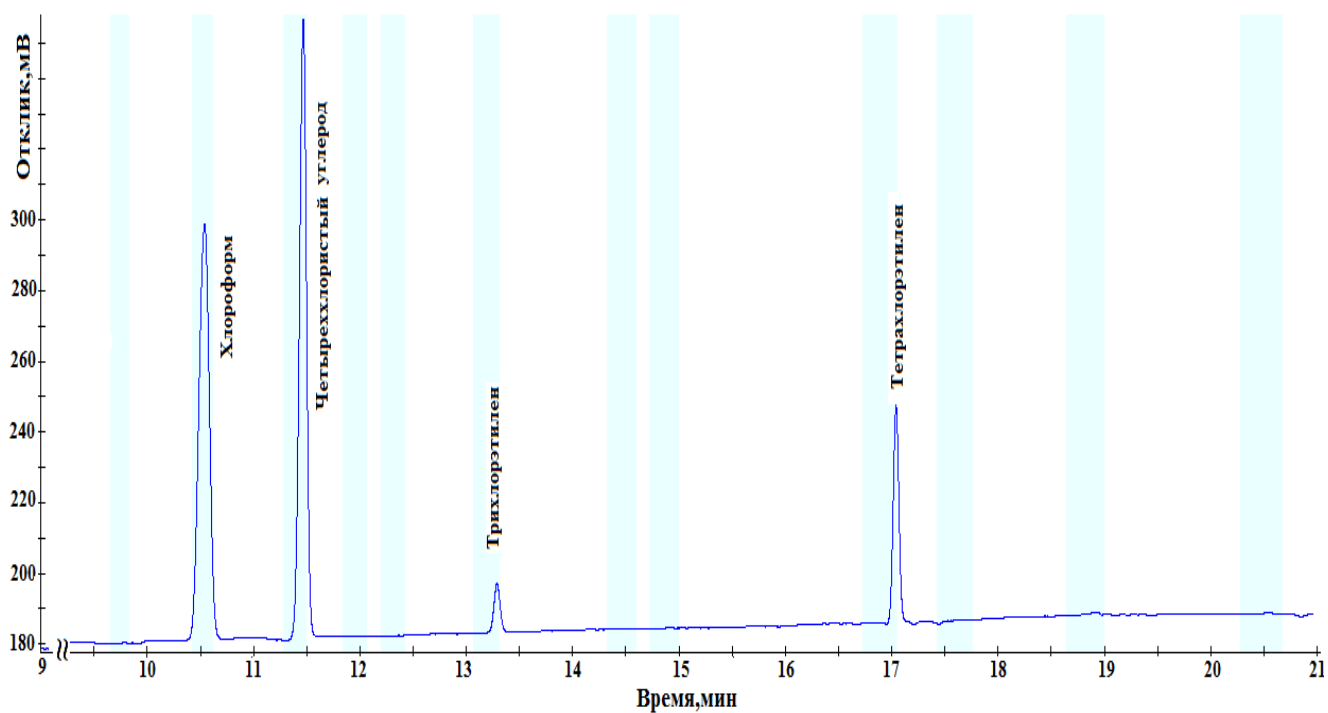


Рисунок 7. Хроматограмма анализа гексана (сорт 1) «Криохром» до проведения очистки ректификацией.

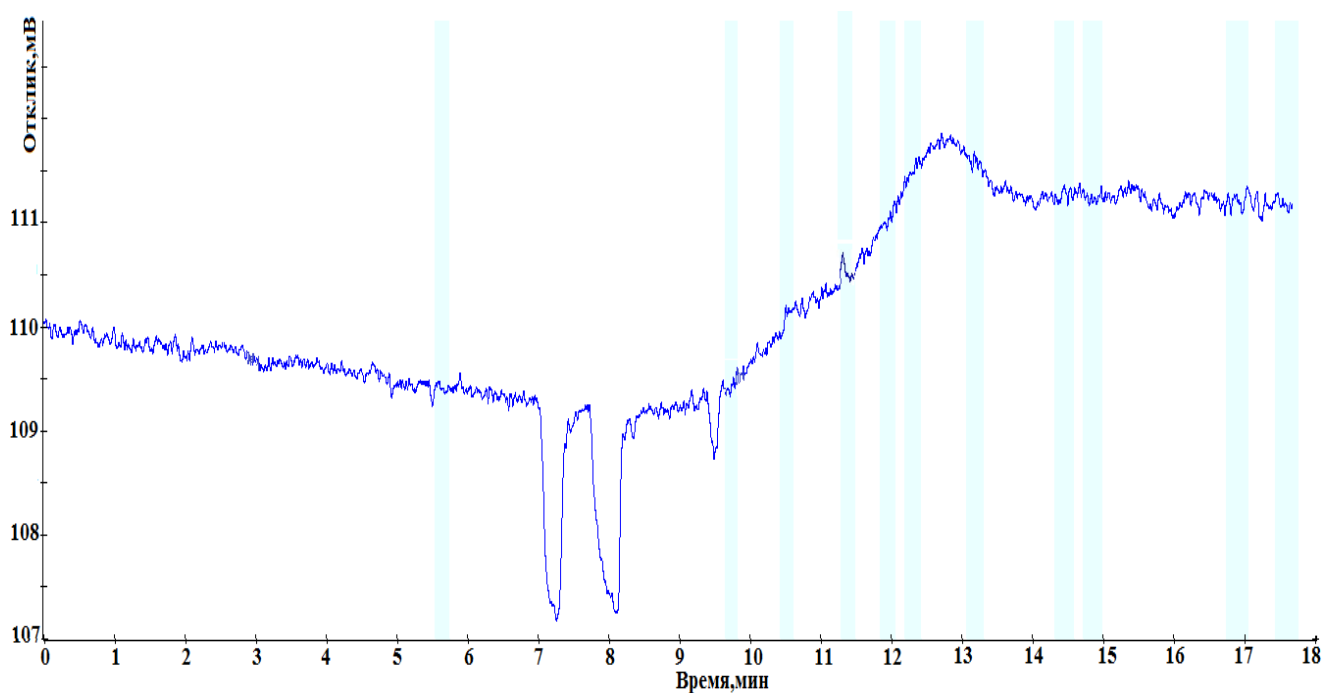


Рисунок 8. Хроматограмма анализа гексана (сорт 1) «Криохром» после очистки ректификацией.

3.2. Методика микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента и изучение ее возможностей

На рисунке 9 представлена схема проведения микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием гексана. Представлены все этапы микроэкстракционного концентрирования от ввода экстрагента с одновременным его диспергированием до отбора экстракта микрошприцем.



Рисунок 9. Фотографии этапов проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента: **а** – ввод экстрагента и одновременное облучение ультразвуком водного раствора, **б** – образовавшаяся эмульсия гексана в воде, **в** – центрифугат, **г** – отбор экстракта.

3.2.1. Форма емкости для проведения микроэкстракции «легкими» экстрагентами

Применение классических экстрагентов с малой плотностью для проведения концентрирования с диспергированием затруднено, так как микрообъемы «легких» растворителей распределяются по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую весьма непросто собрать. Для решения данной проблемы нами было предложено использовать центрифужную пробирку в виде сосуда с

вытянутым капиллярным горлышком (рисунок 10), внутренний диаметр которого 1.2 мм позволяет отобрать экстракт иглой микрошприца.

Преимущества данной пробирки над другими емкостями, предложенными для проведения микроэкстракции, состоят в том, что значительно облегчается отбор аликвоты для анализа и уменьшается количество испаренного экстракта.



Рисунок 10. Центрифужная пробирка для проведения микроэкстракции экстрагентами с плотностью меньше, чем плотность воды.

3.2.2. Выбор источника ультразвука и продолжительность облучения

В качестве источника ультразвукового излучения использовали ультразвуковую ванну модели GY 3560, рабочая частота ультразвука – 42 КГц, мощность излучения – 60 Вт. Частота 42 КГц входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят

химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для микроэкстракции [105].

В интервале от 30 с до 8 мин исследовано влияние времени облучения водной системы ультразвуком на эффективность концентрирования. Из рисунка 11 видно, что при увеличении времени облучения значения коэффициентов концентрирования увеличиваются, достигая к 3 минутам максимального равновесного значения. Это объясняется тем, что размер частиц образующейся эмульсии уменьшается с увеличением времени ультразвукового воздействия, но после определенного времени облучения изменение в размерах частиц уже не происходит. Полученная зависимость согласуется с литературными сведениями [103]. Поэтому время ультразвукового облучения 3 минуты было выбрано как оптимальное.

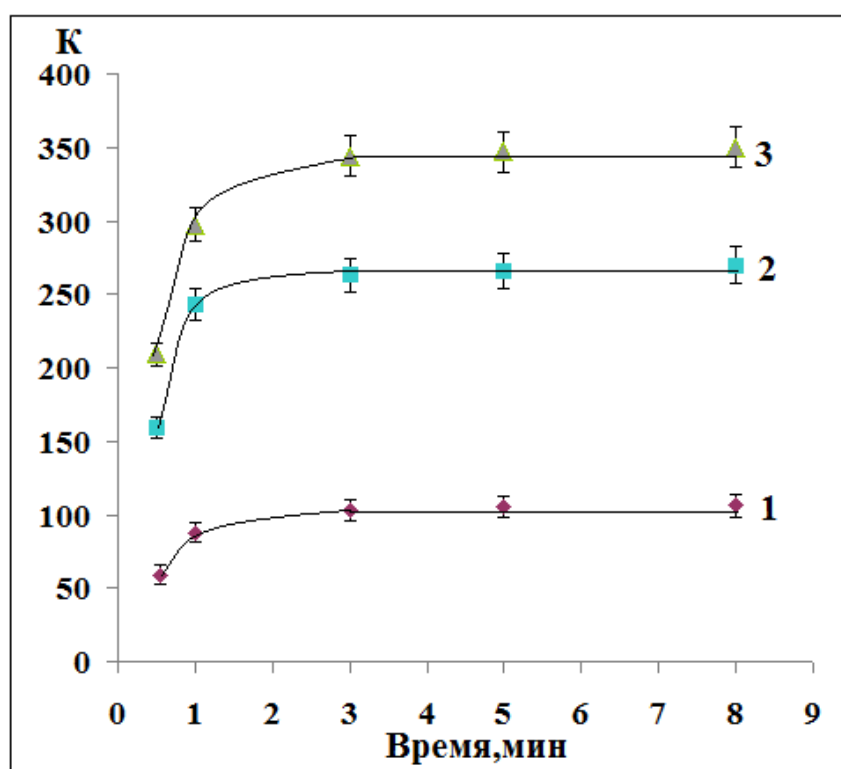


Рисунок 11. Зависимость значений коэффициентов концентрирования от времени ультразвукового облучения: 1 – хлороформ, 2 – бромформ, 3 – четыреххлористый углерод.

3.2.3. Выбор объема экстрагента

Варьированием объема экстрагента изучена зависимость коэффициента концентрирования от объема экстрагента. Объем экстрагента изменяли в интервале 15–25 мкл. На рисунке 12 представлена зависимость коэффициента концентрирования от объема используемого экстрагента. Линиями обозначена теоретическая зависимость, точки – экспериментальные данные. Видно, что при увеличении объема экстрагента происходит уменьшение коэффициента концентрирования. Это связано с тем, что при увеличении объема экстрагента происходит разбавление примесей. Для проведения микроэкстракционного концентрирования был выбран объем гексана, равный 15 мкл. Работа с меньшими объемами затруднена из-за сложности отбора аликвоты экстракта для газохроматографического анализа.

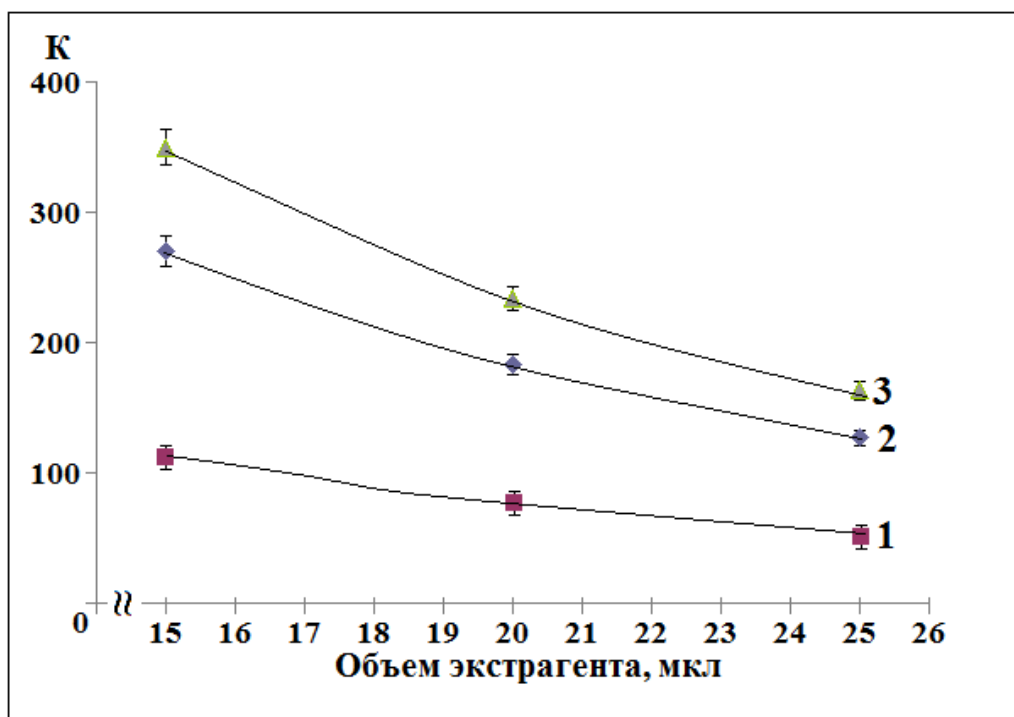


Рисунок 12. Зависимость коэффициента концентрирования от объема экстрагента: 1 – хлороформ, 2 – бромформ, 3 – четыреххлористый углерод.

3.2.4. Влияние скорости вращения ротора центрифуги на разделение фаз

Согласно литературным данным [108] фактор разделения частиц при центрифугировании прямо пропорционален квадрату частоты вращения ротора центрифуги:

$$F_r = \frac{\omega_{rt}^2 \cdot r_{rt}}{g}, \quad (9)$$

где F_r – фактор разделения;

ω_{rt} – частота вращения ротора центрифуги, с^{-1} ;

r_{rt} – максимальный внешний радиус вращения ротора центрифуги, м;

g – ускорение свободного падения, м/с^2 .

Так как разделение смесей происходит в стеклянных ампулах, необходимым условием является установление максимальной скорости вращения ротора центрифуги, которую может выдерживать стеклянная ампула

Диапазон скоростей вращения ротора центрифуги ОПн-8УХЛ 4.2 составляет от 1000 до 8000 об/мин. Нами установлено, что при скоростях вращения более 6000 об/мин происходит растрескивание центрифужных пробирок и частый слом припаянного тонкого стеклянного капилляра. По этой причине в качестве оптимальной была выбрана скорость вращения ротора центрифуги равная 6000 об/мин.

3.2.5. Влияние времени центрифугирования на полноту выделения экстракта

Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 минут, при скорости вращения ротора центрифуги 6000 об/мин. Результаты представлены на рисунке 13. За короткое время (1–2 минуты) ротор центрифуги не успевал набрать максимальные обороты. По этой причине в отдельную фазу отделялось не более 50% максимального объема экстракта, раствор при этом имел заметную

опалесценцию. При продолжительности центрифугирования более 3 минут не происходило статистически значимого изменения объема выделяющегося экстракта. Поэтому время центрифугирования 3 минуты было выбрано как оптимальное.

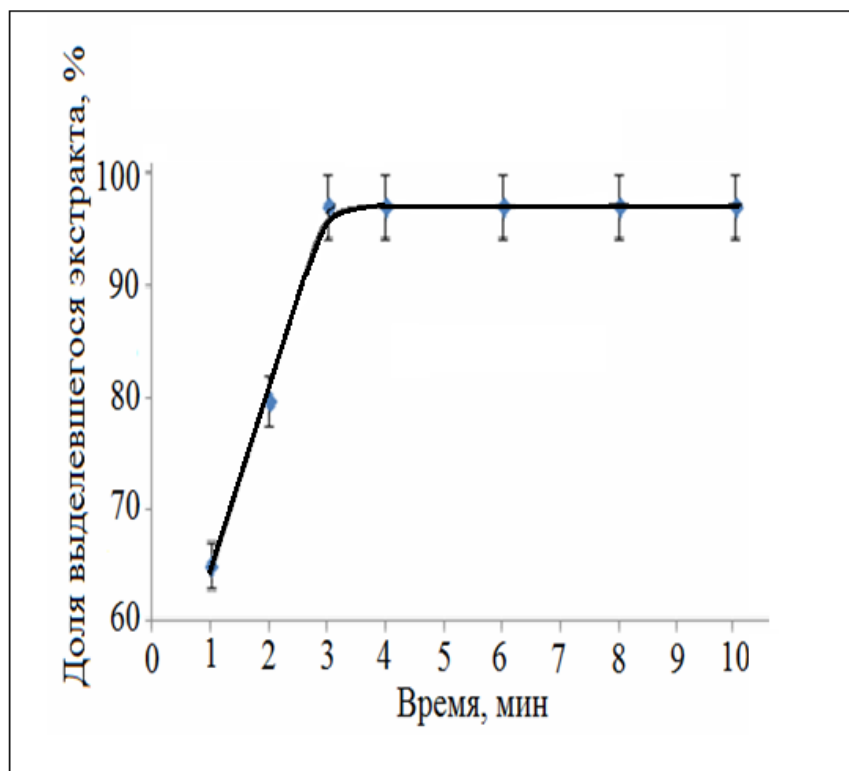


Рисунок 13. Зависимость объема выделяемого экстракта от времени центрифугирования

3.2.6. Влияние высаливания

Содержание солей в исследованных водных растворах составляло 10^{-2} –1%. В этой области величины коэффициент концентрирования постоянны. Влияние большего солесодержания на коэффициент концентрирования изучали с использованием в качестве высаливателя хлорида натрия. Как показали исследования, при содержании соли в водном образце в интервале концентраций от 2 до 15% происходит уменьшение коэффициентов концентрирования по всем исследуемым примесям (рисунок 14). Вероятно, уменьшение эффективности

концентрирования связано с тем, что добавление солей приводит к образованию в растворе малоподвижных гидратированных ионов, которые уменьшают скорость диффузии определяемых примесей в органический экстрагент. По этой причине все последующие исследования проводились без добавления высаливателя.

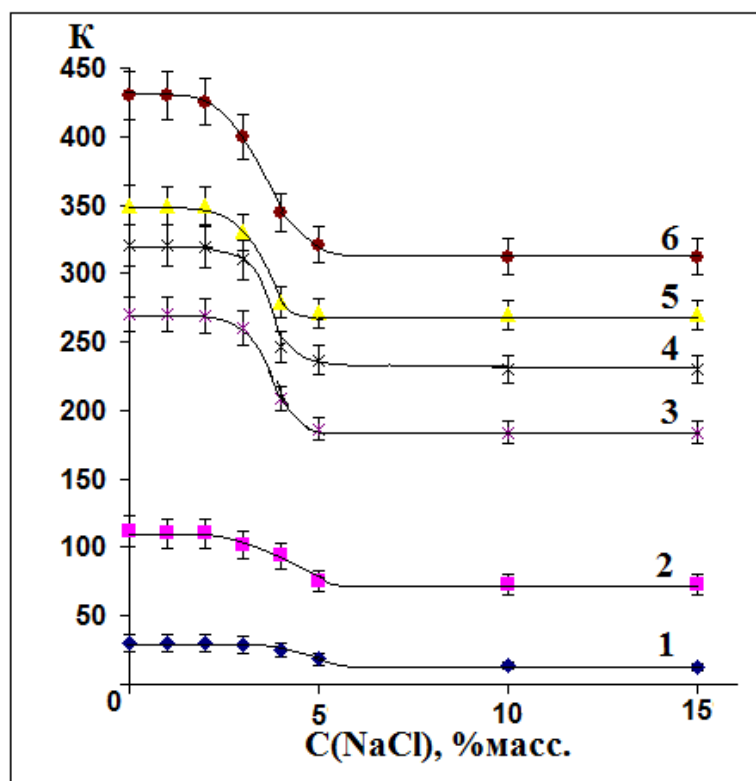


Рисунок 14. Зависимости коэффициентов концентрирования от концентрации солевой добавки: 1 – йодистый метил, 2 – хлороформ, 3 – трихлорэтилен, 4 – 1,1,1,2-тетрахлорэтан, 5 – четыреххлористый углерод, 6 – тетрахлорэтилен.

3.2.7. Контроль материального баланса экстрагента в экстракционной системе

Для выяснения происходят ли статистически значимые потери экстрагента, связанные с его частичной растворимостью и испарением в ходе проведения микроэкстракции, проводили контроль материального баланса в анализируемой

системе. Для этого штангельциркулем измеряли выделяющийся столбик экстракта. Высота его составила 13.20 ± 0.05 мм, что соответствует объему экстракта 14.90 ± 0.06 мкл. Исходное количество экстрагента, введенного в центрифужную пробирку, составляло 15 ± 0.1 мкл. Результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счет его растворения и испарения в ходе микроэкстракции. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью гексана в воде (0.011 об. % при 20°C) и его относительно невысокой летучестью (120 мм рт. ст. при 20°C) [6].

3.3. Расчет коэффициентов концентрирования примесей

После оптимизации условий жидкофазного микроэкстракционного концентрирования по формуле (5) были рассчитаны коэффициенты концентрирования примесей. Значения коэффициента концентрирования и степени извлечения примесей из воды приведены в таблице 7.

Таблица 7. Коэффициенты концентрирования и степени извлечения примесей, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, ($n=5$, $P=0.95$)

Соединение	Коэффициент концентрирования		Степень извлечения, %	
	Диспергент	Ультразвук	Диспергент	Ультразвук
Йодистый метил	–	30±4	–	6.4±0.9
Йодистый этил	150±14	240±23	6.4±0.6	51±5
Йодистый пропил	230±16	350±24	9.8±0.7	75±5
Хлороформ	70±8	110±13	3.0±0.4	23±3
Четыреххлористый углерод	200±14	350±23	8.6±0.6	75±5
Трихлорэтилен	180±16	270±23	7.7±.7	58±4
Бромдихлорметан	80±10	120±15	3.4±0.4	26±3
Дибромхлорметан	110±12	160±17	4.7±0.5	34±4
Тетрахлорэтилен	210±13	430±28	9.0±0.6	92±6
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	210±15	320±23	9.0±0.6	69±5
Бромоформ	180±16	270±23	7.7±0.7	58±5

Из таблицы видно, что с применением диспергента значения коэффициента концентрирования приблизительно в 1.5–2 раза меньше достигнутых при диспергировании ультразвуком. Это объясняется увеличением растворимости примесей в воде при введении органического диспергента. Доля растворенного гексана также существенно возросла и составила 75–77%.

На рисунке 15 представлена зависимость коэффициентов концентрирования исследованных соединений с ультразвуковым диспергированием от их растворимости в воде. Видно, что значения коэффициентов концентрирования увеличиваются с уменьшением растворимости летучих галогенорганических соединений в воде.

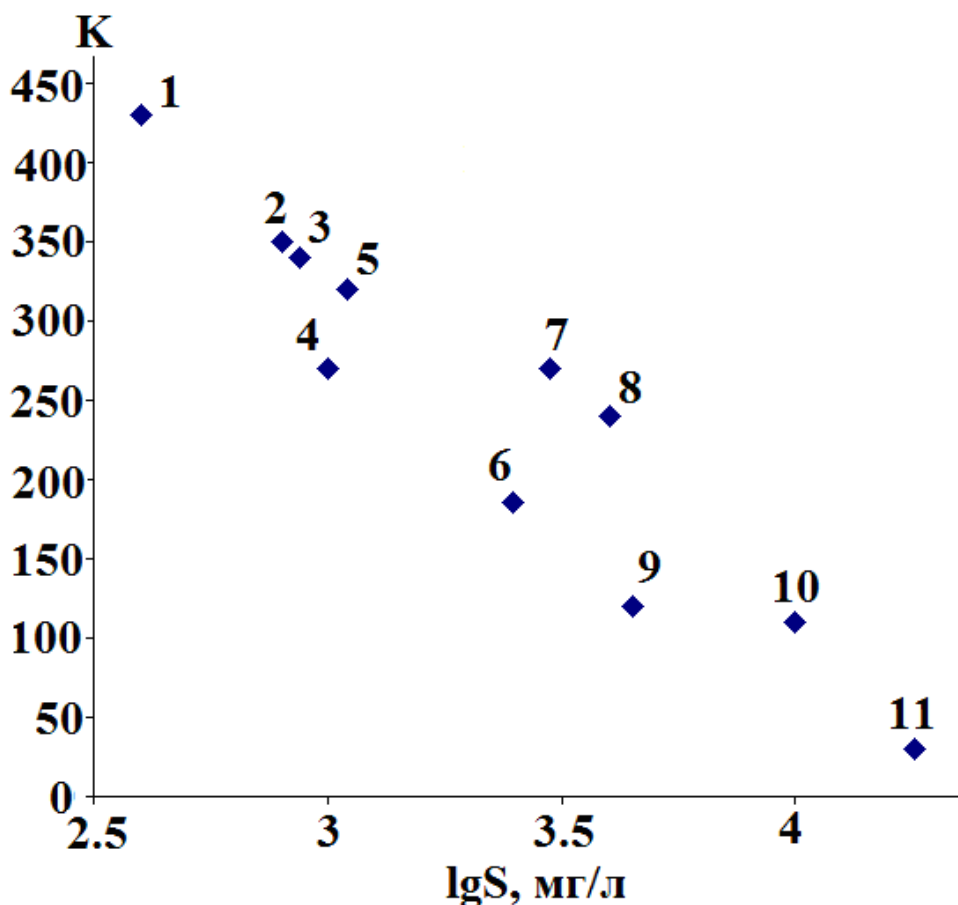


Рисунок 15. Зависимость коэффициентов концентрирования примесей исследованных веществ с ультразвуковым диспергированием от их растворимости в воде: 1 – тетрахлорэтилен; 2 – четыреххлористый углерод; 3 – йодистый пропилен; 4 – трихлорэтилен; 5 – 1,1,1,2-тетрахлорэтан; 6 – дибромхлорметан; 7 – бромформ; 8 – йодистый этил; 9 – бромдихлорметан; 10 – хлороформ; 11 – йодистый метил.

На рисунке 16 представлена зависимость коэффициентов концентрирования исследованных ЛГС с ультразвуковым диспергированием от их концентрации в

воде. Видно, что коэффициенты концентрирования токсикантов в пределах изменения концентрации в 125–200 раз не зависят от ее величины. Независимость коэффициентов концентрирования от содержания примесей в воде связана с независимостью коэффициентов распределения молекулярных веществ в области микроконцентраций [109]. Независимость коэффициентов концентрирования от концентрации примесей в воде повышает надежность их определения.

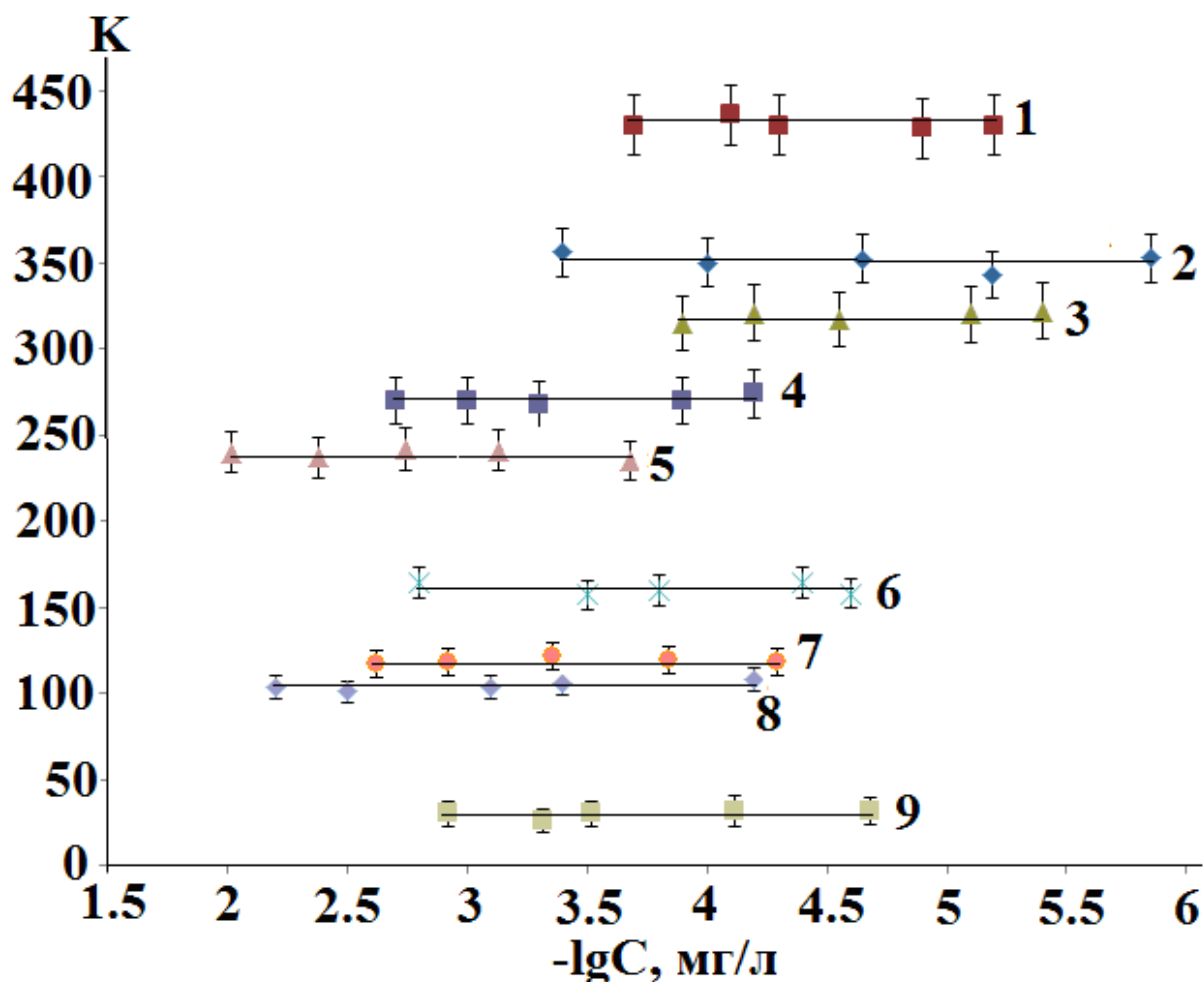


Рисунок 16. Зависимость величины коэффициента концентрирования исследованных ЛГС с ультразвуковым диспергированием от их содержания в воде: 1 – тетрахлорэтилен; 2 – четыреххлористый углерод; 3 – 1,1,1,2-тетрахлорэтан; 4 – трихлорэтилен; 5 – йодистый этил; 6 – дибромхлорметан; 7 – бромдихлорметан; 8 – хлороформ; 9 – йодистый метил.

Согласно достигнутым значениям коэффициентов концентрирования (таблица 8), экстракция с диспергированием гексана ультразвуком в 1.5–2 раза эффективнее, чем с помощью вещества-диспергента [110], в 1.6–2.6 раза выше, чем при диспергировании ундеканолом-1 с последующим отверждением экстракта [50] и в 1.5–2.9 раза превосходит микроэкстракцию с диспергированием экстрагентов с большей, чем у воды плотностью [111]. Меньшая эффективность концентрирования с веществом-диспергентом объясняется тем, что органическое соединение увеличивает растворимость примесей в воде, из-за чего они хуже переходят в экстракт.

Сравнение достигнутых результатов с концентрированием в отдельную каплю и мембранным концентрированием показало, что эффективность последних также ниже. В случае концентрирования в каплю для трихлорэтилена и тетрахлорэтилена достигнуты коэффициенты концентрирования – 72 и 90 соответственно [112], что в 3.7–4.7 раза ниже, чем при концентрировании с ультразвуком. Эффективность мембранной микроэкстракции [100] в 3–4.3 раза ниже достигнутой нами. Время проведения концентрирования капельной и мембранной микроэкстракцией в 4–6 раз больше, чем по разработанной нами методике.

Таблица 8. Сравнение коэффициентов концентрирования для различных методов жидкофазной микроэкстракции

Соединение	Коэффициент концентрирования					
	С диспергированием				Концентрирование в каплю [112]	Мембранная микроэкстракция [100]
	Ультразву- ковое	«сверху», с диспергентом	«сверху», отверждение экстракта [50]	«снизу» с диспер- гентом [111]		
Хлороформ	110±13	70±8	67±8	—	—	28
Бромдихлорметан	120±15	80±16	68±4	—	—	40
Дибромхлорметан	160±17	110±12	87±8	—	—	52
Бромоформ	270±23	180±16	104±4	—	—	62
Трихлорэтилен	270±23	180±16	—	179±12	72±9	—
Тетрахлорэтилен	430±28	210±13	—	150±10	90±11	—

3.4. Аналитические возможности жидкофазного микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента

Важнейшей характеристикой методики анализа является предел обнаружения $C_{\min}$ примесей. Предел обнаружения это минимальное содержание аналита в образце, которое может быть обнаружено по данной методике, с односторонней доверительной вероятностью, составляющей для гауссового распределения $P=0.9987$ [113]. Предел обнаружения представляет собой количественную характеристику качественного анализа.

Предел обнаружения $C_{\min, \text{макро}}$ рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта по формуле:

$$C_{\min, \text{макро}} = \frac{3S_{\text{хол}}}{H}, \quad (10)$$

где H – коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу;
 $S_{\text{хол}}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала холостого опыта.

Стандартное отклонение сигнала холостого опыта $S_{\text{хол}}$ рассчитывали по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемого компонента. Предел обнаружения для микроэкстракции $C_{\min, \text{микро}}$ рассчитывали делением предела обнаружения $C_{\min}$, получаемого жидкость-жидкостной макроэкстракцией с соотношением объема фаз водного раствора и экстрагента 1 : 1 (предел прямого обнаружения, т.е. без абсолютного концентрирования) на коэффициент концентрирования, по формуле:

$$C_{\min, \text{микро}} = \frac{C_{\min}}{K}, \quad (11)$$

Величина $C_{\min}$ является также пределом обнаружения примесей в гексане. Предел прямого обнаружения и пределы обнаружения, достигнутые с помощью

микроэкстракции с диспергированием экстрагента третьим компонентом ($C_{\min, \text{микро}}^{\text{диспергент}}$) и ультразвуком ($C_{\min, \text{микро}}^{\text{ультразвук}}$), представлены в таблице 9.

Как видно из таблицы, пределы обнаружения определяемых компонентов в воде с применением ультразвукового диспергирования составляют $2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$ мг/л, что на несколько порядков ниже ПДК рассматриваемых токсикантов в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Сравнение достигнутых пределов обнаружения с приведенными в литературе представлено в таблице 10. Видно, что наши значения в 7–300 раз ниже достигнутых отечественными исследователями с применением СПЭ [114, 115] и ХМЭ [80], в 2.5–10 раз ниже, чем в зарубежных работах с применением Р&Т [116], в 12–250 раз ниже капельной микроэкстракции [96, 117] и ЖФМЭ [50], в 2.5–40 и 1.2–10 раз ниже реализованных мембранной экстракцией [100] и с дисперсионной экстракцией «тяжелыми» растворителями [42] и уступают лишь достигнутому с применением твердофазной микроэкстракции [48].

Таблица 9. Пределы обнаружения определяемых компонентов в воде, мг/л

Вещество	$C_{\min}$	$C_{\text{диспергент}}_{\min, \text{микро}}$	$C_{\text{ультразвук}}_{\min, \text{микро}}$
Йодистый метил	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-6}$
Йодистый этил	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Йодистый пропил	$9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Хлороформ	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Четыреххлористый углерод	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Трихлорэтилен	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Бромдихлорметан	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Дибромхлорметан	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Тетрахлорэтилен	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Бромоформ	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Достигнутые в настоящем исследовании пределы обнаружения позволяют контролировать экологическую ситуацию с питьевой водой задолго до наступления критического состояния и дают возможность прогнозировать ее изменение во времени.

Таблица 10. Сравнение пределов обнаружения ЛГС в воде для методик с различными вариантами концентрирования, мг/л
(аналитическое окончание – ГХ-ЭЗД)

Вещество	ПАРОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ			ТФМЭ из паровой фазы [48]	ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ							
					Макро- экстрак- ция [98]	Микроэкстракция						
						Капельная		Мембра- нная [100]	С диспергированием			
	СПЭ	P&T [116]	ХМЭ [84]			Из паровой фазы [96]	Из раствора [117]		«сни- зу» [42]	«сверху» [50]	«свер- ху»	Ультра- звуковое
Йодистый Метил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-6}$
Йодистый этил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Йодистый пропил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Хлороформ	$2 \cdot 10^{-4}$ [114]	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Четыреххлористый углерод	$1 \cdot 10^{-5}$ [114]	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Трихлорэтилен	$7 \cdot 10^{-5}$ [114]	—	—	$1.3 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Бромдихлорметан	$8 \cdot 10^{-4}$ [115]	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Дибромхлорметан	$9 \cdot 10^{-4}$ [115]	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Тетрахлорэтилен	—	—	—	$8 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$9 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Бромформ	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Отбор проб

При отборе проб воды руководствовались рекомендациями ГОСТ [118]. Пробу воды отбирали в стеклянную посуду, предварительно промытую очищенной водой и высушенную при температуре 200°С. Перед отбором проб водопроводной воды ее в течение 2–3 мин сливали из крана. Пробы природной воды отбирали вручную самой бутылкой через край. Объем пробы составлял 1 л. Для предотвращения перехода летучих компонентов в газовую фазу, бутылку заполняли таким образом, чтобы количество свободного пространства над раствором было не более 5–7 % объема. Аналогичным образом проводили забор воды из колодца и скважины с той лишь разницей, что вода из колодца или скважины предварительно отбиралась при помощи чистой емкости и потом переливалась в стеклянную бутылку.

Образцы бутилированной воды приобретались в торговых сетях г. Нижнего Новгорода.

Пробоотбор водопроводной воды проводился в различных районах Нижнего Новгорода и Нижегородской области, а также в г. Богородск, г. Дзержинск, г. Кстово. Пробы природной воды отбирались из родников, скважин и колодцев в различных районах Нижегородской области.

4.2. Идентификация примесей

Идентификацию примесей галогенорганических соединений в воде проводили методом хромато-масс-спектрометрии. В работе использовали хромато-масс-спектрометр Thermo-Finnigan Focus DSQ II. Разделение веществ проводили в капиллярной колонке DB-624 (30м × 0.32мм × 1.8мкм); условия анализа: начальная температура колонки составляла 60°С (10 мин),

программирование температуры проводилось 10°C/мин до 180°C. Газ-носитель – гелий марки «60» ТУ 0271-001-45905715-02, поток через колонку составлял 2 мл/мин, ионизация индивидуальных веществ проводилась электронами с энергией 70 eV. Идентификацию примесей проводили в режиме полного ионного тока в диапазоне масс 35–350 Да. Масс-спектры полученных хроматографических пиков примесей сравнивали с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2005. Эту операцию проводили с помощью программного обеспечения X-Calibur.

Установлено, что в водопроводной воде присутствуют: хлороформ, четырёххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, бромдихлорметан, дибромхлорметан (рисунок 17), в природной и бутилированной воде обнаружены хлороформ и четырёххлористый углерод (рисунок 18). Значения коэффициентов подобия масс-спектров примесей составляли 0.80–0.99.

Относительные времена удерживания обнаруженных и исследованных веществ для колонки DB-624 (30м x 0.32мм x 1.8мкм) приведены в таблице 11.

Таблица 11. Относительные времена удерживания определяемых компонентов

№	Компонент	Относительное время удерживания*
1	Йодистый метил	0.5
2	Йодистый этил	0.86
3	Хлороформ	0.92
4	Четырёххлористый углерод	1
5	Йодистый пропил	1.1
6	Трихлорэтилен	1.17
7	Бромдихлорэтан	1.28
8	Тетрахлорэтилен	1.5
9	Дибромхлорэтан	1.6
10	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	1.7
11	Бромформ	1.8

* – Относительное время удерживания определено по отношению к четырёххлористому углероду.

Данные по идентификации определяемых аналитов газохроматографическим методом согласуются с данными хромато-масс-спектрометрического метода.

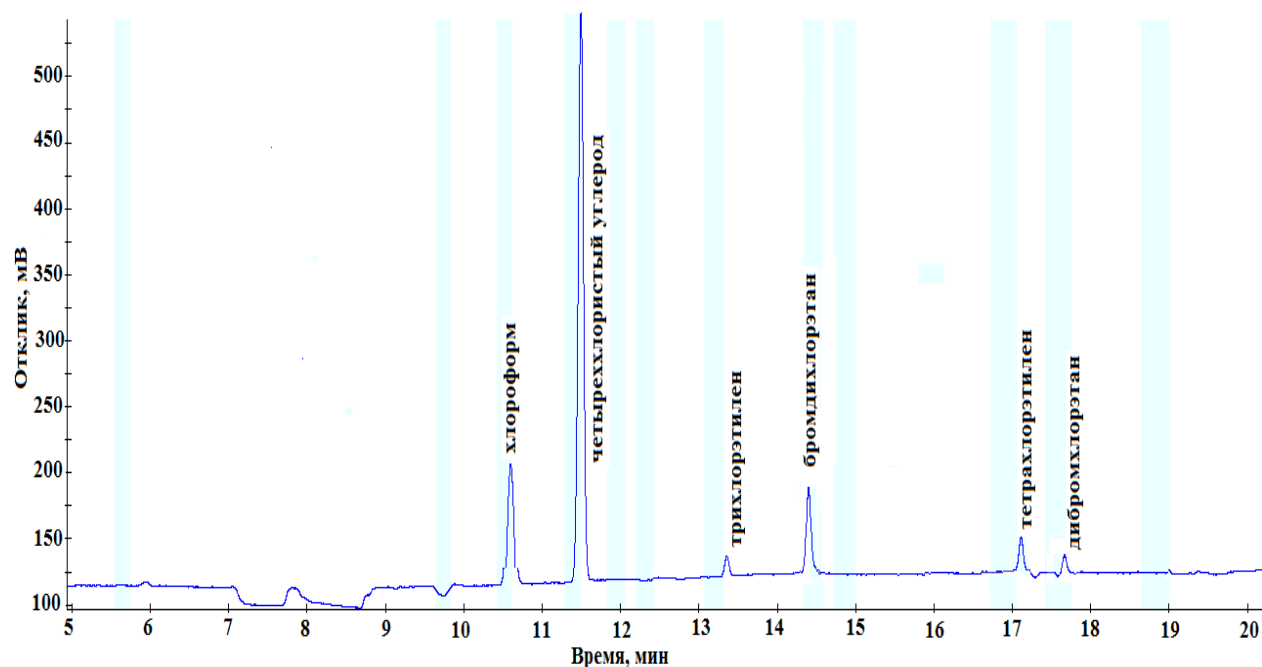


Рисунок 17. Хроматограмма экстракта, полученного при анализе водопроводной воды (г. Дзержинск, Нижегородская область).

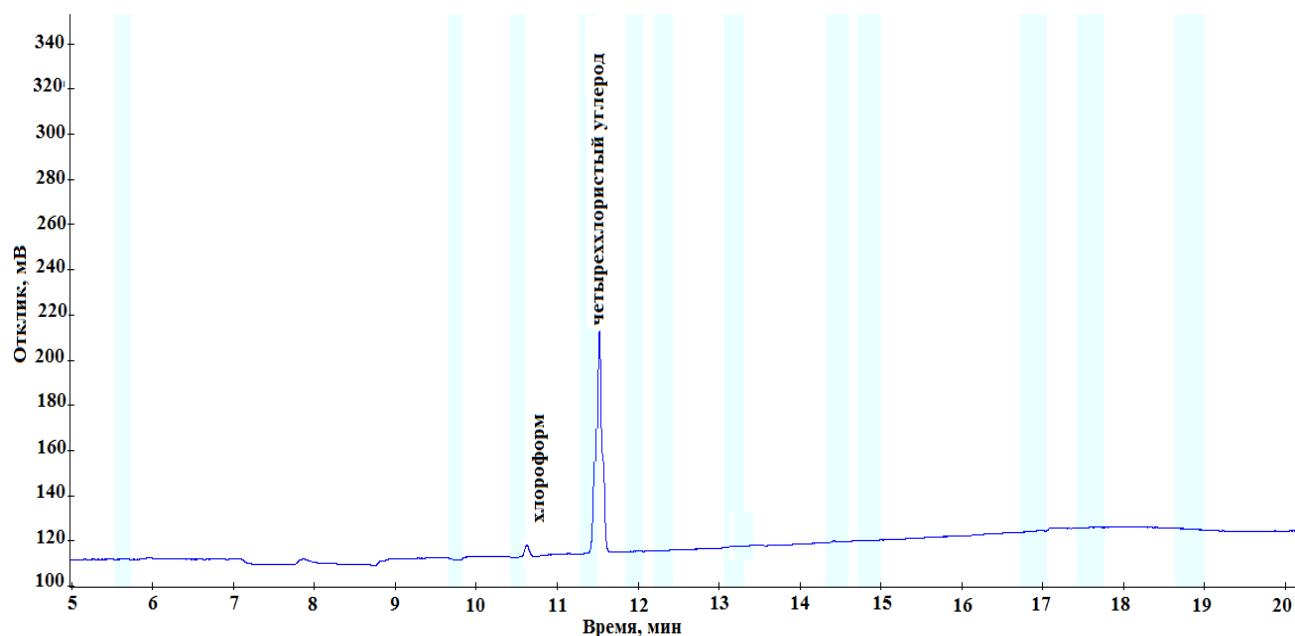


Рисунок 18. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе воды из скважины (Борский район, Нижегородская область).

4.3. Снижение пределов газохроматографического обнаружения летучих галогенорганических соединений

4.3.1. Влияние хроматографических параметров на пределы обнаружения примесей летучих галогенорганических соединений

Абсолютный предел обнаружения хроматографической методики $Q_{\min}$ связан с характеристиками детектора и параметрами колонки следующим выражением [119]:

$$Q_{\min} = \sqrt{2\pi} \frac{3S_{\text{хол}}}{S} \frac{t_r}{\sqrt{N}} = \sqrt{2\pi} \frac{3S_{\text{хол}}}{S} \sigma, \quad (12)$$

где $S_{\text{хол}}$ – стандартное отклонение холостого опыта, S – чувствительность детектора, t_r – время удерживания, N – эффективность колонки, σ – стандартное отклонение хроматографического пика.

Из формулы (12) видно, что улучшению абсолютного предела обнаружения способствуют повышение чувствительности детектора и эффективности хроматографической колонки, короткие времена удерживания примесей и снижение поправки холостого опыта. Нами для снижения абсолютных пределов обнаружения использованы высокочувствительный электрозахватный детектор и высокоэффективные капиллярные колонки.

Концентрационный (относительный) предел обнаружения $C_{\min}$ зависит от объема вводимой пробы и выражается как:

$$C_{\min} = \frac{Q_{\min}}{V} = \frac{Q_{\min}}{m/\rho}, \quad (13)$$

где V – объем пробы, поступающей в колонку, m – масса пробы, поступающей в колонку, ρ – плотность вещества основы.

К сожалению, малая емкость капиллярных колонок ограничивает объем вводимой пробы. Увеличение объема ведет к уширению хроматографической полосы при дозировании $\sigma_{\text{доз}}$ [119]:

$$\sigma_{\text{доз}} \frac{V^2}{2\pi F_c^2}, \quad (14)$$

где F_c – объемный расход газа-носителя.

Это приводит к уширению полос примесей и ограничивает снижение пределов обнаружения. Обычно объем вводимой в капиллярную колонку пробы редко бывает более 0.001–0.01 мкл. Увеличить объем вводимой пробы возможно, применяя толстопленочные капиллярные колонки. Поэтому в работе применялась капиллярная колонка с толщиной неподвижной фазы 1.8 мкм, что в 3.4–7 раз больше по сравнению с традиционно используемыми.

Другой возможностью увеличения объема пробы является использование основного вещества (экстрагента) как дополнительной неподвижной фазы. Такой подход использован в методе бинарных фаз переменной емкости (**БФПЕ**) [120, 121]. В условиях, когда величина пробы велика и пары основы близки к насыщению, реализуется вогнутая изотерма распределения и формируется хроматографическая полоса основы с резким тылом (рисунок 19). Фронт хроматографической полосы примеси, испытывая влияние бинарной фазы, замедляет свое движение, а тыльная часть полосы примеси подтягивается к фронту, что приводит к ее сужению. Это позволяет резко повысить эффективности колонки по примесям, элюирующимся после основы и значительно увеличивать величину вводимой пробы.

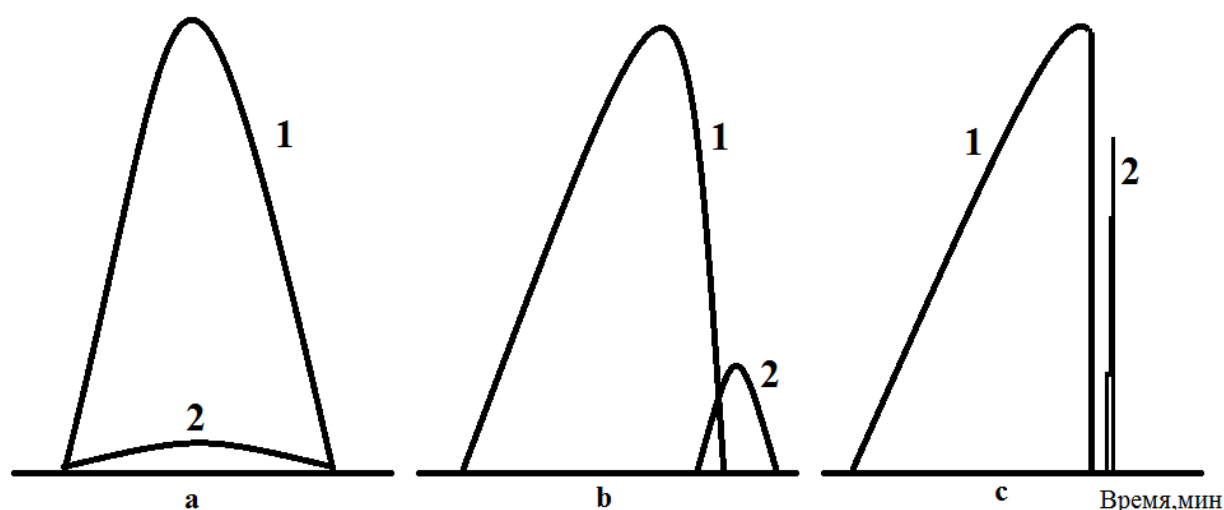


Рисунок 19. Формирование хроматографических пиков основного компонента и примеси в условиях БФПЕ: **а** – момент дозирования; **б** – промежуточное положение в процессе разделения; **с** – на входе в детектор (1 – основной компонент, 2 – примесь)

Нам, с применением БФПЕ в изотермическом режиме, удалось достигнуть высокой эффективности колонки, так для тетрахлорэтилена она составила 15050 ТТ/м, в то время как теоретически рассчитанное значение эффективности колонки по этому веществу в 7.5 раз ниже и составляет 2100 ТТ/м.

Таким образом, использование толстопленочных капиллярных колонок и применение БФПЕ позволило дозировать в колонку объем пробы до 1 мкл и понизить пределы прямого обнаружения примесей $C_{\min}$ до $9 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$ мг/л (таблица 9).

4.3.2. Селективность газохроматографического определения летучих галогенорганических соединений

Эффективность колонки – характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки. Количественной мерой эффективности хроматографической колонки служат высота H ,

эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), и число теоретических тарелок N . Число теоретических тарелок рассчитывали непосредственно из параметров хроматограммы, сравнивая ширину пика на половине высоты и время пребывания компонента в колонке, по формуле:

$$N = 5,54 \left(\frac{t_r}{w_{0,5}} \right)^2, \quad (15)$$

где t_r – время удерживания, $w_{0,5}$ – полуширина пика.

Высокая эффективность колонки является необходимым, но не достаточным условием качественного разделения компонентов с близкими физико-химическими свойствами [122]. Это видно из уравнения (16), которое устанавливает связь критерия разделения пиков R_s , характеризующего полноту разделения двух компонентов, не только с числом теоретических тарелок – N , но и с другими параметрами хроматографического процесса – фактором разделения α (коэффициентом селективности) и фактором удерживания k' :

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'}{k' + 1}, \quad (16)$$

Достаточным условием высокочувствительного определения примесных компонентов является выбор такой неподвижной фазы колонки, селективность которой позволяет элюировать примеси после основного компонента, так как это является основным условием реализации метода бинарных фаз переменной емкости. Кроме этого, селективность неподвижной фазы должна быть достаточной для разделения соседних на хроматограмме веществ.

Нами исследовано несколько неподвижных жидких фаз различной полярности, а именно HP-5, DB-624 и FFAP. Установлено, что, несмотря на высокую эффективность капиллярной колонки с HP-5 (полидиметилфенилсилоксан), она не использовалась, так как хроматографический пик одного из главных определяемых аналитов –

хлороформа накладывается на пик основного компонента — *n*-гексана и его изомеры (рисунок 20).

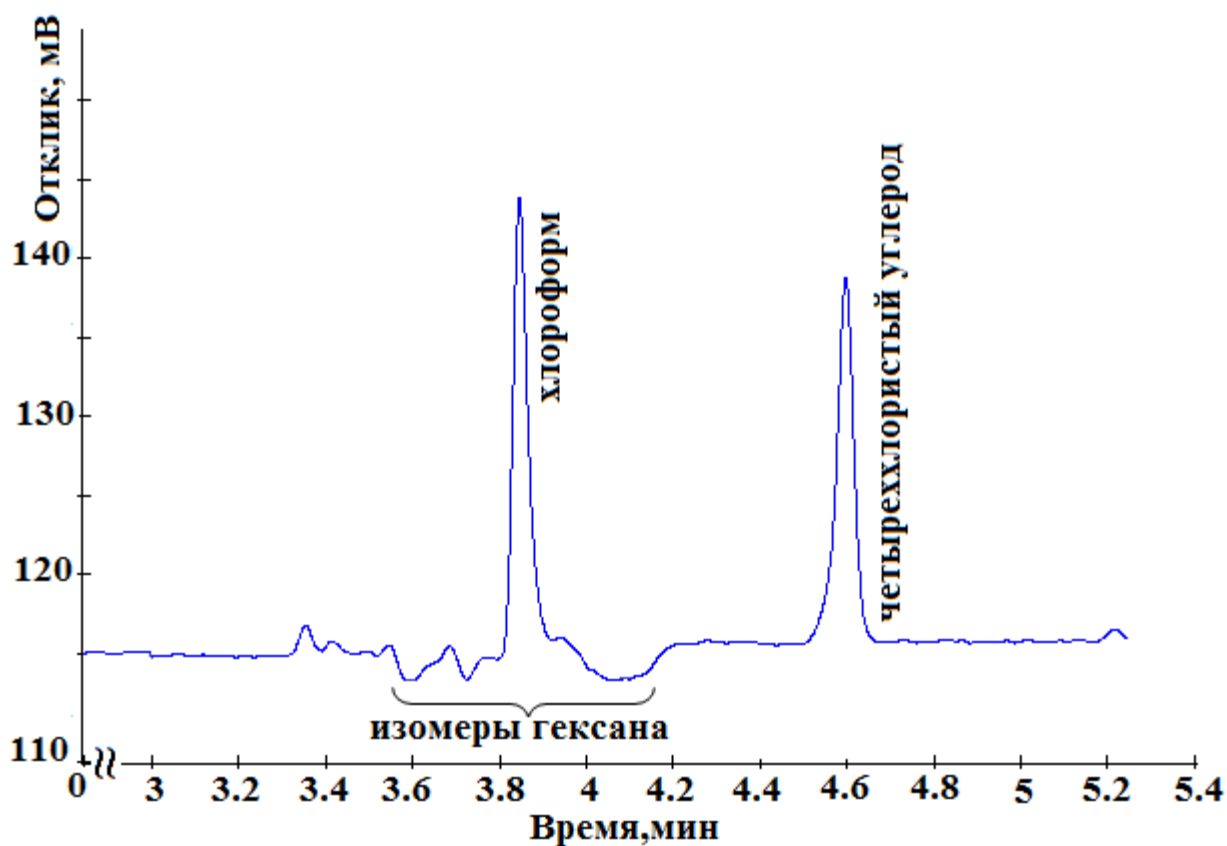


Рисунок 20. Хроматограмма образца гексана «Криохром». Колонка НР-5 30м × 0.32мм × 0.25мкм.

При использовании колонки с наиболее полярной неподвижной жидкой фазой FFAP (сложный эфир полиэтиленгликоля и 2-нитротерефталевой кислоты), возникает трудность разделения тетрахлорэтилена и хлороформа ($R_s = 0.4$). Подходящей оказалась среднеполярная неподвижная фаза DB-624 (цианопропилфенил-метилполисилоксан), которая позволила эффективно разделять хлороформ с тетрахлорэтиленом ($R_s = 36$) и изомерами гексана (рисунок 21).

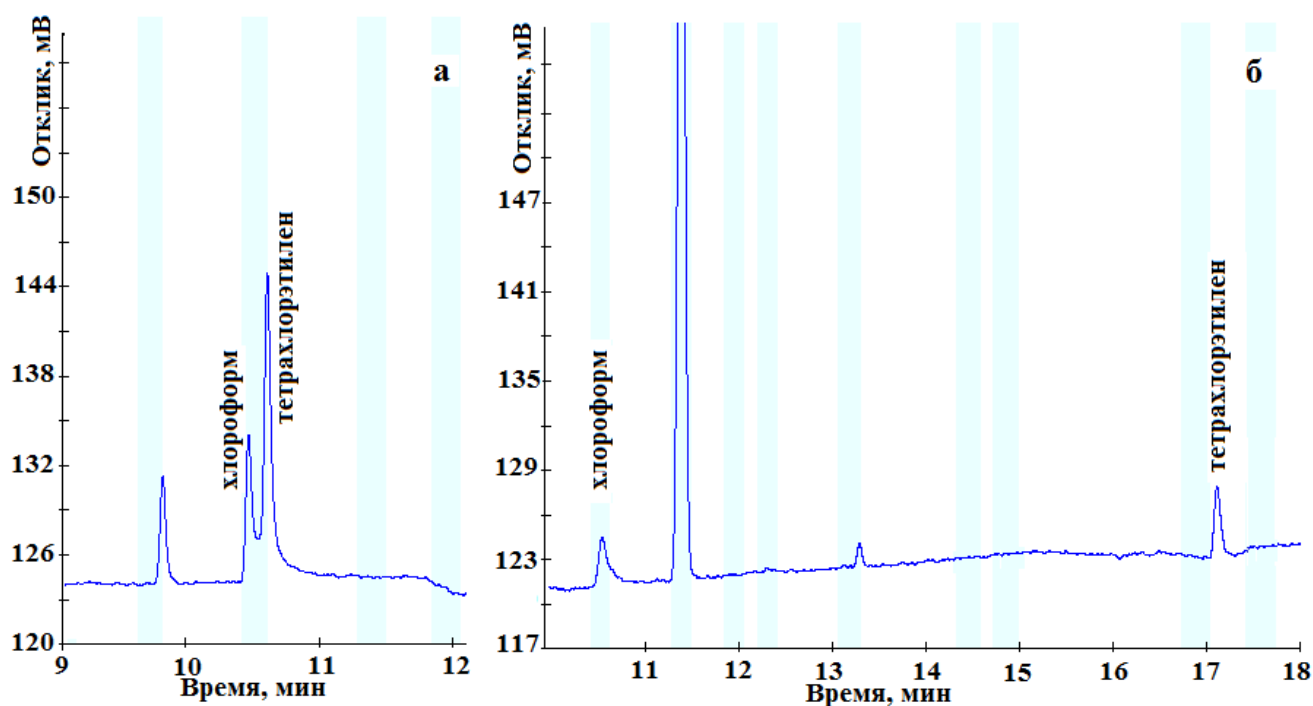


Рисунок 21. Хроматограммы смеси, содержащей трудноразделимую пару: хлороформ – тетрачлорэтилен, полученные с помощью капиллярных колонок с неподвижными фазами FFAP (а) и DB-624 (б).

4.4. Исследование источников возможных систематических погрешностей определения примесей

Загрязнение пробы веществами, адсорбированными на стенках посуды и иглы микрошприца от предыдущих анализов

Одним из факторов возникновения систематической погрешности при определении ЛГС является сорбция примесей на стенках посуды и «эффект памяти» иглы микрошприца, применяемого для дозирования пробы. Игнорирование этого фактора может привести к завышению результатов количественного определения примесей.

Для удаления примесей, сорбированных на внутренних поверхностях стенок посуды, ее обрабатывали хромовой смесью, ополаскивали очищенной длительным кипячением водой и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 1 часа.

Для предотвращения проявления «эффекта памяти» иглы микрошприца ее подвергали термической обработке в испарителе при температуре 150°C в потоке газа-носителя. На рисунке 22 представлено изменение площадей хроматографических пиков четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и хлороформа от времени термической обработки иглы после ее контакта с модельной смесью с концентрацией аналитов $1-8 \cdot 10^{-2}$ мг/л. Из рисунка видно, что через 15 минут происходит полная десорбция примесей с поверхности иглы микрошприца. Игнорирование разработанной подготовки игл ранее применявшихся микрошприцев ведет к 2–10-кратному завышению результата определения на уровне концентраций 10^{-4} – 10^{-5} мг/л.

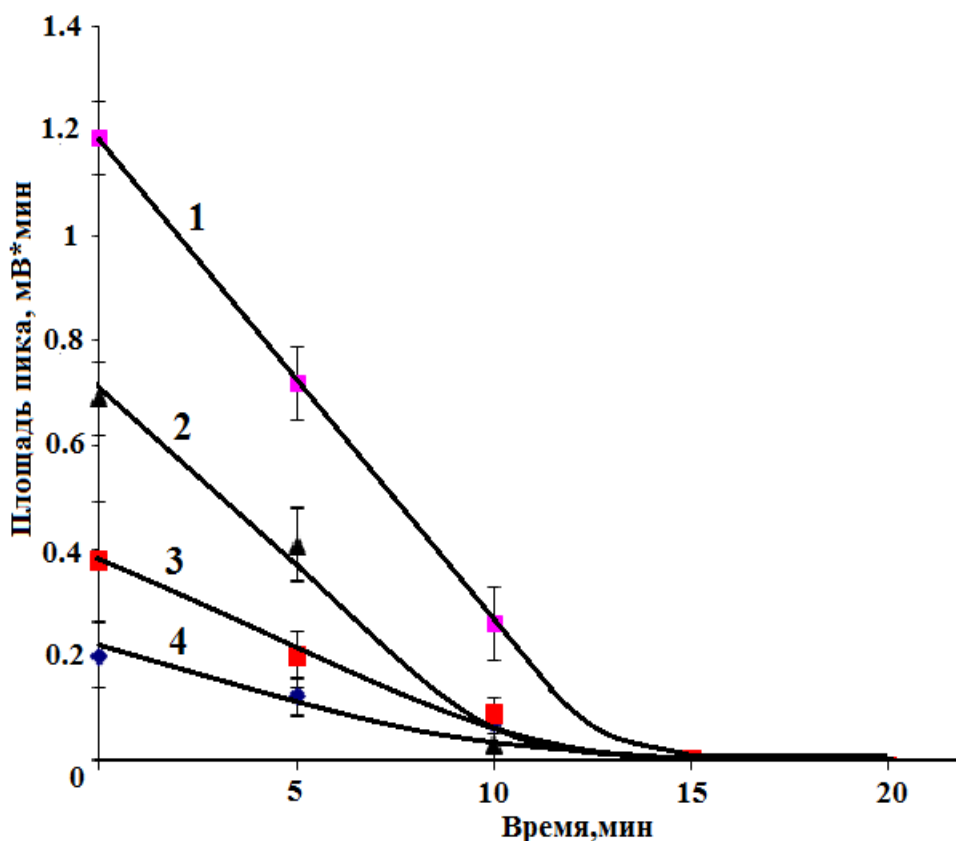


Рисунок 22. Зависимость площадей пиков: четыреххлористый углерод (1), трихлорэтилен (2), тетрахлорэтилен (3), хлороформ (4) от времени термической обработки иглы микрошприца в потоке газа носителя при температуре $(150 \pm 1)^{\circ}\text{C}$.

Стабильность галогенорганических соединений в водных растворах

Из литературных источников известно, что галогензамещенные органические соединения могут подвергаться гидролизу [123]. Энергия связи углерод – галоген ниже (таблица 12), чем энергия связи водород – галоген, поэтому велика вероятность, что в присутствии катионов водорода воды реакция пойдет в сторону образования галогеноводорода. Нестабильность ЛГС в водных растворах может стать причиной возникновения систематической погрешности определения и привести к искажению результатов определения.

Таблица 12. Энергия связи [124]

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
C–Cl	339	H–Cl	432
C–Br	285	H–Br	367
C–I	214	H–I	300

На основании термодинамических параметров веществ (энтальпия, энтропия) [125–127], проведен расчет энергий Гиббса реакций гидролиза некоторых ЛГС. Константа равновесия K_p реакций гидролиза рассчитывалась с использованием формулы (17).

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad (17)$$

где $\Delta_r G^0$ – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.3140$ Дж/мольК;

T – температура, $T = 298$ К.

Рассчитанные значения приведены в таблице 13. Согласно расчетам термодинамическая устойчивость к гидролизу галогенорганических соединений уменьшается от йода к хлору.

Таблица 13. Энергии Гиббса и константы равновесия гидролиза некоторых галогенорганических соединений

Реакция	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\lg K_p$
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$	25.6	-4.6
$\text{CH}_3\text{Br}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + \text{HBr}(\text{г})$	33.6	-5.8
$\text{CH}_3\text{I}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + \text{HI}(\text{г})$	76.1	-13.2
$\text{CHCl}_3(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{г}) + 3\text{HCl}(\text{г})$	-109	18.9
$\text{CHBr}_3(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{г}) + 3\text{HBr}(\text{г})$	-87.7	15.2
$\text{CHI}_3(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{г}) + 3\text{HI}(\text{г})$	-69.5	12.08
$\text{CCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{HCl}(\text{г})$	-260	45
$\text{CBr}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{HBr}(\text{г})$	-187	32
$\text{Cl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{HI}(\text{г})$	-271	26.6
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{HCl}(\text{г})$	5.7	-1
$\text{CH}_2\text{Br}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{HBr}(\text{г})$	17.6	-3
$\text{CH}_2\text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{HI}(\text{г})$	30	-5.2
$\text{C}_2\text{HCl}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3(\text{г}) + 3\text{HCl}(\text{г})$	-3.7	0.63
$\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 4\text{HCl}(\text{г})$	-219	38
$\text{CHBrCl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{г}) + \text{HBr}(\text{г}) + 2\text{HCl}(\text{г})$	-94.6	16.4
$\text{CHBr}_2\text{Cl}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{г}) + 2\text{HBr}(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$	-70.4	12.2

Для проверки термодинамических расчетов экспериментально исследована динамика гидролиза рассматриваемых ЛГС. Время наблюдения составляло 70 суток. Результаты исследования стабильности модельного водного раствора галогенорганических соединений с концентрацией $8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ мг/л представлены на рисунке 23.

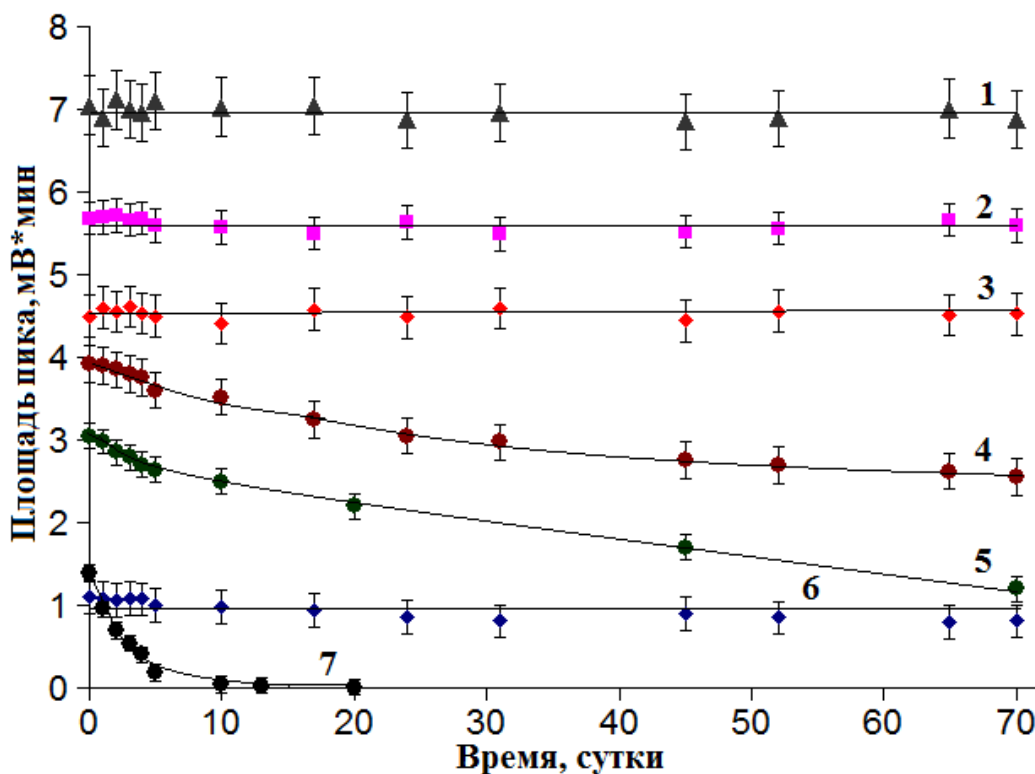


Рисунок 23. Зависимость площадей пиков четыреххлористого углерода (1), бромформа (2), 1,1,1,2-тетрахлорэтана (3), йодистого метила (4), йодистого этила (5), хлороформа (6), йодистого пропила (7) от времени хранения водного раствора при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Из рисунка видно, что за время проведения эксперимента изменение концентрации бром- и хлорорганических соединений в воде статистически незначимо. В то же время уже спустя сутки после приготовления модельного раствора уменьшение концентрации наиболее гидролизуемого йодистого пропила составило 30%. За пять суток происходит практически полный гидролиз этого соединения. Похожие изменения характерны и для других йодпроизводные углеводородов. Таким образом, йодпроизводные углеводородов подвергаются существенному гидролизу, тогда как бром- и хлорзамещенные остаются стабильными. Это противоречит результатам термодинамических расчетов.

Наблюдаемое различие связано с особенностями кинетики реакции гидролиза. Согласно литературным данным молекула воды атакует молекулу галогенорганического соединения со стороны, противоположной атому галогена и

образует промежуточный комплекс с пятивалентным атомом углерода [128, 129]. Далее комплекс распадается с отщеплением иона галогена. Вероятность распада связана с прочностью и поляризуемостью связи углерод – галоген. Наименьшая прочность связи характерна для углерода с йодом. Поляризуемость связи возрастает с увеличением радиусов атомов и подвижности электронных оболочек атомов, образующих связь. Среди рассматриваемых галогенов наиболее высокой поляризуемостью обладает атом йода, наименьшей – хлора. В связи с этим разрыв связи с образованием галогенид-иона быстрее протекает для соединений со связью йод-углерод, чем углерод – бром или углерод – хлор [130–132].

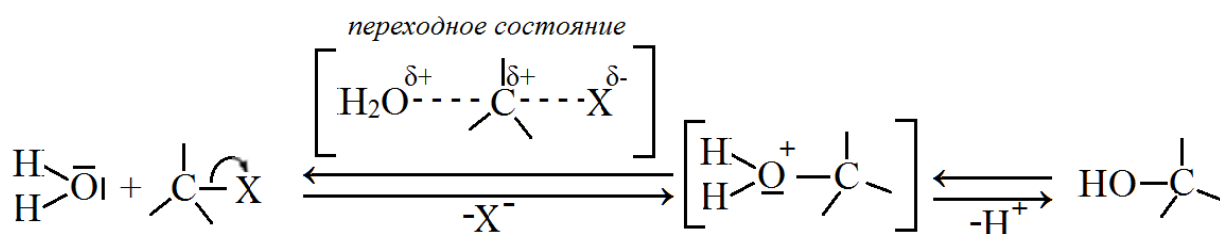


Рисунок 24. Механизм гидролиза галогенорганических соединений.

Полученные экспериментальные результаты по поведению микропримесей ЛГС подтверждаются литературными данными о химической стойкости галогенорганических соединений в воде [133], согласно которым реакционная способность галогензамещенных углеводородов в реакции нуклеофильного замещения галогенов увеличивается от хлора к йоду (таблица 14).

Таблица 14. Скорости гидролиза и время полураспада ряда ЛГС при 25°C и pH 7 [125, 133–135]

Соединение	Константа скорости реакции гидролиза, ч ⁻¹	Время полураспада
CH ₃ I	$2.62 \cdot 10^{-4}$	110 суток
CH ₃ Cl	$8.53 \cdot 10^{-5}$	339 суток
CHCl ₃	$2.48 \cdot 10^{-8}$	3500 лет
CHBr ₃	$1.15 \cdot 10^{-7}$	686 лет
CHBrCl ₂	$5.76 \cdot 10^{-7}$	137 лет
CHBr ₂ Cl	$2.88 \cdot 10^{-7}$	274 года
CCl ₄	—	7000 лет
C ₃ H ₇ Cl	$7.89 \cdot 10^{-4}$	38 суток
C ₃ H ₇ Br	$1.09 \cdot 10^{-3}$	26 суток
C ₃ H ₇ I	$9.97 \cdot 10^{-3}$	3 суток

4.5. Оценка неопределенности результата определения

Неопределенность результата измерения – это параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Таким образом, неопределенность обозначает интервал значений, которые могут быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Неопределенность не означает сомнение в достоверности измерения, наоборот, знание неопределенности предполагает увеличение степени достоверности результата измерения.

Неопределенность измерения включает в себя множество составляющих. Те составляющие, которые могут быть оценены на основании статистического распределения измерений и охарактеризованы своими стандартными отклонениями, относят к составляющим **неопределенности типа А**.

Составляющие, которые оценивают на основании предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или иной информации и также выражаемые в виде стандартного отклонения, относят к составляющим **неопределенности типа В** [136-138].

Если составляющая неопределенности выражена в виде стандартного отклонения, она определяется как **стандартная неопределенность**. **Суммарная стандартная неопределенность** u_c представляет собой оцененное суммарное стандартное отклонение, равное положительному значению корня квадратного из полной дисперсии, полученной суммированием всех составляющих.

При представлении аналитических результатов используют **расширенную неопределенность** U . Она представляет собой интервал, в котором, находится значение измеренной величины с высоким уровнем достоверности ($P = 0.95$).

Оценивание неопределенности проводили через:

1. Описание измеряемой величины;
2. Выявление источников неопределенности;
3. Количественное описание составляющих неопределенности;
4. Вычисление суммарной стандартной и расширенной неопределенности.

Описание измеряемой величины

Объектом определения являлась концентрация ЛГС в воде, определявшаяся методом газовой хроматографии с предварительным концентрированием микроэкстракцией с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Схема определения концентрации примесей представлена на рисунке 25.

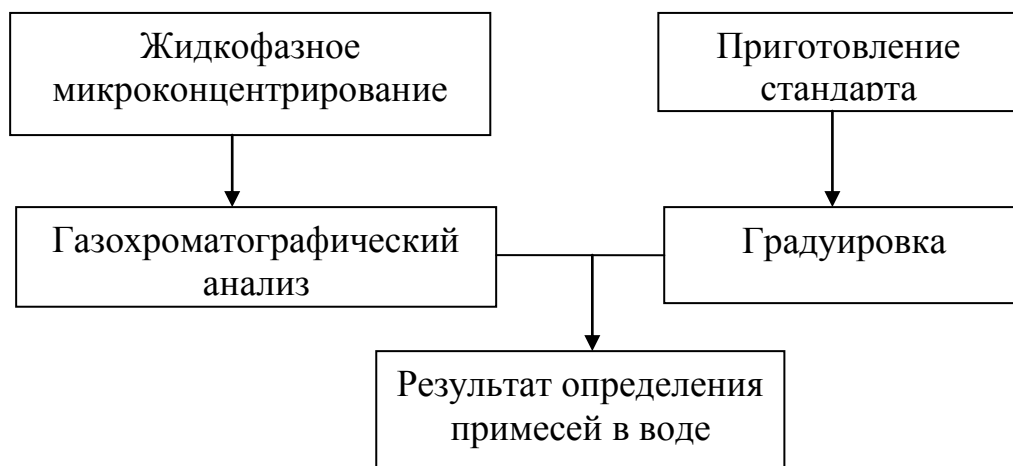


Рисунок 25. Схема определения примесей в воде с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием.

Отдельные стадии методики измерения следующие:

1. Приготовление градуировочных растворов ЛГС в гексане с концентрацией определяемых компонентов $1-4 \cdot 10^{-4}$ мг/л;
2. Градуировка газового хроматографа и построение градуировочных зависимостей;
3. Перенос образца воды в ампулу для концентрирования с последующим ультразвуковым эмульгированием вводимого экстрагента;
4. Осуществление процедуры концентрирования и разделения фаз;
5. Отбор пробы экстракта, проведение газохроматографического анализа экстракта и измерение площадей пиков примесей;
6. Расчет концентрации примеси в воде по уравнению:

$$C_K = \frac{1}{K} C_{\text{конц}}, \quad (18)$$

где $C_{\text{конц}}$ – измеренная концентрация примеси в концентрате, полученном микроэкстракцией с ультразвуковым диспергированием экстрагента;

K – коэффициент концентрирования.

*Источники неопределенности газохроматографического анализа воды и
оценка ее частных составляющих*

Выявление источников неопределенности анализа воды проводили с помощью диаграммы «причина – следствие» [139], представленной на рисунке 26.

При проведении расчетов стандартной неопределенности U измеряемых величин, исходили из предположения о равномерном распределении погрешности. Стандартную неопределенность U рассчитывали по формуле:

$$U = \frac{\Theta}{\sqrt{3}}, \quad (19)$$

где Θ - границы систематических погрешностей.

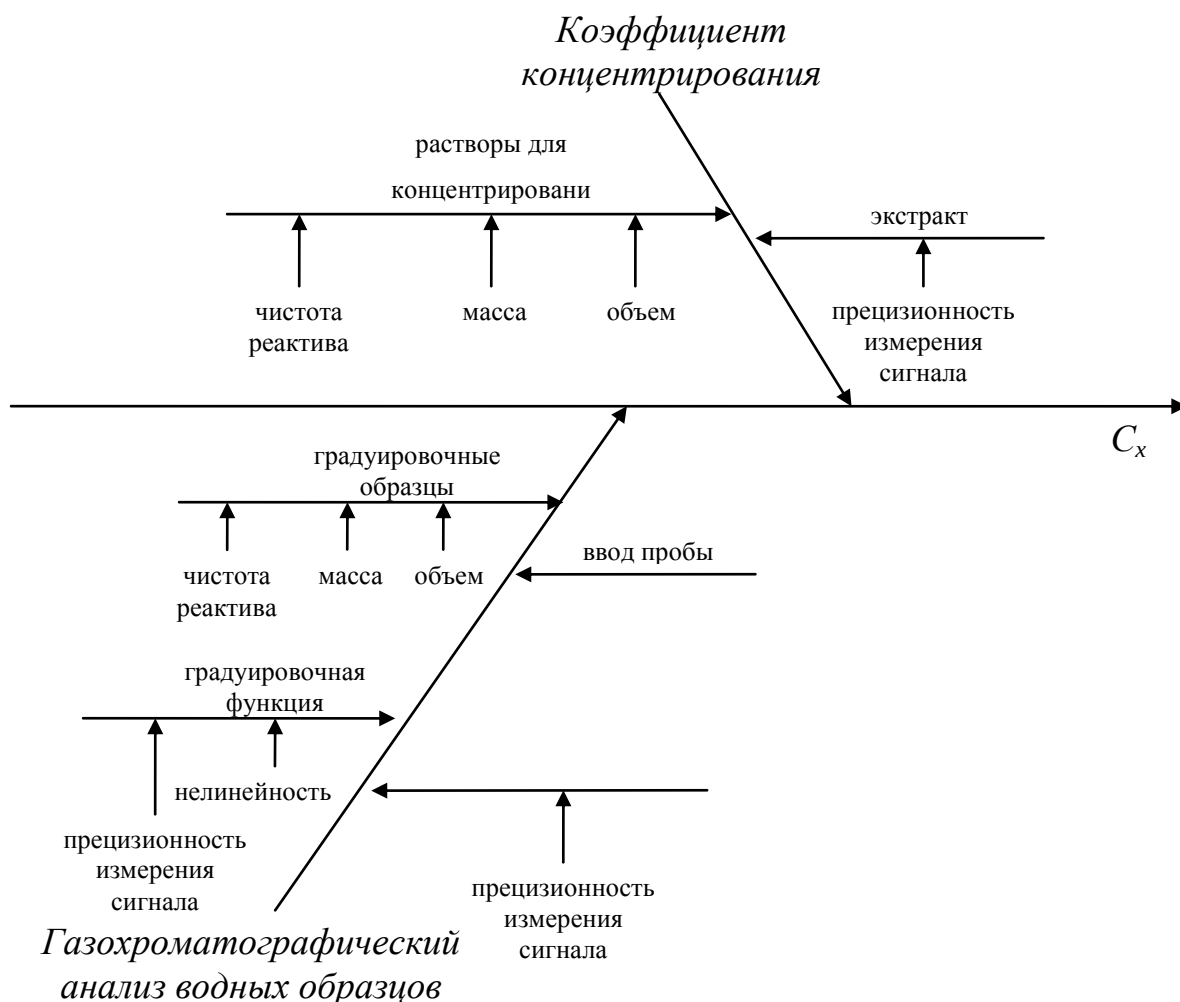


Рисунок 26. Диаграмма «причина – следствие» выявления частных источников неопределенности при определении летучих галогенорганических соединений в воде.

Неопределенность коэффициента концентрирования. Коэффициент концентрирования, как это указано выше представляет собой отношение концентраций примеси в экстракте и исходном водном растворе. Концентрация в экстракте определялась нами экспериментально. Неопределенность величины этой концентрации связана с прецизионностью определения площади пика примеси. Таким образом, она относится к неопределенности типа А и рассчитана из погрешности определения площадей пиков. Для соотношении сигнал/шум много $\gg 10 : 1$ относительная погрешность измерения площади пика составляет 3–5%, а для соотношения $\geq 10 : 1$ – 10–12%. Соответственно, относительная стандартная неопределенность измерения площади пика составляет 1.7-2.9 и 5.8-7.0%.

Неопределенность концентрации исходного водного раствора находили расчетным путем по процедуре его приготовления. Расчеты проведены на примере приготовления растворов с примесью хлороформа.

Неопределенность концентрации приготовленных водных растворов

Водные растворы летучих галогенорганических соединений приготовлены последовательным разбавлением. Поскольку галогенорганические соединения труднорастворимы в воде, первоначально раствор был приготовлен в гексане, затем часть смеси примесей в органическом растворителе переводили в воду, путем диспергирования с помощью ультразвука.

Выражение для расчета относительной стандартной неопределенности приготовления исходного водного раствора $U_{в,0}$ имеет вид:

$$U_{в,0} = \sqrt{U_{уз}^2 + U_{m1}^2 + U_{m2}^2 + U_{V,уз}^2}, \quad (20)$$

где U_{m1} – относительная стандартная неопределенность массы емкости для приготовления водного раствора;

U_{m2} – относительная стандартная неопределенность массы навески воды;

$U_{V,уз}$ – относительная стандартная неопределенность объема первичного (эмульгированного) раствора.

U_{y3} – относительная стандартная неопределенность концентрации примеси в первичном (эмульгированном) растворе определяется как:

$$U_{y3} = \sqrt{U_{Cr}^2 + U_m^2 + U_{V1}^2 + U_{V2}^2}, \quad (21)$$

где U_m – относительная стандартная неопределенность массы емкости для приготовления водного раствора с применением диспергирования;

U_{V1} – относительная стандартная неопределенность массы навески растворителя (воды);

U_{V2} – относительная стандартная неопределенность объема раствора примеси в – гексане;

U_{Cr} – относительная стандартная неопределенность концентрации примеси в органическом растворителе – гексане:

$$U_{Cr} = \sqrt{U_{m1}^2 + U_{m2}^2 + U_V^2 + U_P^2}, \quad (22)$$

где U_{m1} – относительная стандартная неопределенность объема гексана;

U_{m2} – относительная стандартная неопределенность массы емкости для приготовления раствора в органическом растворителе;

U_V – относительная стандартная неопределенность объема (массы) примеси;

U_P – относительная стандартная неопределенность чистоты исследуемого компонента.

Объем исследуемого компонента хлороформа 5 мкл отбирали микрошприцем «Агат» на 10 мкл, погрешность дозирования которого, согласно паспортным данным, составляет ± 0.1 мкл. Стандартная неопределенность объема примеси, согласно подчинению погрешности средств измерений равномерному распределению, равна 0.06 мкл, а относительная стандартная неопределенность 0.012 (1.2 %).

Объем органического растворителя-гексана для приготовления первого промежуточного раствора определялся из его массы взвешиванием на весах Shimadzu AUX – 220, погрешность которых, согласно паспортным данным, составляет 0.0001 г. Тогда относительная стандартная неопределенность объема гексана равна 0.00003.

Раствор примеси в органическом растворителе-гексане объемом 50 мкл отбирался пипеткой-дозатором переменного объема «Колор». По паспорту дозатора измерение объема 50 мкл характеризуется доверительным интервалом ± 1 мкл и, соответственно, стандартной неопределенностью – 0.6 мкл. Тогда, относительная стандартная неопределенность объема примеси в органическом растворителе-гексане составляет 0.012.

Массу для приготовления исходного водного раствора и массу воды контролировали с помощью весов Shimadzu BL-620 S, погрешность которых, согласно паспортным данным, составляет 0.01 г. Пересчет на объем проводился через плотность воды.

Данные для расчета стандартной неопределенности концентрации примеси в исходном водном растворе приведены в таблице 15.

Таблица 15. Частные составляющие неопределенности приготовления исходного водного раствора и их значения

	Наименование	Значение	Стандартная неопределенность	Относительная стандартная неопределенность
V_1	Объем (масса) примеси	5 мкл	0.06 мкл	0.012
V_2	Объем раствора примеси в органическом растворителе (гексан)	50 мкл	0.6 мкл	0.012
V_3	Объем первич. (эмульгированного) раствора	5 мл	0.017 мл	0.004
m_1	Масса емкости для приготовления водного раствора	347.36 г	0.006 г	0.00002
m_2	Масса навески воды для приготовления раствора	520.87 г	0.006 г	0.00001
m_3	Масса емкости для приготовления эмульгированного раствора	10.7296 г	0.00006 г	0.000005
m_4	Масса навески воды для приготовления эмульгированного раствора	7.7053 г	0.00006 г	0.000008
m_5	Масса емкости для приготовления раствора примеси в органическом растворителе	19.1608 г	0.00006 г	0.000003
m_6	Масса навески гексана	1.8362 г	0.00006 г	0.00003
P	Степень чистоты реактива (хлороформ)	99.95	2.3 %	0.023

С учетом вышеизложенных расчетов относительная стандартная неопределенность $U_{B,0}$ приготовления исходного водного раствора хлороформа концентрацией $1.64 \cdot 10^{-1}$ мг/л составляет 0.029 (2.9%) и оценена по типу В.

Приготовление меньших концентраций дальнейшим разбавлением исходного водного раствора при контроле смешиваемых количеств взвешиванием не ведет к статистически значимому росту относительной стандартной неопределенности.

Расчет относительной стандартной неопределенности коэффициента концентрирования U_K проводили по формуле:

$$U_K = \sqrt{U_{\text{ст}}^2 + U_{\text{прециз}}^2}, \quad (23)$$

где $U_{\text{ст}}$ – относительная стандартная неопределенность приготовления градуировочных растворов;

$U_{\text{прециз}}$ – относительная стандартная неопределенность прецизионности измерения площади хроматографического пика.

Их результатов расчета следует, что относительная стандартная неопределенность коэффициента концентрирования U_K составляет 0.037-0.044 – 0.067-0.077 (3.7-4.4 – 6.7-7.7 %) и оценена по типу А, В.

Неопределенность газохроматографического определения примесей
Относительная стандартная неопределенность газохроматографического определения $U_{\text{ГХ}}$ рассчитывается геометрическим сложением относительных стандартных неопределенностей приготовления градуировочных образцов, дозирования пробы, неопределенности градуировочной функции и прецизионности измерения хроматографических сигналов:

$$U_{\text{ГХ}} = \sqrt{U_{\text{ст}}^2 + U_{\text{дозир}}^2 + U_{\text{ГТ}}^2 + U_{\text{прециз}}^2}, \quad (24)$$

Расчет относительной стандартной неопределенности $U_{\text{ст}}$ приготовления градуировочных образцов на основе гексана проведен аналогично водным. Наибольшая погрешность концентрации исходных веществ характерна для тригалогенметанов (стандартный образец Supelco # 4-8746). Концентрации

каждого из ТГМ – (200 ± 10) мг/л. Тогда стандартная неопределенность составляет 5.8 мг/л, а относительная стандартная неопределенность – 0.029 (2.9%). После первого разбавления до 0.12 мг/л (9.8 мг смеси ТГМ в метаноле плюс 20142.4 мг гексана) она возросла до 0.031 (3.1%). Приготовление меньших концентраций дальнейшим разбавлением исходного гексанового раствора при контроле смешиваемых количеств взвешиванием не ведет к статистически значимому росту относительной стандартной неопределенности.

Дозирование проб в испаритель хроматографа осуществляли микрошприцем Thermo (США). В паспорте микрошприца указана погрешность дозирования ± 0.1 мкл. Стандартная неопределенность объема, дозируемого в испаритель хроматографа, составляет тогда $0.1/\sqrt{3} = 0.06$ мкл, а относительная стандартная неопределенность при объеме пробы 1 мкл – 0.06 (6.0%).

Относительная стандартная неопределенность определения концентрации примеси в экстракте определяется неопределенностью градуировочной функции. Неопределенность градуировочной функции, построенной по методу наименьших квадратов, находили по формуле [146]:

$$U_{IT} = \frac{1}{a} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - y_{(C_i)})^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_x - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i^2) - \frac{(\sum_{i=1}^n C_i)^2}{n}}}, \quad (25)$$

где a – градуировочный коэффициент зависимости площади пика от концентрации компонента;

S_i – площадь хроматографического пика компонента в образце, использованном для градуировки;

C_i – концентрация компонента в градуировочном образце, использованном для градуировки;

C_x – измеренная концентрация компонента в анализируемом образце;

$y_{(C_i)}$ – рассчитанное значение площади пика компонента для градуировочного образца по формуле $y_{(C_i)} = a \cdot C_i$;

$\bar{C}$ – среднее значение концентрации в градуировочных образцах;

n – суммарное число измерений сигнала от градуировочных образцов (число градуировочных растворов умноженное на число измерений сигнала от каждого из них);

p – число измерений сигнала от компонента в исследуемом образце.

Относительную стандартную неопределенность определения концентрации примеси в экстракте, оцененную с помощью градуировочной функции, рассчитывали делением значения стандартной неопределенности, рассчитанной по формуле (25), на величину определяемой концентрации. Относительная стандартная неопределенность определения концентрации по градуировочному графику составила от 5.4% до 22% во всем диапазоне концентраций определяемых по градуировочной зависимости.

Суммарная относительная стандартная неопределенность газохроматографического определения $U_{ГХ}$ составляет 0.089–0.24 (8.9–24%).

Оценка суммарной относительной стандартной неопределенности результатов определения. Суммарная стандартная неопределенность результата определения u_c складывается из неопределенностей газохроматографического определения $U_{ГХ}$ и коэффициента концентрирования U_K :

$$u_c = \sqrt{U_{ГХ}^2 + U_K^2} = \sqrt{U_{ст}^2 + U_K^2 + U_{ГГ}^2 + U_{доз}^2 + U_{прециз}^2}, \quad (26)$$

где $U_{ст}$ – относительная стандартная неопределенность приготовления градуировочных растворов;

U_K – относительная стандартная неопределенность оценки коэффициента концентрирования;

$U_{ГГ}$ – относительная стандартная неопределенность определения концентрации по градуировочному графику;

$U_{доз}$ – относительная стандартная неопределенность дозирования пробы;

$U_{прециз}$ – относительная стандартная неопределенность прецизионности измерения площади хроматографического пика.

Сложение приводит к величине суммарной относительной стандартной неопределенности результатов определения 0.096 – 0.253 (9.6–25.3%).

Расширенную неопределенность результата определения рассчитывали по формуле:

$$U = k \cdot u_c , \quad (27)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2, для доверительной вероятности 0.95, согласно рекомендации [138].

Результат сложения показывает, что значение расширенной относительной неопределенности газохроматографического определения концентрации примесных компонентов в воде в диапазоне концентраций искомых аналитов $1.6 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-6}$ мг/л составляет 19.2–50.6 %.

В таблице 16 представлен **бюджет неопределенности** (перечень источников неопределенности и их стандартные неопределенности) результатов анализа воды по разработанной методике.

Таблица 16. Бюджет неопределенности результатов измерений

Источник неопределённости	Величина	Интервал значений	Тип неопр-ти	Относит. неопр-ть, %
Приготовление растворов для градуировки	$C_{см}$	$1 - 4 \cdot 10^{-4}$ мг/л	B	3.1
Определение коэффициента концентрирования	K	30–430	A,B	3.7–7.7
Определение концентрации по градуировочному графику	$C_{ГГ}$	$S/N^{*} \gg 10:1$	B	5.4 – 22
		$S/N^{*} \geq 10:1$		
Прецизионность площади хроматографического пика	S	$S/N^{*} \gg 10:1$	A	1.7-2.9
		$S/N^{*} \geq 10:1$		5.8-7.0
Дозирование пробы	$V_{доз}$	1 мкл	B	6
Суммарная стандартная неопределенность	u_c	$S/N^{*} \gg 10:1$		9.6
		$S/N^{*} \geq 10:1$		25.3
Расширенная неопределенность ($k = 2$)	U	$S/N^{*} \gg 10:1$		19.2
		$S/N^{*} \geq 10:1$		50.6

* под величиной S/N понимается отношение сигнала примесного компонента к величине стандартного отклонения сигнала холостого опыта.

4.6. Количественное определение примесей в воде

Количественное определение примесей проводили методом абсолютной градуировки. На рисунке 27 приведены примеры градуировочных зависимостей для исследованных ЛГС. Зависимости построены анализом смесей на основе гексана.

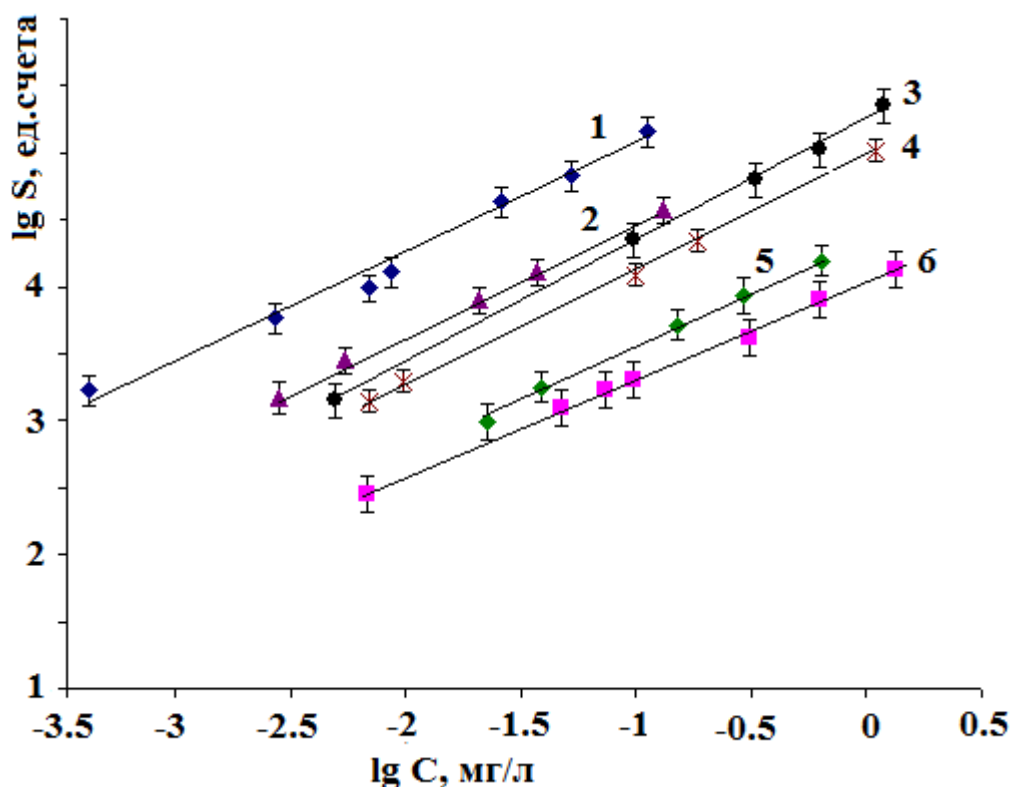


Рисунок 27. Градуировочные зависимости для исследованных ЛГС в гексане: 1 – четыреххлористый углерод; 2 – тетрахлорэтилен; 3 – бромдихлорметан; 4 – йодистый метил; 5 – трихлорэтилен; 6 – хлороформ.

Из рисунка следует, что градуировочные зависимости линейны, линейный динамический диапазон составляет не менее 1.5–2.6 порядков изменения концентрации. Для определения ЛГС в воде концентрация в экстракте делилась на коэффициент концентрирования примесей (выражение (18)).

Результаты определения ЛГС в водопроводной, бутилированной, родниковой, колодезной воде, воде из скважин различных районов г. Нижнего Новгорода и городов Нижегородской области представлены в таблицах 17–19. В таблицах представлены средние значения и неопределенности результатов определения.

Из таблиц видно, что водопроводная вода отличается повышенным содержанием ЛГС по сравнению с водой природного происхождения, что объясняется использованием хлорирования при обеззараживании воды

центрального водоснабжения. Установлено, что концентрация хлорорганических соединений в водопроводной воде районов заречной части г. Н. Новгорода (Автозаводский, Ленинский районы) выше, чем концентрация тех же веществ в образцах воды, отобранных в нагорной части (Советский, Приокский районы). Это объясняется тем, что для дезинфекции питьевой воды в качестве обеззараживающего агента в заречной части города используют хлор, а в нагорной – сочетание озонирования с дополнительным хлорированием. Показано, что при кипячении воды и пропускании воды через адсорбционный фильтр очистки воды происходит эффективное удаление примесей. Установлено, что концентрация примесей в бутилированной воде находится на уровне природной. В образце бутилированной воды «Кристальный родник», приготовленной на основе водопроводной воды, содержание ЛГС значительно выше. На рисунках 28–33 представлены хроматограммы анализа некоторых образцов воды.

Как видно из таблицы, превышение ПДК по исследованным загрязнителям не выявлено, а уровень концентрации определяемых примесей близок к среднему содержанию галогенорганических соединений в других городах России [67, 80, 115, 140, 141]. Качество воды по исследованным компонентам ниже, чем в странах Европы [142–146], но несколько превосходит качество воды стран азиатского региона [147–152].

Проведенный мониторинг в период с сентября 2013 г. по август 2014 г. показал увеличение концентрации ЛГС в водопроводной воде в 2.3–5 раз в весенний период (рисунок 34). Согласно литературным данным [153] такую закономерность обуславливает увеличение дозы хлорирующего агента в паводковый период.

Таблица 17. Результаты газохроматографического анализа образцов водопроводной воды ($n=3$, $P=0.95$)

Точка отбора	Содержание примеси, мг/л · 10 ⁴					
	Хлороформ	Четырех-хлористый углерод	Трихлор-этилен	Тетрахлор-этилен	Бромдихлор-метан	Дибромхлор-метан
ПДК [29–31]	600	20	50	50	300	300
Автозаводский район г. Н. Новгород	120 ± 20	2.0 ± 0.4	12 ± 2	6 ± 1	2.2 ± 0.7	0.5 ± 0.2
Канавинский район г. Н. Новгород	100 ± 20	1.8 ± 0.4	10 ± 1	3.0 ± 0.6	< 0.04	0.25 ± 0.12
Ленинский район г. Н. Новгород	110 ± 20	2.0 ± 0.4	10 ± 1	4.0 ± 0.8	1.8 ± 0.6	0.30 ± 0.14
Нижегородский район г. Н. Новгород	30 ± 6	0.5 ± 0.1	3.0 ± 0.9	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.4	< 0.03
Приокский район г. Н. Новгород	20 ± 4	0.5 ± 0.1	3.0 ± 0.9	1.8 ± 0.4	1.2 ± 0.5	0.11 ± 0.05
Советский район г. Н. Новгород	30 ± 6	0.6 ± 0.1	3.0 ± 0.9	1.5 ± 0.3	0.9 ± 0.4	0.13 ± 0.06
После кипячения	4 ± 1	0.07 ± 0.03	0.6 ± 0.3	0.32 ± 0.08	< 0.04	< 0.03
После очистки фильтром «Аквафор»	3.0 ± 0.8	0.030 ± 0.012	< 0.1	0.15 ± 0.05	< 0.04	< 0.03
г. Богородск	110 ± 20	1.5 ± 0.3	10 ± 1	4.0 ± 0.8	0.5 ± 0.2	< 0.03
г. Дзержинск	120 ± 30	2.0 ± 0.7	12 ± 2	5 ± 1	2.6 ± 0.8	0.4 ± 0.1
г. Кстово	100 ± 20	1.5 ± 0.3	6 ± 1	2.0 ± 0.4	1.4 ± 0.5	< 0.03

Таблица 18. Результаты газохроматографического анализа образцов бутилированной воды ($n=3$, $P=0.95$)

Точка отбора	Содержание примеси, мг/л·10 ⁴					
	Хлороформ	Четырех-хлористый углерод	Трихлор-этилен	Тетрахлор-этилен	Бромдихлор-метан	Дибромхлор-метан
ПДК [29–31]	600	20	50	50	300	300
«Святой источник»	< 0.09	< 0.002	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
«Сарова»	2.0 ± 0.8	0.07 ± 0.02	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
«ФрутоНяня»	3.3 ± 0.9	0.06 ± 0.02	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
«БОНАКВА»	5.0 ± 0.9	0.08 ± 0.02	< 0.1	0.20 ± 0.06	< 0.04	< 0.03
«АКВА МИНЕРАЛЕ»	3.0 ± 0.9	0.070 ± 0.03	< 0.1	0.30 ± 0.08	< 0.04	< 0.03
«Я»	5.5 ± 0.9	0.070 ± 0.02	< 0.1	0.13 ± 0.05	< 0.04	< 0.03
«Кристальный родник»	30 ± 6	0.5 ± 0.2	3.0 ± 0.9	2.0 ± 0.4	1.1 ± 0.4	0.10 ± 0.05

Таблица 19. Результаты газохроматографического анализа образцов природной воды ($n=3$, $P=0.95$)

Точка отбора	Содержание примеси, мг/л·10 ⁴					
	Хлороформ	Четырех-хлористый углерод	Трихлор-этилен	Тетрахлор-этилен	Бромдихлор-метан	Дибромхлор-метан
ПДК [29–31]	600	20	50	50	300	300
Родниковая вода						
Краснобаковский район Нижегородская область	2.2 ± 0.7	< 0.002	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Нижегородский р-он, г.Нижний Новгород	2.1 ± 0.6	0.06 ± 0.02	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Починковский район, Нижегородская область	< 0.09	< 0.002	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Колодезная вода						
Богородский район, Нижегородская область	$3.0 \pm .8$	< 0.002	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Кстовский район, Нижегородская область	1.5 ± 0.5	< 0.002	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Вода из скважин						
Борский район, Нижегородская область	1.2 ± 0.4	0.06 ± 0.02	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03
Кстовский район, Нижегородская область	2.0 ± 0.6	0.09 ± 0.03	< 0.1	< 0.007	< 0.04	< 0.03

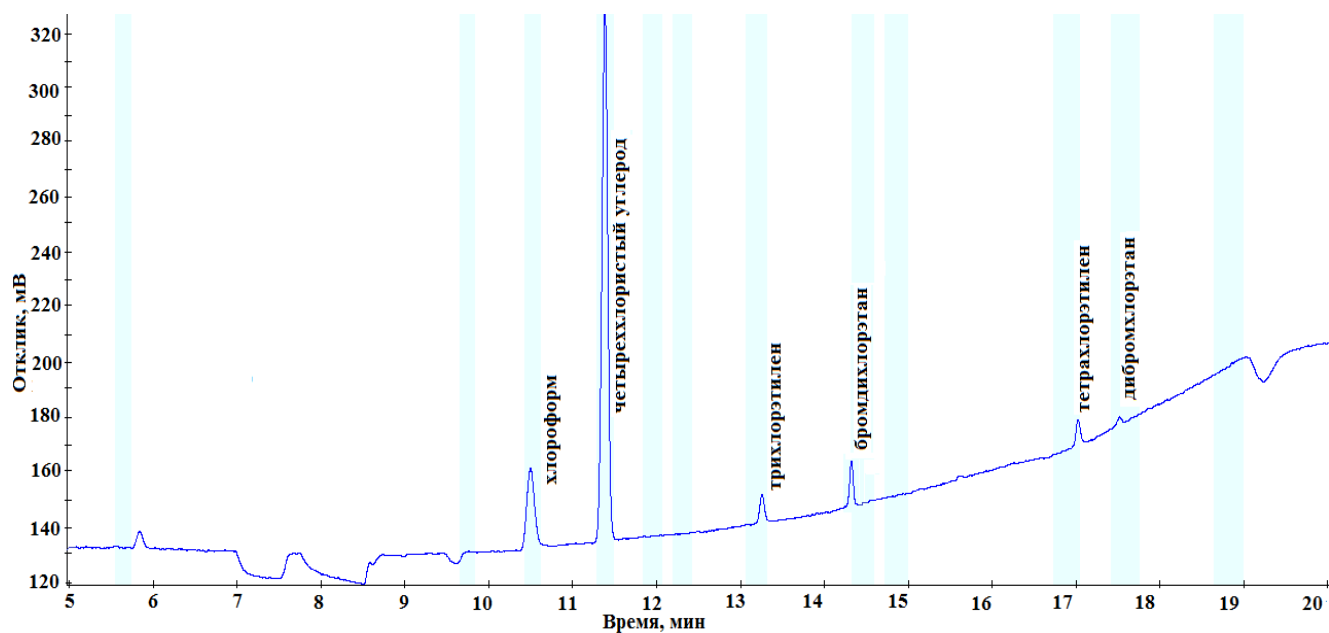


Рисунок 28. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе водопроводной воды (Советский район, г. Н. Новгород).

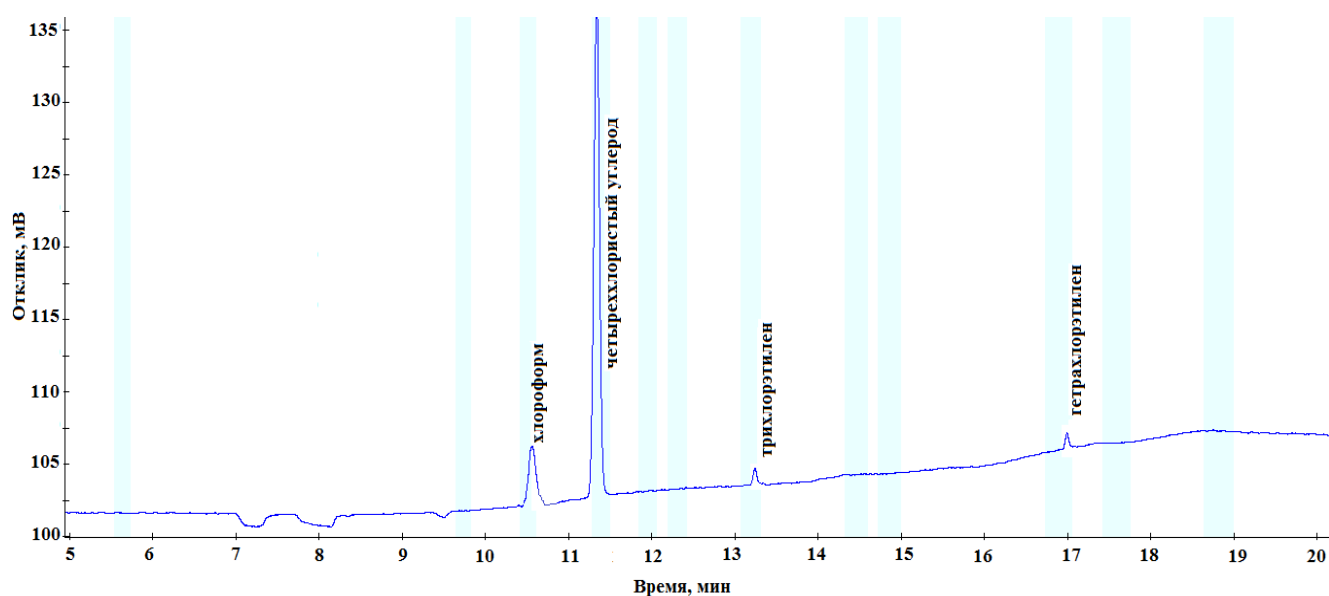


Рисунок 29. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе водопроводной воды после кипячения (Советский район, г. Н. Новгород).

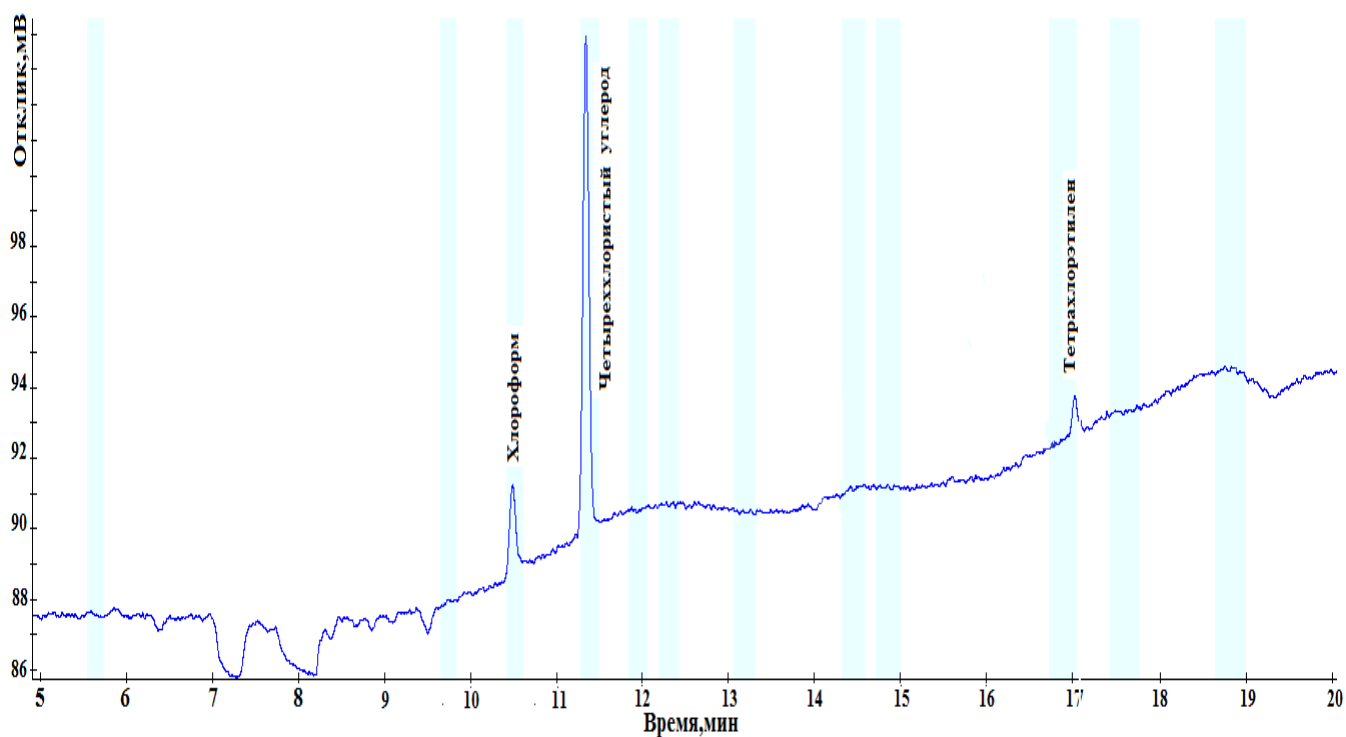


Рисунок 30. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе водопроводной воды прошедшей очистку фильтром «Аквафор» (Советский район, г. Н. Новгород).

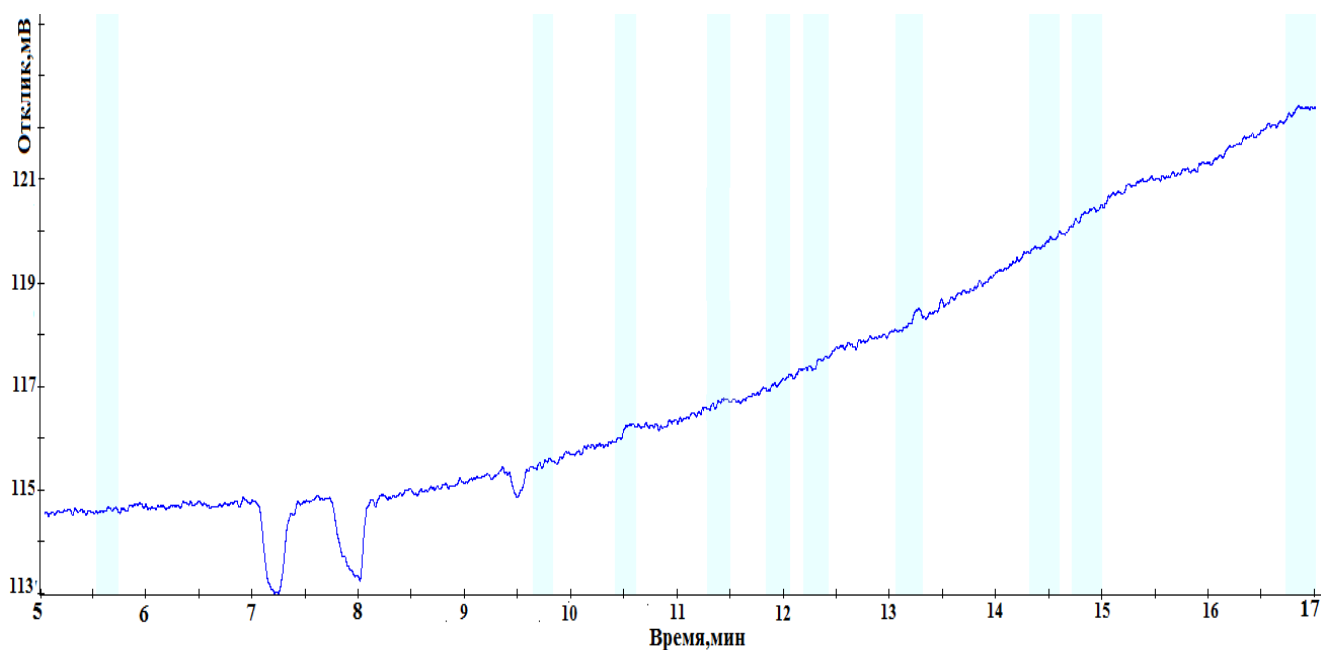


Рисунок 31. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе родниковой воды (Починковский район, Нижегородская область).

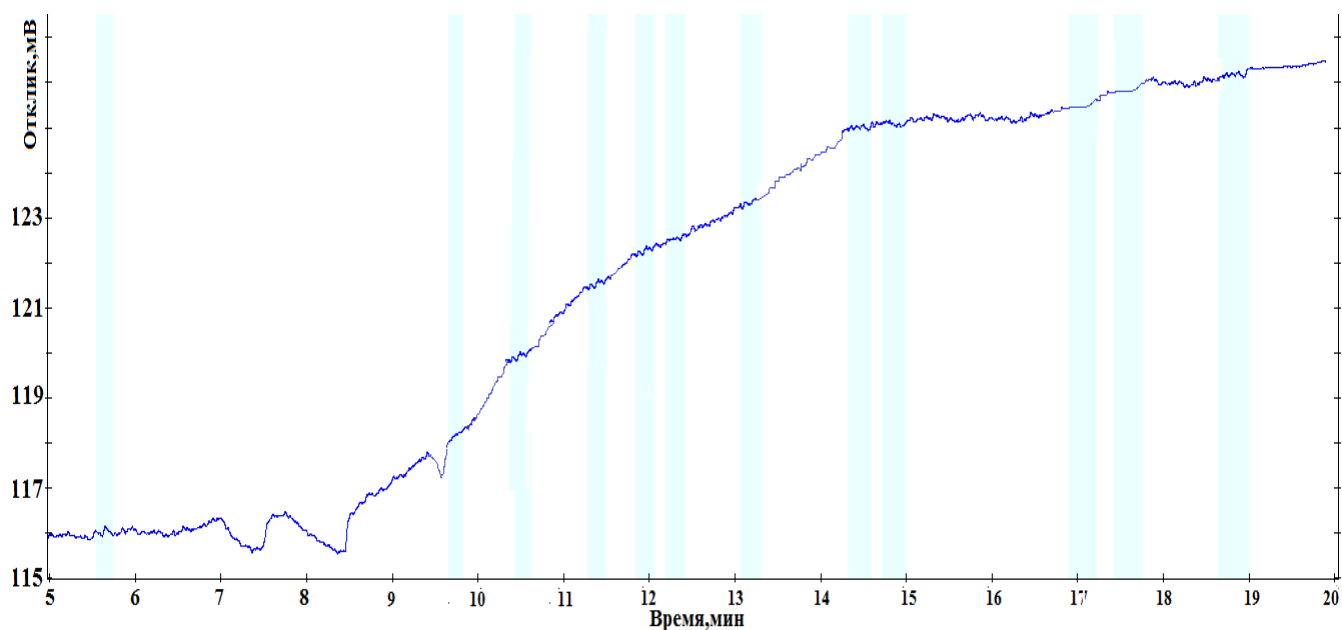


Рисунок 32. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе бутилированной воды «Святой источник».

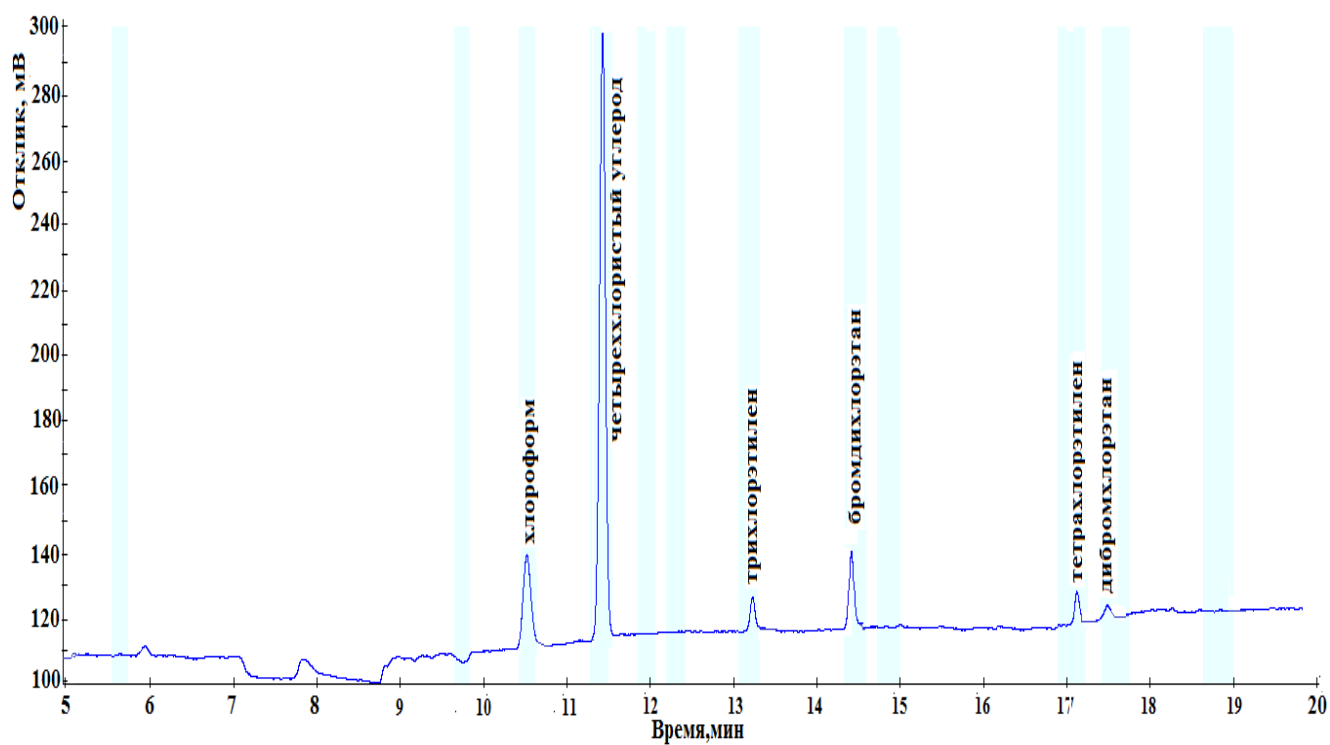


Рисунок 33. Хроматограмма экстракта, полученная при анализе бутилированной воды «Кристалльный родник».

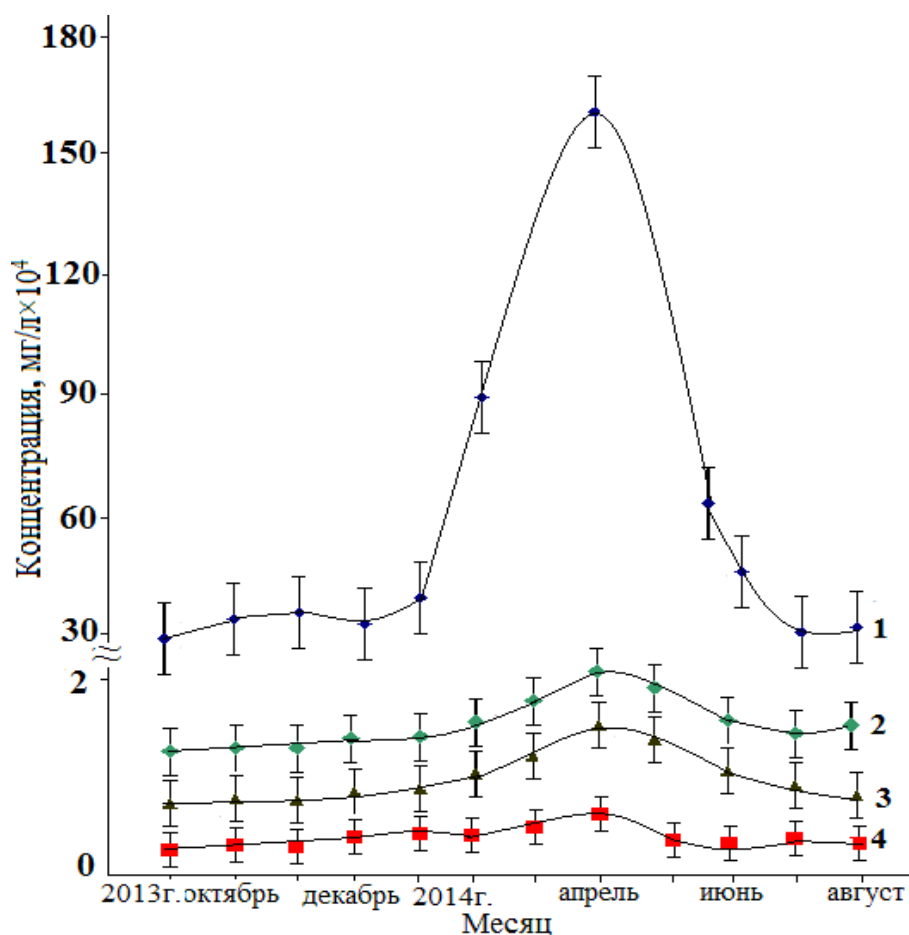


Рисунок 34. Изменение содержания некоторых летучих галогенорганических соединений в водопроводной воде в период сентябрь 2013 г. – август 2014 г. (1– хлороформ, 2 – трихлорэтилен, 3 – тетрахлорэтилен, 4 – четыреххлористый углерод).

4.7. Подтверждение правильности результатов определения примесей

Правильность аналитической методики характеризует близость результатов определения к истинному значению. Подтверждением правильности определения примесей является доказательство статистической незначимости систематической погрешности по сравнению со случайной [154].

Для подтверждения правильности результатов анализа использовали методы варьирования объема пробы и анализ независимым методом [155–161].

Метод варьирования объема пробы был применен для выявления постоянной составляющей систематической погрешности. Для этого в

испаритель хроматографа вводили, соответственно, 1 и 2 мкл исследуемого раствора. Анализ выполняли в четырех параллельных определениях. Для каждого определения было рассчитано среднее значение концентрации и стандартное отклонение. Равноточность определений устанавливали по критерию Фишера F , который рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (28)$$

где S_1, S_2 – большее и меньшее стандартные отклонения.

Таблица 20. Подтверждение правильности результатов варьированием объема пробы, мг/л · 10⁴ ($n_1=n_2=4, P=0.95$) Результат, мг/л · 10⁴

Компонент	Результат, мг/л · 10 ⁴		$F_{\text{экс}}$	$\bar{S}$	ε
	1 мкл	2 мкл			
Хлороформ	30±10	28±8	1.6	9.06	15.7
Четыреххлористый углерод	0.4 ±0.13	0.44±0.15	1.3	0.14	0.24
Трихлорэтилен	3.0±1.1	2.8±1.2	1.9	1.15	2.0
Тетрахлорэтилен	1.5±0.6	1.2±0.5	1.4	0.6	1.0
Бромдихлорметан	0.9±0.3	0.8±0.2	2.25	0.25	0.4
Дибромхлорметан	0.21±0.07	0.25±0.08	1.3	0.08	0.14

Рассчитанные значения критерия Фишера сравнивали с табличным значением. Экспериментальные значения критерия Фишера (1.3–2.25) меньше табличного $F_{(0.95, 4, 4)} = 9.28$, что говорит о равноточности измерений, то есть между дисперсиями S_2^2 и S_1^2 не существует статистически значимой разницы. Это позволило рассчитать средневзвешенное стандартное отклонение $\bar{S}$ и максимальную погрешность разницы средних значений ε .

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (29)$$

$$\varepsilon = \bar{S} \cdot t_{0.95; n_1 + n_2 - 2} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (30)$$

Разность средних значений концентрации $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|$ сравнивали с рассчитанной величиной ε . Из таблицы 20 видно, что разность средних значений концентраций меньше максимальной погрешности разницы ε . Следовательно, постоянная составляющая систематической погрешности статистически незначима по сравнению со случайной, что подтверждает правильность проведенного определения.

Для проверки правильности анализа независимым методом проводили сравнение результатов, полученных по разработанной методике с результатами газохроматографического определения ЛГС с фотоионизационным детектированием и концентрированием в отдельную каплю (ГХ/ФИД), выполненного в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН. Сравнение проведено для анализа образца водопроводной воды Приокского района г. Нижнего Новгорода. Результаты сравнения приведены в таблице 21.

Таблица 21. Сравнение результатов определения, полученных независимыми методами (мг/л·10⁴)

Компонент	Данная работа ($n=3, P=0.95$)	ГХ/ФИД ($n=3, P=0.95$)
Трихлорэтилен	2.0 ± 0.5	1.4 ± 0.2
Тетрахлорэтилен	0.8 ± 0.2	1.0 ± 0.3

Как видно из таблицы, статистически значимое различие между результатами определения, полученными независимыми методами, не установлено. Таким образом, различие результатов определения объясняется только случайными погрешностями. Это также подтверждает правильность разработанной методики анализа.

ВЫВОДЫ:

1. Разработано микроэкстракционное концентрирование йодистого метила, йодистого этила, йодистого пропила, тригалогенметанов, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и 1,1,1,2-тетрахлорэтана с диспергированием экстрагента третьим компонентом и ультразвуком. Показано, что ультразвуковое диспергирование экстрагента наиболее эффективно. Достигнутые коэффициенты концентрирования исследованных аналитов составили 30 – 430.
2. Впервые предложен капиллярный способ выделения экстракта для экстрагентов с меньшей, чем у воды плотностью.
3. Впервые в отечественной практике с применением сочетания газожидкостной хроматографии и микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента достигнуты пределы обнаружения йодистого метила, йодистого этила, йодистого пропила, тригалогенметанов, четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, 1,1,1,2-тетрахлорэтана $2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л, близкие к лучшим мировым результатам.
4. Исследовано влияние гидролиза, сорбции примесей на стенках посуды и эффекта «памяти» иглы микрошприца на величину систематической погрешности определения. Предложены способы учета и устранения этих факторов.
5. Проведено определение примесного состава водопроводной, бутилированной и природной воды. Установлено, что концентрация примесей в воде, прошедшей обеззараживание хлором в 2–6 раз выше, чем в случае сочетания озонирования и хлорирования. Показано увеличение содержания галогенорганических соединений в 2–5 раз в весенний период. Концентрация летучих галогенорганических соединений в природной и полученной из нее бутилированной воде не превышает 0.002–0.06 мг/л.
6. Проведен расчет расширенной неопределенности результатов определения летучих галогенорганических соединений в воде. Относительная расширенная неопределенность анализа составила 19–51% в диапазоне концентраций искомых аналитов от $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ мг/л.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Харабрин, А.В. Экологический мониторинг качества воды и оценка барьерной роли сооружений водоподготовки: На примере Северного ковшового водопровода г. Уфы: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 03.00.16, 05.23.04 / Харабрин Андрей Валерьевич. – Уфа, 2004. – 24 с.
2. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
3. Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings. – West Conshohocken.: ASTM International, 2013. – 6 p.
4. Dewulf, J. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography / J. Dewulf, H.V. Langenhove, G. Wittmann // Trends in Anal. Chem. – 2002. – V. 21. – P. 631 – 646.
5. NATIONAL POLLUTANT INVENTORY. GUIDE. – Canberra.: Department of the Environment, 2012. – 54 p.
6. Никольский, Б.П. Справочник химика: в 6 т./ Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин, Б.А. Порай-Кошиц, В.А. Рабинович, Ф.Ю. Рачинский, П.Г. Романков, Д.А. Фридрихсберг. – М. –Л.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.
7. ChemSpider [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemspider.com> – (Дата обращения 31.01.2014).
8. Rook, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters / J.J. Rook // Water Treat Exam. – 1974. – V.23. – P. 234 – 243.
9. Bougeard, C. M. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine / C. M. M. Bougeard, E. H. Goslan, B. Jefferson, S. A. Parsons // Water Res. – 2010. –V. 44. – P. 729 – 740.
10. Miller, J.W. Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances / J.W. Miller, P.C. Uden // Environ. Sci. Technol. – 1983.– V. 17. – P. 150 – 157.

11. Westerhoff, P. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine / P. Westerhoff, P. Chao, H. Mash // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 1502–1513.
12. Гюнтер, Л. И. Летучие галогенорганические загрязнения питьевых вод, образующиеся при водоподготовке / Л. И. Гюнтер, Л. П. Алексеева, М. Р. Петрановская, Л. Н. Паскуцкая, В. Л. Драгинский, Я. Л. Хромченко // *Химия и технолог. воды.* – 1985. – Т. 7. – № 5. – С. 59 – 64.
13. Stevens, A.A. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products / A.A. Stevens, L.A. Moore, R.J. Miltner // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1989. – V. 81. – P. 54 – 60.
14. Richardson, S. D. Identification of new drinking water disinfection byproducts from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine / S. D. Richardson, A. D. Thruston, T. V. Caughran, P. H. Chen, T. W. Collette, K. M. Schenck, B. W. Lykins, C. Ravacha, V. Glezer // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2000. – V. 123. – P. 95 – 102.
15. Richardson, S. D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water / S. D. Richardson // *Trends Anal. Chem.* – 2003. – V. 22. – P. 666 – 684.
16. Symons, J. M. Measurement of THM and precursor concentration revisited: the effect of bromide ion / J. M. Symons, S. W. Krasner, L. A. Simms, M. Scilimenti // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1993. – V. 85. – P. 51 – 62.
17. Richardson, S. D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research / S. D. Richardson, M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny, D.M. Demarini // *Mutation Res.* – 2007. – V. 636. – P. 178 – 242.
18. Krasner, S.W. The occurrence of a new generation of disinfection by-products / S. W. Krasner, H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, R. Chinn, M. J. Scilimenti, G. D. Onstad, A. D. Thruston // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40. – P. 7175 – 7185.
19. Bichsel, Y. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters / Y. Bichsel, U. Von Gunten // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – P. 2784 – 2791.

20. Cancho, B. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes / B. Cancho, F. Ventura, M. Galceran, A. Diaz, S. Ricart // *Water Res.* – 2000. – V. 34. – P. 3380 – 3390.
21. Бандман, А. Л. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / А. Л. Бандман, Г. А. Войтенко, Н. В. Волкова; под общ. ред. В. А. Филонова. – Л: Химия, 1990. – 732 с.
22. Вредные вещества в промышленности: в 3 т. / под ред. Н. В. Лавренова, Э. И. Левиной. – Л.: Химия, 1976. – Т. 1. – 592 с.
23. Кириченко, В. Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, К. И. Пашкевич // *Рос. хим. журн.* – 2002. – Т. XLVI. – № 4. – С. 18 – 27.
24. Славинская, Г. В. Влияние хлорирования на качества питьевой воды / Г. В. Славинская // *Химия и технолог. воды.* – 1991. – Т. 13. – С. 1013 – 1022.
25. Weinberg, H. Disinfection By-Products in Drinking Water - The Analytical Challenge / H. Weinberg // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – P. 801A – 808A.
26. Krasner, S. W. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water / S. W. Krasner, M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan, E. M. Aieta // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1989. – V. 81. – P. 41 – 53.
27. Сотников, Е. Е. Газохроматографическое определение вредных веществ в воде и воздухе после предварительного концентрирования / Е.Е. Сотников // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – Т. 53. – № 3. – С. 323 – 328.
28. Витенберг, А. Г. Проблемы контроля содержания примесей летучих галогенпроизводных углеводородов в водопроводной и сточных водах / А. Г. Витенберг, Ю. Г. Добряков, Л. А. Конопелько, И. Б. Максакова // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – Т. 66. – №8. – С. 859 – 869.
29. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]: ГН 2.1.5.1315-03. – Режим доступа: Система Гарант.

30. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]: ГН 2.1.5.2307-07. – Режим доступа: Система Гарант.
31. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]: ГН 2.1.5.2280-07. – Режим доступа: Система Гарант.
32. United States Environment Protection Agency // Drinking Water Contaminants [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm> – (Дата обращения: 26.01.2011).
33. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption // Official Journal of the European Communities. – 1998. – V. 330. – P. 32 – 54.
34. Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda. V.1. Recommendations. Geneva: WHO Press, 2008. – 660 p.
35. Grob, K. Trace analysis of halocarbons in water; Direct aqueous injection with electron capture detection/ K. Grob, A. Habich // J. High Resolut. Chrom. – 1983. – V. 6. – P. 11 – 15.
36. Buszewski, B. Application of different extraction methods in tap water quality control / B. Buszewski, T. Ligor // Water, air and soil pollut. – 2001. – V. 129. – P. 155 – 165.
37. Golfinopoulos, S. K. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water / S. K. Golfinopoulos, T. D. Lekkas, A. D. Nikolau // Chemosphere. – 2001. – V. 45. – P. 275 – 284.
38. Biziuk, M. Method of isolation and determination of volatile organohalogen compounds in natural treated waters / M. Biziuk, A. Przyjazny // J. Chromatogr. A. – 1996. – V. 733. – P. 417 – 448.
39. Шляхов А. Ф. Капиллярная хроматография / А. Ф. Шляхов // Итоги науки и техники. – 1978. – Т. 2. – С. 71 – 102.

40. Крылов, В. А. Капиллярные колонки из кварцевого стекла для газохроматографического анализа / В.А.Крылов, К. И. Сакодинский // Итоги науки и техники. Хроматография. – 1984. – Т. 5. – С. 67 – 99.
- 41.Schwarz, A. Two-dimensional on-line detection of brominated and iodinated volatile organic compounds by ECD and ICP-MS after GC separation / A. Schwarz, K. G. Heumann // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – V. 374. – P. 212 – 219.
- 42.Kozani, R. R. Determination of trihalomethanes for drinking water by dispersive liquid-liquid microextraction then gas chromatography with electron-capture detector / R. R. Kozani, Y. Assadi, F. Shemirani, M. R. Milani Hosseini, M. R. Jamali // Chromatographia. – 2007. – V. 66. – P. 81 – 86.
- 43.Leong, M. I. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection / M. I. Leong, S. D. Huag // J. Chromatogr. A. – 2008. – V. 1211. – P. 8 – 12.
- 44.Гиошон, Ж. Количественная газовая хроматография / Ж. Гиошон, К.М. Гийемен. – М.: Мир, 1991. – 583 с.
- 45.Бражников, В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии / В.В. Бражников. – М.: Наука, 1974. – 224с.
- 46.Столяров, Б. В. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг, Л. А. Карцова, И. Г. Зенкевич, В. И. Калмановский, Ю. А. Каламбет – Спб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.
47. Nikolaou, A. D. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water / A.D. Nikolaou, T. D. Lekkas, S. K. Golfinopoulos, M. N. Kostopoulou // Talanta. – 2002. – V. 56. – P. 717 – 726.
48. Antoniou, C. V. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace–solid phase microextraction–gas chromatography/ C. V. Antoniou, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos // J. Chromatogr. A. – 2006. – V. 1132. – P. 310 – 314.
- 49.Quan, X. Simultaneous determination of chlorinated organic compounds from environmental samples using gas chromatography coupled with a micro electron capture

- detector and micro-plasma atomic emission detector / X. Quan, S. Chen, B. Platzer, J. Chen, M. Gfrerer // *Spectrochim. Acta. Part B.* – 2002. – V.57. – P. 189– 199.
- 50.Rodríguez-Cabo T. Dispersive liquid–liquid microextraction with non-halogenated extractants for trihalomethanes determination in tap and swimming pool water / T. Rodríguez-Cabo, M. Ramil, I. Rodríguez, R. Cela // *Talanta.* – 2012. – V. 99. – P. 846 – 852.
- 51.Vakey, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography / K. Vakey // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – V. 921. – P. 227 – 236.
- 52.Richardson, S. D. The role of GC - MS and LC-MS in the discovery of drinking water disinfection by-products / S. D. Richardson // *J. Environ. Monit.* – 2002. – V. 4. – P. 1 – 9.
- 53.Richardson, S. D. Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide / S. D. Richardson, A. D. Thruston, T. V. Caughran, P. H. Chen, T. W. Collette, T. L. Floyd, K. M. Schenck, B. W. Lykins, G.-R. Sun, G. Majetich // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33. – P. 3378 – 3383.
- 54.Richardson, S. D. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water / S. D. Richardson, A. D. Thruston, T. W. Collette, K. S. Patterson, B. W. Lykins // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. V. 33. – P. 3368 – 3377.
- 55.Lewis, C. L. Time-gated pulsed glow discharge: Real-time chemical speciation at the elemental, structural, and molecular level for gas chromatography time-of-flight mass spectrometry / C. L. Lewis, M. A. Moser, D. E. Dale, W. Hang, C. Hassell, F. L. King, V. Majidi // *Anal. Chem.* – 2003. – V. 75. – P. 1983 – 1996.
- 56.Niri, V. H. Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction–gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry / V. H. Niri, L. Bragg, J. Pawliszyn // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1201. – P. 222 – 227.
- 57.Зенкевич, И. Г. Возможности прямого газохроматографического определения содержания основного компонента в жидких органических веществах / И. Г. Зенкевич, А. С. Кушакова, Ф. Т. Мамедова // *Аналитика и контроль.* – 2009. – Т. 13. – С. 106 – 113

58. Emmert, G. L. Supported capillary membrane sampling-gas chromatography on a valve with a pulsed discharge photoionization detector / G. L. Emmert, M. A. Brown, Z. Liao, G. Cao, C. Duty // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 560. – P. 197 – 206.
59. Geme, G. Measuring the concentrations of drinking water disinfection by-products using capillary membrane sampling-flow injection analysis / G. Geme, M. A. Brown, P. S. Simone, G. L. Emmert // *Water Res.* – 2005. – V.39. – P. 3827 – 3836.
60. Hill, H. Detectors for capillary chromatography / H. Hill, D.C. McMinn. – New York: John Wiley & Sons., 1992. – 444 p.
61. Brown, M. A. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems / M. A. Brown, S. Miller, G. L. Emmert // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V.592. – P. 154 – 161.
62. Quimby, B. D. Determination of trihalomethanes in drinking water by gas chromatography with a microwave plasma emission detector / B. D. Quimby, M. F. Delaney, P. C. Uden, R. M. Barnes // *Anal. Chem.* – 1979. – V. 51. – P.875 – 880.
63. Slaets, S. Microwave induced plasma atomic emission spectrometry: A suitable detection system for the determination of volatile halocarbons / S. Slaets, F. Laturnus, F.C. Adams // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1999. – V.364. – P. 133 – 140.
64. Miclea, M. Microplasma jet mass spectrometry of halogenated organic compounds / M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, K. Niemax // *J. of Anal. At. Spectrom.* – 2004. – V. 19. – P. 990 – 994.
65. Campillo, N. Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages / N. Campillo, P. Viñas, I. López-García, N. Aguinaga, M. Hernández-Córdoba // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1035. – P. 1 – 8.
66. Gonzalez-Gago, A. Determination of trihalomethanes in drinking water by GC-ICP-MS using compound independent calibration with internal standard / A. Gonzalez-Gago, J. M. Marchante-Gayon., J. I. García Alonso // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2007. – V. 22. – P. 1138 – 1144.
67. Гизетдинов, Ф. М. Содержание хлорорганических соединений в питьевой воде города Братска / Ф. М. Гизетдинов, О. В. Игнатенко, Е. Н. Осипова, Л. К.

- Чубакова, Т. А. Валетов // Труды Братского государственного университета. – 2007. – Т. 1. – С. 109 – 116.
68. Culea, M. Methods validation for the determination of trihalomethanes in drinking water / M. Culea, O. Cozar, D. Ristoiu // J. Mass Spectrom. – 2006. – V. 41. – P. 1594 – 1597.
69. Витенберг, А. Г. Использование равновесия жидкость–пар для газохроматографического определения микропримесей / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе, В. Н. Борисов // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29. – № 9. – С. 1795 – 1804.
70. Batterman, S. Partition coefficients for the trihalomethanes among blood, urine, water, milk and air / S. Batterman, L. Zhang, S. G. Wang, A. Franzblau // The Science of the Total Environment. – 2002. – V. 284. – P. 237 – 247.
71. Serrano, A. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water / A. Serrano, M. Gallego // J. Chromatogr. A. – 2007. – V. 1154. – P. 26 – 33.
72. Kavcar, P. Occurrence, oral exposure and risk assessment of volatile organic compounds in drinking water for İzmir / P. Kavcar, M. Odabasi, M. Kitis, F. Inal, S.C. Sofuoglu // Water Res. – 2006. – V. 40. – P. 3219 – 3230.
73. Pérez-Pavón, J.L. Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water / J. L. Perez-Pavon, S. H. Martín, C. García Pinto, B. Moreno Cordero // J. Chromatogr. A. – 2008. – V. 1194. – P. 103 – 110.
74. Caro, J. Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water / J. Caro, A. Serrano, M. Gallego // J. Chromatogr. A. – 2007. – V. 1138. – P. 244 – 250.
75. Ruiz-Bevia, F. Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography / F. Ruiz-Bevia, M. J. Fernandez-Torres, M. P. Blasco-Alemany // Anal. Chim. Acta. – 2009. – V. 632. – P. 304 – 314.
76. Li, Y. Application of continuous-flow liquid-phase microextraction to the analysis of volatile halohydrocarbons in water / Y. Li, T. Zhang, P. Liang // Anal. Chim. Acta. – 2005. – V. 536. – P. 245 – 249.

77. Майорова Н. А. Прямоточная хроматомембранная газовая экстракция в газохроматографическом анализе водных растворов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Майорова Наталья Александровна. – СПб., 2006. – 20 с.
78. Мельниченко, А. Н. Хроматомембранный массообменный процесс в поликапиллярных матрицах и его аналитические возможности: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Мельниченко Артем Николаевич. – СПб., 2014. – 122 с.
79. Мельниченко, А. Н. Определение содержания легколетучих галогенсодержащих органических веществ в водопроводной воде on-line с непрерывной хроматомембранной газовой экстракцией / А. Н. Мельниченко, А. Л. Москвин, В. Г. Поваров // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 4. – С. 383 – 387.
80. Jakubowska, N. Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples / N. Jakubowska, B. Zygmunt, Ż. Polkowska, B. Zabiegała, J. Namieśnik // J. Chromatogr. A. – 2009. – V. 1216. – P. 422 – 441.
81. Pena-Pereira, F. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review / F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho // Spectrochim. Acta. Part. B. – 2009. – V. 64. – P. 1 – 15.
82. Pawliszyn, J. Solid-phase microextraction in environmental analysis. In Encyclopedia of Analytical Chemistry: Application, Theory and Instrumentation / J. Pawliszyn, M. Miller. – New York: John Wiley & Sons., 2000. – P. 3363 – 3396.
83. Другов, Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М.: БИНОМ, 2013. – 855 с.
84. Nakamura, S. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-*tert*-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry / S. Nakamura, S. Daishima // Anal. Chim. Acta. – 2005. – V. 548. – P. 79 – 85.

85. Dos Santos, M. S. Determination of THMs in soft drink by solid-phase microextraction and gas chromatography / M. S. Dos Santos, E. Martendal, E. Carasek // Food Chemistry. – 2011. – V. 127. – P. 290–295.
86. Charrois, J. W. A. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry / J. W. A. Charrois, C. A. Joll, A. Heitz, S. Allard // J. Chromatogr. A. – 2012. – V. 1238. – P. 15 – 21.
87. Pereira Duarte, A. ZnO-coated glass fibers for the analysis of trihalomethanes by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography / A. Pereira Duarte, E. Antonio de Campos, R. Schneider, S. Denofre de Campos, S. M. Cottica, W. A. J. Favreto // Talanta. – 2010. – V. 83. – P. 549 – 552.
88. Solid phase microextraction application guide and additional SPME literature. Sigma-Aldrich Report. – USA: SUPELCO, – 1999. P. 1 – 7.
89. Bravo-Linares, C.M. Analysis of volatile organic compounds (VOCs) in sediments using in situ SPME sampling / C.M. Bravo-Linares, S.M. Mudge // J. Environ. Monit. – 2007. – V. 9. – P. 411 – 418.
90. Коренман, И. М. Экстракция в анализе органических веществ / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1987. – 200 с.
91. Nikolaou, A. Optimization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy / A. Nikolaou, S. Golfinopoulos, L. Rizzo, G. Lofrano, T. Lekkas, V. Belgiorno // Desalination. – 2005. – V. 176. – P. 25 – 36.
92. Jones, D. B. The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation / D. B. Jones, A. Saglam, H. Song, T. Karanfil // Water Res. – 2012. – V. 46. – P. 11 – 20.
93. Tokmak, B. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey / B Tokmak, C. Goksen, B. F. Dilek, A. Ulku Yetis // Environ. Res. – 2004. – V. 96. – P. 345 – 352.

94. Крылов, В. А. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов, А. В. Крылов, П. В. Мосягин, Ю. О. Маткивская // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66. – № 4. – С. 341 – 360.
95. Aguilera-Herrador, E. Ionic liquid-based single drop microextraction and room-temperature gas chromatography for on-site ion mobility spectrometric analysis / E. Aguilera-Herrador, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel // J. Chromatogr. A. – 2009. – V. 1216. – P. 5580–5587.
96. Zhao, R. S. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination / R. S. Zhao, W. J. Lao, X. B. Xu // Talanta. – 2004. – V. 62. – P. 751 – 756.
97. Choa, D. H. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography / D. H. Choa, S. H. Kong, S. G. Oh // Water Res. – 2003. – V. 37. – P. 402 – 408.
98. Pedersen-Bjergaard, S. Liquid–liquid–liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis / S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen // Anal. Chem. – 1999. – V. 71. – P. 2650 – 2656.
99. Lu, C. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes / C. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang // Water Res. – 2005. – V. 39. – P. 1183 – 1189.
100. Vora-adisak, N., A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples / N. Vora-adisak, P. Varanusupakul // J. Chromatogr. A. – 2006. – V. 1121. – P. 236 – 241.
101. Li, Q. L. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples / L. Q. Li, D. X. Yuan, Q. M. Lin // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1026. – P. 283 – 288.
102. Anthemidis, A. N. Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination / A. N. Anthemidis, K-N. G. Ioannou // Talanta. – 2009. – V. 80. – P. 413 – 421.
103. Regueiro, J. Ultrasound-assisted emulsification – microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters / J. Reguerio, M. Lompart, C.

Garcia-Jares, J.C. Garcia-Monteagudo, R. Cela // J. Chromatogr. A. – 2008. – V. 1190. – P. 27 – 38.

104. Ультразвук. Энциклопедия / под ред. И. П. Голяминой. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.

105. Маргулис, М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях)/ М. А. Маргулис. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.

106. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. – 510 с.

107. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д. А. Вяхирев, Д.А. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1975. – 373 с.

108. Bowen, T. J. An Introduction to Ultracentrifugation / T.J. Bowen – London: Wiley-Int., 1970. – 190 p.

109. Степин, Б. Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм. – М.: Химия, 1969. – 480 с.

110. Крылов, В. А. Газохроматографическое определение хлорорганических соединений в воде с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием / В. А. Крылов, Л. В. Бочкарева, Л. Б. Нуштаева, В. Ф. Урьяш // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1. – С. 91 – 95.

111. Крылов, А. В. Хромато-масс-спектрометрическое определение важнейших токсикантов в природной и питьевой воде с микроэкстракционным концентрированием: дис. ...канд. хим. наук: 03.02.08, 02.00.02 / Крылов Алексей Валентинович. – Н. Новгород, 2011. – 126 с.

112. Крылов, В. А. Сравнение возможностей микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента и капельного концентрирования для определения ароматических и хлорорганических соединений в воде / В.А. Крылов, А.В. Крылов, П.В. Мосягин, Л.В. Бочкарева, Ю.О. Маткивская // Вода: химия и экология. – 2010. – №7. – С. 29 – 35.

113. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 460 с.

114. Витенберг, А. Г. Проблемы контроля содержания примесей летучих галогенпроизводных углеводородов в водопроводной и сточных водах / А. Г. Витенберг, Л.А. Конопелько, Ю.Г. Добряков, И.Б. Максакова // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66. – № 8. – С. 859 – 869.
115. Первова, М. Г. Определение летучих галогенорганических соединений в воде / М. Г. Первова, В. Е. Кириченко, К. И. Пашкевич // Аналитика и контроль. – 1999. – № 4. – С. 11 – 17.
116. Budziak, D. Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis–Brazil using purge and trap and gas chromatography / D. Budziak, E. Carasek // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – V. 18. – P. 741 – 747.
117. Tor, A. Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water / A. Tor, M. Emin Aydin // Anal. Chim. Acta. – 2006. – V.575. – P. 138 – 143.
118. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 32 с.
119. Noy, Th. The effect of column characteristic on the minimum analyte concentration and the minimum detectable amount in capillary gas chromatography / Th. Noy, C. Cramers // J. High Resolut. Chromatogr. – 1988. – V. 11. – P. 264–270.
120. Карабанов, Н. Т. Бинарные системы в газовой хроматографии / Н. Т. Карабанов // Высокочистые вещества. – 1992. – № 3. – С. 31 – 39.
121. Крылов, В. А. Влияние состава бинарной фазы переменной емкости, образованной этиловым спиртом и неподвижной жидкой фазой FFAP, на удерживание примесных компонентов в газохроматографической колонке / В. А. Крылов, А. В. Митин // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2009. – № 1. – С. 58 – 62.
122. Лунский, М. Х. Регулирование эффективности, селективности и емкости в одноколоночной капиллярной газовой хроматографии / М. Х. Лунский // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. С. 619 – 648.

123. Тинсли, И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли. – М.: Мир, 1982. – 281 с.
124. Куриленко, О. Д. Краткий справочник по химии / О. Д. Куриленко. – Киев.: Наукова думка, 1974. – 967 с.
125. Карапетьянц, М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
126. National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. – (Дата обращения: 3.09.2014.).
127. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
128. Кери, Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М.: Химия, 1981. – 520 с.
129. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии. В 2 кн. Кн. 1. / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М.: Химия, 1974. – 624 с.
130. Черных, В. П. Органическая химия / В. П. Черных, Б. С. Зименковский, И. С. Гриценко. – Харьков.: Оригинал, 2007. – 776 с.
131. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971с.
132. Днепровский, А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
133. Chen, B. Hydrolytic stabilities of halogenated disinfection byproducts: review and rate constant quantitative structure–property relationship analysis / B. Chen // Environmental Engineering Science. – 2011. – V. 28. – P. 385 – 394.
134. Mabey, W. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental condition / W. Mabey, T/ Mili // J. Chem. Ref. Data. – 1978. – V. 7. – P. 383 – 415.
135. Jeffers, P. M. Hydrolysis of methyl bromide, ethyl bromide, chloropicrin, 1,4-dichloro-2-butene, and other halogenated hydrocarbons / P. M. Jeffers, N. L. Wolfe // Fumigants. – 1996. – V. 4 – P.32–41.

136. Eurachem / CITAC Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2012.
137. Руководство по выражению неопределенности измерения. – СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 126 с.
138. ГОСТ Р 54500.3 – 2011 / Руководство ИСО / МЭК 98–3:2008. Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. – М.: Стандартинформ, 2012. – 102 с.
139. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. – СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 142 с.
140. Egorov, A. I. Exposures to drinking water chlorination by-products in Russian city / A. I. Egorov, A. A. Tereschenko, L. M. Altshul, T. Vartiainen, D. Samsonov, B. LaBrecque, J. Mäki-Paakkanen, N. L. Drizhd, T. E. Ford // Int. J. Hyg. Environ. Health. – 2003. – V. 206. – P. 539–551.
141. Ильинская, М. В. Определение хлорсодержащих соединений в воде / М. В. Ильинская, И. А. Колесникова // Вестник Костромского государственного технологического университета. – 2012. – № 1. – С. 67 – 70.
142. Nissinen, T. K. Disinfection by-products in Finnish drinking waters / T. K. Nissinen, I. T. Miettinen, P. J. Martikainen, T. Vartiainen // Chemosphere. – 2002. – V. 48. – P. 9 – 20.
143. Goslan, E. H. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland / E. H. Goslan, S. W. Krasner, M. Bower, S. A. Rocks, P. Holmes, L. S. Levy, S. A. Parsons // Water Res. – 2009. – V. 43. – P. 4698 – 4706.
144. Chowdhury, S. Disinfection byproducts in Canadian provinces: Associated cancer risks and medical expenses / S. Chowdhury, M. J. Rodriguez, R. Sadiq // Journal of Hazard. Mater. – 2011. – V. 187. – P. 574 – 584.
145. Golfinopoulos, S. K. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece / S. K. Golfinopoulos, A. D. Nikolaou // Desalination. – 2005. – V. 176. – P. 13–24.

146. Polkowska, Z. Relationship between volatile organohalogen compounds in drinking water and human urine in Poland / Z. Polkowska, K. Kozłowska, Z. Mazerska, T. Górecki, J. Namieśnik // *Chemosphere*. – 2003. – V. 53. – P. 899 – 909.
147. Toroz, I. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City / I. Toroz, V. Uyak // *Desalination*. – 2005. – V.176. – P. 127–141.
148. Bahri, M. Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia / M. Bahri, M.R. Driss // *Desalination*. – 2010. – V. 250. – P. 414 – 417.
149. Liu, W. Formation of disinfection byproducts in typical Chinese drinking water / W. Liu, Y. Zhao, C. W. K. Chow, D. Wang // *J. Environ. Sci.* – 2011. – V. 23. – P. 897 – 903.
150. Ueta, I. Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water / I. Ueta, N.A. Razak, A. Mizuguchi, S. Kawakubo, Y. Saito, K. Jinno // *J. Chromatogr. A*. – 2012. – V. 1317. – P. 211 – 216.
151. Chang, H. H. Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan / H. H. Chang, H. H. Tung, C. C. Chao, G. S. Wang // *Environ. Monit. Assess.* – 2010. – V. 162. – P. 237 – 250.
152. Kim, J. Chlorination by-products in surface water treatment process / J. Kim Y. Chung, D. Shin, M. Kim, Y. Lee, Y. Lim, D. Lee // *Desalination*. – 2002. – V.151. – P. 1 – 9.
153. Харабрин, С. В. Экологический мониторинг тригалометанов в питьевой воде и воде водоисточника (на примере поверхностного и инфильтрационных водозаборов г. Уфы): автореф. дис. ...канд. техн. наук: 03.00.16, 05.23.04. / Харабрин Сергей Валерьевич. – Уфа., 2004. – 24 с.
154. PMТ 29–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 44 с.

155. Дюерфель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дюерфель. – М.: Мир, 1994. – 268с.
156. ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – М.: Госстандарт России, 2002. – 24 с.
157. ГОСТ Р ИСО 5725–2–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – М.: Госстандарт России, 2002. – 43 с.
158. ГОСТ Р ИСО 5725–3–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. – М.: Госстандарт России, 2002. – 28 с.
159. ГОСТ Р ИСО 5725–4–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. – М.: Госстандарт России, 2002. – 34 с.
160. ГОСТ Р ИСО 5725–5–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. – М.: Госстандарт России, 2002. – 29 с.
161. ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. – М.: Госстандарт России, 2002. – 43 с.