

УДК 543. 31:543.544:543.8

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ

Е.А. Сырбу, И.А. Ревельский, Б.И. Зирко, И.Н. Глазков, В.Г. Караваева, Ю.С. Яшин, И.П. Ефимов, Ю.А. Золотов

(кафедра аналитической химии)

**Предложен способ прямого определения суммарного содержания хлор- и серосодержащих органических соединений в воде наряду с неорганическими примесями, основанный на сочетании высокотемпературной конверсии этих соединений в атмосфере кислорода с последующим их ионохроматографическим определением. Предел обнаружения составляет около  $10^{-6}$  и  $10^{-5}\%$  соответственно для хлор- и серосодержащих органических примесей и около  $5 \cdot 10^{-8}\%$  и  $5 \cdot 10^{-7}\%$  – для соответствующих неорганических соединений.**

Анализ вод на содержание органических и неорганических примесей является одним из основных вопросов при решении задач, связанных с уменьшением загрязнения окружающей среды.

В настоящее время эколого-аналитический контроль органических соединений в воде основан на пробоподготовке и концентрировании и последующем хроматографическом (чаще всего газохроматографическом или хромато-масс-спектрометрическом) определении части нормируемых компонентов смеси экстракта, что требует больших затрат времени на пробоподготовку и проведение самого анализа.

Существующая методология экологического контроля окружающей среды предусматривает определение ограниченного числа нормируемых соединений (менее 10% всех нормируемых в воде и воздухе соединений), при этом ненормируемые соединения, многие из которых опасные, не подлежат определению вообще. Наиболее опасные экотоксиканты относятся к галоид-, серо-, фосфор- и азотсодержащим органическим соединениям. ПДК более чем 98% всех нормируемых соединений составляют  $10^{-5}$  –  $10^{-7}\%$ .

В большинстве случаев анализ проводится методом капиллярной газовой хроматографии (75–80 %) и более редко (20–25 %) – при использовании хромато-масс-спектрометрии. Высокоэффективная жидкостная хроматография применяется еще реже. Пробоподготовка и концентрирование используются в большинстве анализов, хотя возможен прямой анализ водных растворов [1]. Полный анализ вод по индивидуальным соединениям является нереальной задачей из-за большого количества загрязняющих веществ. В последние

годы для характеристики качества воды наряду с хроматографическими методами используют методы определения суммарного содержания органических соединений (ТОС) и адсорбируемых хлорорганических соединений (АОХ).

Определение суммарного содержания органических соединений возможно во всех видах вод: поверхностных, подземных, питьевой, сточных и др. Предел обнаружения составляет около  $10^{-5}\%$ , а время одного определения около 5 мин. Объем анализируемой пробы – не более 0.1 мл [2].

При определении суммарного содержания адсорбируемых хлорсодержащих органических соединений [3, 4] проба воды объемом 100 мл пропускается через короткий слой свободного от хлора активированного угля (содержание хлора не более  $10^{-3}$  –  $10^{-4}\%$ ), затем уголь промывается (для удаления неорганических хлоридов), отмытый уголь переносится в высокотемпературный кварцевый реактор, где в потоке кислорода производится его сожжение и превращение хлорсодержащих органических соединений в хлористый водород, который после осушки серной кислотой определяется кулонометрическим титрованием. Предел обнаружения составляет  $10^{-6}$ – $10^{-7}\%$ . Он ограничен, в основном, степенью чистоты используемого для адсорбции примесей угля (по хлору). Метод АОХ применяется, в основном, для анализа сточных вод, хотя возможно его применение и для других типов вод.

Недостатком метода является то, что он не позволяет проводить (в связи с применением кулонометрического титрования) раздельного определения суммарного содержания хлор-, бром- и иодсодержащих

органических веществ [5, 6, 7], что представляет практический интерес.

Необходимо отметить, что метода определения суммарного содержания сероорганических примесей, аналогичного АОХ, не существует в связи с отсутствием на рынке угля соответствующего качества.

В настоящее время наиболее чувствительным, высокоселективным и экспрессным методом определения неорганических галоид- и серосодержащих примесей в воде является метод ионной хроматографии (ИХ). Метод позволяет существенно сократить время анализа, повысить его чувствительность и селективность.

Для многоэлементного анализа индивидуальных органических соединений применяют комбинацию различных способов разложения веществ с ионохроматографическим анализом поглотительного раствора. ИХ имеет явное преимущество при анализе многоэлементных органических соединений, давая возможность быстрого определения нескольких элементов в одной пробе [8, 9].

Определение раздельного суммарного содержания галоид- и серосодержащих органических соединений на следовом уровне в воде с использованием ионной хроматографии и других методов не проводилось.

Быстрое определение суммарного содержания в воде всех галоид-, серо-, фосфор- и азотсодержащих (наиболее опасных) примесей является актуальной задачей, решение которой позволит проводить быстрый скрининг проб на содержание наиболее опасных экотоксикантов (с целью отбора отдельных проб для детального хромато-масс-спектрометрического исследования) и организовать экономически эффективный и действенный контроль за источниками загрязнения окружающей среды.

Целью настоящего исследования является изучение возможности определения суммарного содержания органических и неорганических хлор- и серосодержащих примесей в воде на уровне следов.

### Экспериментальная часть

Работу проводили на установке, состоящей из высокотемпературной печи, проточного кварцевого реактора со съемным приемником на выходе из него и ионного хроматографа, работающего в режиме *off-line*, который включал насос высокого давления, защитную предколонку модели AG4A-SC, разделительную колонку модели AS4A длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4 мм, и электрохимическую микромембранную систему подавления (ASRS-1) фирмы «Dionex». В качестве детектирующего устройства

использовали кондуктометрический детектор фирмы «Instrumatuc», для регистрации сигнала – самописец фирмы «Linear». Ионный хроматограф оснащен также краном-дозатором с объемом петли 400 мкл. Ввод пробы в реактор осуществляли шприцем (фирма «Hamilton») объемом 10 мкл, а в ионный хроматограф – шприцем объемом 1 мл.

Для приготовления стандартных растворов анионов использовали соли соответствующих кислот KCl и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду, полученную на установке с ионообменниками и активированным углем, с сопротивлением 16.5–17.5 МОм. Все растворы органических соединений готовили на основе ацетона фирмы «VEB Laborchemie Apolda». В качестве модельных органических веществ использовали *o*-дихлорбензол, хлорнонан и 1,4-дихлорбутан фирмы «Polyscience Co.», степень чистоты которых была выше 99%. Скорость подачи элюента (1.5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 1.5 мМ NaHCO<sub>3</sub> в деионизованной воде) составляла 2 мл/мин.

### Результаты и обсуждение

Были изучены пределы обнаружения по хлорид- и сульфат-ионам при использовании новой системы подавления фоновой проводимости элюента – системы электрохимического микромембранного подавителя модели ASRS-1 фирмы «Dionex» при прямом анализе вод. Предел прямого обнаружения для иона Cl<sup>-</sup> составил 5·10<sup>-10</sup>, а для иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 5·10<sup>-9</sup> г/мл, при этом объем анализируемой пробы составлял 0.4 мл.

При изучении условий, необходимых для количественного поглощения хлористого водорода и оксидов серы, образующихся при конверсии органических веществ из потока кислорода, работу проводили с абсорберами, изготовленными из стекла и установленными на выходе из кварцевого реактора. Объем абсорберов составлял от 2 до 7 мл, а объем абсорбирующей жидкости (воды или элюента) – 1 мл. После окончания каждого опыта абсорбер отсоединяли от реактора, забирали из него абсорбирующую жидкость шприцем и затем вводили ее в кран-дозатор хроматографа, объем петли которого составлял 0.4 мл.

Нами была изучена возможность количественного поглощения хлористого водорода и оксидов серы, являющихся продуктами конверсии соответствующих органических веществ в атмосфере кислорода при высокой температуре (они могут присутствовать в воздухе и других газах как неорганические примеси).

В качестве поглотителя этих газов были изучены деионизованная вода и раствор элюента, приготовлен-

Таблица 1

**Определение содержания хлорорганических соединений  
в воде при прямом анализе их водного раствора\***

Наименование соединения	Объем пробы, мкл	Содержание Cl-иона в воде, %	
		заданное	найденное
<i>o</i> -Дихлорбензол	1	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
Хлорнонан	2	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$
Хлорнонан	1	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
1,4-Дихлорбутан	1	$4 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$

\*В таблице приведены средние данные из трех параллельных определений (относительное стандартное отклонение составляло не более 7 %).

ный из этой воды. Раствор элюента как абсорбирующий раствор на первый взгляд казался более предпочтительным, так как в этом случае исключался отрицательный пик, мешающий определению фторид- и частично хлорид- ионов, регистрируемый обычно при использовании воды как поглотителя. В то же время было замечено, что при вводе пробы стандартного раствора, приготовленного на основе элюента, стоявшего некоторое время, на хроматограмме наблюдается пик, соответствующий карбонатному иону, мешающий определению ионов фторида и хлорида. Его пик делился с пиком хлорид-иона лишь частично. Недостатком использования элюента в качестве поглощающего раствора является также и то, что в этом случае нельзя использовать концентрационную колонку, обеспечивающую снижение предела обнаружения по сравнению с прямым анализом абсорбирующего раствора.

В связи с этим все дальнейшие исследования проводили при использовании в качестве абсорбирующего раствора деионизованной воды. При выборе скорости потока кислорода через реактор были учтены как литературные данные по количественной конверсии галоид- и серосодержащих органических соединений (присутствовавших в органических растворах) в потоке кислорода при высокой температуре, так и необходимость исключения существенного уноса воды из абсорбера во время определения. Проведенные исследования показали, что оптимальная скорость кислорода составляет 25 – 50 мл/мин.

Во многих работах по элементному анализу была рассмотрена количественная конверсия в атмосфере кислорода различных по строению и составу соответствующих хлор- и серосодержащих органических со-

единений до хлористого водорода и оксидов серы (наряду с диоксидом серы), поэтому мы не проводили обширного исследования конверсии различных хлор- и серосодержащих соединений в наших условиях. Мы изучили конверсию всего трех хлорорганических соединений (хлорнонан, 1,4-дихлорбутан и *o*-дихлорбензол) до хлористого водорода при вводе пробы водного раствора каждого из них в реактор в потоке кислорода, очищенного от примесей. Температура реактора составляла 900°. Объем анализируемой пробы составлял 1 – 10 мкл. Полученные данные приведены в табл.1.

Как видно из приведенных в табл.1 данных, расхождение между заданными и найденными количествами не превышало в среднем 5 %, что свидетельствовало как о количественной конверсии изученных хлорорганических соединений до хлористого водорода, так и о его полном поглощении из потока кислорода в выбранных нами условиях.

Для определения неорганических хлоридов и сульфатов пробы воды вводили непосредственно в ионный хроматограф, причем водопроводную воду пришлось разбавить в 4 раза деионизованной водой для более точного определения высот пиков хлорид- и сульфат-ионов на максимальной чувствительности. Относительное стандартное отклонение не превышало 7 %. Результаты определения общего содержания неорганических и органических хлор- и серосодержащих примесей (в пересчете на хлор и серу соответственно) приведены в табл. 2.

С целью определения общего содержания хлор- и серосодержащих органических примесей в различных типах вод в реактор вводили 10 мкл исследуемого типа воды при температуре 900° и скорости потока кислорода 25 мл/мин. Продукты высокотемпературной конверсии на выходе из реактора поглощались в течение 2–3 мин ловушкой, содержащей 1 мл деионизованной воды. Были проанализированы такие воды, как деионизованная, водопроводная и ключевая вода «Святой источник», имеющаяся в продаже в торговой сети.

Принципиальное значение при разработке способа прямого определения суммарного содержания галоид- и серосодержащих органических соединений в воде имеет исключение влияния присутствующих неорганических примесей на результат определения. С целью выяснения этого вопроса в реактор вводили одинаковые объемы (20 мкл) деионизованной воды и стандартного раствора KCl и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрация которых превышала суммарное содержание хлор- и серосодер-

Т а б л и ц а 2

Общее содержание хлор- и серосодержащих органических и неорганических примесей в различных типах вод\*

Тип воды	Содержание неорганических примесей, %		Содержание органических примесей, %	
	Cl	S	Cl	S
Деионизованная	—	—	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
Водопроводная	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
«Святой источник»	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$

\* Предел обнаружения при определении общего содержания хлор- и сера органических примесей составил около  $2 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  % соответственно, а при определении соответствующих неорганических примесей –  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  %.

жащих органических соединений в воде (пробу водного раствора во всех случаях вводили со скоростью 2 мкл/с в начальную часть реактора, где температура не превышала 300°). Проведенные опыты показали, что значимого различия в результатах определения общего содержания хлора и серы при анализе обоих растворов не было, что свидетельствовало об отсутствии влияния неорганических хлор- и серосодержащих примесей на результаты определения общего содержания соответствующих органических примесей в воде.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан способ прямого одновременного определения суммарного содержания хлор- и серосодержащих органических соединений в воде (наряду с неорганическими примесями), основанный на конверсии этих соединений до хлористого водорода, оксидов серы, углекислого газа и воды, их поглощении водой и последующем ионохроматографическом анализе водного раствора. Предел обнаружения составляет около  $10^{-6}$  % (или  $10^{-8}$  г/мл), что обеспечивает возможность определения суммарного содержания

подавляющего большинства нормируемых хлор- и серосодержащих органических соединений, ПДК которых выше  $10^{-6}$  % [10].

Предлагаемый нами метод определения, в отличие от метода АОХ, обеспечивает возможность одновременного и раздельного определения суммарного содержания хлор- и серосодержащих органических соединений в воде. Кроме того, он обеспечивает возможность определения суммарного содержания соответствующих неорганических соединений. Дополнительным преимуществом этого метода является возможность его расширения с точки зрения определения других элементов (фтор, бром, иод, азот и фосфор).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ревельский И.А., Йорк Х., Золотов Ю.А. и др. // Тезисы Международного Симпозиума «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе окружающей среды». С.-Петербург, 1994. С. 44.
2. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М., 1981.
3. Бейм А.М., Белявцева Г.В., Костюшко Е.А., Махонина Е.В., Мерц В. // Тезисы Всероссийской конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 94». Краснодар, 1994. С. 7.
4. Инструкция по обслуживанию прибора «АОХ Анализатор» модели 70.10 фирмы IDC (Германия).
5. Goedknecht R.U.P. // Int. Labmate. 1988. 13. P. 53.
6. Stremming H. // Wfsser Luft und Betr. 1988. № 10. С. 16.
7. Essing A., Umland F. // Fresenius'Z. Anal. Chem. 1989. 335. С. 826.
8. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография. М., 1990.
9. Sawicki E., Mulik J.D., Wittgenstein E. Ion chromatographic analysis of environmental pollutants. N.Y., 1979.
10. Золотов Ю.А., Кимстач В.А., Кузьмин Н.М. Нейман Е.А., Попов А.А., Ревельский И.А. // Рос. хим. ж. 1993. 37. С. 20.

Поступила в редакцию 19.09.96