

*На правах рукописи*

*Риссетова*

**Филиппова Мария Викторовна**

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА  
И ЕГО ХЛОПРОИЗВОДНЫХ В ВОДЕ  
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ БРОМИРОВАНИЕМ**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**17 ИЮЛЯ 2014**



**005550637**

**Санкт-Петербург 2014**

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский Государственный Университет» и на базе экоаналитической лаборатории Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Зенкевич Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГБУ «Национальный научный центр  
наркологии Минздрава России»  
Савчук Сергей Александрович

кандидат химических наук,  
заведующий лабораторией изучения  
процессов миграции стойких органиче-  
ских загрязнителей,  
ФГБУН «Санкт-Петербургский научно-  
исследовательский центр экологической  
безопасности Российской академии наук»  
Никифоров Владимир Александрович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государствен-  
ный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится 18 сентября 2014 г. в 15.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9. Автореферат и диссертация размещены на сайте [www.spbu.ru](http://www.spbu.ru).

Автореферат разослан «03» сентября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета



Панчук Виталий Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований в области аналитической химии азотсодержащих ароматических соединений обусловлена тем, что в настоящее время в питьевой воде нормируется содержание нескольких десятков таких веществ. В особую группу распространенных и высокотоксичных органических соединений выделяют анилины. Их широкая распространенность связана с хорошей растворимостью в воде и активным промышленным применением. Так, анилины всегда присутствуют в сточных водах предприятий по производству красителей, синтетических полимеров, каучуков, косметических и лекарственных препаратов. В естественных условиях хлоранилины образуются при гидролитической или биохимической деструкции некоторых пестицидов и антисептиков.

Особо опасно попадание анилинов в источники, используемые для подготовки питьевой воды. Реакционная способность анилина по отношению к хлору настолько велика, что на стадии ее обеззараживания происходит образование всего спектра хлорзамещенных анилинов, токсичность которых возрастает симбатно числу атомов хлора в молекуле.

Значительные различия хлоранилинов в токсичности и низкие значения их ПДК (0.0001-0.8 мг/дм<sup>3</sup>) требуют контроля содержания индивидуальных веществ этого класса, поэтому их определению должно предшествовать разделение, которое наиболее эффективно реализуется с помощью хроматографических методов. Существующие в настоящее время способы газохроматографического определения хлоранилинов требуют применения сложных методов и дорогостоящего оборудования (твердофазная микроэкстракция, хромато-масс-спектрометрия), которые остаются недоступными для большинства лабораторий.

Цель исследования – разработка новых способов дериватизации, идентификации и определения хлоранилинов в водных средах на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– предложить новый подход к дериватизации хлоранилинов, основанный на получении более гидрофобных бромпроизводных хлоранилинов непосредственно в водной фазе с их последующей экстракцией органическими экстрагентами.

– разработать ряд бромлирующих систем, обеспечивающих снижение окислительной активности молекулярного брома и повышение выхода бромпроизводных хлоранилинов;

– применить для концентрирования бромпроизводных хлоранилинов микрожидкостную экстракцию с фазовым соотношением  $r = 1000-2000$ ;

– разработать способ идентификации хлоранилинов в водных растворах, основанный на различии хроматографических характеристик бромпроизводных хлоранилинов и их трифторацетатов;

– разработать комплекс методик селективного определения анилина и его моно-, ди- и трихлорзамещенных в различных водных объектах с пределами обнаружения 0.01-0.05 мкг/дм<sup>3</sup>, что в 10-100 раз ниже минимальных значений предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных для соединений этого класса.

**Научная новизна.** Для определения хлоранилинов в воде применена реакция бромирования с последующим экстракционным концентрированием бромпроизводных и газохроматографическим определением. Для получения бромпроизводных хлоранилинов в воде, с выходами близкими к количественному, впервые предложен ряд бромирующих систем с низкой окислительной активностью. Впервые определены хроматографические характеристики хлоранилинов и их продуктов бромирования. При экстракции бромпроизводных хлоранилинов применены высокие соотношения объемов водной и органической фаз. Впервые рассчитаны коэффициенты распределения галогензамещенных анилинов (хлор- и бромсодержащих) в двух экстракционных системах.

**Практическая значимость.** На основе проведенных исследований разработана и аттестована методика количественного химического анализа: «Вода питьевая, природная сточная, атмосферные осадки и снежный покров. Методика измерений массовой концентрации анилина и хлоранилинов методом капиллярной газовой хроматографии (Центр метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН, № 88-17641- 006 -2014).

Разработанные способы определения хлоранилинов внедрены в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН и применяются для анализа природных, питьевых и артезианских вод различных районов республики Коми.

Материалы диссертации использованы при разработке методических рекомендаций к практикуму и чтении лекций по дисциплинам «Хроматография» и «Инструментальные методы анализа» на кафедре химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский государственный университет».

#### **Положения, представляемые к защите:**

– новый подход к химической модификации анилина и хлоранилинов при их анализе в различных водных объектах;

– новые бромирующие системы для получения бромпроизводных хлоранилинов непосредственно в водных средах;

– новый способ идентификации хлоранилинов в водных средах;

– газохроматографические способы количественного определения хлоранилинов в водных средах.

**Апробация диссертации.** Основные результаты изложены в шести статьях (четыре статьи в журналах, рекомендуемых ВАК), од-

ном изобретении, тезисах девяти докладов, сделанных на конференции студентов и аспирантов СГУ «Шаг в будущее» (Сыктывкар, 2010), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии» (Сыктывкар, 2010), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010), IV Международной молодежной научной конференции «ЭКОЛОГИЯ-2011» (Архангельск, 2011), VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), IX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, 2013), Всероссийской научно-практической конференции-выставке экологических проектов с международным участием «Бизнес. Наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения» (Киров, 2013).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложений. Работа изложена на 132 страницах, содержит 47 рисунков и 31 таблицу. Список литературы включает 150 наименований, из них 102 – на английском языке. В приложении приведены масс-спектры бромпроизводных хлоранилинов и их трифторацетатов, а также методика приготовления аттестованных смесей хлоранилинов.

**В ОБЗОРЕ ЛИТЕРАТУРЫ** дана краткая характеристика физических и химических свойств хлоранилинов, описаны основные пути их использования в промышленности и поступления в биосферу. Приведены данные об их токсичности и ПДК в различных водных объектах. Существенные различия ПДК хлоранилинов (от 0.0001 до 1 мг/дм<sup>3</sup>) требуют их селективного определения, которое наилучшим образом реализуется в хроматографических методах.

Обязательная стадия хроматографического анализа анилинов в водных средах – экстракционное концентрирование. Эта стадия предназначена для замены водной матрицы на органическую, более удобную для последующего инструментального анализа, повышения концентрации определяемых соединений и отделения мешающих компонентов. К наиболее распространенным способам концентрирования анилинов относятся жидкостная экстракция и сорбция (твердофазная экстракция).

Важная особенность хроматографического анализа анилинов – возможность их химической модификации по аминогруппе, позволяющей изменять как экстракционные, так и хроматографические свойства этих соединений. Анилины достаточно легко взаимодействуют с различными силилирующими и ацилирующими агентами, а также с алкилхлорформатами. Показано, что газохроматографическое определение хлоранилинов с использованием этих реагентов

позволяет достичь необходимого уровня чувствительности (0.01-0.05 мкг/дм<sup>3</sup>), но требует жестких условий проведения экстракции и дериватизации, а также процедуры дополнительного концентрирования экстракта (отгонка растворителя). Отмечена перспективность химической модификации анилинов по реакции электрофильного замещения, но исследования в этом направлении практически не проводились.

## Глава 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приведены данные о хроматографическом оборудовании, стандартных веществах и химических реагентах. Описана методика расчета линейно-логарифмических индексов удерживания и коэффициентов распределения (D) хлоранилинов и их различных производных. Установлены оптимальные условия газохроматографических измерений – скорость газа-носителя, деление потока и расход вспомогательных газов.

## Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРАНИЛИНОВ

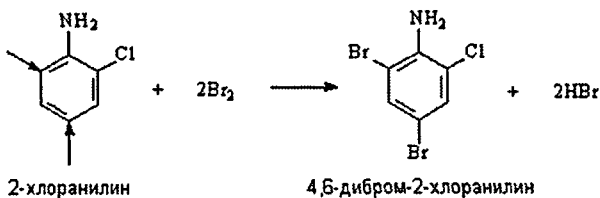
Газохроматографические определения в воде непосредственно хлоранилинов, даже с использованием селективных детекторов, недостаточно чувствительны (0.5-5 мкг/дм<sup>3</sup>), что связано с малой эффективностью экстракционного концентрирования и неудовлетворительными хроматографическими свойствами из-за их высокой полярности.

С другой стороны, высокая реакционная способность анилинов по аминогруппе позволяет получать различные производные анилинов и, тем самым, снижать полярность и улучшать как экстракционные, так и хроматографические характеристики этих соединений. Для достижения приемлемой чувствительности определения хлоранилинов (~0.05 мкг/дм<sup>3</sup>) необходима дезактивация NH<sub>2</sub>-группы еще до проведения экстракционного концентрирования. Между тем, большинство реагентов для дериватизации ароматических аминов, применяемых в настоящее время, легко гидролизуются, и следовательно, не могут применяться вне органических растворителей. К этой группе относятся все силилирующие реагенты, ангидриды и ацилгалогениды галогенкарбоновых кислот.

Оптимальный подход состоит в создании условий для выделения максимально возможных количеств анализируемых веществ из водной фазы в экстракт и проведение дополнительной химической модификации уже в среде органического растворителя. Для реализации этого подхода нами предлагается использовать реакцию галогенирования (электрофильное замещение), что дает ряд преимуществ:

1. Реакция галогенирования анилинов из-за ярко выраженного +M-эффекта NH<sub>2</sub>-группы (увеличение электронной плотности в орто-

и *para*- положениях) протекает быстро и селективно, а атомы галогенов замещают положения 2, 4 и 6 не занятые атомами хлора:



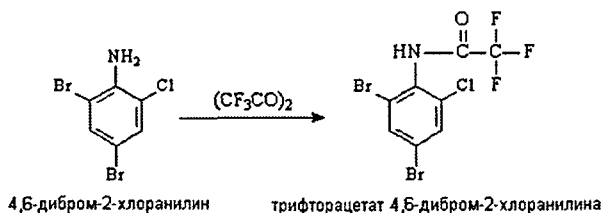
2. Введение в молекулу органического соединения атомов галогенов значительно повышает его гидрофобность и, как следствие, обеспечивает при экстракции эффективное извлечение определяемого вещества из водной матрицы в органический экстракт, причем гидрофобное действие галогенов неодинаково и увеличивается в ряду  $F < Cl < Br < I$ :

| Соединение   | $D_{\text{бензол/вода}}$ | Степень извлечения, % ( $r = 100$ ) |
|--------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Анилин       | 10.5                     | 10                                  |
| 2-Хлоранилин | 66                       | 40                                  |
| 2-Броманилин | 115                      | 54                                  |

3. Введение в молекулы анилинов атомов галогенов в сочетании с галогенселективным детектором электронного захвата (ДЭЗ) обеспечивает высокочувствительное газохроматографическое определение, причем для однотипных галогенсодержащих соединений чувствительность возрастает в такой же последовательности:  $F \ll Cl < Br < I$ :

| Соединение   | Относительная чувствительность ДЭЗ |
|--------------|------------------------------------|
| 2-Фторанилин | 0.0000007                          |
| 2-Хлоранилин | 0.0001                             |
| 2-Броманилин | 0.0017                             |

4. Дериватизация галогенированных анилинов проводится в среде органического растворителя, где исключен их гидролиз и предоставляются самые широкие возможности для выбора модифицирующего реагента:



5. Применение в качестве галогенирующего агента молекулярного хлора или брома дает преимущество и при масс-спектрометрическом детектировании. Оно состоит в том, что данные галогены являются уникальными диизотопными элементами и молекулы, содержащие эти атомы, дают в масс-спектрах характерные мультиплеты пиков галогенсодержащих ионов. Соотношение интенсивностей сигналов в мультиплетах позволяет определять количество атомов хлора и брома в молекуле, что повышает надежность идентификации.

В качестве реагента для галогенирования хлоранилинов в данной работе рассматривается молекулярный бром.

**Получение бромпроизводных хлоранилинов.** Для проведения химической модификации следовых количеств органических соединений традиционно применяют большие молярные избытки модифицирующих агентов, что связано с отсутствием предварительной информации о качественном и количественном составе анализируемых объектов и необходимостью поддержания высокой скорости реакции бромирования. При оптимизации условий бромирования хлоранилинов в водных средах ( $0.01-10 \text{ мкг/дм}^3$ ) концентрация брома в растворе составляла не менее  $0.0005 \text{ моль/дм}^3$ , что соответствует его  $\sim 10^3$ -кратному избытку.

Однако, проведение бромирования хлоранилинов при этих условиях не дает положительного результата – в нейтральной среде бромпроизводные практически не образуются, а в щелочной и кислой средах их выход составляет не более 30-50%. Основная причина низкого выхода бромпроизводных – окисление молекулярным бромом как исходных хлоранилинов, так и образующихся бромпроизводных, редокс-потенциал которого в этих условиях бромирования достигает 0.9-1.0 В.

Таким образом, высокая окислительная активность молекулярного брома не позволяет использовать его для получения бромпроизводных хлоранилинов, необходим другой бромирующий агент, обладающий меньшей окислительной активностью.

Для решения этой задачи нами предложен ряд систем, в которых бромирование анилинов проводят в присутствии веществ, обратимо реагирующих с бромом, связывая его в продукты, не обладающие окислительной активностью. В качестве таких равновесных систем нами рассматриваются:

- бромирующие системы с аминокислотами;
- бромирующие системы с бромид-анионами.

Применение таких систем дает следующие преимущества:

1. С увеличением концентрации вспомогательного вещества в системе происходит значительное снижение окислительно-восстановительного потенциала брома (рис. 1), что повышает устойчивость в водном растворе получаемых бромпроизводных хлоранилинов.



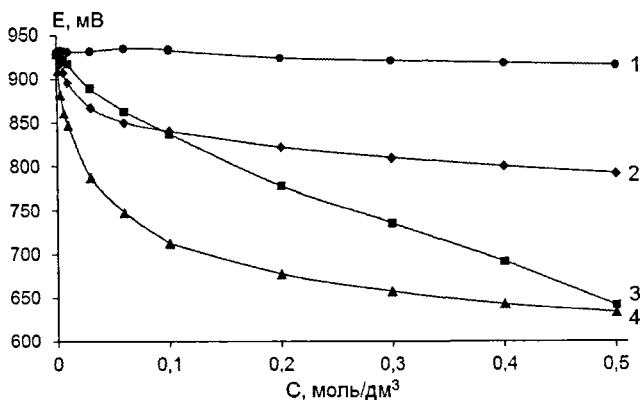
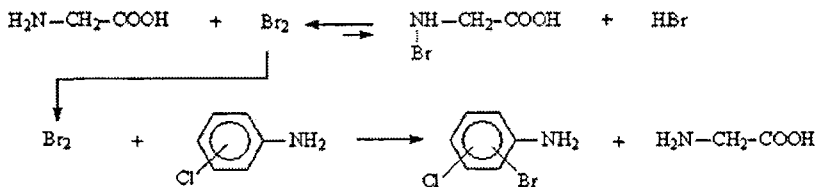


Рис. 1. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала водного раствора брома от концентрации веществ,  $C(\text{Br}_2) = 0.0005$  моль/дм<sup>3</sup>: 1 – глицин (pH = 1); 2 – бромид калия; 3 – глицин; 4 – β-аланин.

2. Обратимость реакции и малая устойчивость ее продуктов дает возможность поддерживать постоянную концентрацию галогена в системе.

Из всех изученных бромлирующих систем наиболее эффективно бромирование хлоранилинов протекает в системах с аминокислотами.

Для проведения эксперимента были выбраны наиболее распространенные и хорошо растворимые в воде аминокислоты – глицин, α-аланин, β-аланин, пролин, треонин. Снижение потенциала в системах с аминокислотами (рис. 1, зависимости 3 и 4) происходит в результате участия брома в обратимой химической реакции с образованием N-бромпроизводных аминокислот:



Образование именно этого продукта реакции (связи N-Br) подтверждается отсутствием наблюдаемого эффекта в сильноокислой среде (рис. 1, зависимость 1) – с увеличением концентрации глицина потенциал системы не снижается, что можно объяснить невозможностью образования N-бромглицина из-за протонирования аминогруппы.

Несмотря на снижение концентрации брома в таких системах, применение больших молярных избытков (~10<sup>3</sup>-кратное) и малая

устойчивость N-бромпроизводных аминокислот, позволяет сохранять достаточные для бромирования количества галогена в системе – бромпроизводные хлоранилинов образуются с количественным выходом уже через 2-3 мин после введения брома (рис. 2).

Следует отметить, что водные растворы хлора и йода галогенирующими свойствами не обладают: в случае хлора – взаимодействие с аминокислотами носит необратимый характер с образованием устойчивых N-хлорпроизводных аминокислот, а йод, в силу своей низкой реакционной способности, с аминокислотами не реагирует.

Оптимальная среда для получения бромпроизводных хлоранилинов – растворы глицина с концентраций 0.05-0.1 М. В присутствии избытка брома, здесь достигается количественное образование бромпроизводных всех рассматриваемых хлоранилинов и их окисления не происходит даже при 20-минутном взаимодействии с бромом (рис. 2).

**Газохроматографические характеристики бромпроизводных хлоранилинов.** Для сравнения газохроматографических свойств хлоранилинов и их производных (табл. 1) использовали логарифмические индексы удерживания и относительные молярные отклики ДЭЗ:

$$RMR_{an} = \frac{MR_i}{MR_{an}}$$

где  $MR_i$  и  $MR_{an}$  – молярные отклики детектора электронного захвата на  $i$ -тое соединение и анилин соответственно.

Введение атомов брома в молекулы хлоранилинов не только значительно увеличивает  $RMR_{an}$  – от 7 до  $8.4 \times 10^4$  раз, но и выравнивает их значения (табл. 1). Так, крайние значения  $RMR_{an}$  бромпроиз-

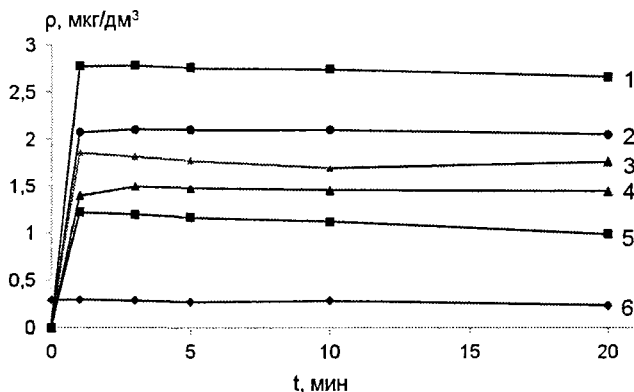


Рис. 2. Зависимость концентрации бромпроизводных хлоранилинов в водном растворе от времени бромирования;  $C(Br_2) = 0.0005$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{глицин}) = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 2,4,6-триброманилин, 2 – 2,6-дибром-3,4-дихлоранилин, 3 – 4,6-дибром-2-хлоранилин, 4 – 6-бром-2,4,5-трихлоранилин, 5 – 6-бром-2,4-дихлоранилин, 6 – 2,4,6-трихлоранилин.

Таблица 1

## Газохроматографические характеристики хлоранилинов и их производных

| Соединение                                    | RMR <sub>ан</sub>                            | ИУ            |
|---|--|---------------|
| Хлоранилины                                   |  |               |
| анилин  | 1  | 946           |
| 2-хлоранилин                                  | 11   | 1093          |
| 3-хлоранилин                                  | 15   | 1157          |
| 4-хлоранилин                                  | 8  | 1160          |
| 2,4-дихлоранилин                              | 3.7·10 <sup>2</sup>                          | 1286          |
| 2,6-дихлоранилин                              | 6.8·10 <sup>2</sup>                          | 1202          |
| 2,3-дихлоранилин                              | 6.1·10 <sup>2</sup>                          | 1301          |
| 3,4-дихлоранилин                              | 2.0·10 <sup>2</sup>                          | 1373          |
| 3,5-дихлоранилин                              | 1.1·10 <sup>3</sup>                          | 1349          |
| 2,4,6-трихлоранилин                           | 7.0·10 <sup>3</sup>                          | 1367          |
| 2,4,5-трихлоранилин                           | 6.2·10 <sup>3</sup>                          | 1488          |
| 3,4,5-трихлоранилин                           | 2.1·10 <sup>4</sup>                          | 1581          |
| пентахлоранилин                               | 9.5·10 <sup>4</sup>                          | 1782          |
| Бромпроизводные хлоранилинов                  |  |               |
| 2,4,6-триброманилин                           | 8.4·10 <sup>4</sup> (↑8.4·10 <sup>4</sup> )* | 1646 (↑1.7)   |
| 4,6-дибром-2-хлоранилин                       | 1.1·10 <sup>5</sup> (↑1.0·10 <sup>5</sup> )  | 1552 (↑1.4)   |
| 2,4,6-трибром-3-хлоранилин                    | 1.6·10 <sup>4</sup> (↑1.1·10 <sup>4</sup> )  | 1872 (↑1.6)   |
| 2,6-дибром-4-хлоранилин                       | 7.4·10 <sup>4</sup> (↑9.3·10 <sup>3</sup> )  | 1546 (↑1.3)   |
| 6-бром-2,4-дихлоранилин                       | 5.7·10 <sup>4</sup> (↑154)                   | 1455 (↑1.1)   |
| 4-бром-2,6-дихлоранилин                       | 7.9·10 <sup>4</sup> (↑115)                   | 1461 (↑1.2)   |
| 4,6-дибром-2,3-дихлоранилин                   | 1.5·10 <sup>5</sup> (↑250)                   | 1763 (↑1.4)   |
| 2,6-дибром-3,4-дихлоранилин                   | 1.3·10 <sup>5</sup> (↑659)                   | 1757 (↑1.3)   |
| 2,4,6-трибром-3,5-дихлоранилин                | 1.6·10 <sup>5</sup> (↑143)                   | 2089 (↑1.5)   |
| 6-бром-2,4,5-трихлоранилин                    | 7.6·10 <sup>4</sup> (↑12)                    | 1671 (↑1.1)   |
| 2,6-дибром-3,4,5-трихлоранилин                | 1.5·10 <sup>5</sup> (↑7)                     | 1977 (↑1.3)   |
| Трифторацетаты бромпроизводных хлоранилинов   |  |               |
| трифторацетат 2,4,6-триброманилина            | 1.1·10 <sup>5</sup> (↑1.3)                   | 1698 (↑1.03)  |
| трифторацетат 4,6-дибром-2-хлоранилина        | 1.3·10 <sup>5</sup> (↑1.2)                   | 1612 (↑1.04)  |
| трифторацетат 2,4,6-трибром-3-хлоранилина     | 1.8·10 <sup>5</sup> (↑1.1)                   | 1890 (↑1.01)  |
| трифторацетат 2,6-дибром-4-хлоранилина        | 1.1·10 <sup>5</sup> (↑1.4)                   | 1602 (↑1.04)  |
| трифторацетат 6-бром-2,4-дихлоранилина        | 7.8·10 <sup>4</sup> (↑1.4)                   | 1518 (↑1.04)  |
| трифторацетат 4-бром-2,6-дихлоранилина        | 9.6·10 <sup>4</sup> (↑1.2)                   | 1528 (↑1.05)  |
| трифторацетат 4,6-дибром-2,3-дихлоранилина    | 1.8·10 <sup>5</sup> (↑1.2)                   | 1799 (↑1.02)  |
| трифторацетат 2,6-дибром-3,4-дихлоранилина    | 1.6·10 <sup>5</sup> (↑1.2)                   | 1790 (↑1.02)  |
| трифторацетат 2,4,6-трибром-3,5-дихлоранилина | 1.6·10 <sup>5</sup> (↑1.1)                   | 2085 (↓0.998) |
| трифторацетат 6-бром-2,4,5-трихлоранилина     | 9.7·10 <sup>4</sup> (↑1.3)                   | 1701 (↑1.02)  |
| трифторацетат 2,6-дибром-3,4,5-трихлоранилина | 1.5·10 <sup>5</sup> (↑1.1)                   | 1976 (↓0.999) |
| трифторацетат 2,4,6-трихлоранилина            | 1.3·10 <sup>4</sup> (↑1.9)                   | 1438 (↑1.05)  |
| трифторацетат пентахлоранилина                | 1.4·10 <sup>5</sup> (↑1.4)                   | 1790 (↑1.01)  |

\* В скобках указано увеличение по сравнению с хлоранилинами.

водных отличаются немногим более, чем на порядок: 2,4,6-трибром-3-хлоранилин/2,4,6-трихлоранилин = 23.3. Это принципиально важно при одновременном определении анилина и его всех хлорзамещенных с ДЭЗ, поскольку при близких концентрациях аналитов их бромпроизводные будут характеризоваться сравнимыми по интенсивностям аналитическими сигналами. Одновременное определение анилина и его хлорпроизводных без предварительной химической модификации с ДЭЗ невозможно, поскольку их крайние значения  $RMR_{an}$  различаются почти на пять порядков: пентахлоранилин/анилин = 95270.

Определение хлоранилинов в виде их бромпроизводных не вызывает значительного увеличения времени газохроматографического анализа – индексы удерживания (ИУ) возрастают в 1.1-1.7 раза (табл. 1). Наибольшим значением ИУ характеризуется самый тяжелый компонент – 3,5-дихлор-2,4,6-триброманилин, который и определяет время анализа – 30 мин.

**Производные бромированных хлоранилинов по аминогруппе.** Аминогруппа хлоранилинов, которая не была затронута на первой стадии химической модификации (бромирование), может быть использована для дериватизации полученных бромпроизводных с целью улучшения их аналитических свойств.

Проведение дериватизации соединений, содержащих полярные функциональные группы ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ), обычно направлено для решения следующих задач:

- уменьшение полярности дериватов, что позволяет проводить газохроматографическое определение за меньшее время при более низких температурах и повысить симметрию хроматографических пиков определяемых соединений;

- усиление различия физико-химических свойств дериватов, что повышает степень хроматографического разделения, прежде всего, изомерных соединений.

Для проведения дериватизации бромпроизводных хлоранилинов по  $NH_2$ -группе нами были выбраны наиболее доступные ацилирующие агенты: трифторуксусный ангидрид (TFAA), пентафторвалериановый ангидрид (PFPA), гептафтормасляный ангидрид (HFBA) и пентафторбензоил хлорид (PFBCl).

Проведение ацилирования бромпроизводных хлоранилинов не позволяет повысить их летучесть – индексы удерживания незначительно уменьшаются только для трифторацетатов и пентафторпропионатов двух самых тяжелых производных: 2,6-дибром-3,4,5-трихлоранилина и 2,4,6-трибром-3,5-дихлоранилина (табл. 1).

Вторая задача ацилирования – повышение селективности разделения изомеров, также здесь полностью не решается. Разница индексов удерживания трудноразделимых изомеров бромпроизводных возрастает при использовании всех реагентов, но оказывается недостаточной для полного их разделения ( $R = 0.85-0.9$ ).

Из изученных ацилирующих агентов наиболее предпочтительно использование трифторуксусного ангидрида (табл. 1), поскольку он позволяет увеличить степень разделения изомеров и чувствительность их определения (в 1.1-1.9 раз) при минимальном увеличении характеристик удерживания бромпроизводных хлоранилинов.

### Глава 3. ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БРОМПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАНИЛИНОВ

Основная задача стадии концентрирования – поиск экстракционной системы, в которой коэффициенты распределения определяемых соединений имеют максимально высокие значения. В газовой хроматографии, как правило, не используют высококипящие растворители, а ДЭЗ несовместим с галогенсодержащими экстрагентами. Многие активные растворители, такие как алифатические спирты, эфиры и кетоны не сочетаются со стадией ацилирования бромпроизводных хлоранилинов. Всем этим требованиям, в наибольшей степени, удовлетворяют представители алифатических и ароматических углеводородов (гексан, толуол), экстракционные свойства которых были нами изучены.

Закономерности экстракции хлоранилинов и их бромпроизводных. В связи с отсутствием для большинства хлорпроизводных анилинов сведений о коэффициентах распределения, значения  $D$  для экстракционных систем с гексаном и толуолом были определены экспериментально (табл. 2). Коэффициенты распределения бромпроизводных хлоранилинов в этих экстракционных системах установлены нами впервые.

Химическая модификация хлоранилинов в бромпроизводные значительно изменяет их экстракционные характеристики. Как и следовало ожидать, введение атомов брома, оказывающих гидрофобное действие, приводит к увеличению коэффициентов распределения бромпроизводных в обеих экстракционных системах на один-три порядка (табл. 2). Кроме того, происходит выравнивание значений коэффициентов распределения бромпроизводных по сравнению с исходными хлоранилинами, что позволяет с одинаковой эффективностью концентрировать все определяемые вещества и повысить чувствительность аналитических измерений. Так, в системе с толуолом, даже при высоком фазовом соотношении  $r = 500$  обеспечивается эффективное концентрирование – степень извлечения бромпроизводных хлоранилинов составляет 89-94%. Экстракционное концентрирование хлоранилинов в исходной форме сильно осложнено зависимостью их степени извлечения от числа атомов хлора в молекуле. В аналогичных условиях проведения экстракции, степень их извлечения очень мала и находится в очень широком интервале – от 2 до 93% (табл. 2).

Таблица 2

**Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R,  $\gamma = 500$ )  
хлоранилинов и их бромпроизводных  
в системах «органический растворитель–вода»**

| Соединение                          | Гексан |      | Толуол |      |
|-------------------------------------|--------|------|--------|------|
|                                     | D      | R, % | D      | R, % |
| <b>Хлоранилины</b>                  |        |      |        |      |
| 2,4,6-трихлоранилин                 | 1341   | 73   | 3642   | 88   |
| 2,4-дихлоранилин                    | 78     | 13   | 815    | 62   |
| 2,6-дихлоранилин                    | 318    | 39   | 1739   | 78   |
| 4-хлоранилин                        | 4.4    | 0.9  | 48     | 8.8  |
| 2-хлоранилин                        | 15     | 2.9  | 188    | 27   |
| анилин                              | 0.7    | 0.1  | 12     | 2.4  |
| 2,4,5-трихлоранилин                 | 245    | 33   | 1639   | 77   |
| 3,4-дихлоранилин                    | 18     | 3.4  | 235    | 32   |
| 2,3-дихлоранилин                    | 77     | 13   | 718    | 59   |
| пентахлоранилин                     | 4570   | 90   | 6302   | 93   |
| 3-хлоранилин                        | 7.2    | 1.4  | 93     | 16   |
| 3,4,5-трихлоранилин                 | 82     | 14   | 870    | 64   |
| 3,5-дихлоранилин                    | 41     | 7.6  | 425    | 46   |
| <b>Бромпроизводные хлоранилинов</b> |        |      |        |      |
| 6-бром-2,4-дихлоранилин             | 1582   | 76   | 4106   | 89   |
| 4-бром-2,6-дихлоранилин             | 1393   | 74   | 4463   | 90   |
| 2,6-дибром-4-хлоранилин             | 1994   | 80   | 4382   | 90   |
| 4,6-дибром-2-хлоранилин             | 2138   | 81   | 4828   | 91   |
| 2,4,6-триброманилин                 | 2031   | 80   | 4679   | 90   |
| 6-бром-2,4,5-трихлоранилин          | 3057   | 86   | 5144   | 91   |
| 2,6-дихлоранилин-3,4-дихлоранилин   | 3631   | 88   | 4989   | 91   |
| 4,6-дибром-2,3-дихлоранилин         | 4091   | 89   | 5519   | 92   |
| 2,4,6-трибром-3-хлоранилин          | 5018   | 91   | 6123   | 92   |
| 2,6-дибром-3,4,5-трихлоранилин      | 5655   | 92   | 6812   | 93   |
| 2,4,6-трибром-3,5-дихлоранилин      | 7309   | 94   | 8213   | 94   |

**Микрожидкостная экстракция бромпроизводных хлоранилинов.** Традиционно жидкостная экстракция выполняется при соотношениях объемов водной и органической фаз  $\gamma = 20-100$  с последующим дополнительным концентрированием анализов путем упаривания экстракта (отгонки экстрагента). Такая операция сопровождается искажением состава анализируемых проб вследствие потерь определяемых веществ и концентрирования примесей, содержащихся в экстрагенте.

Тенденция последних лет – активное развитие твердофазной (SPME) и жидкостной (LPME) микроэкстракции, предполагающих применение высоких фазовых соотношений ( $\gamma > 1000$ ). Преимущества микроэкстракции состоят в значительном сокращении расхода экстрагентов и максимально полном использовании экстракта в хроматографическом анализе.

Согласно теории жидкостной экстракции с увеличением соотношения объемов фаз в экстракционной системе степень извлечения распределяемого вещества в экстракт  $R$  снижается (рис. 3). Одновременно с этим, его концентрация в экстракте повышается, что связано с уменьшением объемной доли экстрагента в системе:

$$C_{m(\text{орг})} = \frac{Rm}{V_o},$$

где  $m$  – масса распределяемого вещества в экстракционной системе, мг;  $V_o$  – равновесный объем органической фазы, см<sup>3</sup>.

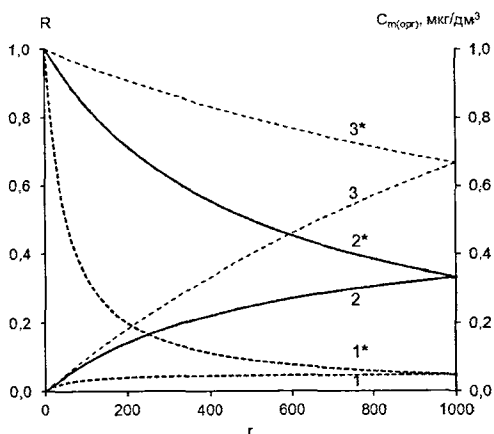
На рис. 3 представлены зависимости  $R$  и  $C_{m(\text{орг})}$  от фазового соотношения для веществ с различными коэффициентами распределения. Видно, что при увеличении  $D$  концентрация вещества в органической фазе возрастает значительно быстрее, чем снижается  $R$ .

Для проведения эффективного экстракционного концентрирования необходимо достигать максимально возможных значений  $C_{m(\text{орг})}$ . Применение микрожидкостной экстракции ( $r > 200$ ) для концентрирования гидрофильных веществ малоэффективно, поскольку при увеличении фазовых соотношений их концентрация в органической фазе практически не изменяется (рис. 3, зависимость 1). Однако при увеличении коэффициентов распределения,  $C_{m(\text{орг})}$  в этом интервале уже начинает заметно увеличиваться (рис. 3, зависимости 2 и 3), а для веществ с  $D > 2000$  возрастает практически прямо пропорционально фазовому соотношению  $r$ .

Таким образом, для высокогидрофобных веществ ( $D > 1000$ ) традиционно применяемое концентрирование следует заменять ЛРМЕ, поскольку увеличение фазового соотношения не снижает эффективность их экстракционного концентрирования. Выбор максимального значения  $r$  ограничен здесь только возрастанием времени установления равновесных концентраций определяемых соединений.

Введение атомов брома в молекулы хлоранилинов приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения бромпроизводных (табл. 2), которые в

Рис. 3. Зависимости степени извлечения ( $R$ ) и концентрации распределяемого вещества в органической фазе ( $C_o$ ) от фазового отношения ( $r$ ) при различных значениях  $D$ : зависимость  $C_o = f(r)$  при  $D = 50$  (1), 500 (2), 2000 (3); зависимость  $R = f(r)$  при  $D = 50$  (1\*), 500 (2\*), 2000 (3\*).



системе с толуолом характеризуются значениями в диапазоне 3000-8000. Поэтому, в аналитический цикл определения хлоранилинов в питьевых, природных водах и атмосферных осадках была включена ЛРМЕ ( $r = 1000-2000$ ), которая позволила снизить предел обнаружения хлоранилинов до  $10 \text{ нг/дм}^3$ .

#### Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРАНИЛИНОВ МЕТОДОМ ГХ-ДЭЗ/МС

**Оценка эффективности химической модификации хлоранилинов.** Пределы обнаружения хлоранилинов в воде снижаются в результате дополнительного введения в молекулы атомов брома. Введение этих заместителей повышает как чувствительность ДЭЗ, так и обеспечивает более эффективное экстракционное концентрирование. Поэтому для оценки эффективности химической модификации хлоранилинов применяется параметр  $K_{\text{хм}}$ , учитывающий как увеличение коэффициентов распределения, так и относительных мольных откликов ДЭЗ, происходящее в результате проведения дериватизации:

$$K_{\text{хм}} = \frac{RMR_{\text{ан}}^* R^*}{RMR_{\text{ан}} R}$$

где  $RMR_{\text{ан}}$  и  $RMR_{\text{ан}}^*$  – относительные мольные отклики хлоранилина и его бромпроизводного;  $R$  и  $R^*$  – степень извлечения в экстракт хлоранилина и его бромпроизводного.

В табл. 3 приведены значения  $K_{\text{хм}}$  для экстракционной системы толуол-вода и фазового отношения  $r = 1000$ , которое применялось при выполнении количественного химического анализа хлоранилинов. По сравнению с немодифицированными формами чувствительность определения анилина в виде бромпроизводного возрастает

Таблица 3

Эффективность химической модификации хлоранилинов

| Соединение          | $K_{\text{хм}}(\text{Br})$ | $K_{\text{хм}}(\text{Br-TFAA})$ |
|---------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 2,4,6-трихлоранилин | 1                          | 1.9                             |
| 2,4-дихлоранилин    | 275                        | 375                             |
| 2,6-дихлоранилин    | 150                        | 180                             |
| 4-хлоранилин        | $1.6 \cdot 10^5$           | $2.3 \cdot 10^5$                |
| 2-хлоранилин        | $5.2 \cdot 10^4$           | $6.4 \cdot 10^4$                |
| анилин              | $5.8 \cdot 10^6$           | $7.3 \cdot 10^6$                |
| 2,4,5-трихлоранилин | 17                         | 21                              |
| 3,4-дихлоранилин    | $2.9 \cdot 10^3$           | $3.4 \cdot 10^3$                |
| 2,3-дихлоранилин    | 506                        | 590                             |
| пентахлоранилин     | 1                          | 1.4                             |
| 3-хлоранилин        | $1.1 \cdot 10^5$           | $1.2 \cdot 10^5$                |
| 3,4,5-трихлоранилин | 14                         | 16                              |
| 3,5-дихлоранилин    | 426                        | 447                             |



более, чем на шесть порядков, монохлоранилинов – на 4-5 порядков, дихлоранилинов – на 2-3 порядка, трихлоранилинов – более чем на порядок.

**Идентификация хлоранилинов и их производных методами ГХ-ДЭЗ/МС.** Реакция хлоранилинов с избытком брома непосредственно в анализируемом водном растворе гарантирует получение конечных продуктов исчерпывающего бромирования (табл. 1).

Однако при недостатке реагента, наряду с конечными продуктами, возможно образование ряда промежуточных соединений, что приводит к усложнению интерпретации результатов анализа, повышению пределов определения исходных хлоранилинов и увеличению погрешности аналитических измерений. Такие условия могут сложиться, например, в результате частичного гидролиза брома в щелочной среде или при наличии в анализируемых пробах веществ-восстановителей.

В связи с этим, для оперативного контроля полноты протекания химической модификации хлоранилинов, были получены все возможные промежуточные продукты бромирования, проведена хромато-масс-спектрометрическая идентификация и определены их газохроматографические индексы удерживания (ИУ) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах.

На основании этой информации изучено влияние числа и положения атомов галогенов в молекуле галогензамещенных анилинов на их индексы удерживания. Показано, что большее влияние на ИУ оказывает положение атома галогена по отношению к аминогруппе, которое учитывается следующим эмпирическим уравнением:

$$ИУ(\text{галогенанилин}) = ИУ(\text{анилин}) + n_1 a_{\text{м,л}} + n_2 a_{\text{м,л+о}} + n_3 a_{\text{о+о}},$$

где  $a_{\text{м,л}}$  – вклад в ИУ атомов галогенов, находящихся только в *пара*- или *мета*-положениях,  $a_{\text{м,л+о}}$  – при нахождении одного атома *орто*-положении, других в *пара*- или *мета*-положениях,  $a_{\text{о+о}}$  – находящихся только в *орто*-положениях;  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  – число атомов галогена в соответствующих положениях.

Данное уравнение позволяет проводить оценку ИУ различно замещенных галогенанилинов, расхождение между вычисленными и экспериментально установленными значениями не превышает 2-3%.

Для оценки ИУ изомерных галогенанилинов применен более сложный алгоритм – модифицированный вариант аддитивных схем. Он предусматривает выбор максимально близких структурных аналогов целевых соединений, к которым добавляют или вычитают недостающие структурные элементы, исключая дублирующие друг друга фрагменты:

$$ИУ(ABCD) \approx ИУ(ABC) + ИУ(BCD) - ИУ(BC),$$

где ИУ(ABC), ИУ(BCD) и ИУ(BC) – известные индексы удерживания структурных аналогов характеризуемого анализа ABCD.

Модифицированный вариант аддитивных схем дает большее расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями (4-5%), но хорошо зарекомендовал себя при подтверждении результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации изомерных продуктов бромирования хлоранилинов, поскольку масс-спектры таких соединений практически идентичны.

**Идентификация бромпроизводных хлоранилинов с применением ДЭЗ.** Получение бромпроизводных хлоранилинов направлено, прежде всего, для их газохроматографического определения (ГХ) с галогенселективным ДЭЗ. Однако, в этом варианте не удается полноценно использовать ИУ, поскольку реперные *n*-алканы ДЭЗ практически не регистрируются. В связи с этим, актуальна разработка способов адаптации ИУ для полноценного их использования в варианте ГХ-ДЭЗ.

В изотермическом режиме газохроматографического анализа логарифмы исправленных времен удерживания ( $t_R'$ ) гомологов связаны с числом атомов углерода в молекулах ( $n_C$ ) линейной зависимостью вида:

$$\lg t_R' = an_C + b.$$

Учитывая, что по определению реперным *n*-алканам присвоены значения ИУ равные  $100n_C$ , то это соотношение можно переписать в математически эквивалентном виде и распространить его на хлоранилины, ИУ которых выражены в шкале реперных *n*-алканов:

$$\lg t_R' = a'ИУ + b'.$$

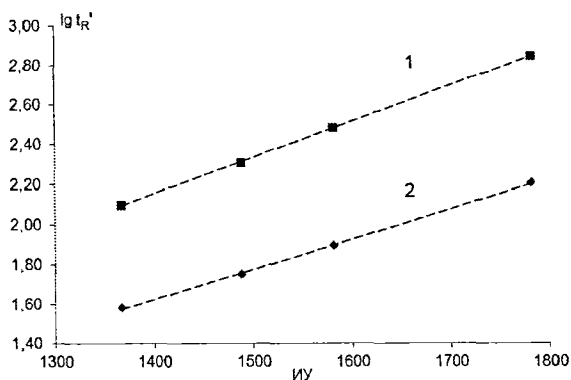
В качестве реперных компонентов использованы хлоранилины содержащиеся в анализируемой смеси и детектируемые ДЭЗ без получения их бромпроизводных, а именно 2,4,5-трихлор-, 2,4,6-трихлор-, 3,4,5-трихлор- и пентахлоранилин. В результате, обрабатывая хроматографические данные для этих хлоранилинов, получаем линейные регрессионные соотношения, позволяющие оценивать времена удерживания бромпроизводных хлоранилинов на основании их ИУ в тех же изотермических условиях (рис. 4):

$$\lg t_R' = 0.0015(ИУ) - 0.4873.$$

Расхождение рассчитанных и экспериментальных значений  $t_R'$  не превышает 7-8 %, что позволяет достаточно уверенно выделить на хроматограмме пики бромпроизводных хлоранилинов. Для подтверждения результатов первоначальной идентификации, в том же экстракте бромпроизводных хлоранилинов получают их трифторацетаты и рассчитывают значения  $t_R'$  по приведенным выше уравнениям и известным ИУ (рис. 4 и табл. 1). Кроме того, N-ацилирование бромпроизводных хлоранилинов изменяет чувствительность ДЭЗ к этим веществам (табл. 1), что служит дополнительным параметром при их идентификации.

**Способы определения хлоранилинов в различных водных объектах.** На основе проведенных исследований по оптимизации условий определения хлоранилинов в водных средах нами были разработа-

Рис. 4. Зависимость исправленных времен удерживания хлоранилинов (2,4,6-, 2,4,5-, 3,4,5-трихлоранилин и пентахлоранилин) от их индексов удерживания: 1 – при температуре колонки 170 °С, 2 – при температуре колонки 220 °С.



ны способы их количественного химического анализа с применением внутреннего стандарта:

1. Способ определения анилина и его хлорпроизводных в питьевых, природных, очищенных сточных водах и атмосферных осадках. Диапазон определяемых концентраций 0.02-1.00 мкг/дм<sup>3</sup>.

2. Способ определения анилина и его хлорпроизводных в природных, технологических и сточных водах. Диапазон определяемых концентраций 0.5-20.0 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для первого способа определения хлоранилинов в водных средах была проведена оценка метрологических характеристик. В концентрационном интервале 0.02-1.00 мкг/дм<sup>3</sup> с максимальной погрешностью определяется 2,3-дихлоранилин ( $\delta = 27\%$ ), для остальных хлоранилинов она составляет  $\delta = (20 \pm 3)\%$ . В соответствии с ГОСТ 27384-2002, норма погрешности при определении химических соединений в питьевой воде в указанном диапазоне концентраций составляет 60%.

## ВЫВОДЫ

1. Для газохроматографического определения анилина и его хлорпроизводных в водных средах на уровне концентраций 0.01-0.05 мкг/дм<sup>3</sup> предложена схема анализа, основанная на получении более гидрофобных бромпроизводных хлоранилинов непосредственно в исходных водных образцах с их последующей экстракцией органическими экстрагентами.

2. Для снижения окислительной активности молекулярного брома и повышения степени конверсии хлорзамещенных анилинов охарактеризован ряд бромирующих систем, содержащих избыток анионов брома или различные аминокислоты (глицин,  $\alpha$ -аланин,  $\beta$ -аланин, пролин, треонин). Показано, что близкий к количественному выход бромпроизводных достигается при  $\sim 10^3$ -кратном молярном избытке брома в 0.05-0.1 М растворах аминокислоты в течение двух минут.

3. Для двух систем «вода–органический экстрагент» определены коэффициенты распределения хлоранилинов и их бромпроизводных. Для системы «гексан-вода» установлены корреляционные зависимости коэффициентов распределения аналитов от числа и положения атомов хлора в молекуле. Показано, что при концентрировании бромпроизводных хлоранилинов эффективно применение высоких фазовых соотношений ( $\gamma = 1000-2000$ ).

4. Изучены закономерности изменения чувствительности детектора электронного захвата к галогензамещенным анилинам в зависимости от числа и положения атомов галогена (хлора и брома) в ароматическом кольце. Получение бромпроизводных монохлоранилинов увеличивает чувствительность детектора электронного захвата по сравнению с исходной формой приблизительно на 3-4 порядка, дихлоранилинов – на два порядка, трихлоранилинов на – порядок.

5. Суммарная эффективность рассматриваемой схемы анализа характеризуется обобщенным параметром  $K_{\text{хм}}$ , учитывающим как увеличение относительных мольных откликов детектора электронного захвата к бромпроизводным, так и степени их извлечения из водных сред в результате увеличения гидрофобности молекул. По сравнению с немодифицируемыми формами чувствительность определения анилина возрастает более, чем на шесть порядков, монохлоранилинов – на 4-5 порядков, дихлоранилинов – на 2-3 порядка, трихлоранилинов – более, чем на порядок.

6. Изучено влияние числа и положения заместителей в молекуле на хроматографические характеристики удерживания хлоранилинов и их бромпроизводных. Получены корреляционные зависимости, позволяющие проводить оценку линейно-логарифмических индексов удерживания смешанных (хлор- и бромсодержащих) галогенанилинов. Разработан способ идентификации хлоранилинов в водных средах, основанный на адаптации индексов удерживания для анализа с детектором электронного захвата. Для подтверждения результатов идентификации бромпроизводных хлоранилинов рекомендована их дополнительная конверсия в трифторацетильные производные.

7. На основании полученных данных разработан комплекс методик селективного определения анилина и его хлорпроизводных в природных, питьевых и сточных водах, а также в атмосферных осадках с пределами обнаружения 0.01-0.05 мкг/дм<sup>3</sup>, что на порядок ниже значений ПДК, установленных для соединений этого класса. Относительная погрешности измерения массовых концентраций хлоранилинов в диапазоне концентраций 0.02-1.0 мкг/дм<sup>3</sup> составляет 20±3%, продолжительность анализа – 50 мин. Методики апробированы в производственных условиях и внедрены в лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар).

**Основные положения диссертации  
изложены в следующих работах**

**Статьи:**

1. Алферова М.В. Газохроматографическое определение хлорзамещенных анилинов в объектах окружающей среды // *Материалы докладов XVII Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии»*. – Сыктывкар, 2010. – С. 138-140. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 5-9 апреля 2010 г.).

2. Груздев И.В., Алферова М.В., Кондратенко Б.М.. Химическая модификация хлоранилинов при определении в воде методом газовой хроматографии // *Известия Коми НЦ УрО РАН* – 2010. – № 4. – С. 16-21.

3. Груздев И.В., Алферова М.В., Кондратенко Б.М., Зенкевич И.Г. Газохроматографическая идентификация хлор- и бромзамещенных анилинов по индексам удерживания // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66. – № 5. – С. 519-524.

4. Груздев И.В., Алферова М.В., Кондратенко Б.М., Зенкевич И.Г. Определение хлоранилинов в питьевой воде методом газовой хроматографии в виде их бромпроизводных // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66. – № 10. – С. 1073-1080.

5. Груздев И.В., Филиппова М.В., Зенкевич И.Г., Кондратенко Б.М. Идентификация продуктов бромирования хлорзамещенных анилинов в водных средах методом газовой хроматографии // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1656-1667.

6. Филиппова М.В. Определение анилина и его хлорзамещенных в воде методом капиллярной газовой хроматографии с предварительным бромированием // *Материалы докладов Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере»*. – Сыктывкар, 2013. – Т. II. – С. 64-66. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 22-26 апреля 2013 г.).

**Изобретение:**

Патент № 2458343, Российская Федерация, С2 МПК 7 G01N 33/18, 30/06. Способ определения хлоранилинов в водных средах / И.В. Груздев, М.В. Алферова, Б.М. Кондратенко; Институт биологии Коми НЦ УрО РАН; № 2010142508/15; заявлено 18.10.2010; опубл. 10.08.2012. Бюл. № 22.

**Тезисы докладов:**

1. Алферова М.В. Определение хлоранилинов в питьевой воде методом ГХ-ДЭЗ/МС в виде их бромпроизводных // *Конференция студентов и аспирантов СГУ «Шаг в будущее»*. – Сыктывкар, 2010. – С. 63.

2. Алферова М.В., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Экстракционное концентрирование хлоранилинов при определении в воде методом газовой хроматографии // Тезисы докладов IV Международной конференции «Экстракция органических соединений». – Воронеж, 2010. – С. 309. (Воронеж, Россия, 20-24 сентября 2010 г.)

3. Филиппова М.В. Определение анилина и его хлорзамещенных в водных объектах методом ГХ-ДЭЗ с предварительным микрожидкостным концентрированием // Материалы докладов IV Международной молодежной научной конференции «ЭКОЛОГИЯ-2011». – Архангельск, 2011. – С. 97-98. (Архангельск, 6-11 июня 2011 г.)

4. Груздев И.В., Филиппова М.В., Кузиванов И.М., Кондратенко Б.М. Двухстадийная химическая модификация при определении гидрофильных ароматических соединений в водных средах методом ГХ-ДЭЗ/МС // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». – Архангельск, 2011. – С. 104. (Архангельск, 27-30 июня 2011 г.)

5. Груздев И.В., Филиппова М.В., Зенкевич И.Г. Идентификация анилина и его галогенпроизводных по газохроматографическим индексам удерживания // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». – Архангельск, 2011. – С. 105. (Архангельск, Россия, 27-30 июня 2011 г.)

6. Груздев И.В., Кузиванов И.М., Филиппова М.В., Кондратенко Б.М. Получение галогенпроизводных гидрофильных ароматических соединений в воде для их определения методом ГХ-ДЭЗ/МС // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т.4 – С. 344. (Волгоград, Россия, 25-30 сентября 2011 г.)

7. Груздев И.В., Филиппова М.В., Кузиванов И.М., Кондратенко Б.М. Определение токсичных ароматических соединений в водных средах методом ГХ-ДЭЗ/МС // Материалы Всероссийской научно-практической конференции-выставки экологических проектов с международным участием «Бизнес. Наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения. – Киров, 2013. – С. 258. (Киров, Россия, 18-20 апреля 2013 г.)

В 2010 г. Алферова М.В. сменила фамилию (Филиппова).

Лицензия № 19-32 от 26.11.96 г. КР 0033 от 03.03.97 г.

Тираж 100

Заказ 14(14)

---

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28