

На правах рукописи



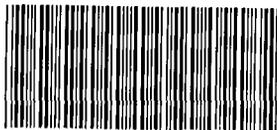
Овечкин Андрей Сергеевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА  
С ХЕМОСОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИЕЙ В АСКАРИДОЛ**

Специальность 02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

19 АВГ 2015



005561526

Санкт-Петербург  
2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор Карцова Людмила Алексеевна.

**Официальные оппоненты:**

Яшин Яков Иванович, доктор химических наук, профессор, руководитель отдела исследований и разработок ООО «Интерлаб»;

Крылов Анатолий Иванович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, руководитель лаборатории аналитического контроля объектов окружающей среды в ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева».

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)».

Защита состоится «17» сентября 2015 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького и на сайте Санкт-Петербургского государственного университета ([www.spbu.ru](http://www.spbu.ru)).

Автореферат разослан 4 августа 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета



/В.В. Панчук/

### Актуальность

Синглетный кислород (СК) применяется во многих областях человеческой жизни: в медицине для стерилизации крови, активации биологических процессов, при терапии рака, очистке сточных вод и т.д. При этом он обладает рядом отрицательных свойств: способствует старению полимеров, является компонентом фотохимического смога. По этой причине необходим контроль содержания синглетного кислорода в воздухе.

Существующие методы определения СК имеют ряд ограничений. Так, методы изотермического микрокалориметра и фотоионизации – малоселективны, спектральные – селективны, но требуют наличия стандартных образцов синглетного кислорода, отсутствующих в настоящее время.

Селективным для этой цели мог бы быть т.н. метод химических «ловушек», где в качестве стандарта используется не сам синглетный кислород, а продукт его взаимодействия с химическим соединением. Это позволило бы успешно использовать данный подход при определении синглетного кислорода в жидких и газовых средах. Однако наряду с улавливанием СК в процессе химической реакции, возможна его безызлучательная дезактивация, вызванная различными взаимодействиями с компонентами аналитической системы (стенками посуды, молекулами растворителя и др.). В качестве нового подхода к определению синглетного кислорода в воздухе в последние годы рассматривается улавливание его 1,3-диеновыми системами. В данной работе выявляются возможности определения СК посредством взаимодействия его с различными 1,3-диеновыми системами (*9,10-дифенилантрацен* (ДФА), *фурфуриловый спирт* и *α-терпинен*), нанесенными на политетрафторэтилен (ПТФЭ) или полистирольный сорбент ХАД-2 с установлением и возможным исключением причин, способных вызвать физическую дезактивацию СК.

### Цель

Разработка общей схемы газохроматографического определения синглетного кислорода с его предварительным хемосорбционным концентрированием 1,3-диенами (фурфуриловый спирт, 9,10-дифенилантрацен, α-терпинен), нанесенными на полистирольный сорбент ХАД-2 и политетрафторэтилен.

В связи с поставленной целью решались задачи:

1. Выявление возможности хемосорбционного выделения синглетного кислорода из воздуха 1,3-диенами: 9,10-дифенилантраценом, фурфуроловым спиртом и  $\alpha$ -терпиненом – в условиях их удерживания на гидрофобных носителях ПТФЭ и ХАД-2.
2. Фотохимический синтез продуктов взаимодействия дифенилантрацена и фурфуролового спирта с синглетным кислородом для идентификации и определения последнего в воздухе методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.
3. Проверка стабильности аскаридола – *продукта взаимодействия синглетного кислорода с  $\alpha$ -терпиненом* – в условиях газохроматографического анализа и хромато-масс-спектрометрическое определение возможных продуктов его разложения.
4. Выявление возможности количественного определения аскаридола методом спектроскопии комбинационного рассеяния.
5. Экспериментальная проверка влияния поверхности носителей на дезактивацию синглетного кислорода в процессе его хемосорбционного выделения.
6. Разработка схемы определения массовой концентрации синглетного кислорода в потоке воздуха, создаваемым генератором СК и ее апробация.

### **Научная новизна**

Предложена методика определения синглетного кислорода в воздухе с хемосорбционной конверсией в аскаридол с газохроматографическим определением последнего.

Установлено, что в ряду политетрафторэтилен, кварц, стекло, полистирол наименьшее влияние на дезактивацию синглетного кислорода оказывает политетрафторэтилен.

Предложены пути нивелирования дезактивации синглетного кислорода за счет покрытия доступной ему поверхности сорбента хемосорбционным реагентом.

Сравнение хемосорбционных систем (9,10-дифенилантрацен – ХАД-2, 9,10-дифенилантрацен – ПТФЭ;  $\alpha$ -терпинен – ПТФЭ;  $\alpha$ -терпинен – ХАД-2) показало, что количественная конверсия при определении СК достигается при использовании системы  $\alpha$ -терпинен – ХАД-2.

### **Практическая значимость работы**

Предложена общая схема определения синглетного кислорода в воздухе с пределом обнаружения  $20 \text{ нг/м}^3$ , включающая обоснование выбора материалов линии пробоотбора и блока хемосорбционной конверсии синглетного кислорода в аскаридол.

Обоснована возможность фотосенсебилизированного генерирования воздуха с заданным содержанием синглетного кислорода.

Обоснован выбор хемосорбционной системы –  $\alpha$ -терпинен, сорбированный на полистирольный сорбент ХАД-2 – для количественной конверсии синглетного кислорода в аскаридол.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Обоснование выбора хемосорбционной системы 1,3-диен (фурфуриловый спирт, 9,10-дифенилантрацен,  $\alpha$ -терпинен) – сорбент (ПТФЭ, полистирольный сорбент ХАД-2) для улавливания синглетного кислорода в образцах анализируемого воздуха.
2. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов взаимодействия  $\alpha$ -терпинена и синглетного кислорода для выбора способа детектирования.
3. Подавление процесса изомеризации аскаридола путём оптимизации режима ГХ определения синглетного кислорода (температура испарителя, детектора, кондиционирование колонки растворами аскаридола различной концентрации).
4. Обоснование возможности использования генератора СК для получения поверочных газовых смесей с заданным содержанием синглетного кислорода.
5. Факторы, оказывающие мешающее влияние при количественной конверсии синглетного кислорода в аскаридол, и пути их устранения.
6. Общая схема газохроматографического определения синглетного кислорода в воздушных средах, основанная на его улавливании  $\alpha$ -терпином, нанесенным на полистирольный сорбент ХАД-2, обеспечивающая предел обнаружения СК  $20 \text{ нг/м}^3$ .

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, глав обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка публикаций по теме диссертации. Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 100 рисунков, список используемых источников из 160 наименований.

## Апробация работы

Материалы диссертации представлены в 3-х статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, в 9 тезисах конференций. Результаты работы докладывались на конференциях: IV Научная конференция студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ (2010, Санкт-Петербург, Россия), Всероссийская конференция «Хроматография – народному хозяйству» (2010, Дзержинск, Россия), Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» (2012, Санкт-Петербург, Россия), International Student Conference “Science and Progress” (2012, Санкт-Петербург, Россия), Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (2012, Краснодарский край, Россия), VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014» (2014, Санкт-Петербург, Россия), III Всероссийская студенческая конференция с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (2015, Санкт-Петербург, Россия), IX Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев – 2015» (2015, Санкт-Петербург, Россия), Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза (2015, Самара, Россия).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования.

В Главе 1 (обзор литературных данных) представлена информация о структуре синглетного кислорода и его свойствах. Рассмотрены основные способы генерации синглетного кислорода: фотохимические с применением фотосенсибилизаторов, химические и физические (дуговой разряд, прямое возбуждения излучением 1270 нм), а также физико-химические методы определения синглетного кислорода, их достоинства и ограничения. Обсуждаются области применения синглетного кислорода.

Глава 2 включает описание используемых методов (газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, спектрометрия комбинационного рассеяния), аппаратуры, реагентов, построения градуировочных зависимостей, процедуры нанесения  $\alpha$ -терпинена, 9,10-дифенилантрацена и фурфурилового спирта на сорбенты

(политетрафторэтилен и ХАД-2), способы пробоотбора воздуха, содержащего синглетный кислород, и определение степеней извлечения образовавшихся продуктов взаимодействия СК с поглотительными системами. Обсуждаются результаты по выявлению стабильности аскаридола при его газохроматографическом определении и хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов его разложения.

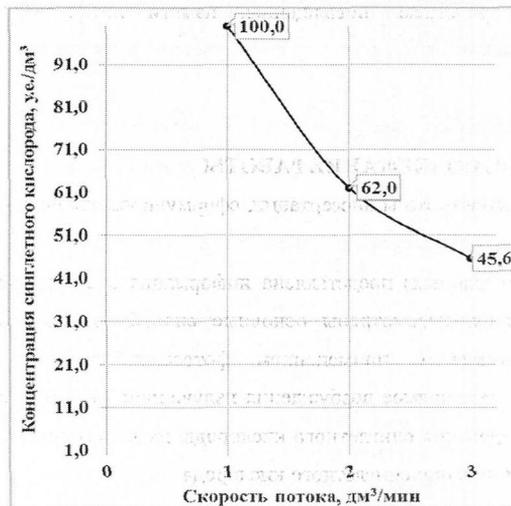
### Глава 3

С целью определения синглетного кислорода в воздухе изучены возможности использования различных 1,3-диеновых систем для улавливания синглетного кислорода: 9,10-дифенилантрацен, фурфуриловый спирт и  $\alpha$ -терпинен. Эти соединения имеют близкие константы скорости взаимодействия с СК ( $\sim 10^6$ ,  $\sim 10^{7-8}$ ,  $\sim 10^7$   $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно) и реагируют с ним по механизму [4+2]-циклоприсоединения.

Выбранные химические соединения для хемосорбционного концентрирования СК из воздуха наносили на сорбенты политетрафторэтилен (ПТФЭ) и ХАД-2 из хлороформа или хладона 113. ПТФЭ не проявляет каталитической и адсорбционной активности; ХАД-2 – полистирольный сорбент, предназначенный для анализа летучих и среднелетучих соединений, однако СК может дезактивироваться на его поверхности как в результате

физического взаимодействия, так и при реакции с ароматическими кольцами сорбента.

Твердый носитель с нанесенным 1,3-диеном для улавливания СК засыпали в тефлоновые трубки, через которые затем пропускали из генератора синглетного кислорода со скоростью 3  $\text{дм}^3/\text{мин}$  в течение 240 мин. Скорость пробоотбора выбрана исходя из того, что с ростом объемной скорости потока через камеру генерации, возрастает поток синглетного кислорода, проходящий через сорбционную трубку (рис. 1). Одновременно



**Рис. 1.** Зависимость концентрации образующегося синглетного кислорода от скорости потока воздуха через камеру генерации

с этим мощности насоса генератора недостаточно для создания стабильной скорости больше 3 дм<sup>3</sup>/мин.

Продукты взаимодействия синглетного кислорода с 9,10-дифенилантраценом (ДФА) и фурфуроловым спиртом содержат в составе молекул хромофорные группы, поэтому их можно было определить методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Аскаридол – продукт присоединения синглетного кислорода к  $\alpha$ -терпинену – мог быть обнаружен методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД). В случае проявления термической нестабильности аскаридола в ходе ГХ анализа рассматривался вариант его определения спектральными методами, например, спектроскопией комбинационного рассеяния, позволяющей селективно детектировать аскаридол по полосе поглощения связи О-О (730 см<sup>-1</sup>), неактивной в ИК-области.

Установлено, что фурфуроловый спирт и  $\alpha$ -терпинен практически не удерживались на поверхности ПТФЭ, поэтому в этих случаях предполагалось проводить пробоотбор охлажденного воздуха, содержащего СК, что позволило бы уменьшить их летучесть за счет понижения давления паров.

Источником синглетного кислорода служил генератор, принцип работы которого заключается в селективном возбуждении кислорода при облучении катализатора, состоящего из смеси рутила и анатаза.

Нами проведена серия специальных экспериментов по выявлению вклада различных материалов на дезактивацию синглетного кислорода. Для этого использовали опытный детектор синглетного кислорода. Различные материалы помещали между генератором и детектором СК и оценивали относительное уменьшение сигнала детектора.

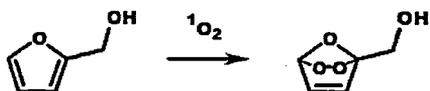
Как видно из представленных результатов (табл. 1), для определения синглетного кислорода предпочтительно использование перфторированных материалов.

Поэтому первая серия экспериментов проведена с политетрафторэтиленом в качестве твердого носителя хемосорбционных реагентов: фурфуролового спирта, дифенилантрацена,  $\alpha$ -терпинена. С этой целью необходимо было предварительно синтезировать продукты присоединения синглетного кислорода к первым двум диенам.

**Таблица 1.** Степень дезактивации синглетного кислорода ( $C_{1O_2} \sim 1 \text{ мкг/м}^3$ ) различными материалами

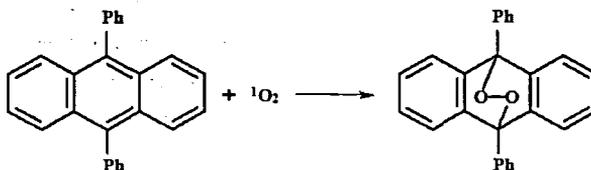
Используемые материалы	Степень дезактивации $^1O_2$
Стеклоянная трубка (l=10 см, d=4 мм)	22-25%
Кварцевая трубка (l=10 см, d=4 мм)	15-17%
Тefлоновая трубка (l=10 см, d=4 мм)	0-1%
Стекловата (20 мг)	48-52%
Кварцевая вата (20 мг)	22-26%
ХАД-2 (300 мг)	90-100%
ПТФЭ (300 мг)	9-11%

От фурфурилового спирта пришлось отказаться, поскольку фотохимический синтез соответствующего производного (рис. 2), вопреки литературным рекомендациям, протекал крайне медленно: конверсия исходного реагента  $\sim 1\%$  за 40 ч. При анализе воздуха это могло бы осложнить хемосорбционный процесс, что и было экспериментально подтверждено нами на модельных образцах.



**Рис. 2.** Схема взаимодействия фурфурилового спирта с синглетным кислородом

Для дифенилантрацена с содержанием основного вещества 99,8% удалось синтезировать стабильный эндопероксид (рис. 3), определяемый далее методом ВЭЖХ (рис. 4).



**Рис. 3.** Схема взаимодействия синглетного кислорода с 9,10-дифенилантраценом

По приросту образующегося продукта определялось и количество синглетного кислорода, значение концентрации которого в образцах воздуха из генератора составило  $\sim 0,033 \pm 0,004$  мкг/м<sup>3</sup> ( $n=20$ ,  $P=0,95$ ) мкг/м<sup>3</sup>. Несмотря на достигнутую после пробоотбора высокую степень извлечения ацетоном эндопероксида (95%), обнаружено, что на стадии приготовления поглотительной системы дифенилантрацен сорбировался на ПТФЭ не полностью.

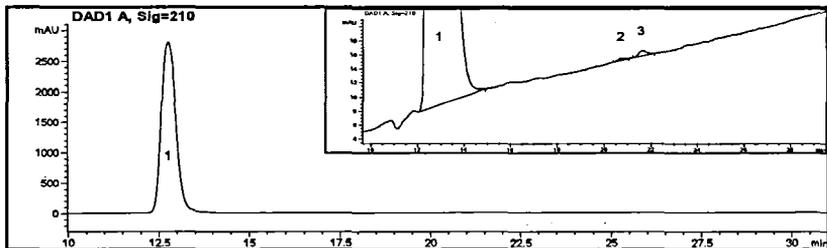


Рис. 4. Хроматограмма раствора эндопероксида ДФА 100 мкг/см<sup>3</sup>

1 – эндопероксид ДФА, 2,3 – неидентифицированные компонент

Условия ВЭЖХ анализа: хроматограф HP 1050 – DAD, колонка Discovery C18 (15x2,1x5),  $T_{\text{кол}}=30^{\circ}\text{C}$ , градиентный режим элюирования, компонент А: вода, компонент Б: ацетонитрил, содержание компонента Б в элюенте 66,7% (0мин)-0,84%/мин-86%(7мин),  $\lambda=210$  нм

Возникли проблемы и в случае  $\alpha$ -терпинена.

При пропускании воздуха через сорбционные трубки установлено, что ни он, ни продукт присоединения к нему синглетного кислорода – аскаридол – на политетрафторэтилене практически не удерживались (табл. 2).

Таблица 2. Результаты проверки сорбируемости  $\alpha$ -терпинена и аскаридола на ПТФЭ

Скорость потока воздуха, дм <sup>3</sup> /мин	Площадь пика $\alpha$ -терпинена, у.е.	Масса аскаридола, мкг
0	9900 ± 800	15 ± 1
1	112 ± 9	2,2 ± 0,2
2	78 ± 6	1,9 ± 0,2
3	63 ± 5	1,8 ± 0,1

Уменьшение давления паров  $\alpha$ -терпинена и аскаридола путем снижения температуры воздуха до  $-7^{\circ}\text{C}$  с использованием охлаждающей камеры на основе элемента Пельтье (рис. 5) также не привело к желаемому результату (табл. 3).

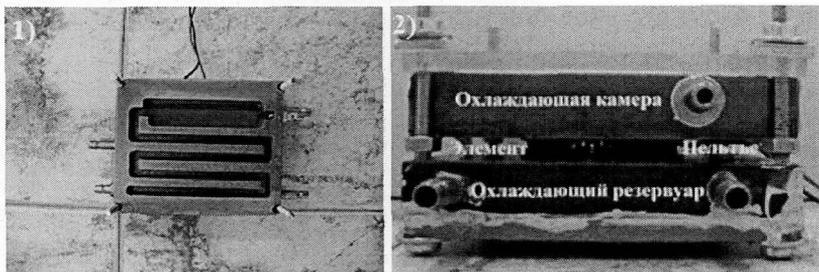


Рис. 5. Система охлаждения потока воздуха

1 – вид сверху, 2- вид с торца

Таблица 3. Результаты проверки сорбируемости  $\alpha$ -терпинена и аскаридола на ПТФЭ при охлаждении

Скорость потока воздуха, $\text{дм}^3/\text{мин}$	Площадь пика $\alpha$ -терпинена, у.е.	Масса аскаридола, мкг
0	$9300 \pm 700$	$15 \pm 1$
2	$105 \pm 8$	$2,7 \pm 0,2$

Таким образом, ПТФЭ в качестве твёрдого носителя указанных хемосорбционных реагентов не позволило решить поставленную задачу.

#### Глава 4

Высказано предположение, что макропористый полистирольный сорбент с развитой поверхностью ХАД-2 за счёт  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий с 1,3-диенами может обеспечить как более равномерное распределение ДФА, так и удерживание  $\alpha$ -терпинена в ходе пробоотбора воздуха.

Проведение соответствующих экспериментов с равным мольным количеством химических ловушек показало, что несмотря на отсутствие проскока синглетного кислорода в обоих случаях,  $\alpha$ -терпинен связывает определяемый аналит эффективнее (табл. 4). Одно из возможных объяснений следующее: будучи твёрдым

при комнатной температуре ДФА формирует неравномерный слой, открывая доступ к инертной поверхности твердого носителя.

Таблица 4. Сравнение эффективности процесса хемосорбции синглетного кислорода 9,10-дифенилантраценом и  $\alpha$ -терпином

Хемосорбционный агент	Удельное количество хемосорбционного агента, $10^{-5}$ моль/г	Степень дезактивации синглетного кислорода, %	Массовая концентрация синглетного кислорода, мкг/м <sup>3</sup>
9,10-дифенилантрацен	3,0	100	$0,144 \pm 0,014$
$\alpha$ -терпинен	3,7	100	$0,66 \pm 0,07$

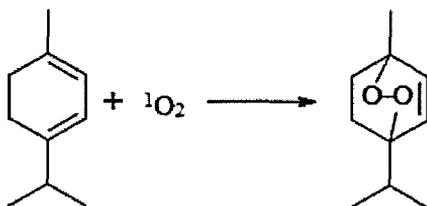
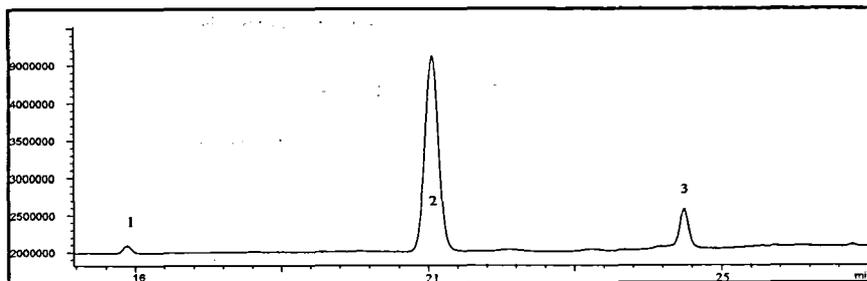


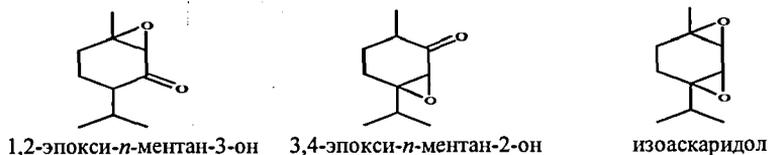
Рис. 6. Схема образования аскаридола при взаимодействии синглетного кислорода с  $\alpha$ -терпином

Поэтому для дальнейших экспериментов был взят  $\alpha$ -терпинен (рис. 6), при работе с которым необходимо было учесть следующее обстоятельство. Аскаридол является перекисным соединением и может подвергаться разложению при хранении, транспортировке и в процессе газохроматографического определения. При хромато-масс-спектрометрическом анализе его стандартного раствора

на хроматограмме наряду с основным регистрируются ещё два аналитических сигнала (рис. 7). Установлено, что первый, согласно сравнению полученного масс-спектра с библиотечными (NIST98.L), соответствует неразделенным 1,2-эпокси-*n*-ментан-3-ону и 3,4-эпокси-*n*-ментан-2-ону (рис. 8).

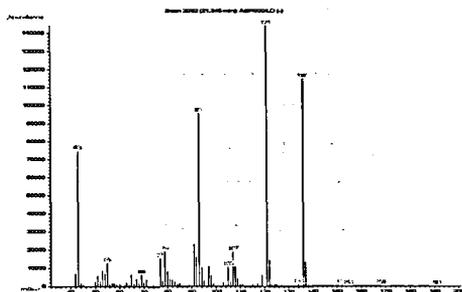


**Рис. 7.** Хроматограмма раствора аскаридола в хладоне 113 (500 мкг/см<sup>3</sup>)  
 1 – 1,2-эпокси-*л*-ментан-3-он и 3,4-эпокси-*л*-ментан-2-он, 2 – аскаридол, 3 – изоаскаридол  
 Условия газохроматографического анализа: GC HP 5972 – MSD HP 5972A, газ-носитель – гелий,  $V_{г.н.} = 0,885$  см<sup>3</sup>/мин,  $T_{вж} = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{дет} = 160^{\circ}\text{C}$ , режим программирования температуры 60°C(5мин)-7°C/мин-160°C(5мин)



**Рис. 8.** Структурные формулы соединений, обнаруженных в аскаридоле при хромото-масс-спектрометрическом анализе

Идентификация аналитических сигналов 2 и 3 (рис. 7) оказалась затруднительной. Полученный нами масс-спектр аналитического сигнала 2 (рис. 9) в базе данных NIST98.L отсутствовал. Масс-спектру аналитического сигнала 3 (рис. 10) соответствовал масс-спектр аскаридола, представленный на рис. 11.



**Рис. 9.** Масс-спектр аналитического сигнала 2 (рис. 7)

Условия масс-спектрометрического анализа: GC HP 5972 – MSD HP 5972A, источник ионизации – электронный удар, энергия электронов 70 эВ, диапазон регистрируемых массовых чисел 35-250

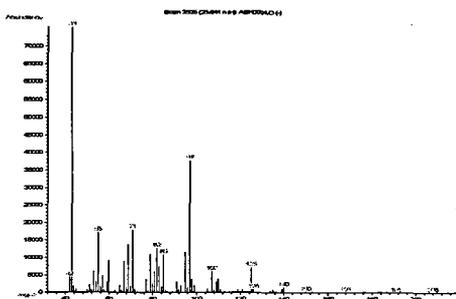


Рис. 10. Масс-спектр аналитического сигнала 3 (рис. 7)

Условия масс-спектрометрического анализа: см. рис. 9

При этом в указанной базе данных аскаридолу отвечали два различных между собой масс-спектра (рис. 11,12).

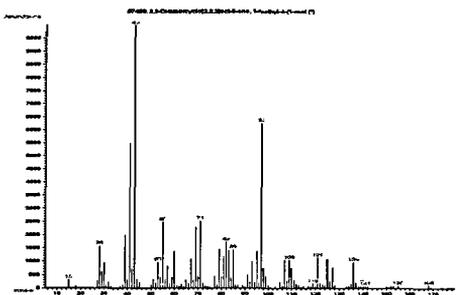


Рис. 11. Масс-спектр аскаридола из библиотеки NIST98.L, MS номер 7498

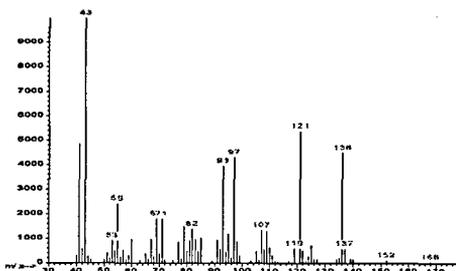


Рис. 12. Масс-спектр аскаридола из библиотеки NIST98.L, MS номер 110292

В масс-спектре аналитического сигнала 2 (рис. 9) наибольшей интенсивностью обладают ионы с  $m/z = 121$  [ $M-CH_2O_2$ ]<sup>+</sup>, 136 [ $M-O_2$ ]<sup>+</sup>, 93 [ $M-C_3H_7O_2$ ]<sup>+</sup>, 43 в соотношении ~100:80:70:50. В масс-спектре аналитического сигнала 3 (рис. 10) основными ионами являются ионы с  $m/z = 43$  и 97 [ $M-C_5H_{11}$ ]<sup>+</sup> в соотношении ~ 100:55. В библиотечном масс-

спектре аскаридола 7498 (рис. 11) наибольшей интенсивностью обладают ионы с  $m/z = 43$ , 97 в соотношении  $\sim 100:65$ . В другом библиотечном масс-спектре аскаридола 110292 (рис. 12) основные ионы с  $m/z = 43, 121, 136, 97, 93$ , отношение интенсивностей ионных токов составляет  $\sim 100:65:50:45:45$ .

На сайте электронной базы данных NIST и в базе данных NIST08.L для аскаридола приведен еще один масс-спектр (рис. 13), заметно отличающийся от масс-спектров, представленных выше, а именно: наибольшей интенсивностью обладают ионы с  $m/z = 41, 69, 43, 55$  в соотношении  $\sim 100:70:60:50$ , хорошо различим молекулярный ион  $m/z = 168$  с интенсивностью  $\sim 12\%$  от основного.

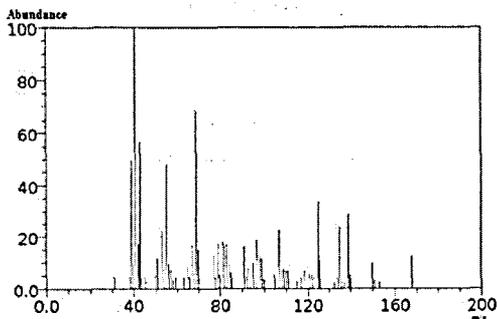


Рис. 13. Масс-спектр аскаридола из базы NIST, MS номер 292866

Таким образом, хромато-масс-спектрометрический анализ не позволил на данном этапе с полной уверенностью идентифицировать аналитические сигналы 2 и 3 (рис. 7). Для получения дополнительной информации нами рассчитаны индексы удерживания этих аналитов на неполярной фазе (фенил(5%)-полиметилсилоксан):  $1236 \pm 1$  для аналитического сигнала 2 и  $1304 \pm 1$  для аналитического сигнала 3. Полученные значения в пределах погрешности попадают в интервалы индексов удерживания, представленных в базе NIST: 1235-1249 для аскаридола, 1296-1312 для изоаскаридола.

Таким образом, опираясь на масс-спектральные данные и индексы удерживания, можно заключить, что опубликованный в базе данных NIST98.L масс-спектр, представленный на рис. 11, должен быть отнесен к изоаскаридолу, а масс-спектр, представленный на рис. 12, соответствует неразделенной смеси аскаридола и изоаскаридола. Аналитический сигнал 2 (рис. 7) соответствует аскаридолу, а аналитический сигнал 3 (рис. 8) – изоаскаридолу.

При определении параметров удерживания аскаридола обнаружено, что интенсивности пиков аскаридола и его изомеров меняются от ввода к вводу в колонку газового хроматографа: интенсивность пика аскаридола растёт, а интенсивности пиков изоаскаридола и эпоксиментанонов падают.

Для проверки стабильности аскаридола и исключения необратимой сорбции аналита неподвижной фазой колонки проведен ряд специальных газохроматографических экспериментов по выявлению влияния кондиционирования газохроматографической системы, температуры испарителя и детектора на интенсивности аналитических сигналов аскаридола и его изомеров. Согласно результатам, полученным при проведении серий последовательных анализов растворов аскаридола с концентрацией 10, 50 и 500 мкг/см<sup>3</sup> и представленным на рис. 14-16, четырёх последовательных вводов в испаритель газового хроматографа раствора аскаридола с концентрацией 50 мкг/см<sup>3</sup> и выше достаточно для стабилизации газохроматографической системы и прекращения изменения интенсивностей пиков аналитов.

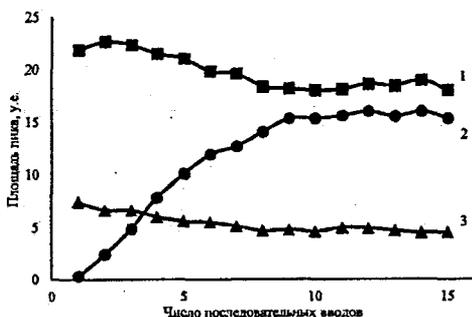


Рис. 14. Зависимость площади пика аскаридола и его изомеров от числа последовательных вводов раствора аскаридола с массовой концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> в колонку газового хроматографа  
1 — изоаскаридол,  
2 — аскаридол,  
3 — эпоксиментаноны (суммарно)

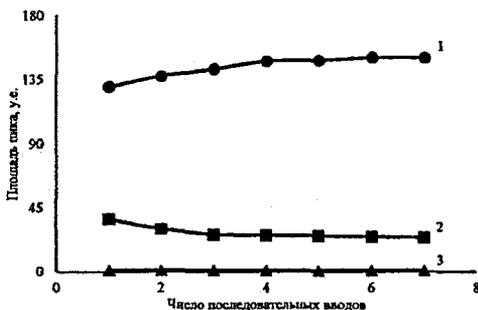
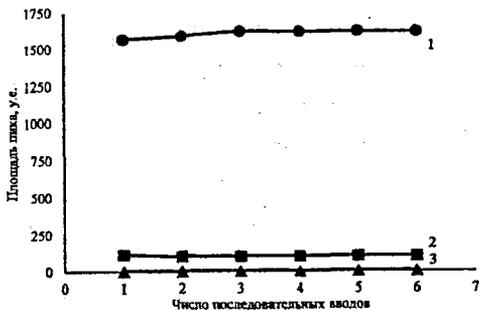
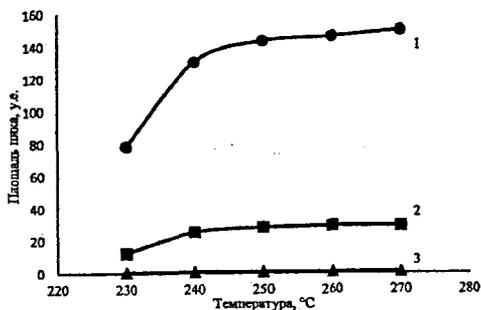


Рис. 15. Зависимость площади пика аскаридола и его изомеров от числа последовательных вводов раствора аскаридола с массовой концентрацией 50 мкг/см<sup>3</sup> в колонку газового хроматографа  
1 — аскаридол,  
2 — изоаскаридол,  
3 — эпоксиментаноны (суммарно)



**Рис. 16.** Зависимость площади пика аскаридола и его изомеров от числа последовательных вводов раствора аскаридола с массовой концентрацией 500 мкг/см<sup>3</sup> в колонку газового хроматографа  
1 – аскаридол,  
2 – изоаскаридол,  
3 – эпоксиментаноны (суммарно)

Для выбора рабочих условий газохроматографического анализа изучено влияние температуры пламенно-ионизационного детектора на сигналы аналитов. Интенсивности аналитических сигналов аскаридола и его изомеров изменяются симбатно с ростом температуры детектора (рис. 17). Однако при температурах выше 250 °С интенсивность сигналов практически не меняется, поэтому для дальнейшей работы выбрана температура детектора 250 °С.



**Рис. 17.** Зависимость площади пика аскаридола и его изомеров от температуры ПИД при температуре испарителя 120 °С  
1 – аскаридол,  
2 – изоаскаридол,  
3 – эпоксиментаноны (суммарно)

Установлено, что понижение температуры испарителя (от 250 до 90 °С) приводит к увеличению пика аскаридола, при этом площади пиков изоаскаридола и эпоксиментанонов уменьшаются (рис. 18). При температуре испарителя 90 °С получен наиболее интенсивный сигнал для аскаридола.

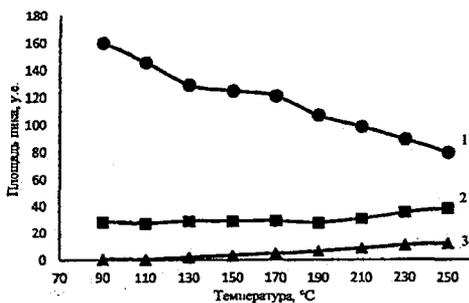


Рис. 18. Зависимость площади пика аскаридола и его изомеров от температуры испарителя (температура ПИД 250 °C)  
 1 – аскаридол,  
 2 – изоаскаридол,  
 3 – эпоксиментаноны (суммарно)

При вводе чистого растворителя (хладона 113) после дозирования раствора аскаридола регистрировался пик, соответствующий этому аналиту, при температурах испарителя ниже 110 °C, что указывало на неполное испарение пробы из инжектора, а следовательно, при последовательных анализах результаты могут искажаться. Температура 120 °C, выбранная в качестве рабочей, позволила решить эту проблему.

На основании полученных результатов сделано заключение, что изомеры аскаридола являются не примесными компонентами, как предполагалось ранее, а продуктами разложения самого аскаридола в ходе газохроматографического анализа (рис. 19). Поскольку полностью исключить разложение аскаридола не удалось, в дальнейшем необходимо было предусмотреть другой способ детектирования аскаридола или учесть протекание побочных процессов при построении градуировочной зависимости и определении аскаридола.

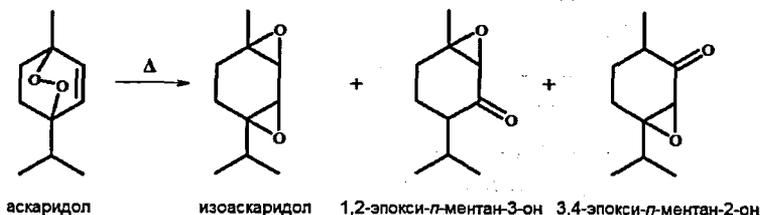


Рис. 19. Схема разложения аскаридола в ходе газохроматографического анализа

Чтобы исключить термическое разложение аскаридола выявлены возможности использования спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) для определения СК. Для этих целей нами использована аналитическая система на основе спектроскопии КР

(ОРТЕС-785-Н), источником излучения в которой служил полупроводниковый AlGaAs лазер (785 нм). Спектр КР, полученный для чистого аскаридола, представлен на рис. 20.

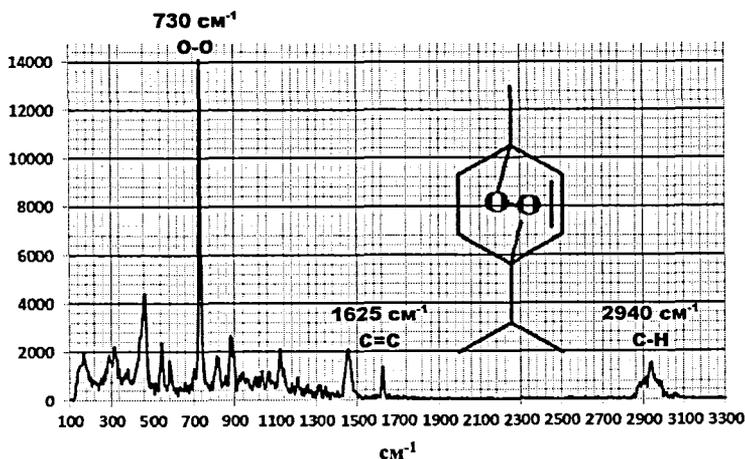


Рис. 20. Спектр комбинационного рассеяния аскаридола

Условия: спектрометр ОРТЕС-785-Н,  $\lambda = 785$  нм, мощность излучения 420 мВт, время экспозиции 45 с

Наиболее интенсивная полоса испускания зафиксирована при  $730 \text{ см}^{-1}$ ; она соответствует валентным колебаниям связи О-О. Полосы в области  $2940 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей С-Н, полоса  $1625 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям кратной связи. При выявлении возможностей применения спектрометра ОРТЕС-785-Н для анализа аскаридола на модельных растворах установлено, что чувствительности спектроскопии КР оказалось недостаточно для количественного определения синглетного кислорода в выбранном нами режиме: аналитический сигнал аскаридола не фиксируется вплоть до концентраций  $500 \text{ мкг/см}^3$  включительно.

Для повышения чувствительности спектрометра использовали метод поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии. Для этого зонд спектрометра прикреплялся к микроскопу со стократным увеличением. Растворы аскаридола в хладоне 113 наносили на пластины, покрытые нанослоем золота (рис. 21). После испарения растворителя пластины помещали под окуляр микроскопа. С помощью изображения, передаваемого на экран монитора, фокусировали луч спектрометра на область нанесения аскаридола. Съемку спектра осуществляли при 100-кратном увеличении ( $\lambda = 785$  нм), мощность излучения составляла 10 мВт, время экспозиции – 45 с. При этом наблюдали

разложение аналита под действием лазерного излучения. Для устранения этого процесса уменьшали интенсивность излучения: увеличение 40-кратное, смещение пластины с фокусного расстояния в сторону увеличения на 100 мкм. Однако зафиксировать сигнал аскаридола для растворов вплоть до концентраций 500 мкг/см<sup>3</sup> по-прежнему не удавалось.

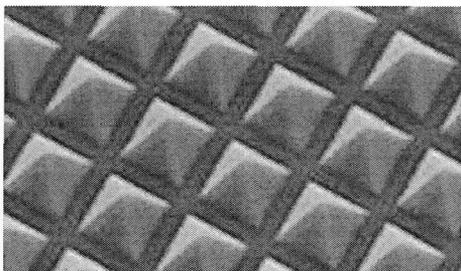


Рис. 21. Структура поверхности пластины для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии

Поскольку чувствительности метода КР для определения аскаридола, оказалось недостаточно, принято решение использовать метод ГХ в найденных ранее условиях. При построении градуировочной характеристики и количественном анализе СК рассматривали суммарную площадь пиков аскаридола, изоаскаридола и эпоксидентанонов, принимая, что чувствительность пламенно-ионизационного детектора ко всем анализам одинаковая: аналиты имеют сходное строение.

Ранее нами было показано, что полистирольный сорбент ХАД-2 не инертен к синглетному кислороду (табл. 1), поэтому для установления достаточного количества  $\alpha$ -терпинена, необходимого для полного покрытия поверхности сорбента, доступной синглетному кислороду, проведена серия экспериментов с разными по составу поглотителями: 0,5, 1 и 5%  $\alpha$ -терпинена относительно массы ХАД-2. Установлено, что 1%  $\alpha$ -терпинена достаточно для устранения влияния сорбента на улавливание синглетного кислорода (табл. 5), при этом дальнейшее увеличение содержания  $\alpha$ -терпинена не приводит к увеличению количества образующегося аскаридола. Для дальнейших экспериментов использовался поглотитель именно этого состава. Степень извлечения аскаридола из сорбента ХАД-2 хладоном 113 составила ~80%.

Таблица 5. Зависимость массы улавливаемого синглетного кислорода от содержания  $\alpha$ -терпинена на сорбенте ХАД-2

Содержание $\alpha$ -терпинена, %	Масса аскаридола, мкг	Масса $^1\text{O}_2$ , мкг	Содержание $^1\text{O}_2$ в потоке, мкг/м <sup>3</sup>
0,5	2,50	0,48	0,66 ± 0,07
1,0	3,81	0,73	1,08 ± 0,11
5,0	3,88	0,74	1,09 ± 0,11

Массовую концентрацию СК в потоке  $C_{^1\text{O}_2}$  (мкг/м<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле

$$C_{^1\text{O}_2} = \frac{m_{\text{аск}}}{V} \cdot \frac{M_{r_{\text{O}_2}}}{M_{r_{\text{аск}}}} \cdot 1000, \quad (1)$$

где  $m_{\text{аск}}$  – масса аскаридола с учётом степени извлечения, мкг;

$M_{r_{\text{O}_2}}$  – молекулярная масса кислорода, г/моль;

$M_{r_{\text{аск}}}$  – молекулярная масса аскаридола, г/моль;

$V$  – объем прокаченного воздуха, 720 дм<sup>3</sup>;

1000 – коэффициент для перевода дм<sup>3</sup> в м<sup>3</sup>.

В результате анализа воздуха, содержащего синглетный кислород, в потоке из генератора с использованием поглотительной системы  $\alpha$ -терпинен – ХАД-2, установлено значение массовой концентрации СК  $\sim 1,06 \pm 0,11$  мкг/м<sup>3</sup> ( $n=30$ ,  $P=0,95$ ). Предел обнаружения составил  $20,0 \pm 0,05$  нг/м<sup>3</sup>.

Таким образом, из исследованных хемосорбционных систем наибольшее значение массовой концентрации синглетного кислорода в воздушном потоке генератора получено для системы  $\alpha$ -терпинен – полистирольный сорбент ХАД-2 (табл. 6). Использование полифторированных материалов, нивелирование влияния поверхности сорбента, а также высокая скорость взаимодействия  $\alpha$ -терпинена и синглетного кислорода ( $\sim 10^7$  дм<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>) обеспечивают полное связывание синглетного кислорода воздуха.

**Таблица 6.** Сравнение возможностей хемосорбционных систем по улавливанию синглетного кислорода

Поглотительная система	Массовая концентрация синглетного кислорода, мкг/м <sup>3</sup>
α-терпинен – ХАД-2	1,06 ± 0,11
α-терпинен – ПТФЭ	–
α-терпинен – ПТФЭ (-7 °С)	–
9,10-дифенилантрацен – ХАД-2	0,144 ± 0,014
9,10-дифенилантрацен – ПТФЭ	0,033 ± 0,004
фурфуриловый спирт – ХАД-2	–

В табл. 7 сопоставлены характеристики разработанного нами варианта и известных ранее при определении синглетного кислорода в воздухе. Предлагаемый метод обладает довольно высокой чувствительностью сравнимой с наиболее чувствительными хемиллюминесцентными и полупроводниковыми методами. При этом он селективен и может применяться для определения синглетного кислорода без наличия его стандарта.

**Таблица 7.** Сравнение возможностей различных методов при определении синглетного кислорода

Метод	Селективность	Определение СК без его стандартов	Предел обнаружения	Работа при атм. давлении	Определение формы $\lambda_{\text{к}}$	Определение формы $\lambda_{\text{к}}$
Эмиссионная спектроскопия	+	-	-	+	+	+
Фотоионизация	-	-	-	+	+	+
Микрокалориметрия	-	+	-	+	+	
Спектроскопия ЭПР	+	+	1·10 <sup>-1</sup> г/м <sup>3</sup>	-	+	-
Хемиллюминесценция	+	-	3·10 <sup>-8</sup> г/м <sup>3</sup>	+	+	
Полупроводниковые сенсоры	-	-	5·10 <sup>-11</sup> г/м <sup>3</sup>	+	+	
Химические «ловушки» (α-терпинен – ХАД-2)	+	+	2·10 <sup>-9</sup> г/м <sup>3</sup>	+	+	

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена общая схема газохроматографического определения синглетного кислорода в воздушных средах, основанная на его улавливании  $\alpha$ -терпином, нанесенным на полистирольный сорбент ХАД-2, с образованием аскаридола с пределом обнаружения синглетного кислорода 20 нг/м<sup>3</sup>.
2. Обоснован выбор хемосорбционной системы  *$\alpha$ -терпинен – полистирольный сорбент ХАД-2* для полного улавливания синглетного кислорода в воздушных потоках генератора СК.
3. Установлено, что при газохроматографическом определении синглетного кислорода по аскаридолу необходимо проводить кондиционирование хроматографической колонки и оптимизировать температуру испарителя и детектора для подавления процесса изомеризации аскаридола в ходе анализа.
4. Проведена количественная оценка массовой концентрации синглетного кислорода в воздушных потоках, создаваемых генератором СК
5. Предложена методика хромато-масс-спектрометрического определения продуктов взаимодействия  $\alpha$ -терпинена и синглетного кислорода.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Овечкин А.С., Рейнгерц М.Д., Карцова Л.А. Газохроматографическое определение аскаридола – продукта взаимодействия синглетного кислорода с  $\alpha$ -терпином // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. №4. С. 439-444.
2. Овечкин А.С., Карцова Л.А. Методы обнаружения и определения синглетного кислорода // Журн. Аналит. Химии. 2015. Т. 70. №1. С. 3-6.  
Ovechkin A.S., Kartsova L.A. Methods for the Detection and Determination of Singlet Oxygen // J. An. Chem., 2015. V. 70. No. 1. pp. 1-4.
3. Овечкин А.С., Рейнгерц М.Д., Карцова Л.А. Газохроматографическое определение синглетного кислорода с использованием  $\alpha$ -терпинена // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. №1. С. 35-41.
4. Овечкин А.С., Рейнгерц М.Д., Карцова Л.А. Выявление возможностей газохроматографического определения синглетного кислорода на основе реакции с  $\alpha$ -терпином. Тезисы докладов IV Научной конференции студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ. 20-23 апреля 2010. Россия, Санкт-Петербург. С. 16-17.

5. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. - Выявление возможностей газохроматографического определения синглетного кислорода на основе реакции с  $\alpha$ -терпиненом. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». 19-23 апреля 2010. Россия, Дзержинск. С. 152-153.
6. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. Проблемы и решения при хроматографическом определении синглетного кислорода в воздушных средах. Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012». 3-6 апреля 2012. Россия, Санкт-Петербург. Т. 1. С. 247-248
7. Ovechkin A. The study of the gas-chromatographic method for determination of singlet oxygen in gas flows by reaction with  $\alpha$ -terpinene. Abstracts of International Student Conference "Science and Progress". 12-16 November 2012. Russia, St. Petersburg. P. 29.
8. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. Исследование газохроматографического метода определения синглетного кислорода в газовых потоках по реакции с  $\alpha$ -терпиненом. Тезисы докладов Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов», 25 ноября - 2 декабря 2012. Россия, Краснодарский край. С. 17.
9. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. Газохроматографическое определение аскаридола – продукта взаимодействия синглетного кислорода с  $\alpha$ -терпиненом. Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014». 1-4 апреля 2014. Россия, Санкт-Петербург. Т. 1. С. 312-313.
10. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. Определение синглетного кислорода в воздухе с помощью метода «химических ловушек». Тезисы докладов III Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века». 14-17 апреля 2015. Россия, Санкт-Петербург. С. 54.
11. Ovechkin A.S., Reingeverts M.D., Kartsova L.A. Singlet oxygen determination in the gas streams by the method of "chemical traps". Тезисы докладов IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев – 2015». 7-10 апреля 2015. Россия, Санкт-Петербург. С. 210.
12. Овечкин А.С., Рейнгеверц М.Д., Карцова Л.А. Проблемы и решения при определении синглетного кислорода в воздухе. Тезисы докладов Всероссийской

конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза. 24-30 мая 2015. Россия, Самара. С. 66.

*Автор выражает глубокую благодарность Рейнгерцу Михаилу Давидовичу и Челибанову Владимиру Петровичу за неоценимую помощь и надежную поддержку при обсуждении и выполнении диссертационного исследования.*

Подписано в печать 06.07.2015. Формат 60 × 84<sup>1/16</sup>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,00. Тираж 100 экз. Заказ № 023.

---

Отпечатано в Издательстве ВВМ.  
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.