DOI: 10.17117/na.2015.01.120

Поступило в редакцию: 22.01.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.01.120.pdf>

Халиков И.С.

Определение продуктов трансформации люизита в объектах окружающей среды с помощью дериватизации и метода газовой хроматографии

Khalikov I.S.

Determination of lewisite transformation products in environmental objects with derivatization and gas chromatography method

Предложен способ определения суммарного содержания α-люизита и продуктов его трансформации в объектах природной среды методом газовой хроматографии с помощью нового дериватирующего агента 2-меркаптоэтанола

Ключевые слова: газовая хроматография, люизит, дериватизация, меркаптоэтанол

A method is proposed for the determination of α-lewisite total content and its transformation products in environmental objects by the gas-chromatography method with the use of a new derivatizing agent 2-mercaptoethanol

Key words: gas chromatography, lewisite, derivatization, mercaptoethanol

Халиков Ильдус Салихович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Научно-производственное объединение «Тайфун»
Калужская обл., г. Обнинск, ул. Победы, 4

Khalikov Ildus Salihovich

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher
Production Association "Typhoon"

Kaluga region, Obninsk, Pobedy st., 4

Для организации и проведения мониторинга за наличием одного из отравляющих веществ α-люизита (β-хлорвинилдихлорарсина) и продуктов его трансформации в объектах природной среды (вода, почва, донные отложения) в районах его бывшего производства, испытания, хранения и уничтожения, в том числе и морских объектах в местах затопления химического оружия, необходимы методики определения этих токсичных веществ.

Люизит в объектах природной среды очень быстро гидролизуется до β-хлорвиниларсонистой кислоты (I) и далее до довольно устойчивого и токсичного β-хлорвиниларсиноксида (II), который может приводить к длительному загрязнению [1]:

При прямом определении β -хлорвиниларсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида известными хроматографическими методами возникает ряд трудностей, связанных с их малой летучестью, а также способом концентрирования этих продуктов в пробах.

В работах [2-4] показано взаимодействие α -люизита и продуктов его гидролиза с алкандитиолами (1,2-этандитиолом; 1,2- и 1,3-пропандитиолами) с образованием стойких циклических дисульфидов, которые можно анализировать методом газовой хроматографии (ГХ). Следует отметить, что в реакционной смеси наряду с исходными алкандитиолами и циклическими производными мышьяка были обнаружены в соизмеримых количествах примеси [2], которые могут мешать определению люизита и продуктов трансформации в природных средах. Этот подход представляется перспективным, так как он дает возможность концентрирования гидролизованных форм люизита.

Цель настоящей работы заключалась в возможности использования нового дериватирующего агента, а именно 2-меркаптоэтанола, при разработке газохроматографического метода анализа люизита и продуктов его гидролиза в объектах природной среды.

Экспериментальная часть

В работе использовали 0,5% раствор β -хлорвиниларсонистой кислоты в 20% растворе соляной кислоты, β -хлорвиниларсиноксид (98%),

2-меркаптоэтанол (99%), сульфат гидразина (99%), сульфит натрия (99%), этилендиаминтетраацетат (ЭДТА, «Трилон Б», 99%), конц. HCl (х.ч.), гексан (х.ч.). Для получения образцов β -хлорвиниларсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида в воде с разной концентрацией использовали их исходные растворы. Для приготовления исходного раствора

β -хлорвиниларсиноксида в воде растворяли 0,102 г вещества в 100 см³ 0,1 М HCl под действием ультразвука в течение 10 мин.

Для анализа использовали газовый хроматограф «ЭХО-В» (КТИ ГЭП СО РАН, г. Новосибирск, Россия) с ионизационным детектором перестраиваемой селективности. Для управления прибором использовали программу «Сорбат 6.1». Разделение компонентов проводили на поликапиллярной колонке (200 мм) с фазой SE-30 и толщиной пленки 0,2 мкм. Объем инжестируемого образца 1,0 мкл, время инъекции 1000 мс, время задержки 200 мс. В качестве газ-носителя использовали чистый воздух, скорость 40 мл/мин. Температура инжектора составляла 240°C, колонки – 165°C, детектора – 200°C. Оптимальное поляризующее напряжение детектора составляла 31 В (инверсия). Время удерживания циклического производного 5-(2-хлорвинил)-1,4,5-оксотиоарсолана (III) в этих условиях – 27 секунд (рис.1).

Подтверждение анализа и структуры продуктов выполнялось методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе SATURN 4D (Varian) при регистрации масс-спектра в диапазоне 50-350 а.е.м. Выделение компонентов пробы проводилось на поликапиллярной колонке 30м x 0,32мм с фазой DB-5 в режиме программирования температуры от 60 до 260°C со скоростью 20°C/мин. Ввод пробы без деления потока, газ-носитель – гелий.

Градуировочную характеристику устанавливали методом абсолютной градуировки на стандартных растворах β-хлорвиниларсонистой кислоты и β-хлорвиниларсиноксида. Она выражала зависимость площади пика деривата (III) на хроматограмме от массы продуктов трансформации люизита и строилась по 3 сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из семи растворов (в том числе с нулевой концентрацией вещества) готовили в мерных колбах на 100 см³. Для этого в каждую колбу помещали определенное количество растворов β-хлорвиниларсонистой кислоты и β-хлорвиниларсиноксида, доводили до метки деионизированной водой до объема 100 см³, добавляли 0,5 см³ HCl (1:1); 0,05 см³ раствора сульфита натрия (100 мг/см³); 0,2 см³ 5% раствора 2-меркаптоэтанола в изопропиловом спирте и 1 см³ гексана. Полученную смесь периодически встряхивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Отбирали 1 мкл верхнего гексанового слоя, содержащего 5-(2-хлорвинил)-1,4,5-оксотиоарсолан (III), и вводили через шприцевой инжектор хроматографа «ЭХО-В» для дальнейшего анализа. На полученной хроматограмме измеряли площади пика полученного деривата и по средним результатам из 3 серий строили градуировочную характеристику.

Результаты показали линейность зависимости выходного сигнала от количества определяемого вещества (коэффициент корреляции больше 0,995). Методика определения в воде продуктов трансформации люизита обеспечивала выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 20%, при доверительной вероятности 0,95.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования методом газовой хроматографии показывают (рис.1), что основным регистрируемым продуктом взаимодействия α-люизита и продуктов его гидролиза β-хлорвиниларсонистой кислоты и β-хлорвиниларсиноксида с 2-меркаптоэтанолом в кислой среде являлся 5-(2-хлорвинил)-1,4,5-оксотиоарсолан (III):

Этот продукт дериватизации (III) является достаточно летучим для ГХ, термически стабильным и устойчивым к гидролизу. Полученный продукт (III) количественно экстрагируется из водного раствора гексаном.

Химическую структуру деривата подтвердили методом ХМС. Анализ масс-спектра (рис.1) показал наличие вещества с молекулярной массой m/z 212, содержащего согласно интенсивности дублетной линии m/z 214 атом хлора и атом серы, что соответствовало структуре (III). Циклическая структура производного подтверждалась наличием максимального пика m/z 151, который мог быть приписан образованию устойчивого циклического фрагмента, получающегося при выбросе из молекулы хлорвинильной группы.

Рис.1. Типичные хроматограммы продукта дериватизации (III), полученного из различных концентраций β -хлорвиниларсиноксида в воде (снизу вверх: холостой опыт; 5 мкг/л; 12,5 мкг/л; 25 мкг/л; 50 мкг/л и 100 мкг/л)

Рис.2. Масс-спектр продукта дериватизации (III)

Предварительные эксперименты по выбору оптимальной рабочей концентрации 2-меркаптоэтанола показали, что увеличение содержания дериватизирующего агента приводило к значительному смещению равновесия реакции. Было установлено, что степень превращения β -хлорвиниларсиноксида при мольном соотношении, пятикратном и двадцатикратном избытке 2-меркаптоэтанола соответственно составляла 10; 50 и 85%. Поэтому для обеспечения надежности анализа использовали более высокую концентрацию реагента. Избыток 2-меркаптоэтанола по сравнению с алкандитиолами не мешал определению благодаря его более высокой растворимости в воде. Было установлено, что для обеспечения максимальной степени дериватизации достаточно 1 часа при комнатной температуре.

Для изучения эффективности предлагаемого подхода были проведены также анализы образцов β -хлорвиниларсиноксида и β -хлорвиниларсонистой кислоты в водопроводной воде (рН 7,1), речной воде (р. Протва, рН 7,4) и морской воде (Балтийское море, рН 7,6). Результаты показали высокую прецизионность реакции дериватизации с 2-меркаптоэтанолом.

Согласно проведённым экспериментам способ определения суммарного содержания α -люизита и продуктов его трансформации β -хлорвиниларсиноксида и β -хлорвиниларсонистой кислоты выглядит следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 см³, снабжённую пробкой с тефлоновым уплотнением, вносят 100 см³ анализируемой пробы воды. Пробу воды подкисляют 0,4-0,6 см³ HCl (1:1), добавляют 0,05 см³ раствора сульфата натрия (100 мг/см³); 0,2 см³ 5% раствора 2-меркаптоэтанола в изопропиловом спирте и 2 см³ гексана. Раствор непрерывно встряхивают в течение 1 часа, отделяют гексановый слой в виалу (объемом 2,5 см³) и концентрируют под струёй азота или воздуха досуха. Сухой остаток снова растворяют в 0,2 см³ гексана. Затем отбирают микрошприцем 1 мм³ аликвоты и вводят в инжектор хроматографа. Предел обнаружения (при концентрировании в 10 раз) в воде составляет 0,075 мкг/дм³.

При определении β -хлорвиниларсиноксида и β -хлорвиниларсонистой кислоты в почве или донных отложениях имелся ряд трудностей, связанных с их небольшой растворимостью в органических растворителях. Авторами [3] предлагалось извлечение β -хлорвиниларсиноксида из почвы водой с доведением рН смеси до 2 добавлением соляной кислоты.

Использование нами 0,1 М HCl не дало ожидаемого результата, извлечение внесенных в почву или донные отложения β -хлорвиниларсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида составляло менее 1%. Процент извлечения продуктов гидролиза α -люизита практически не зависел от варьирования следующих параметров: увеличения и уменьшения кислотности, ультразвуковой обработки, повышения температуры и времени экстракции.

Для проверки предположения о влиянии ионов металлов на поверхности частиц почвы или донных отложений на хемосорбцию и окисление гидролизованных форм α -люизита использовали ЭДТА, который образует устойчивые водорастворимые комплексы с различными металлами и гидразин в качестве сильного восстановителя. Извлечение β -хлорвиниларсиноксида при добавлении 10 мг ЭДТА на 1 г почвы составляло уже около 10%. При введении дополнительно в экстракт сульфата гидразина процент извлечения возрастал в среднем до 50% при разных концентрациях β -хлорвиниларсиноксида.

В результате исследований нами предложен следующий способ определения суммарного содержания α -люизита и продуктов его трансформации в почвах и донных отложениях. В стеклянную виалу емкостью 50 см³, снабжённую резьбовой пробкой с тефлоновым уплотнением, вносят 5-10 г пробы почвы или донных отложений, 40 см³ дистиллированной воды, 200 мг сульфата гидразина, 500 мг ЭДТА и подкисляют 1 см³ HCl (1:1). Виалу с содержимым помещают в ультразвуковую баню на 10 минут, затем несколько раз встряхивают в течение 0,5 часа, отстаивают в течение 0,5 часа или центрифугируют и прозрачный фильтрат с помощью одноразовой пипетки переносят в мерную колбу

вместимостью 100 см³. Повторяют процедуру извлечения продуктов трансформации люизита с 40 см³ воды. Затем объединенные экстракты доводят водой до метки и проводят реакцию дериватизации с 2-меркаптоэтанолом и хроматографический анализ, как описано выше, в случае анализа воды. Процент извлечения β-хлорвиниларсиноксида из почв и донных отложений по отношению к внесенному количеству при разном содержании составлял около 50%. Результаты показали хорошую линейную зависимость площади пика деривата от количества продуктов трансформации люизита (коэффициент корреляции не менее 0,995). Предел обнаружения в почвах и донных отложениях составлял 4 мкг/кг. Следует отметить, что ПДК люизита в воде составляет 200 нг/л и в почве 100 мкг/кг [5].

Предложенный способ определения суммарного содержания α-люизита и продуктов его трансформации β-хлорвиниларсиноксида и β-хлорвиниларсонистой кислоты был успешно опробован на реальных образцах бывших захоронений химического оружия.

Благодарности

Я благодарю к.х.н. Самсонова Д.П. (ФГБУ «НПО «Тайфун») за проведение исследований методом ХМС.

Выводы

Предложен новый дериватирующий агент 2-меркаптоэтанол при определении люизита и продуктов его трансформации методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Разработан способ определения суммарного содержания α-люизита и его продуктов β-хлорвиниларсиноксида и β-хлорвиниларсонистой кислоты в воде, почве и донных отложениях в виде циклического производного с использованием ГХ.

Список литературы:

1. Savin Yu.I., Vishenkova E.M., Pasynkova E.M., Khalikov I.S. Chemical-Analytical Control of Environmental Pollution by Warfare Agents and their Degradation Products. In: A.V. Kaffka (ed), Sea-Dumped Chemical Weapons: Aspects, Problems and Solutions. NATO ASI Series, 1996. V. 7. Pp.109-118.
2. Степанов А.И., Гехман А.Е., Рамендик Г.И., Нефедов В.И. Исследование взаимодействия продуктов гидролиза люизита с алкандитиолами // Росс. Хим. Журн. 1995. Т.39. №4. С. 27-30.
3. Элбро Т., Дерст Д., Симак Р. Определение люизита и продуктов его разложения в пробах почв и воды с использованием пламенно-фотометрического и фотоионизационного детекторов в полевых условиях // Росс. Хим. Журн. 1995. Т. 39. №4. С. 125-128.
4. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия. Росс. Хим. Журн. 2007. Т. LI. №2. С. 109-118.
5. Санитарно-гигиенические нормативы содержания ОВ в различных средах. Концепция метрологического обеспечения уничтожения ХО и его бывших производств в РФ. Государственный Комитет Российской Федерации по стандартизации и метрологии, Приказ №78 от 11 марта 2001 г.