

УДК 543.38:543.544:628.162.8

## Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения

В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, К. И. Пашкевич

*ВАЛЕНТИНА ЕВГЕНЬЕВНА КИРИЧЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органического синтеза Уральского отделения РАН. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений, газо-жидкостная хроматография.*

*МАРИНА ГЕННАДЬЕВНА ПЕРВОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник Института органического синтеза Уральского отделения РАН. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений, газо-жидкостная хроматография.*

*КАЗИМИР ИОСИФОВИЧ ПАШКЕВИЧ — доктор химических наук, профессор Института органического синтеза Уральского отделения РАН. Область научных интересов: химия элементоорганических соединений*

620219 Екатеринбург ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 20, Институт органического синтеза УрО РАН, тел. (3432)49-34-18, факс (3432)74-89-11, E-mail [cec@ios.uran.ru](mailto:cec@ios.uran.ru)

### Источники галогенорганических соединений

Хлорированные углеводороды и ароматические соединения, хлорфенолы, хлорсодержащие пестициды, полихлордифенилы и полихлордиоксины являются наиболее опасными загрязнителями природных и питьевых вод. Хлорорганические соединения обладают канцерогенной, тератогенной активностью, оказывают общетоксическое действие, способны накапливаться в организмах.

Качество питьевой воды законодательно контролируется в большинстве стран [1]. В России с 1.01.98 введены в действие санитарные правила и нормы [2], по которым в питьевой воде лимитируется содержание неорганических и органических веществ, часто встречающихся в природных водах и образующихся в процессе водоподготовки. В перечень включены летучие галогенорганические соединения — хлороформ, бромформ, тетрахлорметан, дибромхлорметан, дихлорбромметан, 1,2-дихлорэтан, 1,1-дихлорэтилен, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен и хлорсодержащие пестициды — линдан, гексахлорбензол, изомеры ДДТ, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, пентахлорфенол.

Загрязнение галогенорганическими соединениями носит преимущественно антропогенный характер. Основными источниками их попадания в окружающую среду являются предприятия органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, деревообрабатывающие, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства. Кроме того, галогенорганические вещества образуются при хлорировании природных вод [3—13], и главными предшественниками этих токсичных веществ являются природные гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наибольшую группу образующихся при обработке питьевых вод дезинфицирующими агентами галогенорганических соединений составляют тригалогенметаны — хлоро-

форм, бромформ, дибромхлорметан, дихлорбромметан [7—10]. Бромпроизводные метана образуются, если исходная вода содержит бромиды или когда хлорирующий реагент загрязнен бромом [10, 14]. Кроме тригалогенметанов в хлорированных питьевых водах, а также в хлорированных водных растворах гуминовых кислот и фульвокислот обнаружены хлорированные кетоны, хлорацетонитрилы, хлоруксусные кислоты, хлораль, хлорпикрин, хлорфенолы [8—24]. На процесс образования этих продуктов и их относительное содержание влияет множество факторов [4, 9—12, 25, 26], в частности природа органических веществ в исходной воде, содержание брома, pH, температура, природа и доза хлорирующего реагента, продолжительность хлорирования, время года, возможны также дальнейшие превращения галогенорганических соединений в системе водоснабжения [10, 17]. Вследствие влияния большого числа факторов трудно предсказать состав возможных продуктов. Показано, что гуминовые кислоты ответственны за образование летучих галогенорганических соединений [19], фульвокислоты — хлоруксусных кислот [18]. С увеличением pH от 5 до 9 содержание тригалогенметанов, в частности хлороформа, заметно возрастает, а хлоруксусных кислот, трихлорацетона, дихлорацетона, хлорпикрина снижается [9, 25].

Исследования качества питьевых вод в различных местностях и странах показывают [10—12, 16, 25—32], что содержание продуктов хлорирования в качественном и количественном отношении варьируется в широких пределах. Так, в московской водопроводной воде обнаружены хлороформ, бромдихлорметан, дихлорпропилены, тетрахлорэтилен и тетрахлорэтан, хлорированные бензолы и толуолы [30]. В водопроводной воде г. С.-Петербурга в измеряемых количествах содержатся хлороформ, тетрахлорметан и бромдихлорметан [31]. В питьевой воде г. Дзержинска най-

дены хлороформ, тетрахлорметан, дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен [31]. Для водопроводной воды г. Екатеринбургa характерно присутствие хлороформа, бромдихлорметана, дихлорацетонитрила, ди- и трихлорацетона, трихлорнитрометана [32], ди- и трихлоруксусных кислот [33].

В определяемые летучие органические соединения входит лишь 20—50 % общего органического галогена, остальная часть приходится на нелетучие или неэкстрагируемые компоненты [11—13]. Полагают, что мутагенность хлорированных вод обусловлена, главным образом, нелетучими соединениями [11—13]. Достоверно показано присутствие в питьевых водах сильного мутагена МХ — 3-хлор-4-(дихлорметил)-5-гидрокси-2(5Н)фуранона [34—37].

### Определение летучих галогенорганических соединений в воде

Для определения летучих галогенорганических соединений разработано большое количество методик и многие из них используются в санитарно-гигиенической и исследовательской практике [29—32, 38—47]. Анализ этих соединений базируется исключительно на газохроматографических методах. Для получения низких пределов детектирования в рутинных измерениях применяют главным образом электронно-захватный детектор [21, 39—41], а в более широких исследованиях — масс-спектрометрический детектор [20, 48]. Для выбора оптимальных условий разделения исследовались закономерности удерживания летучих галогенорганических соединений на неподвижных фазах разной природы [49—51]. Полное разделение компонентов многих сложных смесей достигается на комбинированных неподвижных фазах или последовательно соединенных капиллярных колонках [52, 53].

Общими способами подготовки пробы являются экстракция растворителями, твердыми сорбентами, различные виды статического и динамического анализов равновесной паровой фазы. Иногда используют вакуумную перегонку или отгонку с паром [40, 45—47].

Прямой ввод образца воды без предварительной подготовки — наиболее простой способ, исключающий возможность потерь или загрязнения образца [54—58]. Хроматографирование можно проводить с использованием полимерных сорбентов в изотермических условиях [54, 55]. Лучшие результаты получены при вводе пробы в охлаждаемый испаритель, использовании широких кварцевых капиллярных колонок с химически связанной неподвижной фазой, обычно метилсиликоновой [56, 57], при установке заменяемых предколонок. Высокочувствительный детектор электронного захвата позволяет проводить определение соединений, дающих высокий отклик, в частности тригалогенметанов, в интервале концентраций 0,01—10 мкг/л [57—60]. К недостаткам метода следует отнести быстрое старение с ухудшением качества хроматографического разделения, а также возможность деструкции при газохроматографическом анализе таких продуктов хлорирования, как хлораль, трихлоруксусная кислота [55].

Жидкостная экстракция — один из самых простых и быстрых методов извлечения продуктов хлорирования из питьевых вод [18—22, 40]. Наиболее всесторонне исследована экстракция нормируемых тригалоген-

метанов [61, 64]. Изучены эффективность извлечения при варьировании растворителя, соотношения фаз, продолжительности экстракции, с проведением высаливания [64—66], для ряда растворителей определены коэффициенты распределения тригалогенметанов [63, 64]. Низкие пределы определения тригалогенметанов — 1 мкг/л [64], 0,1 мкг/л [40, 41, 62] достигаются при экстракционном концентрировании в углеводородные растворители и газохроматографическом анализе с детектором электронного захвата. В качестве растворителя наиболее популярен пентан [62, 66—69], используются также гексан [41, 70], метилциклогексан [61, 64], ксилол [65], диэтиловый эфир [22]. Наиболее удобным способом является однократная экстракция в мерных колбах [32, 64] или закрывающихся склянках [66, 69] легкими углеводородами при соотношении фаз от 10:1 до 100:1 [40, 41, 60]. Ограничениями метода являются высокие требования к чистоте используемых растворителей и возможность образования эмульсии при микроэкстракции. Кроме того, концентрирование экстрактов сопряжено с потерями, однако при идентификации и определении менее летучих продуктов хлорирования возможно проведение мягкого концентрирования. Метод рекомендован для проведения серийных рутинных анализов на содержание тригалогенметанов в хлорированных питьевых [64, 66, 69—71] и природных водах [61, 62, 67].

Парофазный анализ наиболее широко применяется в серийных аналитических измерениях [31, 39, 71, 73]. Методики сочетают одностадийную подготовку пробы с последующим газохроматографическим определением [74—78]. Возможно простейшее исполнение метода путем термостатирования пробы в герметически закрываемом сосуде, ручного отбора пробы (1—2 мл) газовой фазы шприцем и ввода ее в хроматограф [30, 32, 78]. Для обеспечения необходимой точности результатов следует учитывать ряд условий и факторов: постоянство температуры термостатирования, время установления межфазового равновесия для разных соединений, возможность сорбции материалами устройств, влияние матрицы, потери при отборе проб и дозировании [31, 39, 72, 74, 77]. Для повышения концентрации легколетучих галогенорганических соединений в газовой фазе иногда используют такие приемы, как экстракция с высаливанием [39, 77, 79] и повышение температуры термостатирования. Однако высаливание в случае малополярных соединений не дает большого эффекта [31, 72]. Повышенная температура может способствовать разложению продуктов хлорирования типа трихлоруксусной кислоты, трихлорацетона в хлороформ, что приводит к завышению результатов анализа хлороформа [80]. Точность и воспроизводимость результатов значительно улучшаются, если автоматизировать всю процедуру анализа [72, 73, 81, 82].

Достижимые при такой подготовке пробы пределы обнаружения составляют от 10 мкг/л до 1 мкг/л при использовании пламенно-ионизационного детектора [80] и 0,1-0,01 мкг/л с детектором электронного захвата [31, 82].

Главными достоинствами статического парофазного анализа являются простота исполнения, достаточно высокая производительность, отсутствие мешающего влияния неорганических и нелетучих соединений, возможность автоматизации. Применение метода

ограничено анализом неполярных соединений с температурами кипения до 200 °С. Наличие функциональных групп снижает способность вещества переходить в газовую фазу.

Результаты межлабораторных исследований по определению 11 галогенпроизводных метана, этана, этилена, выполненные в 44 лабораториях, использующих метод парофазного анализа, и в 5 лабораториях, использующих жидкостную экстракцию, показали, что точность и правильность измерений этими методами сопоставимы [73].

В России аттестованы методики определения летучих галогенорганических соединений в водах с реализацией парофазного анализа [81—83]. По одним методикам осуществляется ручной ввод пробы (2 мл) при детектировании пламенно-ионизационным детектором [83], в других — предусмотрено использование устройства дозирования равновесного пара и детектирование электронно-захватным детектором [82]. Есть и методики, по которым анализ выполняется на импортном оборудовании, включающем автоматический пробоотборник и электронно-захватный детектор [81]. Все эти методики обеспечивают одинаковые пределы определения, например для хлороформа 1—2 мкг/л.

С 01.01.2001 введен ГОСТ Р 51392-99 «Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газо-жидкостной хроматографией» [84]. В ГОСТ включены две методики: одна основана на жидкостной экстракции гексаном при соотношении фаз 1000:5, в другой осуществляется статический парофазный анализ при термостатировании (80 °С). В обеих методиках используются капиллярные колонки и детектор электронного захвата. Нижние пределы определения сопоставимы и составляют, например для хлороформа 1,5 и 0,6 мкг/л, соответственно.

Парофазный анализ может проводиться и в динамическом варианте, который включает извлечение летучих компонентов из образца при продувке инертным газом, концентрирование в ловушках и последующий газохроматографический анализ [18, 20, 24, 85]. Выдуваемые соединения улавливают в криогенной ячейке или на охлаждаемом участке капиллярной колонки, либо сорбируют на твердый сорбент. Последний способ — продувка и улавливание — получил наибольшее применение для анализа летучих галогенорганических соединений в водах [71, 85—88]. Продувка обычно проводится при повышенных температурах, для улавливания эффективны пористые полимерные сорбенты, в частности тенакс [43, 86—88]. Есть сообщения о применении активированного угля [86], полисорба [29, 89]. Адсорбированные соединения обычно извлекают термической десорбцией. При выдувании прямо на колонку возможно размытие пиков, поэтому желательно промежуточное криофокусирование [86, 88, 90]. Метод обеспечивает более низкие пределы определения, чем в случае статического парофазного анализа и жидкостной экстракции, так как газохроматографическому анализу подвергается вся сумма выделенных примесей. Реально пределы определения составляют 0,1—0,01 мкг/л [87, 88] и ниже [90—93]. На основе динамического парофазного анализа

предложена система мониторинга тригалогенметанов в питьевых водах в потоке [90].

Благодаря эффективному концентрированию возможно применение различных способов и видов детектирования. Так, пламенно-ионизационный детектор [89] полезен при одновременном определении летучих галогенорганических соединений и негалогенированных соединений, масс-спектрометрический детектор [48, 92, 94] увеличивает достоверность идентификации, специфический атомно-эмиссионный детектор позволяет определить нанограммовые содержания летучих галогенорганических соединений в морских водах [93].

Наряду с очевидными преимуществами метод имеет ряд ограничений. Многостадийный процесс требует оптимизации всех его этапов, возможно появление артефактов за счет недостаточной очистки сорбента, либо его разложения. Как и при статическом методе, возможно получение завышенных концентраций хлороформа [95]. Метод относительно дорог, требует специального оборудования, сорбентов, довольно сложен и продолжителен. Другие варианты динамического парофазного анализа находят ограниченное использование, их особенности обсуждены в обзорах [22, 86].

Еще один довольно распространенный метод выделения органических примесей из воды — твердофазная экстракция [38, 45—47]. К преимуществам метода можно отнести простое оборудование, малый расход растворителей. В качестве твердых сорбентов для извлечения летучих галогенорганических соединений из воды подходят сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола типа ХАД-4 [27, 96, 97], силикагели с привитыми алкильными группами (С18) [98]. Сорбированные соединения либо элюируют растворителем, либо десорбируют при повышенной температуре. В последнем случае требуется тщательная очистка сорбентов. Метод более длителен и трудоемок, чем жидкостная экстракция и статический парофазный анализ при аналогичных пределах определения. Для анализа легколетучих галогенорганических соединений этот метод не получил распространения, он более пригоден для определения, например, общего органического хлора [47, 96, 97].

Микротвердофазная экстракция является одним из новейших приемов, используемых при анализе летучих органических соединений в воде [46, 47, 99, 100]. Для выполнения этой операции применяется специальный шприц, в иглу которого помещается подвижное кварцевое волокно, покрытое полимером, обычно метилсиликоном SE-30. При внесении волокна в анализируемый водный образец органические соединения экстрагируются полимером согласно константам распределения. Ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют с помощью этого же шприца, выдерживая его в испарителе 1—2 мин. Хроматографирование ведут при программировании температуры капиллярной колонки. Операцию извлечения вещества из газовой фазы можно проводить в режиме статического парофазного анализа. В микротвердофазной экстракции вообще не используется растворитель, возможна автоматизация процесса. Метод удовлетворяет требованиям рутинного анализа летучих галогенорганических соединений [101, 102]. Межлаборатор-

ный эксперимент (20 лабораторий) показал хорошие метрологические характеристики метода (точность, воспроизводимость, линейный диапазон измерений), не уступающие методам парофазного анализа для трихлорэтана, три- и тетрахлорэтиленов [102, 103].

Ограничением метода является довольно высокая стоимость устройств для экстракции и непродолжительный срок их использования (около 100 вводов). Метод еще не получил широкого распространения. В российских журналах пока нет публикаций по использованию микротвердофазной экстракции для определения тригалогенметанов и других продуктов хлорирования.

Таким образом, для определения летучих галогенорганических соединений в водах существует множество вариантов сочетания способов извлечения, обработки и последующего газохроматографического анализа. Для рутинных измерений на уровне ПДК вполне пригодны методы жидкостной экстракции и парофазного анализа и последующий газохроматографический анализ с детектором электронного захвата. Для проведения углубленных исследований продуктов хлорирования, а также для определения субмикrogramмных их концентраций в зависимости от конкретных задач и объектов требуется выбор наиболее подходящего сочетания способа обработки пробы и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим окончанием.

#### Определение галогенуксусных кислот в воде

К настоящему времени достоверно показано, что галогенуксусные кислоты по содержанию в хлорированной питьевой воде занимают второе место после тригалогенметанов [9—14, 25, 26]. За рубежом содержание галогенуксусных кислот в питьевой воде подлежит нормированию [104]. Они обнаруживаются также в природных, дождевых и сточных водах. Наиболее часто встречаются ди- и трихлоруксусные кислоты [26], хотя возможно образование девяти хлор- и бромуксусных кислот.

Прямое определение галогенуксусных кислот проводят методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-спектроскопическим [105] или масс-спектрометрическим [106] детекторами, ионной хроматографией [107], капиллярным электрофорезом с указанными выше детекторами [108—111]. Однако для достижения низких пределов определения (порядка мкг/л) необходимо предварительное концентрирование.

Реакционная газовая хроматография с электронно-захватным или масс-спектрометрическим детектором является наиболее распространенным методом определения галогенуксусных кислот, обычно в виде их метиловых эфиров. Для надежного определения их на уровне менее 1 мкг/л необходима тщательная обработка всех стадий анализа: извлечения, химической дериватизации, хроматографирования [112, 113]. Для перевода галогенуксусных кислот в надежно детектируемые производные в качестве реагента можно использовать диазометан [25, 112, 114], диметилсульфат [115—117], метанол [113, 118, 119], реакции проводятся в присутствии катализаторов — трифторида бора, концентрированных соляной или серной кислот. В последнее время чаще используют

последнее время чаще используют этерификацию спиртами в присутствии кислот [118—120]. От диазометана отказываются из-за его токсичности, взрывоопасности и нестойкости.

Метод реакционной газовой хроматографии дает хорошие результаты при анализе фторсодержащих производных. Введение фторированных групп повышает летучесть, термическую стабильность, усиливает электронно-захватные свойства. Имеется лишь несколько примеров использования фторированных реагентов — пентафторбензилбромида [121] и 2,4-дифторанилина [122—124].

В [121] изучали процесс перевода галогенуксусных кислот в пентафторбензильные производные. При этом были выделены соответствующие производные моно- и дихлоруксусных кислот. В случае трихлоруксусной кислоты получен 1,1,1-трихлор-2-пентафторбензилэтан вместо соответствующего эфира. Сведений по определению хлоруксусных кислот в виде их пентафторбензильных производных в воде нет.

Перевод хлор- и бромуксусных кислот в соответствующие 2,4-дифторанилиды осуществляли непосредственно в водной среде в присутствии дициклогексилкарбодиимида в качестве катализатора и этилацетата как экстрагента [122—124]. В данном случае химическая дериватизация и извлечение осуществляются в одну стадию. Предел определения с помощью масс-спектрометрического детектора при сканировании по пикам селективных ионов составил 1 мкг/л [123]. Возможен анализ с электронно-захватным детектором [122]. Метод успешно применен для анализа питьевых и природных вод [124].

Пример использования реакции с фторированными спиртами (трифторэтанол, гексафторизопропанол и другие) для газохроматографического определения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [125] стимулировал наши разработки метода анализа галогенуксусных кислот в воде. Мы показали, что этерификация хлоруксусных кислот трифторэтаноном обеспечивает возможность определения трех хлоруксусных кислот при использовании набивных колонок и детектора электронного захвата [33].

Извлечение галогенуксусных кислот из водных сред проводят преимущественно методами жидкостной и твердофазной экстракции. Жидкофазная экстракция диэтиловым эфиром [26, 115], метил-*трет*-бутиловым эфиром [107, 111—113] — традиционный способ извлечения и концентрирования рассматриваемых кислот в газохроматографическом анализе. Вследствие низких коэффициентов распределения требуется двух-трехкратная экстракция [115] или высаливание при определении моно- и дихлоруксусных кислот [113].

В методе U.S. EPA 552.2 [113] рекомендуется однократная экстракция всех галогенуксусных кислот при соотношении фаз 10:1 с высаливанием сульфатом натрия, метилирование и газохроматографический анализ на капиллярной колонке с электронно-захватным детектором. Пределы определения менее 1 мкг/л. Твердофазная экстракция не получила широкого применения для извлечения галогенуксусных кислот из воды. Применительно к анализу капиллярным электрофорезом проведено сравнительное изучение различных сорбентов (анионообменных смол, полимеров

и сополимеров, активированного угля) [109,110] и сделан выбор в пользу сверхсшитого сополимера стирола и дивинилбензола.

Для извлечения галогенуксусных кислот может быть использован статический парофазный анализ в сочетании с предварительным или одновременным переводом кислот в метиловые эфиры обработкой исследуемых образцов воды диметилсульфатом в присутствии четвертичных аммониевых солей (гидросульфата тетрабутиламмония). Достигнуты пределы определения на уровне 1 мкг/л при масс-спектрометрическом детектировании по селективному иону. Авторы [118] считают метод очень быстрым и достаточно эффективным для определения галогенуксусных кислот и других низкомолекулярных галогеносодержащих алифатических кислот в природных и питьевых водах.

Изучалась также возможность применения микротвердофазной экстракции паровой фазы при анализе галогенуксусных кислот в виде их метиловых [119] и этиловых [120] эфиров. В [119] дериватизацию проводили, добавляя метанол и концентрированную соляную кислоту непосредственно в анализируемую воду, затем следует экстракция паровой фазы и газохроматографический анализ с детектором электронного захвата. Пределы определения ди- и трихлоруксусных кислот составляют несколько мкг/л, но для монохлоруксусной кислоты — 600 мкг/л. В [120] образец воды предварительно упаривали и затем кислоты этерифицировали этанолом в присутствии серной кислоты. Последующий газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектором (ионная ловушка) показал пределы определения для шести исследованных хлор- и бромуксусных кислот в интервале 10—200 нг/л, это наиболее низкие из известных пределов обнаружения данных кислот.

Следует учитывать, что при извлечении, концентрировании, дериватизации галогенуксусных кислот существует вероятность их декарбоксилирования при повышенных температурах [9, 119, 120], особенно при определении трихлор- и трибромуксусных кислот.

Надо сказать, что в нашей стране проблеме определения галогенуксусных кислот в питьевой воде пока не уделяется должного внимания. Для решения данной аналитической задачи мы разработали метод, сочетающий твердофазную экстракцию, перевод в трифторэтиловые эфиры и хроматографический анализ на отечественном приборе «Цвет 550М» с детектором электронного захвата; пределы определения 1—3 мкг/л [33].

### **Определение хлорированных фенолов в воде**

Фенол и хлорированные фенолы относятся к приоритетным загрязнителям природных и питьевых вод [1, 2, 126—130]. Образование фенолов в некоторой степени обусловлено природными процессами, но главным их источником являются стоки промышленных предприятий. Так, пентахлорфенол широко применяется для консервации древесины. Хлорированные фенолы образуются при разложении ряда пестицидов и при хлорировании воды. Они токсичны и уже при концентрациях в несколько мкг/л ухудшают вкус и запах воды. Содержание их нормируется.

Обычно в реальных водах содержание хлорированных фенолов составляют менее 1 мкг/л, так что нужны методики, позволяющие достоверно идентифицировать и определять их до концентраций 0,1 мкг/л и менее. Известно огромное количество методик определения фенола, замещенных фенолов и хлорфенолов в водах [128—133]. В настоящее время в центре внимания находятся инструментальные методы: газовая хроматография [44, 130—147], ВЭЖХ [148—159] с различными детекторами. Для достижения низких пределов определения хлорированных фенолов в воде требуется предварительное концентрирование и/или химическая дериватизация [128, 129, 143—146, 158].

Методы прямого газохроматографического определения хлорированных фенолов с минимальной обработкой образцов наиболее доступны и используются на практике. Схема анализа включает жидкостную экстракцию органическими растворителями, концентрирование и газохроматографическое определение [131, 134, 136, 147]. Для количественного извлечения всех фенолов нужна двух-трехкратная экстракция с высаливанием [135, 146]. На хроматограммах, получаемых при использовании набивных колонок, пики фенолов обычно уширены и необратимо исчезают, если содержание фенолов в анализируемом растворе менее 0,1 мг/мл. Качество хроматографического разделения и количественного определения существенно возрастает при использовании кварцевых капиллярных колонок с привитыми стабильными фазами [134, 137—142], хотя отмечается, что при старении колонок результаты ухудшаются [138].

В газохроматографическом анализе фенолов традиционно применяются пламенно-ионизационный детектор [134, 138] и детектор электронного захвата [134], однако первый неселективен, а второй мало чувствителен к монохлорированным фенолам. Чувствительность и селективность анализа возрастают при использовании масс-спектрометрического [134, 140, 142, 143] и атомно-эмиссионного [141, 144] детекторов и предварительном концентрировании.

Предконцентрирование хлорированных фенолов методом твердофазной экстракции упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки, снижает потери образца, уменьшает расход дорогостоящих токсичных растворителей. Этот подход реализуется преимущественно в новых методиках в сочетании с газохроматографическим или ВЭЖХ инструментальным окончанием. В качестве сорбентов предложены модифицированные силикагели [139, 148, 149, 159], полимеры [135, 137, 142, 144, 150, 159], графитированная сажа [140, 150, 158], ионообменные смолы [156, 157]. Сорбенты применяют в виде патронов (картриджей), дисков, мембран. Особенности твердофазной экстракции фенолов обсуждены в обзоре [133], здесь же отмечена тенденция к использованию новых полимерных и функционализированных полимерных сорбентов, к проведению дериватизации фенолов перед экстракцией, обращается внимание на исследование матричных эффектов при анализе природных вод.

Для определения фенолов в водных средах испытана техника микротвердофазной экстракции [160—163] в сочетании с газовой хроматографией. Для извлечения фенолов используются устройства с полиамидным покрытием. Экстракция непосредственно из

воды дает неудовлетворительные результаты, эффективность извлечения возрастает при дериватизации уксусным ангидридом [160]. Оптимальным является сочетание химической дериватизации, микротвердофазной экстракции паровой фазы и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим окончанием [160, 162]. Таким образом, требуется оптимизировать множество параметров. Данный способ перспективен для определения хлорированных фенолов в питьевых водах, но пока опубликовано несколько зарубежных работ в этом направлении, а в России они вообще не проводятся.

Наличие в хлорированных фенолах реакционно-способных гидроксильных групп, осложняющих прямой анализ, дает возможность переводить их в надежно детектируемые производные [128—130]. Наиболее распространено ацелирование. Реакция ацелирования проста в исполнении, получаемые ацетаты устойчивы в воде. За рубежом ацелирование для определения следовых количеств хлорированных фенолов в природных, питьевых и сточных водах применяется с начала 1980-х годов [164—168]. Более эффективно протекает ацелирование фенолов в двухфазной системе. Водную фазу подщелачивают гидрокарбонатом калия или натрия или карбонатом калия, вносят уксусный ангидрид и экстрагент [164, 165, 167—173]. Реакция заканчивается за несколько минут. Органическую фазу анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [164, 165, 172, 173, 175], детектором электронного захвата [166—172, 174] или масс-спектрометрическим детектором [169—171, 173]. В случае обработки больших объемов воды (до 1 л) с использованием пламенно-ионизационного детектора пики примесей мешают идентификации фенолов при содержании их менее 10 мкг/л [169, 173], хотя в отдельных работах указываются пределы определения до 0,1 мкг/л. Детектор электронного захвата малочувствителен к ацетатам монохлорфенолов. Масс-спектрометрический детектор наиболее пригоден для идентификации, в масс-спектрах содержатся фрагменты, характерные для исходных фенолов и группы  $\text{CH}_3\text{CO}$  ( $m/z = 43$ ) [173, 176]. Пики молекулярных ионов малоинтенсивны или вообще отсутствуют. Мы считаем, что ацелирование в двухфазной системе может быть очень удобным методом для массовых анализов фенолов в природных и сточных водах [173].

Для определения хлорированных фенолов в объемах небольшого объема эффективно сочетание дериватизации, твердофазной экстракции и обычной газовой хроматографии с селективным детектором [143—145, 177—181]. Предложен метод определения восьми фенолов в питьевой воде, включающий оптимизированный процесс ацелирования фенолов в воде, твердофазную экстракцию на графитированной саже и газовую хроматографию с селективным плазменным атомно-эмиссионным детектором (детектирование по атомам хлора). Пределы определения составили

0,1 мкг/л [141, 144, 179]. Аналогичный способ подготовки проб применен при детектировании методами ИК-Фурье-спектроскопии [180], пределы определения 0,04—0,09 нг/л. При детектировании методом тандемной масс-спектрометрии пределы определения составляют ~0,05 мкг/л [143]. Предложена автоматизиро-

ванная система, сочетающая твердофазную экстракцию ацелированных фенола и хлорфенолов в воде и газохроматографический анализ без их промежуточного выделения [181]. Для анализа по этому методу достаточен объем водного образца 2—6 мл, элюента (этилацетат, метилацетат) 0,5—1,0 мл; пределы детектирования 0,1—0,3 мкг/л. В данной разработке был использован пламенно-ионизационный детектор, но лучшие результаты можно получить с масс-спектрометрическим детектором. Следует подчеркнуть, что реализация этой методики требует дорогостоящего оборудования.

В отечественной практике определения фенолов в воде используются следующие методики. Прежде всего это рекомендованная фирмой «Хьюлетт-Паккард» методика, основанная на ацелировании фенолов (30 соединений) с последующим газохроматографическим анализом на капиллярной колонке и масс-спектрометрическим окончанием [182]. По этой методике фенолы переводят в ацетаты, экстрагируют методом твердофазной (С18) или жидкостной (метилен-хлорид) экстракции, концентрируют и анализируют. Предлагается использовать до 5 л воды. Пределы детектирования 5—20 нг/л.

Разработаны также методические указания по определению фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в воде, предусматривающие ацелирование и капиллярную газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектором [183]. При содержании фенолов более 20 мкг/л проводят одновременно их ацелирование и экстракцию ацетатов гексаном, и далее выполняется газохроматографический анализ гексанового экстракта. При содержании фенолов 0,5—20 мкг/л их предварительно извлекают из воды бутилацетатом в присутствии высаливателя, реэкстрагируют раствором щелочи, затем ацилируют и анализируют. Таким образом, при низких содержаниях фенолов вводится дополнительная обработка, которая, вероятно, ухудшает качество хроматограммы за счет регистрации пиков реагентов.

Ацилирование фенолов фторсодержащими реагентами представляет большие возможности для высокочувствительного газохроматографического определения с электронно-захватным или масс-спектрометрическим детектором [130]. В частности, фенолы определяли в виде гептафторбутирильных [184, 185] или пентафторбензоильных производных [129, 171, 186—188]. Предложен микрометод определения фенолов и хлорфенолов в воде с ацилированием их гептафтормасляным ангидридом при объеме образца, составляющем всего 0,5—1,0 мл, объеме экстрагента (толуола) 0,1—0,5 мл. Пределы определения детектором электронного захвата 0,01—20 мкг/л [185]. При реализации этих методик наибольшие проблемы вызывает стабильность исходных реагентов и получаемых производных в присутствии следов воды.

Из отечественных разработок отметим методику определения хлорфенолов в воде, сочетающую твердофазную экстракцию на патронах Диапак С16, дериватизацию хлорангидридом перфторвалериановой кислоты и анализ на хроматографе «Цвет 550М» с набивной колонкой и с детектором электронного захвата, пределы определения 0,1—0,5 мкг/л [189].

Пентафторбензоаты фенолов более устойчивы к гидролизу в сравнении с другими перфторацилиро-

ванными фенолами, их можно получать даже в присутствии воды. Они дают наибольший отклик электронно-захватного детектора, пределы детектирования 0,5—1,0 пг [186]. Достоинства данного метода анализа несколько снижает меньшая летучесть пентафторбензоатов, что увеличивает продолжительность анализа.

Высокая чувствительность определения фенолов достигнута при превращении фенолов в пентафторбензиловые эфиры и детектировании их электронно-захватным детектором [190, 191]; пределы определения в природной воде 0,05—0,1 мкг/л [191]. Ограничением метода является образование в ходе реакции множества побочных мешающих анализу продуктов [130].

Таким образом, предложено много способов определения фенолов и хлорфенолов, сочетающих различные виды концентрирования, обработки и последующего инструментального анализа. Наиболее развивающийся подход базируется на твердофазной экстракции и анализе в виде ацелированных производных. Низкие пределы определения в воде обеспечиваются использованием масс-спектрометрического и электронно-захватного детекторов фторсодержащих производных. В настоящее время развитие этого направления находится на стадии разработки методик и их опробования на модельных смесях.

Отметим, что информации по анализу реальных природных и питьевых вод на содержание хлорфенолов мало. Имеющихся данных не хватает для того, чтобы оценить вклад хлорированных фенолов в загрязненность питьевых вод галогенорганическими соединениями.

#### **Определение хлорорганических пестицидов, полихлорированных дифенилов, полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов в воде**

Указанные группы соединений являются стойкими органическими загрязнителями [192—195] и представляют большую опасность для водных экосистем и человека в случае попадания их в водоисточники и питьевую воду. Стойкие хлорорганические пестициды к настоящему времени запрещены или ограничены в использовании. Методы их определения хорошо разработаны (газовая хроматография с детектором электронного захвата) и адаптированы к различному оборудованию [196, 197].

Полихлордифенилы могут загрязнять природные воды в результате сливов или стоков. Они малорастворимы в воде и быстро связываются органическими составляющими почвы и донных отложений. Определение полихлордифенилов проводят методами капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным или масс-спектрометрическим детектором. Методические подходы изложены в обзорах [192, 193, 198—201].

Полихлорированные дибензо-*п*-диоксины — суперэкоксиканты, оказывающие токсическое действие в чрезвычайно малых дозах. Анализ реальных природных и питьевых вод может быть выполнен только в специализированных, аккредитованных лабораториях. Особенности этих токсикантов и проблемы, связанные с их определением, изложены в [192—195, 202—204].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Изд-во «Протектор», 2000, 848 с.
2. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996, 111 с.
3. Symons J.M., Bellar T.A., Carswell J.K. e. a. J. Am. Water Works Assoc., 1975, v. 67, p. 634—647.
4. Славинская Г.В. Химия и технол. воды, 1991, т. 13, № 1, с. 1013—1021.
5. Дуган А.М., Барилляк И.Р. Там же, 1996, т. 18, № 5, с. 533—539.
6. Кузубова Л.И., Кобрин В.Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование). Новосибирск: СО РАН, ГННТБ, НИОХ, 1996, сер. эколог., № 42, 132 с.
7. Гюнтер Л.И., Алексеева Л.П., Петрановская М.С. и др. Химия и технол. воды, 1985, т. 7, № 5, с. 59—64.
8. Rice R.G., Gomez-Taylor M. Proceedings of the Second National Conference of drinking water, 1986, p. 107—133.
9. Stevens A.A., Moore L.A., Miltner R.J. J. Am. Water Works Assoc., 1989, v. 81, № 8, p. 54—60.
10. Krasner S.W., McGuire M.J., Jacangelo J.G. e. a. Ibid., 1989, v. 81, № 8, p. 41—53.
11. Charles M.J., Feinberg T.N. Appl. spectroscopy rev., 1995, v. 30, № 3, p. 181—218.
12. Weinberg H. Anal. Chem., 1999, v. 71, № 23, p. 801A—808A.
13. Olin S.S. Exposure to contaminants in drinking water. CRC Press LLC, 2000, 232 p.
14. Peters R.J., De Leer E.W., Versteegh J.F.M. J. Chromatogr. A., 1994, v. 686, p. 253—261.
15. Васильев Л.А., Санина Н.Л., Силаева Л.В. Химия и технол. воды, 1987, т. 9, № 6, с. 526—528.
16. Peters R.J.B., De Leer E.W.B., De Galan L. Water Research, 1990, v. 24, № 6, p. 797—800.
17. Chen W.J., Weisel C.P. J. Am. Water Works Assoc., 1998, v. 90, № 4, p. 151—163.
18. Quimby B.D., Delaney M.F., Uden P.C., Barnes R.M. Anal. Chem., 1980, v. 52, № 2, p. 259—263.
19. Miller J.W., Uden P.C. Environ. Sci. Technol., 1983, v. 17, № 3, p. 150—157.
20. Coleman W.E., Munch T.W., Tean W. e. a. Ibid., 1984, v. 18, № 9, p. 674—681.
21. Italia M.P., Uden P.C. J. Chromatogr. 1988, v. 449, № 1, p. 326—330.
22. Reckhow D.A., Singer P.C., Malcolm R.L. Environ. Sci. Technol., 1990, v. 24, № 11, p. 1655—1664.
23. Arai H., Arai M., Sakamoto A. Chem. Lett., 1984, v. 8, p. 1435—1436.
24. Christman R.F., Norwood D.L., Millington D.S. e. a. Environ. Sci. Technol., 1983, v. 17, № 10, p. 625—628.
25. Pourmoghaddas H., Stevens A.A. Water Research, 1995, v. 29, № 9, p. 2059—2062.
26. LeBel G.L., Benoit F.M., Williams D.T. Chemosphere, 1997, v. 34, № 11, p. 2301—2317.
27. Biziuk M., Namiesnik J., Czerwinski J. e. a. J. Chromatogr. A, 1996, v. 733, p. 171—183.
28. Сергеев С.Г., Казнин Ю.Ф., Кравчук А.В. Гигиена и санитария, 1993, № 8, с. 11—13.
29. Марченко Ю.Г., Полторацкий В.И., Дорошев В.Д. Химия и технол. воды, 1989, т. 11, № 8, с. 719—723.
30. Сотников Е.Е. Ж. аналит. химии, 1998, т. 53, № 3, с. 323—328.

31. Витенберг А.Г., Калмановский В.И., Косткина М.И. и др. Там же, 1999, т. 54, №2, с. 187—195.
32. Первова М.Г., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И. Аналитика и контроль, 1999, №4, с. 11—17.
33. Первова М.Г., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И. Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, №4, с. 388—392.
34. Andrews R.C., Daignault S.A., Laverdure C. e. a. Environ. Technol., 1990, v. 11, №7, p. 685—694.
35. Zou H., Xu X., Zhang J., Zhu Z. Chemosphere, 1995, v. 30, p. 2219—2225.
36. Kronberg L., Franzen R. Environ. Sci. Technol., 1993, v. 27, p. 1811—1818.
37. Zwiener C., Kronberg L. Fresenius` J. Anal. Chem., 2001, v. 371, №5, p. 591—597.
38. Хромченко Я.Л., Руденко Б.А. Химия и технол. воды, 1981, т. 3, №1, с. 22—55.
39. Хромченко Я.Л. Там же, 1987, т. 9, №5, с. 422—426.
40. Вырясов М.Б., Никитин Ю.С. Вестник МГУ, 1988, т. 29, №2, с. 190—199.
41. Дмитриев М.Т., Христова В. Гигиена и санитария, 1991, №3, с. 85—86.
42. Пилипенко А.Т., Милюкин М.В., Тулюпа Ф.М. Химия и технол. воды, 1991, т. 13, №9, с. 805—843.
43. Милюкин М.В. Там же, 1998, т. 20, №1, с. 92—98.
44. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Ж. аналит. химии, 1999, т. 54, №9, с. 949—956.
45. Namiesnik J., Gorecki T., Biziuk M., Torres L. Anal. Chim. Acta, 1990, v. 237, p. 1—60.
46. Kuran P., Sojak L. J. Chromatogr. A, 1996, v. 733, p. 119—141.
47. Biziuk M., Przyjazny A. J. Chromatogr. A, 1996, v.733, p. 417—448.
48. Пилипенко А.Т., Милюкин М.В., Кузема А.С., Тулюпа Ф.М. Ж. аналит. химии, 1988, т. 43, №1, с. 136—142.
49. Yasuhara A., Morita M., Fuwa K. J. Chromatogr., 1985, v. 328, p. 35—48.
50. Mehran M.F., Cooper W.J., Golkar N. e. a. J. High Resolut. Chromatogr., 1991, v. 14, №11, p. 745—750.
51. Gerbino T.C., Castello G., D'Amato G. J. Chromatogr., 1992, v. 609, №1, p. 289—296.
52. Mehran M.F., Cooper W.J., Jennings W. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1994, v. 7, №4, p. 215—217.
53. Castello G., Timossi A., Gerbino T.C. J. Chromatogr., 1990, v. 522, p. 329—343.
- Nicholson A.A., Meresz O., Lemyk B. Anal. Chem., 1977, v. 49, №6, p. 814—819.
55. Boyce S.D., Hornig J.F. Water Research, 1983, v. 17, №6, p. 685—697.
56. Grob K., Habich A. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1983, v. 6, №1, p. 11—15.
57. Grob K. J. Chromatogr., 1984, v. 299, p. 1—11.
58. Temmerman I.F.M.M., Quaghebeur D.J.M. J. High Resolut. Chromatogr., 1990, v. 13, №5, p. 379—381.
59. Dingyuan H., Jianfei T. Anal. Chem., 1991, v. 63, №18, p. 2078—2080.
60. Biziuk M., Polkowska Z., Gorlo D. et al. Anal.Chem., 1995, v. 40, №3, p. 299—307.
61. Mieure J.P. J. Am. Water Works Assoc., 1977, v. 69, №1, p. 60—62.
62. Richard J.J., Jimk G.A. Ibid., 1977, v. 69, №1, p. 62—64.
63. Trussell A.R., Umphres M.D. Ibid., 1978, v. 70, №11, p. 595—603.
64. Nicholson B.C., Bursill D.B., Couche D.J. J. Chromatogr., 1985, v. 325, №1, p. 221—230.
65. Inoko M., Tsychiya M., Matsuno T. Environ. Pollut. Ser. B., 1984, v. 7, p. 129—140.
66. Varma M.M., Siddique H.R., Doty K.T., Machis A. J. Am. Water Works Assoc., 1979, v. 71, p. 389—392.
67. Trussell A.R., Umphres H.D., Leong L.Y., Trussell R.R. Ibid., 1979, v. 71, p. 385—389.
68. Castello G., Gerbino T.C., Kanitz S. J. Chromatogr., 1986, v. 351, p. 165—167.
69. Mehran M.F., Slifker R.A., Cooper W.J. J. Chromatogr. Sci., 1984, v. 22, №6, p. 241—243.
70. Otson R., Williams D.T., Bothwell P.D. Environ. Sci. Technol., 1979, v. 13, №8, p. 936—939.
71. Dressman R.C., Stevens A.A., Fair J., Smith B. J. Am. Water Works Assoc., 1979, v. 71, p. 392—396.
72. Колб Б. Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, №11, с. 1171—1180.
73. Apfalter S., Krska R., Linsinger T. e. a. Fresenius` J. Anal. Chem., 1999, v. 364, №7, p. 660—665.
74. Dietz E.A., Singley K.F. Anal. Chem., 1979, v. 51, №11, p. 1809-1814.
75. Kolb B., Auer M., Pospisil P. J. Chromatogr., 1983, v. 279, p. 341—345.
76. Mehran M., Cooper W.J., Jennings W. J. Chromatogr. Sci., 1986, v. 24, p. 142—146.
77. Herzfeld D., van der Gun K.-D., Louw R. Chemosphere, 1989, v. 18, №7—8, p. 1425—1430.
78. Малышева А.Г., Сотников Е.Е., Растянико Е.Г. Гигиена и санитария, 1993, №10, с. 69—70.
79. Huber M., Estermann G., Bonn G. Fresenius`Z. Anal. Chem., 1988, v. 331, №5, p. 486—489.
80. Koch J., Voelker P. Acta. Hydrochim. Hydrobiol., 1996, v. 24, №4, p. 179—184.
81. ПНД Ф 14.1.71-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих галогенорганических соединений в сточных водах методом ГЖХ. М.: Мин. охраны окруж. среды РФ, 1996, 14 с.
82. ПНД Ф 14.1:2.4.10-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих хлорированных углеводородов в питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных водах методом газожидкостной хроматографии. М.: Мин. охраны окруж. среды РФ, 1995, 25 с.
83. РД 52.24.137-93. Методические указания. Газохроматографическое определение летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Ростов-на-Дону, 1993, 19 с.
84. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией. М.: Госстандарт России, 2000, 16 с.
85. Витенберг А.Г. Ж. аналит. химии, 1991, т. 46, №11, с. 2139—2160.
86. Vandegriff S.A. J. Chromatogr. Sci., 1988, v. 26, №10, p. 513—516.
87. Ho J.S.-Y. Ibid., 1989, v. 27, №2, p. 91—103.
88. Lepine L., Archambault J.-Fr. Anal. Chem., 1992, v. 64, №7, p. 810—814.
89. Хромченко Я.Л., Руденко Б.А. Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, №5, с. 924—929.
90. Chen T.-C., Her G.-R. J. Chromatogr.A., 2001, v. 927, p. 229—235.
91. Zygmunt B. Ibid., 1996, v. 725, p. 157—163.
92. Buszka P.M., Rose D.L., Ozuna G.B., Groschen G.E. Anal. Chem., 1995, v. 67, p. 3659—3667.
93. Slaets S., Laturnus F., Adams F.C. Fresenius` J. Anal. Chem., 1999, v. 364, №1/2, p. 133—140.
94. Lee M.-R., Lee J.-S., Hsiang W. -S., Chen C.-M. J. Chromatogr. A., 1997, v. 775, №1—2, p. 267—274.
95. Lebel G.L., Williams D.T. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1995, v. 60, №2—4, p. 213—220.



96. Renberg L. Anal. Chem., 1978, v. 50, № 13, p. 1836—1838.
97. Biziuk M., Polkowska Z. Analyst, 1990, v. 115, № 4, p. 393—397.
98. Pedersen-Bjergaard S., Greibrokk T. Anal. Chem., 1993, v. 65, № 15, p. 1998—2002.
99. Zhang Z., Yang M.J., Pawliszyn J. Anal. Chem., 1994, v. 66, № 17, p. 844—853.
100. Столяров Б.В., Еникеева А.Г., Климова И.О., Макаров Л.И. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, № 11, с. 1805—1812.
101. Santos F.J., Galceran M.T., Fraise D. J. Chromatogr. A., 1996, v. 742, p. 181—189.
102. Rosenberg E., Silgoner J., Grasserbauer M. ICP Inf. Newslett., 1996, v. 22, № 3, p. 194—195.
103. Nilsson T., Ferrari R., Facchetti S. Anal. Chim. Acta, 1997, v. 356, p. 113—123.
104. Ells B., Barnett D.A., Froese K. e. a. Anal. Chem., 1999, v. 71, p. 4747—4752.
105. Husain S., Narsimha R., Aluis S.N., Rao R.N. J. Chromatogr., 1992, v. 600, № 2, p. 316—319.
106. Hashimoto S., Otsuki A. J. High Resolut. Chromatogr., 1998, v. 21, № 1, p. 55—58.
107. Ko Y.-W., Gremm T.J., Abbt-Braun G. e. a. Fresenius`J. Anal. Chem., 2000, v. 366, p. 244—248.
108. Martinez D., Farre J., Borrull F. e. a. J. Chromatogr. A., 1998, v. 808, № 1—2, p. 229—236.
109. Martinez D., Borrull F., Calull M. Ibid., 1998, v. 827, № 1, p. 105—112.
110. Martinez D., Borrull F., Calull M. Ibid., 1999, № 1—2, p. 187—196.
111. Ahrer W., Buchberger W. Fresenius`J. Anal. Chem., 1999, v. 365, p. 604—609.
112. Barth R.C., Fair P.S. J. Am. Water Works Assoc., 1992, v. 84, № 11, p. 94—98.
113. Pawlowski-Vonderheide A.M., Munch D.J., Munch J.W. J. Chromatogr. Sci., 1997, v. 35, № 7, p. 293—301.
114. Clemens M., Schoeler H.F. Fresenius`J. Anal. Chem., 1992, v. 344, p. 47—49.
115. Чмиль В.Д. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2232—2234.
116. Иванов В.И., Курпель В.В., Газиев Г.А. Гигиена и санитария, 1989, № 11, с. 41—42.
117. Neitzel P.L., Walther W., Nestler W. Fresenius` J. Anal. Chem., 1998, v. 361, № 3, p. 318—323.
118. Benanon D., Acobas F., Sztajnbock P. Water Research, 1998, v. 32, № 9, p. 2798—2806.
119. Aikawa B., Burk R.C. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1997, v. 66, № 3, p. 215—224.
120. Sarrion M.N., Santos F.J., Galceran M.T. J. Chromatogr. A, 1999, v. 859, p. 159—171.
121. Sinkkonen S., Kolehmainen E., Paasivirta J. e. a. Ibid., 1995, v. 318, p. 391—396.
122. Ozawa H., Tsukioka T. Analyst, 1990, v. 115, № 10, p. 1343—1347.
123. Ozawa H. J. Chromatogr., 1993, v. 644, № 2, p. 375—382.
124. Scott B.F., Alae M. Water Anal. Reseach J. Can., 1998, v. 33, № 2, p. 279—293.
125. Линберг Л.Ф., Попов С.А. Ж. аналит. химии, 1987, т. 42, № 1, с. 139—144.
126. Гончаров В.В., Горюнова В.В., Тульчинский В.М. Зав. лаб., 1992, т. 58, № 3, с. 15—18.
127. Герасимова В.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1999, № 7, с. 657—665.
128. Renberg L. Gas chromatographic determination of chlorophenols in environmental samples, Stockholm, 1981, 135 p.
129. Hajslova J., Kocourek V., Zemanova I. e. a. J. Chromatogr., 1988, v. 439, № 2, p. 307—316.
130. Демьянов И.И. Ж. аналит. химии, 1992, т. 47, № 12, с. 1942—1966.
131. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, с. 381—382.
132. Puig D., Barcelo D. Trends Anal. Chem., 1996, v. 15, № 8, p. 362—375.
133. Rodriguez I., Llompart M.P., Cela R. J. Chromatogr. A., 2000, v. 885, № 1—2, p. 291—304.
134. Бродский Е.С., Ключев Н.А., Жильников В.Г. и др. Ж. аналит. химии, 1991, т. 46, № 10, с. 2027—2034.
135. Чмиль В.Д., Бродская Н.М., Барвинченко В.Н., Погорелый В.К. Там же, 1992, т. 47, № 3, с. 478—483.
136. Коренман Я.И., Нидфалиев С.И. Зав. лаб., 1995, т. 61, № 2, с. 1—4.
137. Malissa A., Szolgyenyi G., Winsaner K. Fresenius`Z. Anal. Chem., 1985, v. 321, № 1, p. 17—26.
138. Masi O.H., Gulick W.M. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1987, v. 10, № 12, p. 647—649.
139. Muzmann P., Levsen K., Radeck W. Fresenius`J. Anal. Chem., 1994, v. 348, № 10, p. 654—659.
140. Crepn M.A., Cardenas S., Gallero M., Valcarcel M. J. Chromatogr. A, 1999, v. 830, № 1, p. 165—170.
141. Turnes M.I., Rodriguez I., Mejuto M.C., Cela R. Ibid., 1994, v. 683, p. 21—29.
142. Schilling R., Clarkson P.J., Cooke M. Fresenius` J. Anal. Chem., 1998, v. 360, № 1, p. 90—94.
143. Turnes I., Rodriguez I., Garcia C.M., Cela R. J. Chromatogr. A, 1996, v. 743, p. 283—292.
144. Rodriguez I., Mejuto M.C., Bollain M.H., Cela R. Ibid., 1997, v. 786, № 2, p. 285—292.
145. Bagheri H., Saraji M. Ibid., 2001, v. 910, № 1, p. 87—93.
146. Kim H., Kim K.-R. Ibid., 2000, v. 886, № 1, p. 87—96.
147. ПНД Ф 14.1.42-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций фенола в сточных водах методом газожидкостной хроматографии. М.: Мин. охраны окруж. среды РФ. 1996. 13 с.
148. Гончаров В.В., Горюнова В.В., Тульчинский В.М. Зав. лаб., 1992, т. 58, № 9, с. 10—12.
149. Frebortova J., Tatarkovicova V. Analyst, 1994, v. 119, № 7, p. 1519—1523.
150. Pocurull E., Calull M., Marce R.M., Borrull F. J. Chromatogr. A, 1996, v. 719, p. 105—112.
151. Puig D., Barcelo D. Anal. Chim. Acta, 1995, v. 311, № 1, p. 63—69.
152. Puig D., Barcelo D. J. Chromatogr. A, 1996, v. 733, p. 371—381.
153. Castillo M., Pruig D., Barcelo D. Ibid., 1997, v. 778, № 1—2, p. 301—313.
154. Pruig D., Barcelo D. Ibid. A, 1997, v. 778, № 1—2, p. 313—319.
155. Pocurull E., Marce R.M., Borrull F. Ibid., 1996, v. 738, p. 1—9.
156. Eder K., Buchmeiser M.R., Bonn G.K. Ibid., 1998, v. 810, p. 43—52.
157. Ambrose D.L., Fritz J.S., Buchmeiser M.R. e. a. Ibid., 1997, v. 786, p. 259—268.
158. Di Corcia A., Bellioni A., Madbouly M.D., Marchese S. Ibid., 1996, v. 733, p. 383—393.
159. Wissiack R., Rosenberg E., Grasserbauer M. Ibid., 2000, v. 896, № 1—2, p. 159—170.
160. Buehholz K.D., Pawliczyn J. Anal. Chem., 1994, v. 66, p. 160—167.
161. Moder M., Schrader S., Franck U., Popp P. Fresenius` J. Anal. Chem., 1997, v. 357, № 3, p. 326—332.
162. Bartak P., Cap L. J. Chromatogr. A, 1997, v. 767, № 1—2, p. 171—175.

163. Lee M.-R., Yeh Y.-C., Hsiang W.-S., Hwang B.-H. Ibid., 1998, v. 806, p. 317—324.
164. Coultts R.T., Hargesheimer E.E., Pasutto F.M. J. Chromatogr., 1979, v. 179, p. 291—299.
165. Mathew J., Elzerman A.W. Anal. Lett., 1981, v. 14, № 16, p. 1351—1361.
166. Renberg L., Lindstrom K. J. Chromatogr., 1981, v. 214, p. 327—334.
167. Abrahamsson K., Xie T.M. Ibid., 1983, v. 279, p. 199—208.
168. Lee H.B., Weng L.D., Chau A.S. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1984, v. 67, № 4, p. 789—794.
169. Lee H.B., Hong-You R.L., Fowlie P.J.A. Ibid., 1989, v. 72, № 6, p. 979—984.
170. Sithole B.B., Williams D.T., Lastoria C., Robertson J.L. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1986, v. 69, № 3, p. 466—473.
171. Dano S.D., Chambon P., Chambon R., Sanou A. Analusis, 1986, v. 14, № 10, p. 538—542.
172. Кульбич Т.С., Козлова В.С. Ж. аналит. химии, 1990, т. 45, № 2, с. 367—371.
173. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И., Назаров А.С. Аналитика и контроль, 2001, т. 5, № 1, с. 70—74.
174. Janda V., van Langenhove H. J. Chromatogr., 1989, v. 472, № 1, p. 327—330.
175. Ballesteros E., Gallego M., Valcarcel M. Ibid., 1990, v. 518, № 1, p. 59—67.
176. Korhonen I.O.O., Knuutinen J. Ibid., 1983, v. 256, p. 133—142.
177. Sojo L.E., Djauhari J. J. Chromatogr. A, 1999, v. 840, № 1, p. 21—30.
178. Bao M.L., Pantani F., Barbieri K. e. a. Chromatographia, 1996, v. 42, № 3/4, p. 227—233.
179. Rodriguez I., Turnes M.I., Mejuto M.C., Cela R. J. Chromatogr. A, 1996, v. 721, p. 297—304.
180. Rodriguez I., Bollain M.H., Garcia C.M., Cela R. Ibid., 1996, v. 733, p. 405—416.
181. Louter A.J.H., Jones P.A., Jorritsma J.D. e. a. J. High Resolut. Chromatogr., 1997, v. 20, № 7, p. 363—368.
182. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Фенолы. Анализ воды: органические микропримеси, С.-Петербург: ТЕЗА, 1995, с. 130—145.
183. РД 52. 24. 487-95. Методические указания. Газохроматографическое определение фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах. Ростов-на-Дону, 1995, 27 с.
184. Lamparski L.L., Nestruck T.J. J. Chromatogr., 1978, v. 156, p. 143—151.
185. Bengtsson G. J. Chromatogr. Sci., 1985, v. 23, № 9, p. 397—401.
186. Демьянов П.И., Хименес М.П., Петросян В.С. Ж. орган. химии, 1992, т. 28, № 8, с. 1677—1683.
187. Renberg L. Chemosphere, 1981, v. 10, № 7, p. 767—773.
188. Booth R.A., Lester J.N. J. Chromatogr. Sci., 1994, v. 32, № 7, p. 259—264.
189. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Потемкин М.В. и др. Аналитика и контроль, 2001, т. 5, № 2, с. 162—167.
190. Lee H.B., Weng L.D., Chan S.Y. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1984, v. 67, № 6, p. 1086—1091.
191. Богдашкина В.И., Демьянов П.И., Хименес М.П., Петросян В.С. Вестн. МГУ, 1989, т. 30, № 4, с. 380—384.
192. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.:Химия, 1996, 319 с.
193. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. СПб.: Теза, 1999, 623 с.
194. Прокофьев А.К. Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 11, с. 1799—1817.
195. Ключев Н.А. Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 2, с. 163—172.
196. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочное издание. М.: «Колос», 1983, 304 с.
197. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. М.: «Колос», 1992, т. 1, 567 с., т.2, 414 с.
198. Lang V. J. Chromatogr., 1992, v. 595, № 1-2, p. 1—43.
199. Fuoko R., Colombini M.P. Microchem. J., 1995, v. 51, p. 106—121.
200. Hess P., Boer J., Cofino W.P. e. a. J. Chromatogr. A., 1995, v. 703, № 1—2, p. 417—465.
201. Font G., Manes J., Molto J.C., Pico Y. Ibid., 1996, v. 733, p. 449—471.
202. Федоров Л. А., Мясоєдов Б. Ф. Успехи химии, 1990, т.59, № 11, с. 1818—1866.
203. Ключев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде. М.: Изд-во «Джеймс», 2000, 48 с.
204. Ключев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н. Диоксины в России. М., 2001, 212 с.