

УДК 534.544

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ВИДЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛГИДРАЗОНОВ

*В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Д.Л.Чижов, А.С.Назаров\**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С. Ковалевской, 20  
сес@ios.uran.ru

\*Федеральное государственное учреждение «Специализированная инспекция аналитического контроля по Уральскому региону»  
620219, Екатеринбург, Мира, 23

Поступила в редакцию 25 июня 2003 г.

Предложена методика определения карбонильных соединений в водных средах, сочетающая перевод их в пентафторфенилгидразоны, экстракцию толуолом и газохроматографический анализ с электрозахватным детектором. Проведено масс-спектрометрическое исследование пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов.

**Кириченко Валентина Евгеньевна** – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 180 публикаций.

**Первова Марина Геннадьевна** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 30 публикаций.

**Чижов Дмитрий Леонидович** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений.

Автор 30 публикаций.

**Назаров Александр Сергеевич** – ведущий специалист Федерального государственного учреждения «Специализированная инспекция аналитического контроля по Уральскому региону».

Область научных интересов: применение методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии в экологических исследованиях.

Автор 10 публикаций.

Альдегиды и кетоны относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды как природного, так и антропогенного характера. Эти соединения обладают мутагенными, канцерогенными, иммунодепрессивными свойствами. При этом формальдегид показывает наиболее выраженную токсичность. Исследование качественного и количественного состава карбонильных соединений, и, в первую очередь, определение формальдегида в атмосферном воздухе, выбросах предприятий, автотранспорта наиболее востребовано [1, 2]. Качество питьевых вод также связано с наличием карбонильных соединений [3-5]. Известно, что при дезинфекции хлорированием они занимают третье место по содержанию после тригалогенметанов и галогенуксусных кислот [5]. Карбонильные соединения: альдегиды, кетоны, кетокислоты и другие образуются при озонировании воды [4, 6]. Однако этот вопрос еще недостаточно изучен в плане идентификации, относительного содержания побочных продуктов и влияния качества исходной воды и применяемой технологии водоподготовки на их образование. Карбонильные соединения полярны, реакционноспособны и в природных условиях могут подвергаться химическим превращениям, в том числе и с образованием более токсичных продуктов.

Вышесказанное определяет постоянное внимание исследователей к развитию аналитичес-

ких методов определения формальдегида и других карбонильных соединений в природных средах, внедрению новых приемов пробоподготовки, современного оборудования. Обычно используется предварительный перевод карбонильных соединений в стабильные производные [6-9]. Самым распространенным реагентом является 2,4-динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ). В большинстве методик, опубликованных в последние годы, используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с УФ- или масс-спектрометрическим (МСД) детектированием при анализе воздушных сред [10-13]. Относительно анализа вод методом ВЭЖХ данные весьма ограничены [14, 15].

В литературе рассмотрены также возможности газожидкостной хроматографии (ГХ) [2, 7-9], показаны параметры разделения гомологических рядов 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов и кетонов [16], применение ГХ методов с пламенно-ионизационным (ПИД) [17-19], электронозахватным (ЭЗД) [17, 20] детекторами. Пределы определения карбонильных соединений в воде согласно методикам [17-20] оценены в 20 мкг/л. Однако их реальные концентрации в питьевых водах после дезинфекции существенно ниже [21]. Для исследования и контроля качества вод следует иметь возможность определения на уровне порядка 1 мкг/л.

Фторированные реагенты О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламин (ПФБГА) [6, 21-26] и пентафторфенилгидразин (ПФФГ) [27-29] привлекательны с точки зрения удачных хроматографических характеристик производных карбонильных соединений: более высокой летучести, чем производные 2,4-ДНФГ, возможности использования высокочувствительных и селективных ЭЗД [21-23] и МСД [6, 22] для количественного определения. Производные с ПФБГА легко образуются, хорошо экстрагируются различными растворителями, устойчивы при хранении [23, 24]. Именно такие превращения использовали при ГХ-МСД идентификации многих карбонильных соединений, содержащих дополнительные функциональные группы, галогенированных карбонильных соединений в водах после обработки, включающей хлорирование и озонирование [6, 21]. При сочетании нового метода микротвердофазной экстракции в виде производных ПФБГА и ГХ-ЭЗД определение альдегидов в воде возможно при концентрациях менее 0,1 мкг/л [26].

Пентафторфенилгидразоны показаны как перспективные производные карбонильных соединений при определении их методами ГХ-ЭЗД

[27-29] и ГХ-МСД [28, 29]. Однако нет данных, позволяющих оценить возможности практического осуществления анализов питьевых вод на содержание карбонильных соединений в виде таких производных. ПФФГ более синтетически доступен, чем ПФБГА.

Цель данной работы – выбор метода определения карбонильных соединений в питьевой воде с использованием ГХ-ЭЗД. Сравнение возможностей ГХ анализа в виде производных 2,4-ДНФГ и ПФФГ. С этой целью синтезированы и охарактеризованы 2,4-динитрофенилгидразоны и пентафторфенилгидразоны низших альдегидов и кетонов, проведено сравнение ГХ характеристик и пределов детектирования при использовании ЭЗД и набивной колонки, оптимизированы условия дериватизации, извлечения и ГХ анализа. Проведен анализ питьевой воды г. Екатеринбурга на содержание альдегидов в виде пентафторфенилгидразонов.

### Экспериментальная часть

**Материалы и реактивы.** Этанол ГОСТ 5962-67; ацетонитрил ТУ 6-09-5437-91; толуол ТУ 2631-065-44493179-01; гексан ТУ 6-09-3375-78; соляная кислота ГОСТ 3118-77; вода дистиллированная ГОСТ 6709-72; 2,4-динитрофенилгидразин МР ТУ 6-09-2016-64; ГСО состава раствора формальдегида № 6263-91 с концентрацией 1 мг/мл; ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон - для хроматографии. Ацетальдегид синтезирован из паральдегида по [30]; пропаналь, бутаналь и пентаналь - из соответствующих спиртов по [31]. Пентафторфенилгидразин получен по [32]. Структура вещества подтверждена масс-спектрометрически и элементным анализом (С, Н, N, F).

2,4-динитрофенилгидразоны и пентафторфенилгидразоны альдегидов и кетонов синтезировали по [33]. Структура веществ подтверждена масс-спектрометрически и элементным анализом (С, Н, N, F). Расхождения между вычисленным и найденным значениями составили менее 1 %.

**Газохроматографические условия.** Газовый хроматограф "Цвет 500" с ЭЗД ( $^{63}\text{Ni}$ ). Условия 1: стеклянная набивная колонка (1 м x 3 мм) заполнена СКТФТ 50Х (10 %) на Хроматоне N AW-HMDS (0,16-0,20 мм). Газ-носитель – азот, 30 мл/мин. Температура колонки 220 °С, испарителя 250 °С, детектора 300 °С. Условия 2: стеклянная набивная колонка (2 м x 3 мм) заполнена SE-30 (10 %) на Хроматоне N AW-HMDS (0,16-0,20 мм). Газ-носитель – азот, 30 мл/мин. Температура колонки 140 °С, испарителя 180 °С, детектора 300 °С.

капиллярная колонка DB-5 (25м x 0,25мм). Газ-носитель – гелий, деление потока 1:20. Температура колонки начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С (выдержка 5 мин). Температура испарителя 200 °С, соединительной линии 200 °С. Ионизация электронным ударом, 70 эВ, скорость сканирования 1 масс-спектр в секунду, сканирование по полному ионному току в интервале масс 30-350. Ввод 1 мкл.

**Методика определения альдегидов.** В пробирку объемом 15 мл отбирают 10 мл пробы воды, добавляют 0,5 мл раствора ПФФГ в ацетонитриле с концентрацией 2 мг/мл, 0,1 мл соляной кислоты, 1 мл толуола и экстрагируют при встряхивании 2 раза по 2 мин. После разделения фаз анализируют 2 мкл верхнего органического слоя.

**Количественные расчеты** проводили по методу абсолютной градуировки. Градуировочные зависимости получали с использованием серии растворов синтезированных пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов в этаноле с концентрациями 0,1-5 мкг/мл.

### Обсуждение результатов

Анализ растворов синтезированных пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов показал, что такие производные могут быть удобной аналитической формой для определения альдегидов и кетонов методом газожидкостной хроматографии. При хроматографировании пентафторфенилгидразоны элюировались в виде узких симметричных пиков с воспроизводимыми временами удерживания. На капиллярной колонке

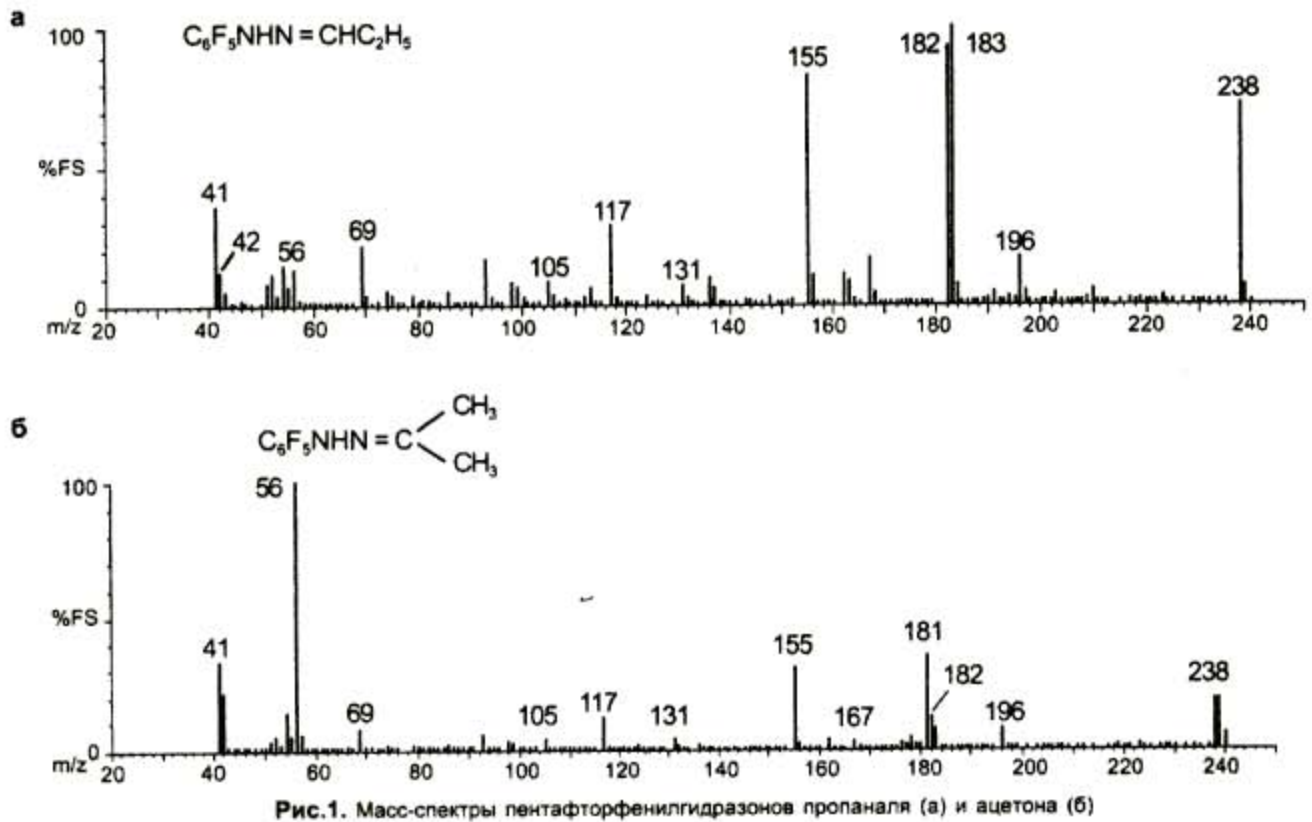
разделялись пики цис- и транс-изомеров пентафторфенилгидразонов ацетальдегида, пропаналя, бутаналя, пентаналя. На набивной колонке разделения изомеров не происходило, имело место уширение пиков вблизи основания пика.

Для подтверждения структуры полученных пентафторфенилгидразонов нами изучены масс-спектры электронного удара пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов.

В масс-спектрах производных альдегидов присутствуют молекулярные ионы  $M^+$  с высокой интенсивностью. Максимальные интенсивности (70-100 %) имеют пики ионов  $C_5F_5^+$  ( $m/z$  155) и  $C_6F_5NH^+$  ( $m/z$  182). При увеличении алкильного заместителя альдегида повышается интенсивность пика  $C_6F_5NH_2^+$  ( $m/z$  183). Присутствует ион  $C_6F_5NH-N^+$  ( $m/z$  196) и его интенсивность также возрастает при увеличении алкильного заместителя. При распаде пентафторбензольного кольца образуются пики фторированных ионов  $C_6F_5^+$  ( $m/z$  167);  $C_5F_3^+$  ( $m/z$  117);  $C_4F_4^+$  ( $m/z$  124);  $C_4F_3^+$  ( $m/z$  105);  $C_3F_5^+$  ( $m/z$  131);  $CF_3^+$  ( $m/z$  69). Масс-спектры пентафторфенилгидразонов альдегидов и кетонов при общности фрагментов имеют характерные отличия. В масс-спектрах производных кетонов базовыми ионами являются  $N=C(CH_3)^+$  ( $m/z$  56) и  $N=CH-CH_2^+$  ( $m/z$  41) исключительно высокой интенсивности, так что по отношению к ним интенсивность  $M^+$  составляет 20 % в случае ацетона и 3 % в случае метилэтилкетона и диэтилкетона. Данные приведены в табл. 1. Масс-спектры пентафторфенилгидразонов пропаналя и ацетона, пентаналя и диэтилкетона представлены на рис. 1 и 2.

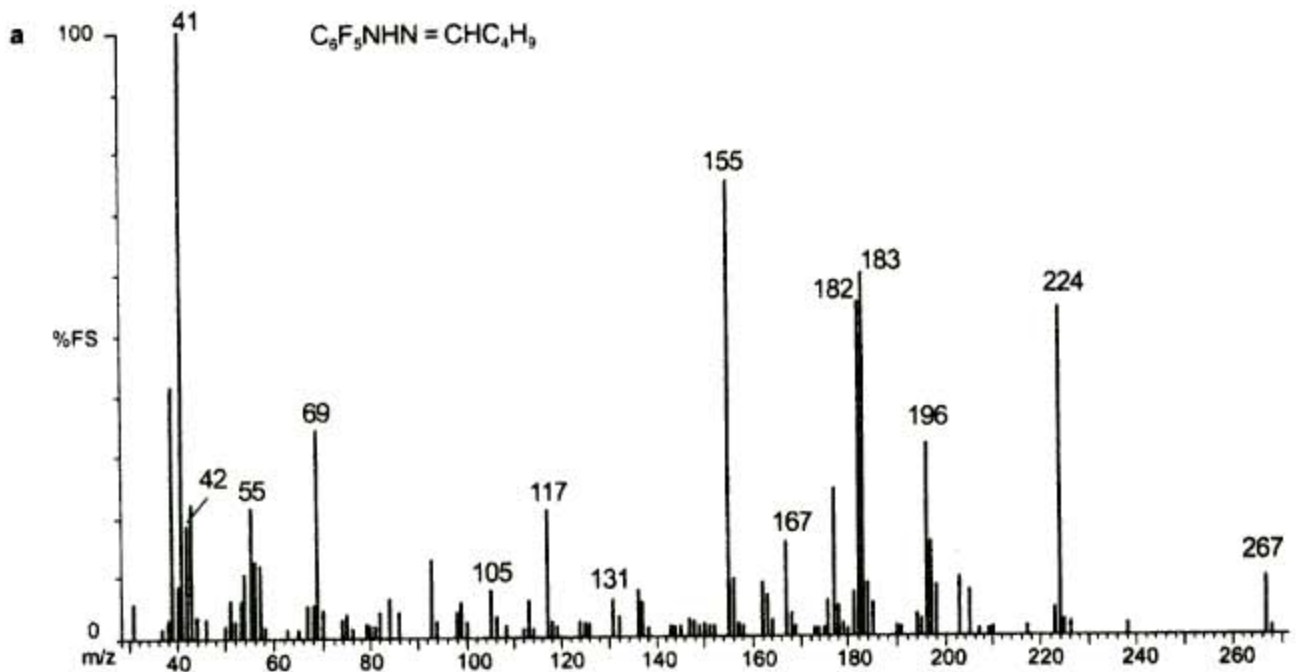
Таблица 1  
Массовые числа и относительная интенсивность характеристичных ионов, полученные для  $C_6F_5NHN=R$

Ион	m/z	Интенсивность, %							
		R = CH <sub>2</sub> M=210	R = CHCH <sub>3</sub> M=224	R = CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> M=238	R = CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> M=253	R = CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> M=267	R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M=238	R = CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> M=253	R = C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> M=267
N=CH-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	41	-	40	35	100	100	35	17	7
NH-N=CH <sup>+</sup>	42	30	100	12	22	18	20	100	3
N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	56	-	-	-	-	-	100	10	100
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	69	28	30	25	35	34	10	5	7
C <sub>5</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	155	100	96	85	78	74	32	18	14
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	167	5	8	20	13	15	5	5	2
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> NH <sup>+</sup> / C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	182/183	80/12	100/35	92/100	50/82	56/61	42/12	14/8	8/5
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> NH-N <sup>+</sup>	196	-	5	17	26	31	12	5	-
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> NH-N= =CHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	224	-	-	2	21	54	-	-	-
M <sup>+</sup>		50	50	70	18	9	20	5	3



Таким образом, при ионизации электронным ударом фрагментация гидразонов альдегидов и кетонов проходит по одной схеме, но со своими особенностями. Наличие в масс-спектрах пентафторфенилгидразонов высокоинтенсивных пиков ионов  $m/z$  155 и  $m/z$  182 позволяет вести

определение по селективным ионам. Преимуществом использования пентафторфенилгидразонов по сравнению с пентафторбензилоксимами является наличие молекулярных ионов, что благоприятно для идентификации присутствующих в пробе альдегидов и/или кетонов.



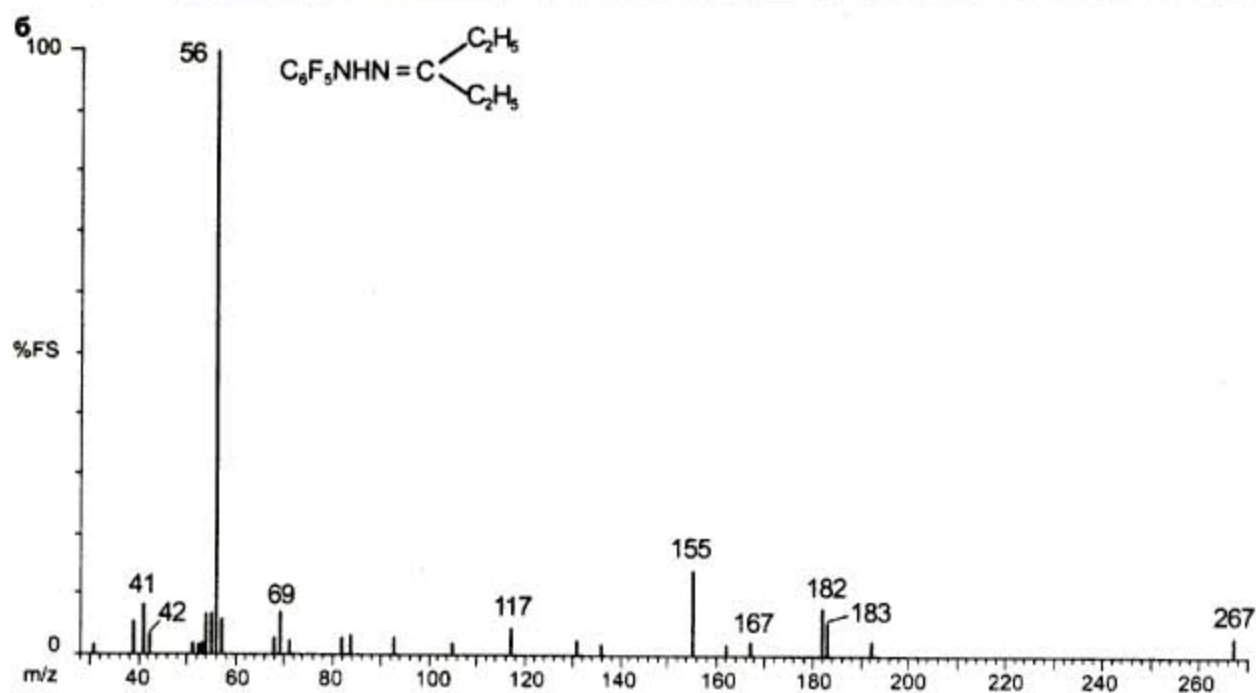


Рис.2. Масс-спектры пентафторфенилгидразонов пентаналь (а) и диэтилкетона (б)

Альдегиды и кетоны в объектах окружающей среды наиболее часто определяют в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, поэтому нами проведено сравнение ГХ-ЭЗД характеристик 2,4-динитрофенилгидразонов и пентафторфенилгидразонов.

При анализе 2,4-динитрофенилгидразонов использовали набивные колонки длиной 1 м с неподвижными жидкими фазами SE-30 (5%) и СКТФТ-50Х (10%) и высокие температуры колонки и испарителя (220 и 250 °С, соответственно). Пики 2,4-динитрофенилгидразонов широкие, имеют длинные "хвосты", варьирование температур колонки и испарителя существенных изменений не вносит. Гидразоны ацетона и пропаналя, а также метилэтилкетона и бутаналь имеют близкие времена удерживания, а так как пики широкие, то практически не происходит их разделения. Лучшие результаты получены при использовании фазы СКТФТ 50Х. При анализе пентафторфенилгидразонов использовали набивную колонку длиной 2 м с неподвижной фазой SE-30 (10%) при существенно более низкой температуре колонки (140 °С). Форма пиков пентафторфенилгидразонов более правильная, пики узкие. Хроматограмма раствора пентафторфенилгидразонов представлена на рис.3. В табл. 2 представлены ГХ-ЭЗД характеристики 2,4-динитрофенилгидразонов и пентафторфенилгидразонов. За предел детектирования (ПрД) принята концентрация вещества, при которой высота пика на хроматограмме превышает уровень шумов в 5 раз.

Таким образом, показано, что лучшие ГХ-ЭЗД

характеристики имеют пентафторфенилгидразоны, ПрД на два порядка ниже, чем для 2,4-динитрофенилгидразонов. Полученные данные положены в основу при разработке методики определения альдегидов и кетонов в воде при выборе таких параметров как объем исходной пробы воды, конечный объем анализируемого раствора.

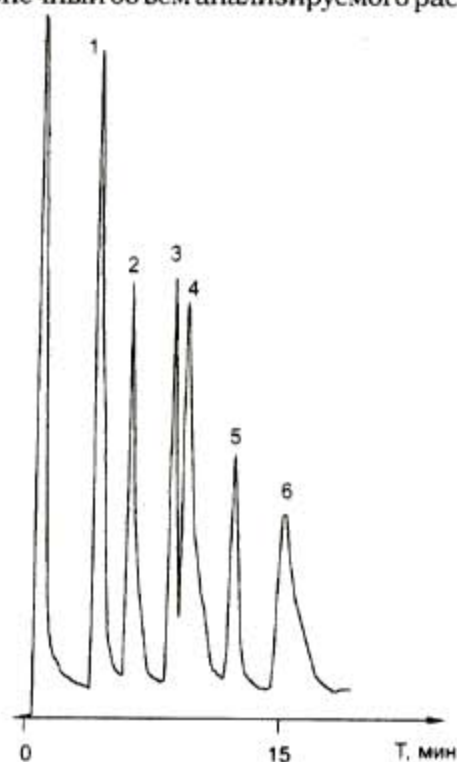


Рис.3. Хроматограмма раствора пентафторфенилгидразонов с концентрацией 1 мкг/мл (условия 2):  
1 – ацетальдегида; 2 – пропаналя; 3 – метилэтилкетона;  
4 – бутаналь; 5 – диэтилкетона; 6 – пентаналь

Таблица 2

## Характеристики гидразонов методом ГХ-ЭЗД

Исходное карбонильное соединение	2,4-динитрофенилгидразоны (условия 1)		Пентафторфенилгидразоны (условия 2)	
	Время удерживания, мин	ПрД, мкг/мл	Время удерживания, мин	ПрД, мкг/мл
Формальдегид	0,98	1,0	2,58	0,002
Ацетальдегид	4,17	1,0	3,80	0,002
Пропаналь	7,42	1,0	6,38	0,005
Бутаналь	9,42	1,0	9,83	0,005
Пентаналь	13,08	1,0	16,00	0,005
Ацетон	7,27	0,1	5,35	0,005
Метилэтилкетон	9,13	0,1	9,23	0,005
Диэтилкетон	10,73	0,1	13,00	0,005

Для выбора экстрагента и определения эффективности экстракции пентафторфенилгидразонов из воды готовили их модельные водные растворы с концентрациями 1, 5, 10 мкг/л. В качестве экстрагентов использовали гексан и толуол при соотношении органической и водной фаз 1:100, 1:10. Степень извлечения при экстракции гексаном была ниже 50% и от его использования отказались. При экстракции толуолом при соотношении фаз 1:10 степень извлечения пентафторфенилгидразонов альдегидов составила 70-100%, кетонов 75-80%. Средне квадратичное отклонение (СКО) составило не более 10%. В качестве экстрагента был выбран толуол. Неполнота извлечения при однократной экстракции учитывалась при расчетах.

Реакция конденсации альдегидов и кетонов с ПФФГ в ацетонитриле в интервале концентраций 0,01-1,0 мкг/мл оптимизирована по следующим параметрам: количество ПФФГ, соляной кислоты, продолжительность выдержки. В оптимальных условиях выход пентафторфенилгидразонов составил 95-100%.

Для разработки методики определения альдегидов и кетонов в воде готовили их модельные водные смеси с концентрациями 10, 50, 100 мкг/л для альдегидов и 50, 100, 500 мкг/л для кетонов и проводили конденсацию с ПФФГ непосредственно в воде. Описание методики представлено в экспериментальной части. Процент определения альдегидов в воде составил 70-100% при СКО 4-12%, предел определения - 1-2 мкг/л. Процент определения кетонов составил 0,3-6%. Повышение температуры и увеличение времени выдержки не привели к лучшим результатам. Следовательно, кетоны в водном растворе не вступают в реакцию с ПФФГ. Таким образом, в данных условиях эк-

сперимента можно определять в воде только альдегиды.

Для подтверждения возможности использования разработанной методики проведен анализ проб водопроводной воды из ряда городов Свердловской области: Екатеринбург, Ревда, Артемовск, Первоуральск, отобранных в мае 2002 года. В воде Екатеринбурга и Ревды содержался только формальдегид, его содержание составляло менее 2 мкг/л. В воде Артемовска формальдегид и ацетальдегид содержались в концентрациях 7,0 мкг/л и 3,4 мкг/л, соответственно. Наибольшее содержание формальдегида и ацетальдегида было в воде Первоуральска - 14,4 мкг/л и 5,2 мкг/л, соответственно. Полученные количественные данные согласуются с литературными [14, 17, 26]. Таким образом, ни в одном случае суммарное содержание не превышало 20 мкг/л, что значительно ниже ПДК формальдегида и ацетальдегида в воде, составляющих 50 и 200 мкг/л, соответственно.

Проведен анализ воды Екатеринбурга после дополнительного озонирования<sup>1</sup>. При этом концентрация формальдегида и ацетальдегида увеличилась в 20 раз. При пропускании озонированной воды через угольный фильтр марки АГ-3 содержание альдегидов уменьшалось, а после выстаивания в течении 2 дней содержание альдегидов было аналогично содержанию в водопроводной воде.

Таким образом, разработанная методика определения альдегидов в водных объектах позволяет контролировать их содержание от 1-2 мкг/л. Методика относительно проста, требует минимального количества реагентов, применима к анализу реальных образцов воды и доступна для использования в лаборатории.

<sup>1</sup>Озонирование проведено в Институте машиноведения УрО РАН под руководством к.т.н. Вандышева А.Б.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Скубневская Г.И. Загрязнение атмосферы формальдегидом: Аналит. обзор / Г.И.Скубневская, Г.Г.Дульцева // Новосибирск : СО РАН ГПНТБ, 1994. 70 с.
2. Король А.Н. Селективные методы определения микропримесей летучих карбонильных соединений в окружающей среде // Ж. аналит. химии. 1981. Т.36, № 4. С.763-777.
3. 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. Amer. Water Works Assos. 1989. V.81, № 8. P.41-53.
4. Miltner R.J. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment/ R.J.Miltner, H.M.Shukairy, R.S.Summers // J. Amer. Water Works Assoc. 1992. V.84. № 11.P.53-62.
5. Weinberg H. Disinfection byproducts in drinking water: the analytical challenge// Anal. Chem. 1999. V.71. P. 801A-808A.
6. Richardson S.D. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water/ S.D.Richardson, A.D.Thruston, T.V.Caugharan, 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, № 19. P.3368-3377.
7. Береснев А.Н. Газохроматографические методы определения формальдегида в объектах окружающей среды/ А.Н.Береснев, И.Н.Станьков, Ю.А.Леликов, В.А.Ярова, А.А.Омехин // Ж. аналит. химии. 1993. Т.48, №3. С.390-399.
8. Nishikawa H. Derivatization and chromatographic determination of aldehydes in gaseous and air samples/H.Nishikawa, T.Sakai // J. Chromatogr. A. 1995. V.710, №1. P.159-165.
9. Vogel M. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis - a critical review/ M.Vogel, A.Buldt, U.Karst // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366, №8. P.781-791.
10. Grosjean E. Liquid chromatographic analysis of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> carbonyls/ E.Grosjean, D.Grosjean // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1995. V.61, № 1. P.47-64.
11. Grosjean E. Liquid chromatography analysis of carbonyl(2,4-dinitrophenyl) hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry/ E.Grosjean, P.G.Green, D.Grosjean // Anal. Chem. 1999. V.71. P.1851-1861.
12. Kolliker S. Structure elucidation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode/ S.Kolliker, M.Oehme, C.Dye // Anal. Chem. 1998. V.70, № 9. P.1979-1985.
13. Brombacher S. Qualitative and quantitative analysis of carbonyl compounds in ambient air samples use of an HPLC-MS<sup>n</sup> method/ S.Brombacher, M.Oehme, C.Dye // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V.372, №5-6. P.622-629.
14. Wu. R. Automated procedure for determination of trace amounts of aldehydes in drinking water/ R.Wu, L.R.Whittl // J. Chromatogr. A. 1995. V.692. №1-2. P.1-9.
15. Zwiener C. Method optimization for the determination of carbonyl compounds in disinfection water by DNPH derivatization and LC-ESI-MS-MS/ C.Zwiener, T.Glauner, F.H.Frimmel // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V.372. № 5-6. P.615-621.
16. Hoshika Y. Gas chromatographic separation of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones using glass capillary columns/ Y.Hoshika, Y.Takata // J. Chromatogr. A. 1976. V.120, № 2. P.379-389.
17. Velikonja S. Comparison of gas chromatographic and spectrophotometric techniques for the determination of formaldehyde in water/ S.Velikonja, I.Jarc, L.Zupancic-Kralj, J.Marsel // J.Chromatogr. A. 1995. V.704, №1-2. P.449-454
18. Беззубов А.А. Реакционно-хроматографическое определение формальдегида в воде и почве/ А.А.Беззубов, Г.А.Пирогова, О.И.Лагуткина, Ю.С.Другов // Зав. лаб. 1993. Т.59, №2. С.1-3.
19. МУК 4.1.653-96. Методы контроля. Химические факторы. Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде. М. 1996. С. 59-65.
20. Перцовский А.Л. Газохроматографическое определение микроколичеств формальдегида в водных вытяжках и модельных средах, имитирующих пищевые продукты/ А.Л.Перцовский, Л.М.Кремко // Ж. аналит. химии. 1985. Т.40, № 6. С.1115-1118.
21. Glaze W.H. Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water/ W.H.Glaze, M.Koga, D.Cancilla // Environ. Sci. Technol. 1989. V.23, № 7. P.838-847.
22. Yamada H. The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBOA method/ H.Yamada, I.Somiya // Ozone: Sci. Eng. 1989. V.11, №2. P.127-141.
23. Le Lacheur R. Identification of carbonyl compounds in environmental samples/ R. Le Lacheur, L.Sonnenberg, P.C.Singer, C.Russele // Environ. Sci. Technol. 1993. V.27, № 13. P.2745-2753.
24. Spaulding R.S. Comparison of methods for extraction, storage and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multifunctional carbonyl compounds/ R.S.Spaulding, M.J.Charles // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V.372, №7-8. P.808-816.
25. Bao M.-L. Determination of carbonyl compounds in water by derivatization - solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis/ M.-L.Bao, F.Pantani, O.Griffini, D.Burrini, D.Santianni, K.Barbieri//J. Chromatogr. A. 1998. V. 809. P.75-87.

26. Cancho B. Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction/ B.Cancho, M.T.Galceran, F.Ventura // J.Chromatogr. A. 2002. V.943, №1. P.1-13.
27. Hoshika Y. Sensitive gas chromatographic determination of lower aliphatic carbonyl compounds as their pentafluorophenylhydrazones/ Y.Hoshika, G.Muto // J. Chromatogr. 1978. V.152. P.224-227.
28. Wong J.W. Comparison of extraction methods and detection systems in the gas chromatographic analysis of volatile carbonyl compounds/ J.W.Wong, M.C.Ferreira, E.E.Stashenko, L.G.Sequeda, J.R.Martinez // J. Chromatogr. A. 1997. V.779, №1-2. P.360-369.
29. Stashenko E.E. Solid-phase microextraction with on-fibre derivatisation to the analysis of volatile carbonyl compounds / E.E.Stashenko, M.A.Puertas, W.Salgar, W.Delgado, J.R.Martinez // J. Chromatogr. A. 2000. V.886, №1-2. P.175-181.
30. Органикум. Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т.2. С.71-72.
31. Бюлер К. Органические синтезы / К.Бюлер, Д.М.Пирсон // Мир, 1973. Ч. 2. С.7-10.
32. Синтезы фторорганических соединений: Под ред. И.А.Кнунянца, Г.Г.Якобсона / М.: Химия, 1973. С.198.
33. Органикум. Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т.2. С.404.

\* \* \* \* \*

*THE DETERMINATION OF CARBONYLS COMPOUNDS IN DRINKING WATER BY PENTAFLUOROPHENYLHYDRAZINE DERIVATIZATION AND GAS CHROMATOGRAPHY*

*V.E.Kirichenko, M.G.Pervova, D.L.Chizhov, A.S.Nazarov*

*A method for the determination of carbonyl compounds in water including aqueous-phase derivatization with pentafluorophenylhydrazine, extraction with toluene and gas chromatography with electron capture detection was proposed. Mass-spectrometry investigation of pentafluorophenyl-hydrazones was accomplished.*