

0-732893 - |

*На правах рукописи*



Шарафисламова Зульфия Фатиховна

**ПРОБОПОДГОТОВКА  
ПРИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ  
ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ  
ДИБЕНЗО-*n*-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ  
В ПРОДУКТАХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

02.00.02 - Аналитическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2002

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии и аналитической химии Башкирского государственного университета и в отделе аналитической химии Научно-исследовательского института безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан

**Научные руководители:** доктор химических наук,  
профессор  
Ф.Х. Кудашева

кандидат химических наук,  
Ф.Ф. Хизбуллин

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
В.С. Шмаков

кандидат химических наук,  
доцент  
А.Р. Гарифзянов

**Ведущая организация:** Институт проблем экологии и эволюции  
им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва)


Защита состоится «14» ноября 2002 г. в «14<sup>00</sup>» часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 при Казанском государственном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «14» октября 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

  
А.Г. Зазыбин

0732893 - |

3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Продукты хлорорганического синтеза находят разностороннее применение в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Технология получения большинства из них несовершенна и неизбежно приводит к образованию в качестве побочных продуктов полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ). Высокая токсичность, стабильность в окружающей среде и способность к биоаккумуляции определяют необходимость их аналитического контроля в продуктах и полупродуктах хлорорганического синтеза.

Исследования содержания ПХДД и ПХДФ в промышленных продуктах, которые могут являться потенциальными источниками загрязнения объектов окружающей среды, немногочисленны и не носят системного характера. Отсутствие массовых обследований объясняется высокой стоимостью анализа и ограниченным числом лабораторий, способных выполнять такие исследования. Широко распространенные зарубежные методики (EPA US 1613, 8290, 8280 и др.) дорогостоящи, трудоемки и ориентированы на определение ПХДД и ПХДФ в объектах окружающей среды, биологических средах, летучей золе и химических отходах. Поэтому упрощение стандартных аналитических методик, их адаптация к российским условиям, а также оптимизация их применительно к промышленным химическим продуктам является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках программы Республики Башкортостан «Диоксин» по направлению «Выявление реальной обстановки в республике по загрязнению окружающей среды диоксинами и другими экотоксикантами» на период 1993-2000 гг. (постановление № 6-3/96 от 14.06.93 г.).

**Цель исследования** состояла в подборе рабочих условий пробоподготовки продуктов промышленного хлорорганического синтеза - 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), аминной соли 2,4-Д, четыреххлори-

стого углерода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, синтетического глицерина - для хромато-масс-спектрометрического определения содержания ПХДД и ПХДФ.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование и сопоставление способов пробоподготовки химических продуктов для определения содержания ПХДД и ПХДФ методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) низкого разрешения;

- создание унифицированной схемы пробоподготовки различных химических продуктов к последующему хромато-масс-спектрометрическому анализу;

- проведение анализа продукции ОАО «Уфахимпром» (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, аминной соли 2,4-Д) и ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак, Республика Башкортостан (четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, синтетического глицерина) на содержание ПХДД и ПХДФ с использованием разработанных способов пробоподготовки.

**Научная новизна.** Проведенными исследованиями найдены рабочие условия концентрирования и разделения ПХДД и ПХДФ от сопутствующих соединений после их извлечения из исследуемых объектов. Разработана унифицированная схема пробоподготовки различных химических продуктов хлорорганического синтеза (2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, эпихлоргидрина, синтетического глицерина) для последующего определения ПХДД и ПХДФ методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией низкого разрешения.

Показана возможность использования микроэкстракции для количественного извлечения ПХДД и ПХДФ из сложных по составу матриц (на примере аминной соли 2,4-Д). Разработан способ пробоподготовки аминной соли

2,4-Д с использованием микроэкстракции для хромато-масс-спектрометрического определения ПХДД и ПХДФ.

Установлена степень загрязнения ПХДД и ПХДФ основной продукции предприятий ОАО «Уфахимпром» и ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан) и показана динамика изменения уровня содержания ПХДД и ПХДФ в продуктах (в пересчете на диоксиновый эквивалент) в различные периоды функционирования производств.

**Практическая значимость работы.** Разработанные способы пробоподготовки положены в основу методик определения ПХДД и ПХДФ в химических продуктах, которые внедрены в практику лаборатории анализа супертоксикантов отдела аналитической химии НИИ безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан и используются при проведении аналитического контроля продукции ОАО «Уфахимпром» и ЗАО «Каустик» на содержание ПХДД и ПХДФ. Полученные экспериментальные данные использованы для конкретных технических решений по уменьшению уровня загрязнения готовой продукции. Методика выполнения измерений массовых концентраций 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина (2,3,7,8-ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана (2,3,7,8-ТХДФ) в пробах дихлорэтана и винилхлорида аттестована в Государственном научном метрологическом центре при Уральском НИИ метрологии (свидетельство № У 187/97 от 17.05.98 г.). Методика выполнения измерений массовых концентраций 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в пробах аминной соли 2,4-Д и других гербицидов, содержащих действующее вещество 2,4-Д, аттестована в Центре стандартизации, метрологии и сертификации Республики Башкортостан (свидетельство № КГП.01.021.2002 от 03.09.2002 г.). Разработанные способы пробоподготовки рекомендованы для контроля содержания ПХДД и ПХДФ в продукции предприятий хлорорганического синтеза.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты изучения влияния природы и объема органического растворителя на степень извлечения ПХДД и ПХДФ из водных сред и реальных объектов;
- данные исследования эффективности процесса очистки экстрактов химических продуктов от сопутствующих компонентов с использованием кислотнo-щелочной обработки и многослойной колонки с адсорбентами на основе силикагеля;
- результаты адсорбционного извлечения ПХДД и ПХДФ из гексанового раствора активированным углем, нанесенным на силикагель;
- результаты изучения влияния объема растворителя на эффективность десорбции ПХДД и ПХДФ с поверхности активированного угля;
- результаты изучения влияния матричных компонентов на аналитический сигнал;
- способы подготовки проб 2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, эпихлоргидрина, синтетического глицерина к анализу на содержание ПХДД и ПХДФ методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией низкого разрешения;
- результаты хромато-масс-спектрометрического определения содержания ПХДД и ПХДФ в 2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, четыреххлористом углероде, 1,2-дихлорэтано, винилхлориде, эпихлоргидрине, синтетическом глицерине.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на: Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997); Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии PITTCON'98 (Новый Орлеан, Луизиана, США, 1998); XI Российской конференции по экстракции (Москва, 1998); Всероссийской конференции с международным участием «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля» (Уфа, 2001).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи и тезисы 4-х докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 126 страницах, состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 161 наименования, приложения, содержит 15 таблиц и 15 рисунков.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ***1. Литературный обзор*

В обзоре рассмотрены источники образования хлорзамещенных производных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, их физико-химические и химические свойства и влияние на здоровье человека. Проведена оценка состояния методов определения ПХДД и ПХДФ в объектах окружающей среды и химических продуктах. Обсуждены преимущества и ограничения известных методов разделения и концентрирования ПХДД и ПХДФ, используемых при подготовке проб химических продуктов к анализу.

*2. Экспериментальная часть*

Работа выполнялась на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы Finnigan MAT, включающей газовый хроматограф Varian 3400, масс-спектрометр INCOS 50 с квадрупольным масс-анализатором и систему управления приборным комплексом, обработки и хранения хроматографических и масс-спектральных данных DG 10SP. Использовали кварцевые капиллярные колонки (30 м × 0,25 мм) и (60 м × 0,25 мм) с неподвижной фазой DB-5 MS (толщиной пленки 0,25 мкм). Тип ионизации - электронный удар. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Анализ проводили по селективным масс-хроматограммам ионов  $M^+$  и  $(M+2)^+$  для тетрахлорзамещенных ПХДД и ПХДФ или  $(M+2)^+$  и  $(M+4)^+$  для остальных ПХДД и ПХДФ.

В качестве модельных соединений для экстракционных и адсорбционных исследований выбраны 2,3,7,8-ТХДД, ОХДД, т.к. предполагалось, что остальные 2,3,7,8-хлорзамещенные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны имеют близкие к ним экстракционные и адсорбционные характеристики.

В качестве объектов аналитического контроля на содержание ПХДД и ПХДФ выбраны продукты крупнотоннажных хлорорганических производств ОАО «Уфахимпром» (2,4-Д, аминная соль 2,4-Д) и ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак, Республика Башкортостан (четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, винилхлорид, эпихлоргидрин, синтетический глицерин).

В главе приведены перечень материалов и реактивов, средств измерений и вспомогательных устройств, используемых при выполнении работы. Описаны способы приготовления растворов и сорбентов, методики экспериментов и подготовки проб химических продуктов к последующему хромато-масс-спектрометрическому определению содержания ПХДД и ПХДФ.

### 3. Выбор рабочих условий выделения и концентрирования

#### *ПХДД и ПХДФ из химических продуктов*

*Экстракционное извлечение ПХДД и ПХДФ из химических продуктов.* В качестве экстрагентов для извлечения ПХДД и ПХДФ из проб химических продуктов использовались *n*-гексан и хлористый метилен. В связи со значительной загрязненностью экстрактов посторонними органическими соединениями отработку методики извлечения ПХДД и ПХДФ осуществляли на модельных соединениях. Данные по извлечению модельных соединений из воды с последующим упариванием экстракта приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что практически все исследуемые соединения наиболее полно извлекаются однократной экстракцией как хлористым метиленом, так и *n*-гексаном. Высокая экстрагирующая способность *n*-гексана в отношении 2,3,7,8-ТХДД и ОХДД позволяет использовать его для группового извлечения ПХДД и ПХДФ

из водных сред. Полнота извлечения диоксинов из реальных объектов обеспечивалась тремя последовательными экстракциями растворителя порциями по 50 мл. При этом экстракция полярным хлористым метиленом осложнялась образованием стойкой эмульсии, которая расслаивалась в течение 1 ч. Причинами образования эмульсии могут быть небольшое различие в плотностях сопряженных растворов и присутствие в исходной пробе веществ с поверхностно-активными свойствами (в случае аминной соли 2,4-Д). При использовании неполярного *n*-гексана эмульсия разрушалась в течение 10-ти минут, поэтому последующие экстракционные исследования проводили с использованием этого растворителя

Таблица 1  
Степень извлечения (R, %) модельных соединений органическими растворителями из воды с добавкой 2,3,7,8-ТХДД 20 нг, ОХДД 100 нг (n=3; P=0,95)

Соединение	хлористый метилен		<i>n</i> -гексан	
	R, %	<i>S<sub>r</sub></i>	R, %	<i>S<sub>r</sub></i>
2,3,7,8-ТХДД	97	0,02	96	0,02
ОХДД	96	0,03	96	0,02

*Очистка экстрактов химических продуктов от соединений кислотной и основной природы.* Экстракты после упаривания до 0,5 мл наносились на многослойную колонку, заполненную по стандартной методике (EPA US 8280 A), для очистки от сопутствующих полярных компонентов. Однако при пропускании через колонку экстрактов, содержащих большое количество балластных веществ, наблюдалось образование мелких пузырьков газа в слое кислотного силикагеля колонки, что препятствовало равномерному движению подвижной фазы и осложняло элюирование с колонки определяемых соединений. Поэтому необходимо было удалить основную часть сопутствующих соединений из экстрактов до их очистки на многослойной колонке.

Последовательная промывка экстрактов бидистиллированной водой (100 мл), 20%-ным водным раствором гидроксида калия (25 мл), 5%-ным водным раствором хлорида натрия (50 мл), концентрированной серной кислотой (3×25 мл), 5%-ным водным раствором хлорида натрия (3×50 мл) обеспечивала наиболее полное удаление кислотных и основных соединений.

Для дальнейшей очистки экстрактов 2,4-Д и аминная соль 2,4-Д как сложных по составу матриц использовались различные многослойные колонки, отличающиеся расположением слоев и количеством сорбентов. В качестве оптимальной выбрана колонка, заполненная сорбентами в следующем порядке (снизу вверх): 0,5 г силикагеля; 1 г силикагеля, модифицированного нитратом серебра; 0,5 г силикагеля; 2 г силикагеля, модифицированного серной кислотой; 0,5 г силикагеля;

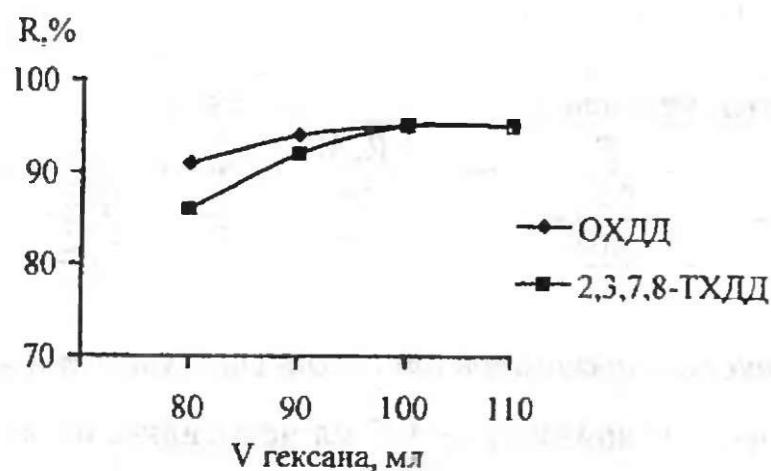


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (R, %) 2,3,7,8-ТХДД и ОХДД с многослойной колонки от объема *n*-гексана (количество 2,3,7,8-ТХДД 20 нг, ОХДД 100 нг).

Адсорбционное концентрирование ПХДД и ПХДФ на активированном угле, нанесенном на силикагель. Окончательную очистку экстрактов от непланарных органических соединений и одновременное концентрирование диоксинов проводили на колонке с сорбентом, состоящим из активированного угля и силикагеля. Для эффективного концентрирования определяемых соеди-

слотой; 0,5 г силикагеля; 0,5 г силиката калия и 0,5 г безводного сульфата натрия. Полноту элюирования диоксинов с данной колонки проверяли на модельных соединениях. Из рис.1 видно, что наиболее полная десорбция исследуемых соединений наблюдается при использовании 100 мл *n*-гексана.

нений на данной колонке были оптимизированы масса сорбента в колонке и содержание угля в сорбенте. Установлено, что для количественного извлечения и концентрирования ПХДД и ПХДФ из гексановых растворов достаточно использовать 500 мг сорбента с соотношением уголь:силикагель 1:10. Модельные соединения сорбировались на колонке полностью, проскока не наблюдалось.

Изучение влияния объема десорбирующего растворителя на степень извлечения 2,3,7,8-ТХДД и ОХДД с сорбента при оптимальных параметрах показало (рис. 2), что оптимальным объемом толуола является 80 мл. При пропускании в обратном направлении данного объема растворителя достигается максимально возможное (от 92 % до 94 %) элюирование исследуемых соединений с адсорбционной колонки. Сокращение объема элюента до 70 мл приводит к потере наиболее сорбируемого компонента смеси - ОХДД - в среднем на 14 %. Увеличение объема растворителя до 90-100 мл приводит к существенному разбавлению десорбируемых соединений и лишь к незначительному

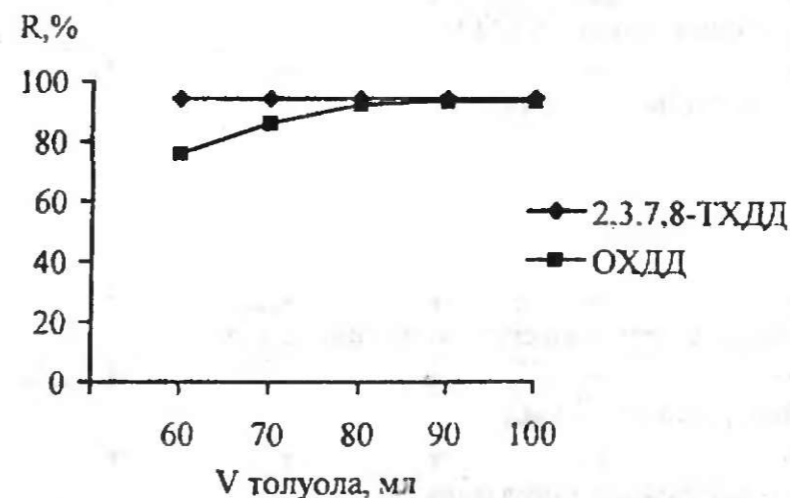


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (R, %) 2,3,7,8-ТХДД и ОХДД из активированного угля от объема толуола (масса сорбента 0,5 г, количество 2,3,7,8-ТХДД 20 нг, ОХДД 100 нг).

повышению степени извлечения ОХДД с угля.

При анализе реальных проб адсорбция диоксинов из гексанового раствора происходит одновременно с посторонними веществами. Для удаления с колонки соединений, сорбирующихся совместно с диоксинами, использована

смесь растворителей хлористый метилен-гексан в объемном соотношении (1:1). Результаты проверки возможной потери диоксинов с потоками элюента

показали, что при промывании колонки 35 мл смеси хлористый метилен-гексан (1:1) потери каждого соединения составляют не более 4 %.

*Общая схема пробоподготовки.* На основании проведенных исследований предложена унифицированная схема пробоподготовки для различающихся по физико-химическим свойствам, составу и степени загрязнения химических продуктов к хромато-масс-спектрометрическому определению содержания ПХДД и ПХДФ (рис.3).



Рис. 3. Общая схема пробоподготовки химических продуктов для определения содержания ПХДД и ПХДФ методом ГХ/МС низкого разрешения.

#### 4. Микроэкстракционное концентрирование ПХДД и ПХДФ в анализе проб аминной соли 2,4-Д

Высокие коэффициенты распределения ПХДД и ПХДФ между водой и гидрофобными органическими растворителями позволяют использовать для их извлечения минимальные количества экстрагента. Возможность использования микроэкстракции в анализе на содержание ПХДД и ПХДФ изучена на примере аминной соли 2,4-Д как сложного по составу объекта. Установлено, что уменьшение объема *n*-гексана от 50 до 1 мл при проведении трехкратной экстракции не оказывает существенного влияния на эффективность извлечения изотопно-меченых соединений из исследуемого продукта.

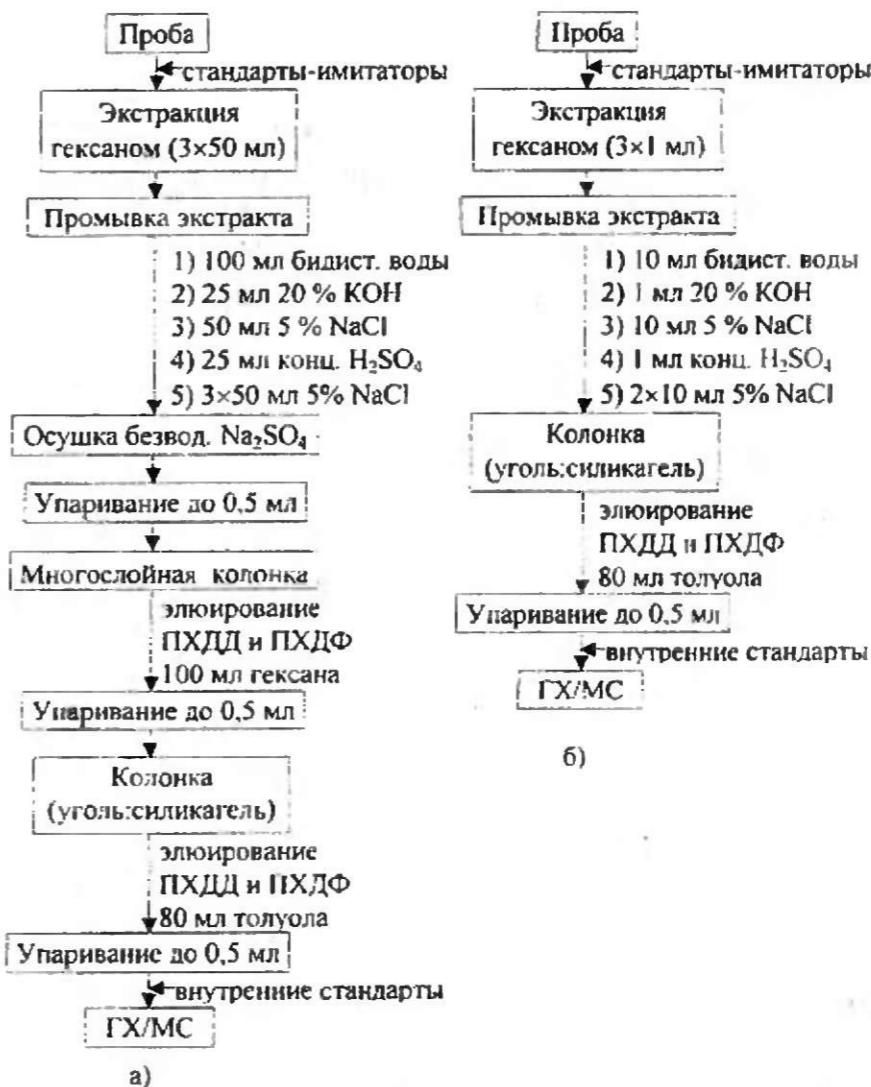


Рис. 3. Схемы обычного (а) и упрощенного (б) способов пробоподготовки аминной соли 2,4-Д для определения ПХДД и ПХДФ методом ГХ/МС низкого разрешения.

Применение микроэкстракции позволяет уменьшить число подготовительных стадий к анализу (рис.2) и сократить продолжительность пробоподготовки аминной соли 2,4-Д до 6 ч, что в два раза меньше, чем при пробоподготовке по обычной схеме.

Эффективность разработанного способа пробоподготовки по сравнению с обычным оценивали по результатам извлечения изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ, введен-

ных в пробы на стадии подготовки к экстракции (табл. 3). Сравнение представленных в табл. 3 результатов показывает, что оба способа пробоподготовки близки по эффективности, однако с точки зрения временных затрат способ с микроэкстракционным концентрированием предпочтительнее.

При выполнении хромато-масс-спектрометрических измерений на ионных масс-хроматограммах не наблюдалось наложение посторонних пиков на пики определяемых соединений, а также существенных искажений масс-спектров ПХДД и ПХДФ.

Таблица 3

Степень извлечения (%) некоторых изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ из проб аминной соли 2,4-Д при пробоподготовке по обычной и упрощенной схемам ( $n=3$ ;  $P=0,95$ ;  $S_r=0,07-0,12$ )

Соединение	Степень извлечения, %	
	По обычной схеме пробоподготовки	По упрощенной схеме пробоподготовки
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	72	70
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-ГкХДД	68	65
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	60	58
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	74	70
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	68	67

Таким образом, способ пробоподготовки аминной соли 2,4-Д с использованием микроэкстракции ПХДД и ПХДФ позволяет существенно снизить расход реактивов, упростить пробоподготовку и заметно сократить ее продолжительность, тем самым, значительно повысить производительность анализа.

### 5. Хромато-масс-спектрометрическое определение ПХДД и ПХДФ в продуктах хлорорганического синтеза

Оптимизированные способы пробоподготовки были использованы для определения содержания ПХДД и ПХДФ в образцах химических продуктов

ряда производств хлорорганического синтеза ОАО «Уфахимпром» и ЗАО «Каустик» (2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, эпихлоргидрина, синтетического глицерина). Правильность результатов анализа подтверждена методом «введено-найдено» с использованием изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ (табл. 4,5).

Таблица 4

Результаты определения изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ в 2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, глицерине, эпихлоргидрине ( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Соединение	Введено, нг	Найдено, нг	$S_r$
2,4-Д			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	14,8 ± 4,4	0,12
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	14,6 ± 3,2	0,09
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	27,2 ± 7,4	0,11
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	15,0 ± 3,7	0,10
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	28,8 ± 5,6	0,08
аминная соль 2,4-Д			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	14,4 ± 3,6	0,10
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	13,4 ± 4,0	0,12
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	28,0 ± 4,8	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	14,8 ± 3,3	0,09
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	26,4 ± 7,8	0,12
глицерин			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	15,6 ± 1,9	0,05
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	15,2 ± 2,3	0,06
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	30,0 ± 5,1	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	15,6 ± 1,5	0,04
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	29,6 ± 5,8	0,08
эпихлоргидрин			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	13,8 ± 2,4	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	13,4 ± 2,0	0,06
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	26,8 ± 3,3	0,05
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	13,6 ± 2,4	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	27,2 ± 3,4	0,05



Таблица 5

Результаты определения изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ  
в четыреххлористом углеводе, 1,2-дихлорэтано и винилхлориде  
( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Соединение	Введено, нг	Найдено, нг	$S_r$
четырёххлористый углерод			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	14,2 ± 2,8	0,08
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	14,1 ± 2,1	0,06
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	29,2 ± 4,2	0,06
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	14,6 ± 1,8	0,05
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	28,4 ± 3,5	0,05
1,2-дихлорэтан			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	15,2 ± 2,6	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	15,0 ± 2,2	0,06
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	29,2 ± 5,0	0,07
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	15,2 ± 1,8	0,05
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	29,6 ± 4,3	0,06
винилхлорид			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	20,0	17,0 ± 1,2	0,03
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД	20,0	15,4 ± 1,5	0,04
$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД	40,0	30,8 ± 3,8	0,05
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	20,0	16,4 ± 1,6	0,04
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	40,0	30,8 ± 3,8	0,05

## ВЫВОДЫ

1. Установлены рабочие условия пробоподготовки промышленных продуктов при определении ПХДД и ПХДФ: экстракция *n*-гексаном, использование кислотно-щелочной обработки и колонок с адсорбентами на основе силикагеля и углеродсодержащим материалом.
2. Предложены способы пробоподготовки ряда промышленных продуктов (2,4-Д, аминной соли 2,4-Д, четыреххлористого углевода, 1,2-дихлорэтана, винилхлорида, эпихлоргидрина, синтетического глицерина) для определе-

ния в них содержания ПХДД и ПХДФ методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией низкого разрешения.

3. Показана возможность использования микроэкстракции для количественного извлечения ПХДД и ПХДФ из сложных по составу анализируемых матриц. Разработан способ пробоподготовки аминной соли 2,4-Д с использованием микроэкстракции для хромато-масс-спектрометрического определения ПХДД и ПХДФ.
4. Проведена идентификация и количественная оценка содержания 17 токсичных изомеров ПХДД и ПХДФ в продукции предприятий ОАО "Уфхимпром и ЗАО "Каустик" с помощью хромато-масс-спектрометрии низкого разрешения.
5. Установлена необходимость постоянного контроля содержания ПХДД и ПХДФ в продуктах промышленного хлорорганического синтеза.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Khizbullin F., Chernova L., Sharafislamova Z., Maystrenko V. Determination of PCDD/PCDF in products of chlorine industry // Abs. of International Congress of Analytical Chemistry. June 15-21, 1997. Moscow. - V. 2. - P. N-89.
2. Khizbullin F., Chernova L., Sharafislamova Z., Maystrenko V., Dmitriev J. Levels of chlorinated dibenzo-*p*-dioxin contaminants in products of chlorine industry of the Bashkortostan Republic, Russia // Abs. of Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. PITTCON'98. March 1-5, 1998. New Orleans, Louisiana. - P. 1337.
3. Шарафисламова З.Ф., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н., Астахова Т.М. Микроэкстракция в анализе ПХДД/ПХДФ в аминной соли 2,4-Д // Тез. докл. XI Российской конф. по экстракции. - Москва, 1998. - С. 294.
4. Хизбуллин Ф.Ф., Шарафисламова З.Ф., Чернова Л.Н. Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны и обеспечение безопасности техни-

- ческих продуктов // Экология промышленного производства. - 1999. - № 2. - С. 22-25.
5. Шарафисламова З.Ф., Кудашева Ф.Х., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Определение полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в аминной соли 2,4-Д // Вестник Башкирского университета. - 1999. - № 2. - С. 34-36.
  6. Чернова Л.Н., Комина Ю.А., Шарафисламова З.Ф., Хизбуллин Ф.Ф. Определение массовых концентраций 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в винилхлориде // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2000. - № 2. - С. 17-19.
  7. Шарафисламова З.Ф., Майстренко В.Н., Хизбуллин Ф.Ф., Кудашева Ф.Х., Астахова Т.М. Микроэкстракционное концентрирование полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в анализе аминной соли 2,4-Д // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2000. - № 12. - С. 14-16.
  8. Шарафисламова З.Ф., Хизбуллин Ф.Ф., Муслимова И. М. Диоксины в продуктах хлорорганического синтеза // Тез. докл. Всероссийской конф. с международным участием «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». - Уфа, 2001. - С. 134.