

УДК 543.544.064:547.52:504.064.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННИХ СТАНДАРТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ МЕТОДОМ ПЕРХЛОРИРОВАНИЯ

Е.С.Бродский, Н.А.Клюев, Д.Б.Фешин, Г.А.Калинкевич, В.Л.Русинов, Е.Н.Уломский*, О.Н.Чупахин**
Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцева РАН,
117071 Москва, Ленинский проспект, 33
*Уральский государственный технический университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 24 декабря 2001 г.

Показана возможность использования фторсодержащих соединений в качестве внутренних стандартов при скрининговом определении полихлорированных бифенилов методом перхлорирования с использованием газовой хроматографии.

Бродский Ефим Соломонович – ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцева РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: молекулярная масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, аналитические исследования нефтей и объектов окружающей среды.

Автор более 350 публикаций и трех монографий.

Клюев Николай Алексеевич – заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцева, кандидат химических наук.

Область научных интересов: теоретическая и органическая химия, молекулярная масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, аналитические исследования в области медицины и экологии.

Автор более 450 публикаций и 30 изобретений.

Фешин Денис Борисович – научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцева РАН.

Область научных интересов: органический синтез, экотоксикология, проблемы анализа стойких органических загрязнителей.

Автор 13 публикаций.

Определение полихлорированных бифенилов (ПХБ) является одной из важнейших задач экологического исследования и мониторинга. Хотя для определения ПХБ имеются достаточно надежные методы, такие как газовая хроматогра-

Русинов Владимир Леонидович – профессор кафедры органической химии Уральского государственного технического университета, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, медицинская химия, исследование структуры сложных органических соединений.

Автор более 200 публикаций, 50 изобретений и 1 монографии.

Уломский Евгений Нарциссович – доцент кафедры органической химии Уральского государственного технического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: синтез новых полиазотистых гетероциклических соединений и исследование механизмов их образования.

Автор более 50 публикаций и 10 изобретений.

Чупахин Олег Николаевич – директор Института органического синтеза УрО РАН, заведующий кафедрой органической химии Уральского государственного технического университета УПИ, доктор химических наук, академик РАН.

Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, медицинская химия, химия объектов окружающей среды, исследование структуры сложных органических соединений.

Автор более 500 публикаций, 100 изобретений и 6 монографий.

фия с электронозахватным детектированием (ГХ-ЭЗД), газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС), большой интерес проявляется к экспресс-методам, которые могли бы ускорить и облегчить определение ПХБ в объектах окружаю-

щей среды и использоваться для скринингового анализа.

Часто целесообразно использовать двухстадийную схему исследования, когда на первой стадии применяется более дешевая и производительная скрининговая методика, позволяющая отсеивать пробы с низким содержанием ПХБ и отбирать пробы, в которых подозреваются высокие концентрации этих соединений, для последующего анализа на второй стадии более надежными методами.

Существующие методы скрининг-контроля, такие как биотестирование, в том числе весьма чувствительный иммуноферментный метод [1], недостаточно селективны и специфичны. Поэтому актуален вопрос разработки скрининговой методики обнаружения ПХБ инструментальными методами. Немаловажным фактором является то, что такая методика должна быть реализована на приборах, имеющихся в контрольных лабораториях. Наиболее подходящим методом, который легко может быть освоен в аналитических лабораториях системы Госкомприроды, экологического контроля и Санэпиднадзора и аппаратура для которого имеется в большинстве этих лабораторий, является газовая хроматография.

В качестве скрининговых методов предлагалось использовать дехлорирование ПХБ до незамещенного бифенила, который затем определялся методом газовой хроматографии (ГХ) [2], или перхлорирование до декахлорбифенила, который определялся с помощью ГХ-ЭЗД [3].

Последний метод имеет ряд преимуществ. Во-первых, электронозахватный детектор обладает большой селективностью к хлорсодержащим соединениям, кроме того, в области элюирования декахлорбифенила практически отсутствуют наложения со стороны других соединений. Во-вторых, все многочисленные конгенеры ПХБ, содержащиеся в анализируемой смеси, превращаются в одно соединение – декахлорбифенил, концентрация которого равна сумме концентраций всех представителей этого класса в смеси, а ЭЗД очень чувствителен к декахлорбифенилу.

Методика US EPA Method 508A определения ПХБ перхлорированием основана на использовании в качестве перхлорирующего агента $SbCl_5$ в присутствии железного катализатора и смеси $AlCl_3:S_2Cl_2$ и SO_2Cl_2 в соотношении 1:2:1000 [3]. Однако при применении $SbCl_5$ необходимо соблюдать меры взрывобезопасности как на стадии проведения реакции (термостатирование при $270^\circ C$), так и на стадии разложения реакционной смеси.

Эта методика в дальнейшем была видоизменена для определения полихлордibenзодиоксинов (ПХДД) и полихлордibenзофуранов (ПХДФ) методом перхлорирования и определения полученных продуктов методом ГХ-ЭЗД [4-6].

Реакцию перхлорирования диоксинов и родственных соединений проводили путем их реакции с хлористым сульфуром SO_2Cl_2 в присутствии алюминиевых опилок и порошкообразной серы 4 часа при $70^\circ C$ [5]. Была показана возможность реализации реакции перхлорирования дибензодиоксинов, дибензофуранов, бифенилов и некоторых других полициклических ароматических соединений в препаративном масштабе с достаточно высоким выходом конечных продуктов (более 90%). При проведении такой реакции с ультрамалыми количествами диоксинов выход был существенно меньше (диапазон 20-40%). Тем не менее полученные результаты показали принципиальную возможность реализации метода перхлорирования в виде скрининговой методики определения ПХДД, ПХДФ и родственных соединений.

Этот способ был усовершенствован с целью разработки простой, надежной и безопасной методики определения ПХБ [7]. Экстракт анализируемой пробы в 0.2-0.3 см³ органического растворителя (хлористый метилен, гексан, ацетон) помещали во флакон с завинчивающейся крышкой с тефлонированной прокладкой вместимостью 1.5 см³. Раствор упаривали при температуре около $40^\circ C$ в слабом токе азота. Затем во флакон помещали 40 мг дюралюминиевых опилок, 9 мг порошкообразной серы и 200-300 мкл SO_2Cl_2 . Флакон закрывали и термостатировали 2 часа при $105^\circ C$, затем охлаждали до комнатной температуры. SO_2Cl_2 упаривали, раствор экстрагировали гексаном, экстракт пропускали через многослойную колонку с модифицированным силикагелем и анализировали методом ГХ-ЭЗД или ГХ-МС.

При использовании метода перхлорирования задача определения общего количества ПХБ сводится к газохроматографическому анализу продуктов реакции после сравнительно несложной очистки. Цель анализа – определение содержания декахлорбифенила (ДХБ) и контроль полноты превращения исходных ПХБ. Для надежного определения ДХБ и контроля степени превращения исходных ПХБ необходимо использовать внутренний стандарт.

Обычно в анализе используются внутренние стандарты двух родов: стандарты-имитаторы и собственно внутренние стандарты [8].

Внутренние стандарты-имитаторы служат

для определения концентрации определяемых компонентов, моделируя их поведение в процессе пробоподготовки и анализа. Стандарты-имитаторы добавляются к пробе перед началом анализа или определенных процедур пробоподготовки. Собственно внутренние стандарты служат для контроля работы аппаратуры и возможного разложения лабильных соединений.

При анализе продуктов перхлорирования ПХБ к внутреннему стандарту-имитатору предъявляются следующие требования:

- он должен иметь структурное сходство с определяемыми соединениями и участвовать в реакции перхлорирования так же, как и эти соединения;

- хроматографическое время выхода стандарта должно быть близким к времени выхода ДХБ;

- он должен быть стабильным и не разлагаться в процессе реакции перхлорирования и ГХ анализа.

Все эти требования удовлетворяет фторбифенил или 4,4'-дифторбифенил. Последний был выбран в качестве внутреннего стандарта-имитатора для определения ПХБ в объектах ок-

ружающей среды, пищевых продуктах и технических материалах. Он добавлялся к анализируемой пробе в количестве 50 мкг, участвовал в реакции перхлорирования вместе с имеющимися в пробе ПХБ, превращаясь в 4,4'-дифтороктахлорбифенил.

Была произведена проверка эффективности перхлорирования 4,4'-дифторбифенил при стандартных условиях реакции. Наблюдалось полное его превращение в 4,4'-дифтороктахлорбифенил. Структура этого соединения была подтверждена по масс-спектру продукта реакции (рис. 1). Молекулярный ион образует изотопный кластер в интервале массовых чисел 462-470. Основные продукты распада, так же как и для полихлорированных бифенилов, соответствуют последовательному отщеплению атомов хлора с преобладанием ионов, образующихся при отщеплении четного числа атомов хлора. Образующийся 4,4'-дифтороктахлорбифенил достаточно устойчив в отличие от продукта перхлорирования 4,4'-дибромбифенила, для которого наблюдалось частичное превращение в ДХБ.

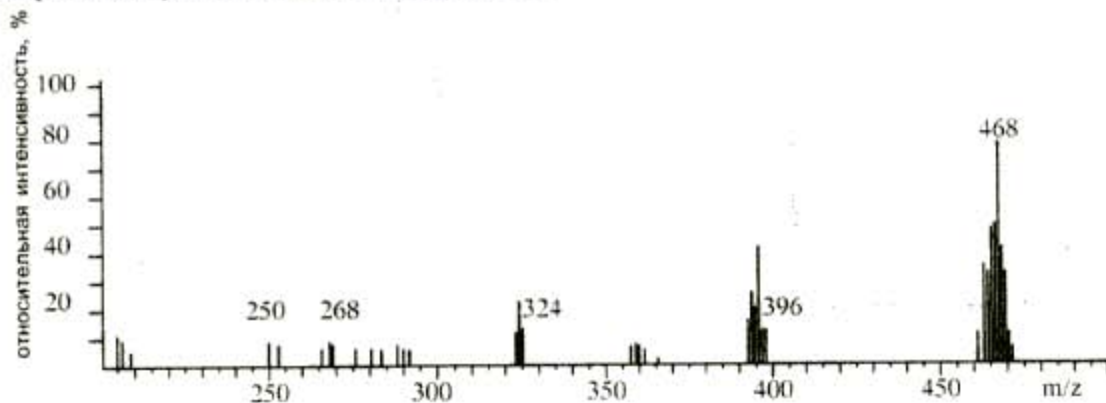


Рис.1. Масс-спектр продукта перхлорирования 4,4'-дифторбифенила

На рис. 2 приведены хроматограммы продуктов перхлорирования модельного раствора Совола с внутренним стандартом 4,4'-дифторбифенилом. Перед анализом к пробе добавлялся дополнительный внутренний стандарт 2-фтор-3-бром-6,7,8,9-тетрахлордibenзо-п-диоксин. Этот дополнительный стандарт позволяет контролировать степень перхлорирования 4,4'-дифторбифенила. На хроматограмме видны три пика, соответствующие декахлорбифенилу, дифтороктахлорбифенилу и 2-фтор-3-бром-6,7,8,9-тетрахлордibenзо-п-диоксину. Такие же результаты были получены при определении ПХБ в воде и почве [7].

Таким образом, 4,4'-дифторбифенил является подходящим и удобным внутренним стандартом-имитатором для определения суммарного коли-

чества ПХБ в различных пробах методом перхлорирования.

Экспериментальная часть

Анализ проводили на газовом хроматографе HP 5890A с детектором захвата электронов. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка HP-1 длиной 20 м и внутренним диаметром 0,32 мм (толщина пленки неподвижной фазы 0,52 мкм); температурная программа: начальная температура 150°С, выдержка 2 мин, нагрев до 300°С со скоростью 10°С/мин и выдержка при этой температуре 4 мин; температура инжектора 240°С, детектора – 300°С, давление на входе 1,5 атм; газ-носитель – азот; расход газа, продуваемого через детектор, 25 мл/мин. Инъектировали 1 мкл про-

бы в режиме "splitless" с задержкой продувки инжектора 0,1 мин. Спектр ПМР снят на спектро-

метре Bruker WM-250 (250 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт - тетраметилсилан.

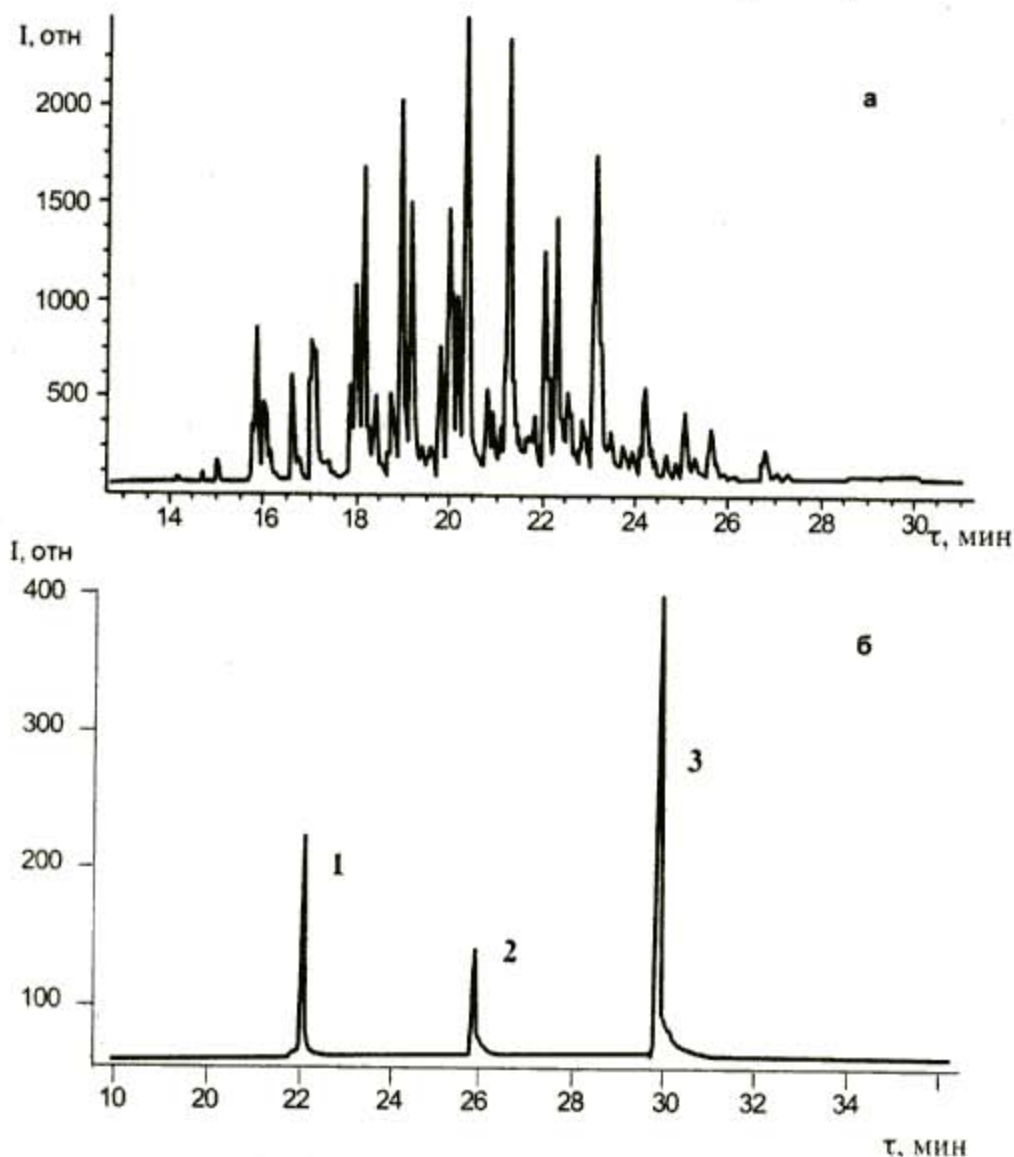


Рис.2. Хроматограммы: а - исходного Совола; б - продуктов перхлорирования Совола с внутренним стандартом 4,4'-дифторбифенилом (1 - декахлорбифенил; 2 - 2-фтор-3-бром-6,7,8,9-тетрахлордibenзо-п-диоксин; 3 - дифтороктахлорбифенил)

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan MAT ITD 700 типа "ионная ловушка" с газовым хроматографом Varian 2400. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м и диаметром 0,25 мм; неподвижная фаза DB-5ms, толщина пленки 0,25 мкм; газ-носитель - гелий, расход 1 мл/мин; ионизация электронным ударом при 70 эВ, скорость сканирования - 1 масс-спектр в секунду; интервал масс ионов 41-450. Температуру термостата программировали от 100°С (выдержка 2 мин) до 220°С со скоростью 10°С/мин, и затем до 280°С со скоростью 5°С/мин, температура инжектора 240°С, температура соединительной линии

200°С. Инжектировали 1 мкл пробы в режиме "splitless" с задержкой продувки 0,1 мин.

4,4'-Дифторбифенил синтезировали по следующей методике. К смеси 9,2 г (0,05 моль) бензидина и 30 мл воды добавили 30 мл концентрированной соляной кислоты и после получасового перемешивания охладили до -10°С. К смеси прибавили раствор 7 г (0,11 моль) нитрита натрия в 20 мл воды так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше -5°С. К полученному раствору после 15-минутной выдержки добавили охлажденный до 5°С раствор 12 г (0,11 моль) тетрафторбората натрия в 40 мл воды и после получасовой выдержки отфильтровали выпав-

шую соль диазония. После промывки осадка ледяной водой и холодным (5°С) метанолом полупродукт сушили на фильтровальной бумаге при комнатной температуре 2 час.

Сухую соль диазония разложили в приборе для перегонки с водяным паром, нагревая перегонную колбу на пламени спиртовки до начала самопроизвольной реакции. После разложения соли диа-

зония 4,4'-дифторбифенил дважды перегнали с водяным паром. Выход продукта 10,5 г (55%), $T_{пл} = 86-87^{\circ}\text{C}$ (в литературе описана $T_{пл} = 88-89^{\circ}\text{C}$ [9]) ПМР спектр d. м.д. 7,2-8,0 (8H, мульти., C_{12}H_8)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Урал 01-03-96530)

ЛИТЕРАТУРА

1. US EPA. Method 4020. Soil screening for polychlorinated biphenyls by immunoassay. 1992.
2. Методические указания по определению микроколичества пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М., МСХ СССР, 1984, 295.
3. US EPA Method 508A, 1989.
4. Крашенинников А.А. Пат. № 2070319 РФ. Способ определения в пробе групповой концентрации дибензо-п-диоксинов и групповой концентрации дибензофуранов / А.А. Крашенинников, А.А. Строганов, О.В. Арапов, Е.В. Елисеенков. Получен 10.12.96. Бюл. № 34. 1996.
5. Soyfer V.S. Operative control of dioxin xenobiotics (perchlorination reaction) / V.S. Soyfer, D.B. Feshin, N.A. Klyuev, E.Ya. Mir-Kadyrova, N.V. Mourenets // 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds "Dioxin-98". Indianapolis. Indiana USA. 1997. V 31. P. 1.
6. Ключев Н.А. Перхлорирование – скрининговый метод обнаружения диоксинов и родственных соединений в окружающей среде / Н.А. Ключев, Д.Б. Фешин, В.С. Сойфер // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, №1. С.76-85.
7. Ключев Н.А. Скрининговое обнаружение полихлорированных бифенилов методом перхлорирования / Н.А. Ключев, Д.Б. Фешин, В.С. Сойфер, Е.С. Бродский, Г.А. Калинин // Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ЯМР, ГЖХ, ХМС, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды: Материалы конференции. Ростов/Дон, 25-28 сент. 2001. С. 85-88.
8. Бродский Е.С. Применение фторсодержащих соединений в качестве внутренних стандартов при анализе объектов окружающей среды // Е.С. Бродский, Н.А. Ключев, В.Л. Русинов, Е.Н. Уломский // Аналитика и контроль. 1999. Т.3, № 3. С. 76-85.
9. Синтезы органических препаратов/Перевод с англ. под ред. Б.А. Казанского. М.: ИЛ, 1949. Сб. 2. С.244.

* * * * *

THE USE OF THE FLUOROCONTAINING COMPOUNDS AS INTERNAL STANDARD AT DETERMINATION OF THE POLYCHLOROBIPHENILES BY PERCHLORINATION

E.S. Brodskiy, N.A. Klyuev, D.B. Feshin, G.A. Kalinkevich, V.L. Rusinov, E.N. Ulomskii, O.N. Chupakhin

Allowing of fluorocontaining compounds using as internal standards for determination of polychlorobipheniles by perchlorination and gas chromatography is shown.