

Чиварзин Михаил Евгеньевич

Обнаружение F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в различных матрицах, основанное на высокотемпературной окислительной конверсии, абсорбции продуктов конверсии высокочистой деионизованной водой и анализе всего абсорбата различными методами

02.00.04 – физическая химия

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в Институте Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Буряк Алексей Константинович
(ИФХЭ РАН)

доктор химических наук, профессор
Ревельский Игорь Александрович
(Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Бродский Ефим Соломонович
(Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук,)
кандидат химических наук
Вирюс Эдуард Сергеевич
(Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии)

Ведущая организация:

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН)

Защита состоится _____ 2019 г. в ____ часов ____ минут в на заседании
диссертационного Совета Д

119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4

С диссертацией можно ознакомиться в

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета,

кандидат химических наук

Платонова Н.П.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время актуальной проблемой является обнаружение загрязнения внутренней среды организма и продуктов питания опасными органическими соединениями, в состав молекул которых входят такие элементы, как F, Cl, Br, S и P. Известно, что около 95% опасных органических соединений поступает в организм человека с продуктами питания и водой. Сельскохозяйственная продукция и соответствующие продукты питания наиболее часто загрязнены пестицидами. Около 90% используемых пестицидов содержат в молекуле F, Cl, Br и S. В европейской базе данных пестицидов, разрешенных к использованию при выращивании ряда сельскохозяйственных культур, содержится более 300. Всего известно более 1000 пестицидов. Кроме того, как в сельскохозяйственной продукции, так и в окружающей среде может содержаться большое число других опасных галогенорганических соединений, состав которых либо не известен, либо не определяется, в частности полихлорбифенилы, полибромбифенилы и другие галогенированные соединения. Наряду с антропогенными могут содержаться галогенорганические соединения природного происхождения, такие как хлорфенолы, полихлордибензодиоксины и полихлордибензофураны, которые обычно определению не подлежат и не могут быть селективно определены в присутствии соответствующих антропогенных соединений. Все эти соединения накапливаются во внутренней среде организма, в частности в волосах.

Существующий подход к контролю загрязнения как с/х продукции, так и внутренней среды организма (волосы, моча, кровь) основан на сложной и продолжительной пробоподготовке, предназначенной для выделения небольшого числа заданных аналитов и их определении методами ГХ/МС либо ВЭЖХ/МС (в зависимости от свойств аналитов). Существенные ограничения существующих подходов – определение ограниченного числа только заданных аналитов, проведение градуировки по каждому из них, необходимость наличия стандартных образцов и длительность всего анализа. Не заданные (известные и неизвестные) опасные соединения, содержащие рассматриваемые элементы, в исследуемых матрицах определению не подлежат. Осуществление действенного контроля загрязнения как сельскохозяйственной продукции, так и внутренней среды организма опасными органическими веществами при использовании существующих подходов невозможно. Проблема становится особенно сложной в случае неизвестных веществ.

Актуальным является быстрый скрининг проб сельскохозяйственной продукции на содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений (известных и неизвестных), которые относятся к наиболее опасным.

Быстрый скрининг проб на содержание таких веществ актуален и при определении загрязнения внутренней среды организма такими соединениями.

Новый подход к быстрому обнаружению загрязнения сельскохозяйственной продукции и лекарственных средств (ряд растительных масел, чай) опасными органическими соединениями (известными и неизвестными), содержащими в молекуле F, Cl, Br и S предложен в диссертации Никошиной А.В., выполненной под руководством И.А. Ревельского¹. Он основан на сочетании высокотемпературной окислительной конверсии и ионной хроматографии и определении суммарного содержания таких соединений (в пересчете на элемент) на уровне следов и не требует стандартных образцов аналитов и проведения по ним градуировки. Предел обнаружения составлял $10^{-11} - 10^{-10}$ г/мкл.

Актуальным является селективное обнаружение суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в анализируемых пробах в присутствии неорганических соединений, содержащих определяемые элементы. Этот вопрос в работе Никошиной А.В. и в литературе не рассматривался. В это же время исключение влияния последних на результат определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений имеет важное значение. Актуальным является и увеличение достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- и Br^- в абсорбате продуктов конверсии соответствующих аналитов, идентификация которых в ионной хроматографии осуществляется только по временам удерживания, и расширение круга исследуемых сельскохозяйственных культур. Этот вопрос также не рассматривался. Актуальным является и снижение пределов обнаружения суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений (в пересчете на элемент) в с/х продукции и других матрицах за счёт их выделения и концентрирования. Этот вопрос также ранее не рассматривался.

Актуальным является и разработка способа обнаружения загрязнения внутренней среды организма F-, Cl-, Br-органическими соединениями, основанная на определении суммарного содержания таких соединений (состав которых неизвестен) в пробах волос на уровне следов. Такие работы в литературе неизвестны.

В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка быстрых способов оценки загрязненности внутренней среды организма человека и ряда сельскохозяйственных продуктов опасными галогенорганическими соединениями на уровне следов, основанных на их высокоселективном обнаружении в присутствии соответствующих неорганических солей

¹ А. В. Никошина, “Обнаружение F-, Cl-, Br- и S-содержащих органических соединений на уровне следов в сельскохозяйственной продукции и лекарственных средствах, основанное на сочетании высокотемпературной окислительной конверсии и ионной хроматографии.” Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ имени М.В. Ломоносова 2013 г. 152 с.

при использовании высокотемпературной окислительной конверсии аналитов и анализе абсорбата продуктов конверсии на содержание анионов, соответствующих определяемым элементам в молекулах аналитов, различными методами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить возможность определения суммарного содержания галогенорганических соединений в органических растворах на уровне следов (в пересчете на элемент), полученных жидкостной экстракцией, при прямом вводе пробы такого экстракта в реактор и концентрата аналитов, полученного упариванием экстрагента;
- изучить возможность исключения влияния неорганических галогенидов и сульфатов на результаты определения суммарного содержания галоген- и серосодержащих органических соединений при их совместном присутствии в анализируемой пробе;
- изучить возможность увеличения достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- и Br^- в абсорбате продуктов окислительной конверсии анализируемых проб, содержащих галогенорганические вещества, за счет селективного удаления анионов F^- , Cl^- и Br^- из потока элюента при использовании соответствующих адсорбирующих колонок;
- изучить условия, необходимые для быстрого сожжения таких твердых матриц, как волосы, и конверсии аналитов до F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} при вводе пробы в реактор в кварцевом контейнере (лодочке);
- разработать способ селективного определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в пробах различных матриц в присутствии неорганических, содержащих те же определяемые элементы, основанный на прямой высокотемпературной окислительной конверсии анализируемой пробы, поглощении неорганических галогенидов и сульфатов на стенках реактора и анализе абсорбата методом ионной хроматографии;
- исследовать суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в пробах образцов растительных масел таких, как соевое, оливковое, подсолнечное, хлопковое, кунжутное и льняное, полученных различными производителями, с использованием разработанного способа;
- разработать способы определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-органических соединений в пробах чая, кофе, какао и волос в присутствии неорганических, содержащих эти же элементы в молекуле, и провести анализ ряда проб образцов;
- изучить возможность регистрации анионов F^- , Cl^- , и Br^- как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией с целью экспрессного определения этих анионов в абсорбате продуктов конверсии галогенорганическими соединениями на уровне следов.

Научная новизна работы:

1. Показано, что жидкостная экстракция даже высокочистым растворителем с упариванием концентрата досуха не может быть использована для снижения пределов определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в связи с высоким фоновым содержанием таких соединений (в основном нелетучих) в растворителях-экстрагентах и изменения состава среднелетучих примесей в процессе упаривания.
2. Предложен способ концентрирования среднелетучих органических галоген- и серосодержащих соединений из органических экстрактов и анализа всего их концентрата, основанный на упаривании растворителя в присутствии сорбента малой ёмкости вне реактора и перевода всего концентрата аналитов в реактор термодесорбцией в потоке кислорода. Способ позволяет снизить пределы обнаружения за счёт анализа больших проб. Способ не имеет аналогов.
3. Предложен способ выделения примесей из матриц, основанный на экстракции деионизованной водой, упаривании воды вместе с среднелетучими галоген- и сераорганическими соединениями в потоке кислорода в кварцевом контейнере (лодочке) внутри реактора при температуре ниже температуры кипения воды, и вбрасывании кварцевой лодочки в зону реактора с температурой, равной 950С. Способ позволяет селективно выделять и концентрировать средне- и нелетучие галоген- и сераорганические соединения и снизить предел определения суммарного содержания таких соединений (в пересчете на элемент) за счет увеличения навески пробы и анализа всего экстракта. Способ не имеет аналогов.
4. В результате проведенных исследований решена проблема селективного определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений, присутствующих в анализируемой пробе, вместе с неорганическими солями, содержащими определяемые элементы. Найдены условия, исключаяющие попадание таких солей в абсорбат продуктов окислительной конверсии.
5. Показана возможность увеличения достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- , Br^- в абсорбатах продуктов окислительной конверсии анализируемых проб, содержащих галогенорганические соединения, за счет селективного удаления этих анионов из потока элюента при использовании соответствующих адсорбционных колонок.
6. Разработана методология прямого, селективного, высокочувствительного и достоверного определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в различных матрицах в присутствии неорганических галогенидов и

сульфатов, основанная на прямой высокотемпературной окислительной конверсии пробы в потоке кислорода, поглощении неорганических соединений в кварцевом реакторе, абсорбции продуктов конверсии деионизованной водой, с образованием анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} , определяемых ионной хроматографией, в сочетании с селективным удалением анионов F^- , Cl^- , Br^- , присутствующих в абсорбате, из потока элюента с помощью соответствующих адсорбционных колонок для увеличения достоверности их обнаружения. Предложенная методология не имеет аналогов.

7. С использованием разработанной методологии исследованы восемь образцов растительных масел на суммарное содержание галоген- и сераорганических соединений и четыре, семь и три образцов чая, кофе и какао – на суммарное содержание галогенорганических соединений на уровне следов (в пересчете на элемент) в присутствии неорганических солей. Такие результаты получены впервые.
8. Предложен новый подход к оценке загрязненности внутренней среды организма человека опасными галогенорганическими соединениями, основанный на быстром и высокоселективном и высокочувствительном определении суммарного содержания F^- , Cl^- , Br^- -органических соединений в волосах (в присутствии неорганических солей, содержащих те же элементы). Способ не имеет аналогов. Получен патент №2683938 (опубликован 03.04.2019 Бюл. № 10).
9. Исследована возможность регистрации анионов F^- , Cl^- , Br^- в водных растворах галогенидов серебра, образующихся при взаимодействии водных растворов галогенидов натрия и $AgNO_3$ на поверхности мишени при использовании метода масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что в масс-спектрах (для абсолютных количеств $10^{-11} - 10^{-10}$ г) галогенидов серебра были зарегистрированы такие ионы, как AgF^- и AgF_2^- (для F^-), $AgCl_2^-$, $Ag_2Cl_3^-$, $Ag_3Cl_4^-$ (для Cl^-) и $AgBr^-$ и $AgBr_2^-$ (для Br^-). Такие результаты получены впервые.
10. Исследована возможность регистрации анионов F^- , Cl^- , Br^- в водных растворах этих анионов в виде галогенидов серебра, образующихся в результате взаимодействия водных растворов этих анионов и $AgNO_3$ вне мишени, при использовании метода масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что в этом случае для $10^{-13} - 10^{-10}$ г (в пересчёте на хлор) масс-спектры состояли в основном из трех групп пиков кластерных ионов $(AgCl)Cl^-$, $(AgCl)_2Cl^-$ и $(AgCl_3)Cl^-$.

Практическая значимость работы:

В результате проведенного исследования предложен новый подход к оценке безопасности ряда видов сельскохозяйственной продукции, таких как различные

растительные масла, чай, кофе, какао. Критерием безопасности является суммарное содержание в пробе опасных F-, Cl-, Br и S-органических соединений (в пересчете на элемент), определяемое с высокой достоверностью и селективностью, позволяющее осуществлять быстрый скрининг проб (в присутствии соответствующих неорганических солей) на суммарное содержание таких соединений. Оно включает в себя все известные и неизвестные галогенорганические соединения (антропогенного и природного происхождения), наиболее вероятные из них – пестициды. Анализ проб изученных образцов различных растительных масел показал, что уровень их загрязнения пестицидами может отличаться на порядки.

Предложен новый подход к оценке загрязненности внутренней среды человеческого организма опасными галогенорганическими соединениями, основанный на определении их суммарного содержания (в пересчете на элемент) с высокой селективностью и достоверностью путем прямой высокотемпературной окислительной конверсии пробы волос в потоке кислорода, сорбции неорганических галогенидов в реакторе, абсорбции продуктов конверсии, поступающих из реактора, деионизованной водой и селективном определении образующихся анионов, соответствующих галогенорганическим соединениям, методом ионной хроматографии при её сочетании с селективным удалением анионов F⁻, Cl⁻ и Br⁻ из потока элюента с помощью соответствующих адсорбционных колонок.

Предложенный в работе подход, основанный на водной экстракции и селективном концентрировании галоген- и сераорганических примесей из водного экстракта внутри реактора обеспечивает возможность снижения пределов обнаружения в связи с отсутствием фона по определяемым элементам в деионизованной воде, и возможности анализа больших проб экстрактов.

Этот подход обеспечивает возможность осуществления быстрого скрининга проб волос на загрязнение внутренней среды организма всеми опасными галогенорганическими соединениями.

Представляет практический интерес и предложенный способ концентрирования среднелетучих галоген- и сераорганических соединений из органических экстрактов и анализа всего концентрата, основанный на упаривании растворителя в присутствии сорбента малой ёмкости вне реактора и последующем переводе всего концентрата аналитов в реактор термодесорбцией в потоке кислорода. Способ позволяет снизить пределы обнаружения за счёт анализа больших проб экстракта и всего концентрата аналитов.

Перспективным представляется предложенный в работе быстрый скрининг проб различных матриц, основанный на анализе абсорбата на анионы F⁻, Cl⁻ и Br⁻ методом масс-

спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией, обеспечивающий наименьший предел детектирования анионов (10^{-13} – 10^{-12} г) в пересчёте на элемент.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Способ концентрирования среднелетучих галоген- и сераорганических соединений из органических экстрактов, основанный на упаривании растворителя в присутствии сорбента малой ёмкости вне реактора и последующего перевода всего концентрата аналитов в реактор термодесорбцией в потоке кислорода.
2. Способ выделения примесей из матриц, основанный на экстракции деионизованной водой, упариванием воды вместе с среднелетучими аналитами в потоке кислорода внутри реактора при температуре ниже температуры кипения воды и вбрасывании кварцевой лодочки в зону реактора с температурой, равной 950°C .
3. Способ увеличения достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- , Br^- в абсорбатах продуктов окислительной конверсии анализируемых проб, содержащих галогенорганические соединения, за счёт селективного удаления этих анионов из потока элюента при использовании соответствующих адсорбционных колонок.
4. Способ высокоселективного определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в пробах различных матриц в присутствии неорганических галогенидов и сульфатов, основанный на сожжении пробы в потоке кислорода, сорбции солей в реакторе, абсорбции продуктов конверсии определяемых соединений деионизованной водой с образованием анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} , и их определении методом ионной хроматографии.
5. Способ определения суммарного содержания галогенорганических соединений в растительных маслах с использованием разработанного способа с высокой достоверностью и результаты определения такого содержания (в пересчете на элемент) в различных растительных маслах (оливковом, соевом, хлопковом, подсолнечном, кунжутном, рыжиковом и льняном).
6. Способы определения суммарного содержания F^- , Cl^- , Br^- -органических соединений с высокой селективностью и достоверностью в различных образцах чая, кофе и какао (в присутствии неорганических галогенидов) и результаты такого определения.

7. Способ обнаружения загрязнения внутренней среды организма человека F⁻, Cl⁻, Br⁻-органическими соединениями, основанный на высокоселективном и достоверном определении их суммарного содержания (в пересчете на элемент) в присутствии неорганических солей. Получен патент.
8. Результаты исследования возможности регистрации анионов F⁻, Cl⁻ и Br⁻ в водных растворах с использованием галогенидов серебра и масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией на уровне 10^{-13} – 10^{-10} г абсолютного содержания.

Апробация работы:

Результаты данной работы были представлены на международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2016», «Ломоносов-2015», «Ломоносов-2013» (Москва, Россия), на Втором Съезде Аналитиков России (Москва, Россия, 2013 г.), на Втором Международном Конгрессе «Food Science and Technology» (Ханчжоу, Китай, 2013 г.), Конференции ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ-2014», «ФИЗИКОХИМИЯ-2015» (Москва, Россия), I Всероссийской конференции с международным участием "Химический анализ и медицина" (2015, Москва, Россия), Кинетика и динамика обменных процессов 2018 (2018, Адлер, Россия).

Публикации:

По данной работе опубликовано 4 научные статьи, 12 тезисов докладов и 1 патент.

Структура и объем работы:

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. В первой главе, представляющей собой литературный обзор, рассматриваются подходы к анализу пестицидов, используемых в с/х продукции и анализу волос, основанные на извлечении и концентрировании заданных аналитов и анализе концентратов аналитов различными методами. Во второй главе рассматривается оборудование, используемые реактивы и описание методики эксперимента. В третьей главе описывается оптимизация условий конверсии и разделения анионов, изучение возможности селективного удаления неорганических галогенидов и сульфатов за счет сорбции в реакторе при прямом анализе пробы, из водных растворов анионов фтора, хлора, брома с использованием поглотительных колонок и увеличения достоверности идентификации этих анионов, исследование экстракции пестицидов различной летучести, исследование правильности результатов определения F, Cl, Br и S при анализе растворов пестицидов различной летучести. В четвертой главе описана разработка метода обнаружения F⁻, Cl⁻, Br⁻ и S-органических соединений в различных матрицах, основанного на высокотемпературной окислительной

конверсии, абсорбции продуктов конверсии высокочистой деионизованной водой и анализе всего абсорбата методом ионной хроматографии. В пятой главе представлено исследование возможности масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией для детектирования анионов. В заключении подводятся итоги работы и возможности дальнейших исследований.

Диссертация изложена на 141 страницах, содержит 27 рисунков, 26 таблиц и список литературы из 184 наименований.

Основное содержание работы.

Оборудование, исходные вещества, методика эксперимента.

При выполнении данной работы использовали следующее оборудование:

- ионные хроматографы модели «881 Compact IC Pro» и «MIC-2 Advance» (Metrohm, Швейцария) с системой подавления «MSM» с переключаемыми подавительными колонками и детектором по электропроводности с применением системы дегазации элюента;
- разделительную колонку «Metrosep A Supp 5» фирмы Metrohm, Швейцария (50x4.0 мм), и концентрирующую колонку «Metrosep A PCC 1HC» (12,5 x 4,0 мм) фирмы Metrohm, Швейцария
- проточный кварцевый реактор и высокотемпературная трубчатая электропечь;
- Масс-спектрометр «Ultraflex» (Bruker Daltonic, Германия);
- система для получения деионизованной воды модели «Водолей М» («Химэлектроника», Россия).

Ионохроматографический анализ проводили в изократических условиях при использовании в качестве элюента раствора 10 mM NaHCO₃ и 16 mM NaHCO₃, скорость потока элюента через разделительную колонку составляла 1 мл/мин.

Для приготовления стандартных растворов анионов, элюента и регенерирующего раствора использовали неорганические соли Na₂CO₃, NaHCO₃, NaF, NaCl, KNO₂, NaBr, KBr, KNO₃, Na₂SO₄ (все соли «чда», Россия) и кислоту H₂SO₄ («осч», Россия). Содержание анионов в анализируемой пробе составляло $n \times 10^{-11}$ – $n \times 10^{-5}$ г. Для приготовления органических растворов были использованы различные фтор-, хлор-, бром-, серосодержащие соединения и растворители (ацетонитрил, МТБЭ, гексан, ацетон, все степени чистоты «для взжх»).

Высокотемпературную окислительную конверсию проводили в кварцевом реакторе при температуре 950°C с использованием медицинского кислорода, степень чистоты которого составляла 99.999%. Ввод пробы растворов осуществляли микрошприцем или с помощью кварцевых контейнеров (лодочек), твердых веществ – с помощью кварцевых лодочек.

Перед началом опытов по окислительной конверсии проводили проверку фона деионизованной воды, хранящейся в кварцевом контейнере с этой водой по анализам (F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) и проводили многократную промывку этого контейнера свежеполученной деионизованной водой до тех пор, пока уровень фона будет меньше пределов детектирования по анализам.

Аналогичные измерения проводили для чистой деионизованной воды из кварцевого контейнера, помещенной в виалу объемом 2-5 мл, используемую в качестве абсорбера.

При одинаковом качестве чистой деионизованной воды из кварцевого контейнера и из абсорбера, через абсорбер пропустили поток чистого кислорода из реактора, температура внутри которого составляет $950^{\circ}C$.

При анализе методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией без использования матрицы масс-спектрометрии исследованные образцы представляли собой суспензии солей галогенидов серебра, синтезированные непосредственно на мишени либо вне её. На поверхность мишени из нержавеющей стали, золота и нержавеющей стали с наклеенным двусторонним скотчем шприцем на 10 мкл (Hamilton, Швейцария) наносили 1 мкл раствора галогенида натрия и 1 мкл раствора нитрата серебра, после чего воду испаряли и полученную на мишени суспензию анализировали. Так же наносили суспензию, синтезированную вне мишеней из соляной кислоты и нитрата серебра. Концентрации растворов галогенидов натрия, соляной кислоты и нитрата серебра составляли $10^{-13} - 10^{-11}$ г/мкл и 10^{-8} г/мкл, соответственно. Для анализа использовали времяпролетный масс-спектрометр с источником для лазерной десорбции/ионизации Bruker Daltonic Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Частота импульсов составляло 20 Гц, количество импульсов - 50. Исследования проводились в диапазоне масс от 10 до 1000 дальтон (Да).

Разработка быстрых способов оценки загрязненности отдельных видов с/х продукции и внутренней среды организма опасными галогенорганическими соединениями на уровне следов.

Изучение возможности выделения галоген- и сераорганических соединений из органических растворов (экстрактов) упариванием.

Ключевой проблемой при определении суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в различных матрицах на уровне следов в присутствии неорганических солей, которые могут присутствовать в объектах исследования, является отделение галоген- и сераорганических соединений от соответствующих неорганических солей и их концентрирование. Такое отделение и концентрирование необходимы для

обеспечения селективности определения и снижения пределов обнаружения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений.

Объектами исследования являлись, в основном, твердые матрицы, такие как чай, кофе, какао и волосы, в которых наряду с галоген-органическими соединениями могли присутствовать и неорганические соли, которые при растворении в воде (абсорбате) могли приводить к образованию таких же анионов, которые регистрировались после конверсии соответствующих органических аналитов и снижать точность определения суммарного содержания органических галоген- и серосодержащих соединений.

Нами изучены два подхода к селективному отделению галоген- и сераорганических соединений от неорганических солей и последующему определению их суммарного содержания.

Жидкостная экстракция органическим растворителем

Первый из них основан на жидкостной экстракции и последующем анализе экстракта на суммарное содержание галоген- и сераорганических соединений. Жидкостная экстракция органическим растворителем однозначно обеспечивает отделение органических аналитов от соответствующих неорганических солей. Концентрирование экстрактов проводится обычно вне аналитического прибора за счет уменьшения объема экстракта упариванием. При использовании стандартных методов анализа упаривание обычно неполное – максимум до 1 мл. При определении суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений представляло интерес упаривание досуха.

Процесс концентрирования органических растворов (экстрактов) упариванием растворителя досуха вне реактора изучали в кварцевом контейнере (лодочке) при комнатной температуре и вводе лодочки с концентратом в реактор. Проводили высокотемпературную конверсию в потоке кислорода (при 950°C), абсорбцию продуктов конверсии деионизованной водой, свободной от определяемых анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} , и определение состава этих анионов во всем объеме абсорбата методом ионной хроматографии.

Отделение неорганических солей от органических аналитов жидкостной экстракцией и последующий анализ части экстракта обеспечивает частичное решение задачи определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в исследуемой матрице. Упаривание экстракта досуха обеспечивает максимальное снижение пределов обнаружения при условии отсутствия изменения состава аналитов в процессе упаривания.

Испаряемые количества примеси q_{imp} , уносимые с парами растворителя в паровой смеси тем меньше, чем меньше упругость пара примеси $P_{хпр}$. При количестве примеси в пробе,

равном испаряемому количеству примеси, вся примесь переводится в паровую фазу и уносится паром растворителя в процессе испарения раствора. Для концентрирования примеси необходимо, чтобы количество примеси в пробе (q_i) было много больше количества примеси q_{imp} , испаряемой за время удаления растворителя. Упаривание растворителя на открытом воздухе не должно быть полным при концентрировании среднелетучих примесей для минимизации уноса примесей. Упаривание растворителя досуха возможно только в случае нелетучих примесей.

Экспериментально показано, что при упаривании растворов аналитов ($T_{кип} = 401^\circ\text{C}$), потери аналитов составляли 80% (растворитель – ацетон) и 98% (растворитель – ацетонитрил).

Нами предложен новый подход к концентрированию галоген- и сераорганических соединений с использованием жидкостной экстракции и определению суммарного содержания этих соединений, основанный на использовании в качестве экстрагента деионизованной воды, свободной от галоген- и сераорганических соединений и анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} и проведении концентрирования водного экстракта в кварцевом контейнере, помещенном в реактор, при температуре не выше 80°C , упариванием экстрагента потоком кислорода, направленного в высокотемпературную зону реактора. После окончания упаривания воды контейнер вбрасывается в центральную зону реактора, температура которой равна 950°C . В этом случае исключаются потери аналитов различной летучести во время упаривания экстрагента, т.к. они попадают в реактор, где претерпевают высокотемпературную конверсию и конверсию в абсорбате до F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} . В этом случае концентрирование аналитов из водного раствора (экстракта) осуществляется в режиме дискретной изотермической хромадистилляции (описанной А.А. Жуховицким) в потоке газа-носителя (кислорода). В этом варианте концентрирования и определения всё галоген- и сераорганическое вещество (либо их смеси), присутствующие в растворе (концентрате) подлежат выделению из раствора, независимо от их летучести, благодаря как процессу хромадистилляции, так и их конверсии в реакторе и поглощению продуктов конверсии в абсорбере с последующей регистрацией образовавшихся ионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} .

Благодаря возможности выделения в кварцевом контейнере (лодочке) нелетучих органических соединений, возможна дифференциация нелетучих и среднелетучих органических примесей, присутствующих в матрице. Кроме того, этот способ обеспечивает более быстрое выделение аналитов из бо́льших объемов концентратов и их достоверное определение по сравнению с упариванием органических растворов вне реактора.

В качестве модельных соединений использовали трифлуралин ($C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$), хлорбромурон ($C_9H_{10}BrClN_2O_2$) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота ($C_6H_6Cl_2O_3$). Концентрации приготовленных растворов в деионизованной воде составляли $4,0 \times 10^{-9}$ г/100 мкл по фтору для трифлуралина, $6,0 \times 10^{-9}$ г/100 мкл по хлору и $1,0 \times 10^{-8}$ г/100 мкл по бром для хлорбромурона, и $1,7 \times 10^{-8}$ г/100 мкл по хлору для 2,4Д. Упаривание воды проводили из кварцевых контейнеров на открытом воздухе и при использовании предложенного способа внутри реактора. Проведенные эксперименты показали, что испарение водного раствора из лодочки на открытом воздухе приводит к существенным потерям анализируемых среднелетучих соединений и их отсутствию в случае нелетучего вещества (2,4Д). При использовании предложенного способа потери при испарении как среднелетучих, так и нелетучих аналитов отсутствуют.

Таким образом предложенный способ концентрирования, основанный на экстракции деионизованной водой и последующего определения суммарного содержания галогенорганических соединений в концентратах обеспечивает высокую точность и чувствительность определения для следовых количеств аналитов в связи с низким уровнем фона галогенорганических соединений в экстрагенте и исключению искажения состава аналитов в процессе концентрирования раствора испарением. Способ применим для концентрирования следовых количеств галогенорганических соединений из различных матриц. Предложенный способ позволяет так же провести дифференцированное определение суммарного содержания среднелетучих и нелетучих галогенорганических соединений на следовом уровне.

Прямое введение в пробы в реактор

Нами был изучен и другой подход к определению суммарного содержания галогенорганических соединений в исследуемых матрицах, основанный на прямом введении пробы исследуемого образца в реактор в потоке кислорода. Достоинством этого подхода является практическое отсутствие затрат времени на пробоподготовку, одновременное определение суммарного содержания всех галогенорганических соединений (летучих и нелетучих) и минимизация времени анализа. Ограничением является невозможность сжигания больших проб исследуемых образцов (больше 2-3 мг) в связи с возможной неполнотой сгорания и сажеобразования. Кроме того, возможно влияние присутствия неорганических галогенидов и сульфатов в твердых матрицах и концентратах после упаривания воды досуха в соответствии с предложенным способом концентрирования. Проскок этих соединений в потоке кислорода через реактор мог приводить к искажению результатов определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в

связи с образованием в абсорбате анионов, определяемых после абсорбции продуктов конверсии галоген- и сераорганических соединений.

Выяснение поведения неорганических галогенидов и сульфатов при температуре реактора в потоке кислорода имело важное значение как для возможности осуществления способа прямого определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в твердых матрицах, так и предложенного способа концентрирования, основанного на экстракции водой и концентрировании водного экстракта в реакторе в потоке кислорода.

Исследование возможности влияния неорганических галогенидов и сульфатов, присутствующих в анализируемой пробе вместе с галоген- и сераорганическими соединениями, на результаты определения суммарного содержания последних.

Проведено исследование зависимости сигналов по F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} , полученных при анализе абсорбата после введения в реактор солей NaF , $NaCl$, $NaBr$ и Na_2SO_4 (после упаривания воды из проб водных растворов в кварцевом контейнере) в зависимости от количества соответствующего элемента, внесенного в кварцевый контейнер. Определенный объем водного раствора солей известной концентрации вносили в лодочку, упаривали воду досуха, после чего лодочку вбрасывали в зону реактора собственной конструкции ($l = 62$ см, $d = 10$ мм) с температурой $950^\circ C$, где лодочка оставалась на всё время эксперимента в потоке кислорода.

В конце реактора внутри печи температура была около $200^\circ C$ и на выходе из печи – комнатной. На последних 10 см длины реактора температура снижалась с $800^\circ C$ до $200^\circ C$. Скорость потока кислорода составляла 5 мл/мин. В реактор вводили в лодочке 10^{-9} г, 10^{-8} г, 6×10^{-7} г, 1×10^{-6} г, 4×10^{-6} г и 4×10^{-5} г соответствующих солей (в пересчете на элемент). В случае 10^{-9} г и 10^{-8} г анализировали весь объем абсорбата с концентрирующей колонкой, а во всех остальных случаях анализировали 1/50 часть объема абсорбата (20 мкл) при использовании дозирующей петли. Кроме этого, анализировали те же растворы солей, которые вводили в лодочке в реактор (после испарения воды), осуществляя аналогичным образом ввод проб в ионный хроматограф с целью обеспечения возможности оценки количества соответствующей соли (в пересчете на элемент), прошедшей через реактор.

Эксперименты показали (Рис. 1), что проскок через реактор изученных неорганических солей в выбранных условиях эксперимента наблюдается только для количеств, превышающих 1×10^{-6} г.

При пробе анализируемого образца, равной 1 мг, содержание солей на таком уровне в выбранных нами для исследования объектах, таких как волосы, растительные масла, чай,

кофе, какао (около $10^{-1}\%$) невероятно. Как показали предварительные эксперименты, суммарное содержание галогенорганических соединений (в пересчете на элемент) в объектах исследования составляло обычно меньше 10^{-8} г/мг ($10^{-3}\%$), т.е. предложенный способ прямого определения обеспечивает возможность селективного определения суммарного содержания галогенорганических соединений в пробах исследуемых образцов в присутствии неорганических солей, содержащих те же элементы. Скорость потока кислорода, равная 5 мл/мин, была оптимальной при сжигании органических матриц.

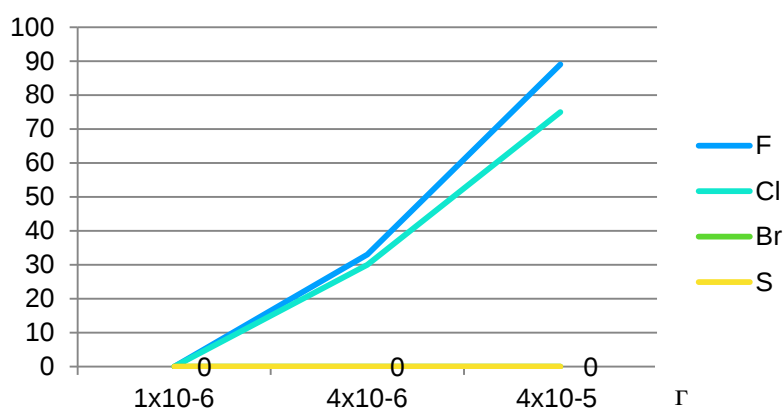


Рис. 1. Зависимость доли количества аналита, попавшего в абсорбент, от количества вещества, введенного в реактор, в %.

Из Рис 1. видно, что количества F и Cl, не превышающие 1×10^{-6} г, остаются в реакторе. Количества Br и S не выходили из реактора в случае и 4×10^{-5} г. Эти данные свидетельствуют о том, что для количеств элементов меньше чем 1×10^{-6} г имеет место необратимая сорбция в реакторе. Полученные данные подтверждают возможность прямого высокоселективного обнаружения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений (в пересчете на элемент) в присутствии соответствующих неорганических солей.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен способ прямого высокоселективного определения суммарного (общего) содержания галогенорганических и сераорганических соединений в присутствии соответствующих неорганических солей, при растворении которых в воде образуются анионы, соответствующие определяемым элементам. Способ практически не требует пробоподготовки и обеспечивает возможность обнаружения летучих, среднелетучих и нелетучих соединений с высокой точностью из одной пробы в связи с отсутствием изменения состава пробы в процессе анализа.

Изучение возможности увеличения достоверности обнаружения анионов F^- , Cl^- , Br^- в абсорбатах продуктов конверсии анализируемых проб, содержащих галогенорганические соединения, за счет селективного удаления анионов F^- , Cl^- , Br^- из потока элюента при использовании соответствующих поглотительных колонок.

Идентификация анионов при использовании ионной хроматографии основана обычно на сопоставлении времён удерживания анионов анализируемой смеси (в нашем случае – абсорбат продуктов окислительной конверсии) и стандартного раствора анионов.

Иногда на хроматограммах продуктов конверсии могут быть зарегистрированы низкомолекулярные карбоновые кислоты, времена удерживания которых близки к временам удерживания F^- и Cl^- .

Прежде, чем приступить к разработке способов определения загрязненности продуктов питания и внутренней среды организма галогенорганическими соединениями, нами была изучена возможность увеличения достоверности идентификации анионов в абсорбате за счет селективного удаления F^- , Cl^- и Br^- из потока элюента на выходе из разделительной колонки при использовании поглотительных колонок, заполненных соответствующим катионообменником. Принципиальная возможность осуществления такого подхода при использовании стандартной смеси анионов была показана А.М. Долгоносовым² на базе ионного хроматографа фирмы Methrom модели 881 Compact IC Pro, в котором одна из переключаемых подавительных колонок была заменена микроколоной с соответствующим катионообменником. Катионообменники R^-Al^{3+} и R^-Ag^+ были использованы для удаления F^- , и Cl^- , Br^- (одновременно) соответственно. В отличие от работ А.М. Долгоносова, в настоящей работе были использованы поглотительные колонки существенно больших размеров и соответственно большей емкости с целью более длительного использования и для минимизации нарушения рабочего цикла переключаемых подавительных микроколонок.

В связи с этим было необходимо изучить, влияет ли такая колонка на времена удерживания непоглощаемых анионов и на их пределы обнаружения (т.е. есть ли остаточная сорбция). Необходимо было принимать во внимание так же то, что состав элюента (16 mM $NaHCO_3$), использовавшийся в нашей работе для разделения анионов, в этом случае существенно отличался от состава (1 mM $NaHCO_3$, 3,2 mM Na_2CO_3) в работе А.М. Долгоносова. Кроме того, состав абсорбата продуктов конверсии анализируемой матрицы был неизвестен.

В разделительную колонку вводили с помощью крана (объем петли 200 мкл) водные растворы солей NaF , $NaCl$ и $NaBr$, концентрация в которых (из расчета на элемент) составляла около 10^{-9} , 10^{-8} и 10^{-7} г/200 мкл. Рассчитывали времена удерживания пиков, соответствующих определяемым анионам, зарегистрированных для анионов без поглотительных колонок, и для непоглощенных анионов (F^- либо Cl^- и Br^-) при подключении соответствующих поглотительных колонок.

² А. М. Долгоносов, Н. К. Колотилина Ионная хроматография с избирательным поглощением анионов в ходе анализа //Журнал аналитической химии, 2016, том 71, № 8, с. 835–839

Проведенное исследование показало, что подключение соответствующих поглотительных колонок не оказывает значимого влияния как на время удерживания, так и на предел обнаружения непоглощаемого аниона. Селективное удаление определяемых анионов (F^- , Cl^- , Br^-) обеспечивает более высокую достоверность их обнаружения в анализируемой смеси (абсорбате) благодаря совместной информации как о временах удерживания анионов, так и о результатах, полученных в результате их селективного поглощения. Результаты проведенных исследований позволили приступить к разработке способов определения суммарного (общего) содержания галоген- и сераорганических соединений в таких сложных по составу органических матрицах, как с/х продукция (растительные масла, чай, кофе, какао) и волосы с целью изучения как загрязненности этой продукции, так и внутренней среды организма, опасными органическими веществами (в основном пестицидами). Состав компонентов исследуемых матриц и определяемых аналитов в каждом случае не были известны. В чае, кофе, какао и волосах наряду с галоген- и сераорганическими соединениями могли присутствовать и неорганические, содержащие определяемые элементы.

Оценка загрязнения с/х продукции и внутренней среды организма как обобщенный показатель безопасности– общее содержание F^- , Cl^- , Br^- и S-органических соединений на уровне следов.

Нами разработана методология обнаружения всех, известных и неизвестных галоген- и сераорганических соединений (заданных и неизвестных) в различных растительных маслах различной степени чистоты, основанная на определении суммарного содержания F^- , Cl^- , Br^- и S-органических соединений (в пересчете на элемент).

Методология включает прямую высокотемпературную окислительную конверсию пробы масла, быстро вносимой в кварцевой лодочке в зону реактора с температурой равной $950^{\circ}C$ в потоке кислорода, абсорбцию продуктов окислительной конверсии деионизованной водой, свободной от определяемых анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} , конверсию галоген- и серосодержащих продуктов окислительной конверсии в абсорбере до этих анионов и анализ всего абсорбата методом ионной хроматографии на их содержание. Кроме того, благодаря включению после разделительной колонки (в тестовом режиме) соответствующей поглотительной колонки, обеспечивающей селективное удаление из потока элюента анионов F^- либо Cl^- и Br^- (вместе) при анализе абсорбата продуктов высокотемпературной окислительной конверсии, обеспечивается определение суммарного содержания галогенорганических соединений в маслах с наиболее высокой достоверностью.

С использованием разработанной методологии было изучено суммарное содержание галоген- и сераорганических соединений в образцах различных растительных масел различной степени чистоты, таких как оливковое, льняное, кунжутное, хлопковое, подсолнечное, рыжиковое. Суммарное содержание F-, Cl- и S-органических соединений в исследованных образцах масел составляло (в пересчете на элемент) от $6,5 \times 10^{-2}$ до $2 \times 10^{-6}\%$ (предел обнаружения при пробе 1 мг). Броморганические соединения в исследованных образцах не были обнаружены. Предложенный метод предназначен для быстрого скрининга проб растительных масел на загрязнение опасными галоген- и сераорганическими соединениями, критерием которого является суммарное содержание таких соединений (в пересчете на элемент).

Новый подход к определению безопасности кофе, чая, какао, основанный на быстром скрининге их проб на общее содержание F-, Cl-, Br-органических соединений на уровне следов.

Кофе, чай и какао являются одними из наиболее потребляемых населением напитков. При их выращивании используют широкий набор пестицидов.

Разработанная нами методология определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в твердых матрицах, основанная на высокотемпературной окислительной конверсии этих соединений в составе матрицы, адсорбции неорганических солей в реакторе, абсорбции соответствующих продуктов конверсии и анализе анионов, соответствующих определяемым элементам, методом ионной хроматографии, обеспечивающая возможность селективного определения галогенорганических соединений в присутствии соответствующих неорганических позволяет принимать во внимание все заданные, известные и неизвестные соединения, содержащие определяемые элементы.

Состав кофе, чая и какао полностью отличается от состава растительных масел. Кроме того, в них могут присутствовать неорганические соли, которые, как правило, отсутствуют в растительных маслах. Состав продуктов окислительной конверсии матрицы в обоих случаях также может различаться. Так же в данных продуктах могут присутствовать и эндогенные сераорганические соединения, поэтому результаты определения сераорганических соединений нами не принимались во внимание.

Для каждой пробы чая, кофе, какао было проведено исследование возможности селективного определения суммарного содержания галогенорганических соединений в присутствии неорганических солей при использовании разработанного в настоящем исследовании способа в сочетании с колонками, поглощающими из потока элюента анионы F^- либо Cl^- и Br^- (вместе). Проводился анализ абсорбата продуктов конверсии с

использованием таких колонок. Эти эксперименты однозначно подтвердили, что в абсорбате продуктов конверсии проб исследованных образцов чая, кофе, какао были зарегистрированы анионы F^- и Cl^- . Сигнал для Br^- был меньше предела детектирования (2×10^{-11} г).

При использовании разработанной методологии была изучена возможность определения суммарного содержания F^- , Cl^- , Br^- -органических соединений в образцах кофе, чая и какао различного происхождения (составы соединений, присутствующих в них, полностью отличаются между собой и неизвестны). Анализируемые пробы кофе и чая предварительно измельчали. Данные, полученные для кофе, чая и какао приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Суммарное содержание галогенорганических соединений в различных образцах кофе, чае и какао ($n=3$, $P=0.95$, $Sr < 0.2$) (в пересчете на элемент). Масса пробы 1 мг.

Образец кофе	Содержание элемента, %		
	фтор	хлор	бром
Кофе Венский (Южная и Центральная Америка)	3×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Кофе Французский (Южная и Центральная Америка)	3×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Эфиопия, арабика	$\leq 1,2 \times 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Коста-Рика, арабика	$\leq 1,2 \times 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Эспрессо (бленд арабика)	$\leq 1,2 \times 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Чёрный чай, Крым	$1,5 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Чёрный чай, Ahmad	3×10^{-4}	$1,6 \times 10^{-3}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Зелёный чай, Ahmad	$2,2 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Зелёный чай, Greenfield	$6,4 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Какао «Золотой ярлык» (Россия)	$5,6 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Какао «Люкс» (Россия)	$3,8 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
Какао «Van Houten» (Швейцария)	$3,4 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$

Однозначно показано, что регистрировались только анионы F^- , Cl^- . Броморганические соединения не обнаружены ни в одном из исследованных образцов кофе, чая и какао на уровне предела обнаружения при пробе 1 мг. Зарегистрированные количества F ($n \times 10^{-10}$ г) и Cl ($n \times 10^{-9}$ – $n \times 10^{-8}$ г) меньше граничной величины 10^{-6} г для неорганических солей, сорбируемых в реакторе, на 2-4 порядка. Это свидетельствует о том, что результаты определения, приведенные в Таблице 1, соответствуют суммарному содержанию галогенорганических соединений.

Предложенная методология позволяет оценивать загрязнение проб чая, кофе, какао опасными галогенорганическими соединениями, содержащими в молекулах F , Cl и Br и обеспечивает регистрацию как почти всех пестицидов, разрешенных к применению в

соответствии с Европейской базой данных, так и других антропогенных и природных галогенорганических соединений. Она позволяет принимать в расчет все заданные и незаданные (неизвестные) опасные галогенорганические соединения в анализируемых пробах на следовом уровне и проводить их селективное определение в присутствии неорганических солей, содержащих в молекулах такие же галогены, детектируемые как соответствующие анионы.

Определение суммарного содержания F-, Cl-, Br-органических соединений в волосах на уровне следов.

В настоящее время актуальной проблемой является быстрое обнаружение загрязнения внутренней среды человека опасными органическими веществами, которые являются компонентами сложных смесей, состав которых неизвестен. Наиболее опасными являются F-, Cl-, Br-, P- и S-органические соединения (различные пестициды, полихлорбифенилы, полихлорбензодиоксины (ПХДД), полихлордибензофураны (ПХДФ)), и их бромированные аналоги.

Для обнаружения загрязнения внутренней среды организма желательно установление всех опасных органических соединений (известных и неизвестных), содержащих в молекуле F, Cl, Br, S и P. Кроме того, для анализа должна быть выбрана матрица (биосубстрат), в котором такие вещества аккумулируются во времени. Этому требованию соответствуют волосы. Определение экзогенных S- и P-содержащих органических соединений в случае волос нами не рассматривается, так как в состав волос входят многие эндогенные соединения, содержащие серу и фосфор в молекуле.

Для определения в биосубстрате, в том числе в волосах, содержания большого числа элементов (до 50), (входящих в состав органических и неорганических соединений – эндогенных и экзогенных) одним из–наиболее перспективных для определения микро- и ультрамикроэлементов считается метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП/МС). Однако этот метод не позволяет проводить определение таких элементов, как F и Cl, а чувствительность при определении Br⁻ недостаточно высока. Кроме того, он не позволяет проводить высокочувствительное и селективное определение органических примесей в волосах, содержащих F, Cl и Br (в пересчете на элемент), в присутствии неорганических примесей, содержащих эти же элементы. Это существенное ограничение, поскольку эти неорганические примеси могут присутствовать в волосах.

Нами предложен новый способ одновременного прямого определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-органических соединений в волосах в присутствии неорганических солей, основанный на способе, разработанном для анализа твёрдых матриц, рассмотренном

выше. Способ обеспечивает возможность высокоселективного определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-органических соединений в волосах на уровне следов при полной конверсии соответствующих органических соединений до F⁻, Cl⁻, Br⁻. Количества этих элементов, зарегистрированных при анализе десятков проб волос (проба 1-2 мг) в подавляющем числе случаев было меньше 10^{-11} - 10^{-12} г, что свидетельствовало о высокоселективном обнаружении галогенорганических соединений в волосах. Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает возможность прямого, быстрого, высокоселективного и высокочувствительно определения суммарного содержания летучих, среднелетучих и нелетучих галогенорганических соединений в волосах (в пересчете на элемент) при наличии в них неорганических галогенсодержащих соединений.

Было проанализировано 40 проб волос от различных людей, в подавляющем числе проб волос суммарное содержание F, Cl, Br входящих в состав молекул органических соединений, не превышало пределов обнаружения по массе в % (в пересчете на элемент). В трёх случаях из 40 наблюдалось значимое увеличение содержания по F, Cl, Br. Полученные данные обеспечивают возможность осуществления быстрого скрининга проб волос на суммарное содержание F-, Cl-, Br-органических соединений на ультранизком уровне. Результаты, полученные с использованием предложенного способа, дают сжатую информацию о суммарном содержании опасных органических соединений (известных и неизвестных), присутствующих в волосах и во всём организме. В случае необходимости отобранная в результате скрининга проба может быть проанализирована общепринятыми методами хромато-масс-спектрометрии.

Исследование возможности регистрации анионов F⁻, Cl⁻ и Br⁻ как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией
Определение состава анионов в водных растворах в настоящее время производится в большинстве случаев ионной хроматографией. Пределы детектирования составляют 10^{-11} – 10^{-12} г (в зависимости от аниона и прибора) и время анализа анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ составляет 10 – 20 минут (и более) в зависимости от колонки, режима элюирования (изократический или градиентный) и состава элюента. Время анализа абсорбата на содержание этих анионов в выбранных нами изократических условиях составляет 7 минут. Актуальным являлось снижение времени анализа с целью увеличения производительности определения суммарного содержания галогенорганических соединений в анализируемых пробах. В связи с этим была изучена возможность регистрации в водных растворах анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ с использованием масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией, как галогенидов серебра, полученных в виде суспензии на мишени в результате взаимодействия

AgNO₃ и галогенидов натрия на уровне следов в зависимости от количества аналита (10⁻¹³ – 10⁻¹¹ г и ниже) в пробе 1 мкл. В литературе решение такой задачи не рассматривалось.

Исследование проводили в соответствии с описанной выше методикой эксперимента.

Таблица 2. Предполагаемый состав отрицательных ионов, зарегистрированных для фторида, хлорида и бромида серебра, образованных на мишени.

AgF		AgCl		AgBr	
10 ⁻¹⁰ г	10 ⁻¹¹ г	10 ⁻¹⁰ г	10 ⁻¹¹ г	10 ⁻¹⁰ г	10 ⁻¹¹ г
AgF ⁻ [AgF]F ⁻	AgF ⁻ [AgF]F ⁻	[AgCl]Cl ⁻ [AgCl] ₂ Cl ⁻ [AgCl] ₃ Cl ⁻	[AgCl]Cl ⁻ [AgCl] ₂ Cl ⁻ [AgCl] ₃ Cl ⁻	AgBr ⁻ [AgBr]Br ⁻	AgBr ⁻ [AgBr]Br ⁻

Кроме приведенных предполагаемых ионов в масс-спектрах изученных количеств галогенидов были зарегистрированы неидентифицированные ионы, число которых и m/z отличалось для разных количеств аналитов. Из таблицы видно, что в масс-спектрах для различных количеств присутствуют одни и те же предполагаемые ионы (чаще кластерные), которые могут быть использованы для обнаружения аналита в пробе.

Другой подход включал получение суспензии AgCl взаимодействием водного раствора AgNO₃ и HCl вне мишени и её нанесение на мишень. Были изучены мишени из нержавеющей стали, золота, покрытые скотчем и типа «AnchorChipTM». Изученные количества – 10⁻¹³ – 10⁻¹⁰ г (в пересчёте на Cl⁻). Наилучшие результаты получены с двумя последними мишенями. Зарегистрированные масс-спектры содержали только интенсивные пики трех ионов, соответствующих AgCl₂⁻, Ag₂Cl₃⁻ и Ag₃Cl₄⁻, и были свободны от других ионов, и они могут быть использованы для количественной оценки содержания аналита в пробе для 10⁻¹¹ до 10⁻¹³ г Cl⁻. Такие результаты в литературе неизвестны.

Выводы

1. Изучена возможность концентрирования среднелетучих галоген-, сераорганических соединений из жидкостных экстрактов упариванием. Показано, что упаривание органических экстрактов досуха не может быть использовано для концентрирования экстрактов таких соединений и определения их суммарного содержания в связи с изменением состава аналитов в процессе упаривания и высоким фоновым содержанием таких соединений в органических экстрагентах.
2. Показана возможность повышения достоверности обнаружения анионов F⁻, Cl⁻ и Br⁻ в абсорбатах продуктов высокотемпературной окислительной конверсии анализируемых проб, содержащих галогенорганические соединения, за счет селективного удаления этих анионов из потока элюента на входе в кондуктометрический детектор при использовании соответствующих адсорбционных колонок.

3. Разработана методология прямого, высокоселективного и высокочувствительного определения суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений с высокой достоверностью в различных матрицах в присутствии неорганических галогенидов и сульфатов, основанная на прямой высокотемпературной окислительной конверсии пробы в потоке кислорода, поглощении неорганических солей в кварцевом реакторе, абсорбции продуктов конверсии деионизованной водой, определении образующихся анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} ионной хроматографией в сочетании с селективным удалением анионов F^- , Cl^- и Br^- из потока элюента с помощью соответствующих адсорбционных колонок.
4. С использованием разработанной методологии исследован ряд образцов растительных масел на суммарное содержание галоген- и сераорганических соединений и чая, кофе, какао – на суммарное содержание галогенорганических соединений на уровне следов (в пересчете на элемент) в присутствии неорганических галогенидов и сульфатов.
5. Предложен новый подход к оценке загрязнённости внутренней среды организма человека опасными галогенорганическими соединениями, основанный на быстром, высокоселективном и высокочувствительном определении суммарного содержания F^- , Cl^- , Br^- -органических соединений в волосах (в пересчете на элемент) в присутствии неорганических солей, содержащих те же элементы.
6. Исследована возможность регистрации в водных растворах анионов F^- , Cl^- , Br^- в как галогенидов серебра, полученных взаимодействием галогенидов натрия и нитрата серебра на мишени и взаимодействием водных растворов HCl и нитрата серебра вне мишени и анализа полученных суспензий с использованием масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что при втором подходе обеспечивается возможность регистрации масс-спектров, состоящих только из трёх групп кластерных ионов хлорида серебра для 10^{-13} - 10^{-11} г и обнаружения Cl^- на этом уровне.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. M. E. Chivarzin, I. A. Revelsky, A. V. Nikoshina et al. New approach to the fast screening of plant oil samples for F-, Cl-, Br- and S-organic compounds on the trace level // *Talanta*. — 2016. — Vol. 150. — P. 113–117.
2. М. Е. Чиварзин, И. А. Ревельский, А. В. Никошина и др. Быстрый скрининг фармсубстанций на F-, Cl-, Br- и S-содержащие органические

- соединения // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* — 2015. — Т. 56, № 5. — С. 302–306.
3. М. Е. Чиварзин, И. А. Ревельский, Н. П. Платонова и др. изучение возможности регистрации анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией // *Сорбционные и хроматографические процессы.* — 2017. — Т. 17, № 6. — С. 943–946.
 4. И. А. Ревельский, М. Е. Чиварзин, А. И. Ревельский, А. К. Буряк. Новые подходы к аналитическому контролю, основанные на определении суммарного содержания галоген- и серосодержащих органических соединений на уровне следов // *Журнал аналитической химии.* — 2019. — Т. 74, № 1. — С. 1–7.
 5. Никошина А.В., Серегина И.Ф., Чиварзин М.Е., Ревельский А.И., Большов М.А. Определение в фармпрепаратах бромсодержащих органических примесей на уровне следов методом ИСП-МС в сочетании с высокотемпературной окислительной конверсией. / Второй Съезд Аналитиков России. Москва, Россия. 23-27 сентября 2013. С. 232.
 6. Никошина А.В., Ревельский И.А., Алов Н.В., Шаранов П.Ю., Чиварзин М.Е., Чепелянский Д.А. Определение суммарного содержания Cl⁻, Br⁻, P⁻ и S-содержащих органических примесей в фармпрепаратах методом РФА ПВО в сочетании с окислительной конверсией. / Второй Съезд Аналитиков России. Москва, Россия. 23-27 сентября 2013. С. 231.
 7. Чиварзин М.Е., Никошина А.В., Ревельский И.А. Обнаружение F⁻, Cl⁻, Br⁻ и S-содержащих органических соединений в лекарственных средствах на уровне следов, основанное на окислительной конверсии и анализе всего абсорбата продуктов конверсии методом ионной хроматографии. / Второй Съезд Аналитиков России. Москва, Россия. 23-27 сентября 2013. С. 359.
 8. Revelsky I.A., Nikoshina A.V., Chivarzin M.E., Golubeva A.V., Fedoseeva M.V., Chepeliansky D.A., Revelsky I.A. New approach to fast screening of plant oil samples for F⁻, Cl⁻, Br⁻ and S-organic compounds on trace level. / 2nd World Congress of Food Science and Technology. Hangzhou, China. 2013, September 23-25.
 9. Чиварзин М.Е. Быстрый скрининг различных матриц на суммарное содержание F⁻, Cl⁻, Br⁻ и S-органических соединений. / Конференция ИФХЭ РАН "ФИЗИКОХИМИЯ-2014", ИФХЭ РАН, Москва, Россия, 2014

10. Чиварзин М.Е., Булдыжова А.Н. Новый подход к контролю внутренней загрязненности организма ксенобиотиками, основанный на быстром определении суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений. / XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015", Москва, Россия, 13-17 апреля 2015
11. Чиварзин М.Е., Булдыжова А.Н., Ревельский А.И., Ревельский И.А. Новый подход к загрязнению сельскохозяйственной продукции и продуктов питания опасными соединениями. / IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», Сочи, Россия, 1-8 ноября 2015
12. Ревельский И.А., Чиварзин М.Е., Ревельский А.И., Скальный А.В. Новый подход к контролю загрязнения человеческого организма, основанный на быстром скрининге проб волос на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений на уровне следов. / I Всероссийская конференция с международным участием "Химический анализ и медицина", Москва, Россия, 9-12 ноября 2015
13. Чиварзин М.Е., Буряк А.К., Ревельский И.А., Ревельский А.И. Новый подход к контролю загрязнения человеческого организма опасными соединениями, основанный на быстром скрининге проб волос на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений на уровне следов. / X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2015», ИФХЭ РАН, Москва, Россия, 1-3 декабря 2015
14. Чиварзин М.Е. Быстрое определение суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений методом MALDI. / Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 11-15 апреля 2016
15. Чиварзин М.Е., Ревельский И.А., Буряк А.К. Определение суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в различной сельскохозяйственной продукции как показатель её опасности. / Кинетика и динамика обменных процессов 2018, Адлер, Россия, 28 октября – 5 ноября 2018
16. Чиварзин М.Е. Высокочувствительное детектирование галоген-ионов методом ПАЛДИ-МС / Международная научная конференция студентов, аспирантов и

молодых ученых «Ломоносов-2019», МГУ им. М.В. Ломоносова , Россия, 8-12 апреля 2019.

17. Ревельский И.А., Чиварзин М.Е., Уклеина А.Н., Буряк А.К., Ревельский А.И., Скальный А.В. Способ определения суммарного содержания F-, Cl- и Br- органических соединений в волосах на уровне следов / Патент №2683938 (опубликован 03.04.2019 Бюл. № 10)