

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ИПРИТА В ВОДНЫХ МАТРИЦАХ

Лапко Е.Ю., Лапко И.В.

*Военная академия радиационной, химической и биологической защиты
имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко,
156015 Кострома, ул. Горького, д.16, тел. (4942)39-97-63
E-mail: y_lapko@mail.ru*

Резюме: Показана возможность определения продуктов гидролиза ипритов в воде путем проведения их дериватизации, экстракционного концентрирования образующихся дериватов и хроматографического определения.

Ключевые слова: газовая хроматография, ди-(гидроксиалкил)сульфиды, пробоподготовка, объекты окружающей среды, межфазный катализ.

DETERMINATION OF POLAR PRODUCTS OF TRANSFORMATION OF MUSTARD GAS IN AN AQUEOUS MATRIX

Lapko I.V., Lapko E.Yu.

*Military Academy of Radiation, Chemical and Biological Defense Marshal of the Soviet Union
S.K. Timoshenko
156015 Kostroma, Gorky Street, 16, tel. (4942)39-97-63
E-mail: y_lapko@mail.ru*

Resume: The possibility of determination the hydrolysis products of mustards in water through their derivatization, extraction and concentration of the resulting derivatives and chromatographic determination.

Keywords: gas chromatography, bis(2-hydroxyalkyl)sulphide, sample preparation, objects of environment, phase transfer catalyst.

Проблема контроля за состоянием водного бассейна Балтийского моря в местах за-

топления химического оружия попрежнему актуальна. Одним из направлений трансформации иприта и его аналогов при нахождении в воде является гидролиз с образованием соответствующих ди-(гидроксиалкил)сульфидов (2,2'-дигидроксидиэтилсульфид, 2-гидроксиэтил-3'-гидроксипропилсульфид и 3,3'-дигидроксидипропилсульфид), являющимися полярными гидрофильными соединениями. Данное обстоятельство существенно затрудняет проведение их количественного определения в воде.

Ди-(гидроксиалкил)сульфиды являются основными продуктами деструкции, несущими информацию о строении исходного отравляющего вещества (ОВ). Процесс их образования возможен практически во всех ООС или биологических средах. В этих случаях наличие ди-(гидроксиалкил)сульфидов будет являться свидетельством контакта матрицы с ОВ. Поэтому несмотря на то, что ди-(гидроксиалкил)сульфиды не являются высокотоксичными соединениями, их содержание в ООС должно контролироваться в первую очередь.

Ввиду того, что ООС являются сложными химическим комплексом, содержащими множество компонентов определение рассматриваемых соединений может представлять определенные трудности.

Благодаря высокой разделяющей способности, малой продолжительности анализа, селективности и возможности качественного и количественного анализа сложных смесей газовая хроматография является наиболее эффективным методом исследования степени загрязнения ООС. Применение хроматографии с селективными детекторами в сочетании с различными аналитическими приемами в процессе пробоподготовки позволяет существенно повысить точность результатов количественного химического анализа, улучшить селективность определения [1]. Однако, как показывает практика, анализ ди-(гидроксиалкил)сульфидов газохроматографическими (ГХ) методами является проблематичным из-за их высокой полярности и низкой летучести. Устранение данных трудностей возможно с использованием дериватизации.

Цель данной работы состояла в разработке способа определения ди-(гидроксиалкил)сульфидов в водных матрицах, основанного на одновременном проведении дериватизации и экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Газохроматографическая система Agilent 6890N / 7683 ("Agilent Technologies", США) с пламенно-ионизационным и пламенно-фотометрическим

детекторами (фильтр на серу с длиной волны 393 нм). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке DB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной жидкой фазы 0,25 мкм.

Условия газохроматографического анализа: температура термостата хроматографической колонки от 50 до 240 °С, скорость подъема температуры 15 °С/мин, температура испарителя 240 °С, детектора 240 °С, скорость газа-носителя (азот ос.ч.) через колонку 2 см³·мин⁻¹.

Методика определения. В водный раствор ди-(гидроксиалкил)сульфида добавляли гидроксид калия в количестве, необходимом для получения 40%-ого раствора. После чего отбирали аликвотную часть полученного раствора, смешивали его с равным объемом раствора алкилгалогенида в гексане, добавляли 0,1 см³ водного раствора трибутилбензиламмоний хлорида с концентрацией 132 мг·см⁻³ и помещали полученные смеси в термостатируемую ультразвуковую ванну при температуре 50 °С. Разделение получаемых эмульсий осуществляли центрифугированием. Количественное определение массовой концентрации образующихся дериватов в органической фазе осуществляли газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что пробоподготовка является наиболее сложным этапом при осуществлении количественного химического анализа. На этом этапе (извлечение аналита из матрицы, удаление мешающих примесей, концентрирование и т.п.) формируются основные метрологические характеристики аналитического определения: точность, сходимость, воспроизводимость, предел обнаружения и достоверность идентификации целевых компонентов [1].

Конечная цель пробоподготовки состоит в том, чтобы в результате обработки исходной пробы получить матрицу, которая была бы обогащена всеми компонентами, представляющими интерес, и не вызывала бы сложностей при дальнейшем проведении анализа. Особенности же процедур пробоподготовки зависят, в первую очередь, от характеристик анализируемого объекта.

Для решения задачи количественного определения малых концентраций компонента в присутствии значительных концентраций примесей в составе анализируемых матриц, наиболее предпочтительно использование не одного, а сочетания нескольких элементов пробоподготовки, целью которых является обеспечение количественного выделения ана-

лита из исследуемых проб, его концентрирование, а также снижение содержания компонентов примесного характера. Следует отметить, что использование селективной пробоподготовки позволяет варьировать концентрационный диапазон определения исследуемых соединений.

В настоящее время для выделения гидрофильных полярных соединений из сложных многокомпонентных матриц в процессе пробоподготовки широко применяются три основных метода: упаривание водных проб, экстракция и концентрирование на сорбентах [2, 3].

Упаривание водных проб является наиболее универсальным методом, позволяющим проводить пробоподготовку соединений, имеющих полярные функциональные группы и, как следствие, обладающих повышенной растворимостью в воде [4]. Основным недостатком данного метода заключается в необходимости упаривания пробы досуха или влажных солей, что может сопровождаться неконтролируемым уносом анализируемого вещества, протеканием различных побочных реакций, а также концентрированием мешающих примесей, входящих в состав пробы. Сопутствующие процессы могут в существенной степени усложнить проведение анализа и негативно сказаться на достоверности получаемых результатов.

Метод жидкостной экстракции достаточно часто используется для выделения и концентрирования анализируемого соединения. Экстракция из водных проб в гидрофобный растворитель является доступным и простым методом. Однако его применение для извлечения высокополярных аналитов из водных сред весьма ограничено [5]. Даже при использовании полярных экстрагентов и высаливающих добавок степень извлечения ди(гидроксиалкил)сульфидов из водных растворов не превышает 10 – 40 %.

Метод твердофазной сорбции часто используют при выделении аналита из природной матрицы. Концентрирование на сорбентах из водных матриц, как правило, осуществляют в три этапа: сорбция при пропускании потока воды через колонку с сорбентом; удаление воды из сорбента и элюирование сорбированных органических соединений малым объемом растворителя (реже применяют термодесорбцию). Использование твердофазной сорбции позволяет многократно концентрировать анализируемые соединения путем пропускания пробы через сорбент [6]. Вместе с тем, данный метод является длительным и трудоемким, требует предварительной подготовки сорбентов, строгого соблюдения динамических параметров процесса сорбции и элюирования. Кроме того, повышение концентрации примесей может способствовать возрастанию вероятности химических реакций в

концентраторе, что в свою очередь увеличивает погрешность методики определения.

Для увеличения селективности и чувствительности анализа полярных соединений может использоваться этап дериватизации. Сочетание селективных химических реакций на этапе дериватизации со специфическим детектированием в большинстве случаев позволяет упростить идентификацию целевых компонентов в сложных смесях.

В реакционной хроматографии для получения дериватов анализируемых веществ используются различные комбинации их химической модификации, основной целью которой является увеличение термической стабильности, интенсивности аналитического отклика, а также получение деривата с отражением индивидуальности исходного соединения. Кроме того, в случае определения исследуемых соединений в водных матрицах, добавляются требования по гидролитической устойчивости образующихся дериватов, увеличению коэффициентов их распределения в системах «гидрофобный растворитель - вода». Данная особенность может быть полезной как на стадии очистки пробы от мешающих примесей, так и на стадии обогащения пробы производными определяемых соединений.

При осуществлении процесса дериватизации ди-(гидроксиалкил)сульфидов наибольшую сложность представляет стадия получения хроматографируемых производных, отвечающих перечисленным требованиям. Эта стадия требует изыскания общих химических превращений аналитов в производные с заданными физико-химическими свойствами, которые позволили бы осуществлять их количественное выделение из многокомпонентных матриц [7].

В качестве реакций дериватизации в газовой хроматографии для получения хроматографируемых производных обычно используют силилирование, ацилирование или алкилирование. Основным недостатком перечисленных методов является существенное снижение выхода дериватов в присутствии даже незначительных количеств влаги, присутствие которой сложно избежать в случае экстракции или твердофазной сорбции.

Для упрощения процедуры пробоподготовки нами предложено использование дериватизации ди-(гидроксиалкил)сульфидов в двухфазной системе.

В литературе встречается информация о проведении реакций в двухфазных системах с использованием катализаторов межфазного переноса при крупнотоннажных промышленных производствах, например, реакция получения простых эфиров в двухфазной системе вода - органический растворитель [8, 9]. Реакции, проводимые в условиях межфазного катализа, рассматривались также в качестве основы для процессов детоксикации ОВ [10]. В тоже время сведения об использовании данного подхода при получении произ-

водных высокополярных, гидрофильных соединений, находящихся в следовых количествах в водных матрицах, практически не встречаются.

При проведении реакции дериватизации в гетерофазной системе предполагается, что один из реагентов (в нашем случае ди-(гидроксиалкил)сульфид) находится в водной фазе, а другой, дериватирующий реагент - в органической, не смешивающейся с водой, что позволяет использовать в качестве дериватирующего реагента гидролитически неустойчивое соединение. Образующееся гидрофобное производное ди-(гидроксиалкил)сульфида переходит в органическую фазу, сдвигая тем самым равновесие в сторону образования продуктов реакции.

На наш взгляд, наилучшими характеристиками для экстракции и последующего ГХ анализа в качестве дериватов ди-(гидроксиалкил)сульфидов будут обладать «диалкокси-диалкилсульфиды». Выбор данных соединений осуществляли исходя из их физико-химических свойств, а именно: высокой устойчивости к воздействию температуры, гидролитической устойчивости, а также высоких коэффициентов распределения при их нахождении в двухфазных системах «органическая» фаза: вода.

В качестве реакции дериватизации, протекающей с максимальным сохранением структуры алкилсульфидного фрагмента ди-(гидроксиалкил)сульфидов была выбрана реакция их алкилирования. При выборе алкилирующего реагента учитывалась необходимость его стабильности в реакционной системе, высокая реакционная способность по отношению к субстрату, инертность уходящей группы к дальнейшей нуклеофильной реакции и селективность целевой реакции дериватизации. Алкилирующим реагентом, отвечающим перечисленным требованиям был выбран алкилгалогенид.

Известно, что скорость реакции, проводимой в двухфазной системе, значительно увеличивается в присутствии катализаторов межфазного переноса, роль которых сводится к образованию новой ионной пары, которая в силу большей липофильности ониевого катиона частично переходит в органическую фазу. Реакция аниона с электрофилом в органической фазе позволяет оиевому катиону вновь вернуться за новым анионом из водорастворимой соли.

Принимая за основу механизм протекания гетерофазных реакций, предложенный Юфитом С.С. [11], можно предположить, что процесс алкилирования ди-(гидроксиалкил)сульфида в гетерофазных условиях будет описан схемой, представленной на рисунке 1.

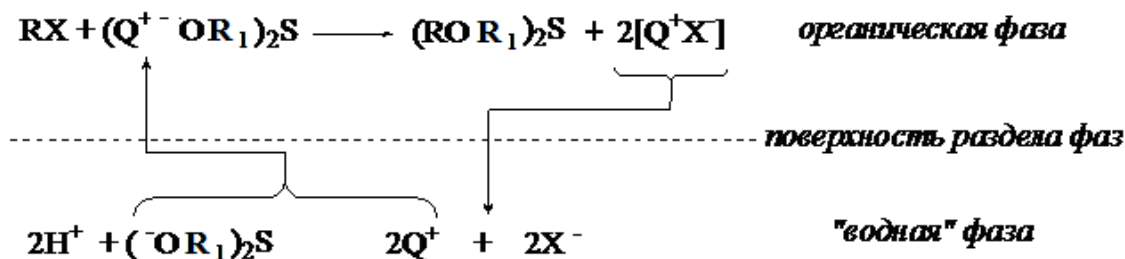


Рисунок 1. Схема процесса алкилирования ди-(гидроксиалкил)сульфида в гетерофазных условиях с использованием катализатора межфазного переноса (Q^+ – ониевый катион; X^- – галоген).

Подбор компонентов реакционной смеси, их соотношения, порядка смешения реагентов во многом определяет выход целевого продукта и образование побочных продуктов. Как показано в работе [12], скорость реакции межфазного катализа зависит от следующих факторов:

- кислотности субстрата, генерирующего нуклеофильные анионы;
- степени «основности» водной фазы: чем выше «основность», тем легче происходит процесс депротонирования субстрата;
- гидрофобности комплекса «катализатор - анион субстрата»;
- нуклеофильности аниона в комплексе «катализатор - субстрат»;
- температуры реакционной системы;
- концентрации реагентов;
- природы фаз.

Многофакторность при практическом решении задачи и отсутствие единой теории механизма межфазного катализа, которая позволила бы предвидеть ход процесса, значительно усложняют выбор его условий. Заранее учесть влияние всех факторов достаточно сложно, поэтому эмпирический подбор условий процесса остается актуальным.

Для разработки способа количественного определения ди-(гидроксиалкил)сульфидов водных матрицах методом реакционной газовой хроматографии исследовали возможность проведения реакции алкилирования анализируемых соединений в двухфазной системе с использованием четвертичных аммониевых солей в качестве катализатора.

На основании проведенных экспериментальных исследований в качестве водной фазы процесса алкилирования нами был выбран 40%-ый водный раствор гидроксида калия, в качестве гидрофобной фазы – гексан, а в качестве алкилгалогенида - бромистый пропилен. Контроль полноты реакции алкилирования проводился по концентрации образу-

ющихся дериватов. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Динамика степени превращения ди-(гидроксиалкил)сульфидов в пропиловые производные.

Ди-(гидроксиалкил)сульфиды	Степень превращения (α , от.ед.)					
	τ , мин					
	5	10	20	30	40	50
2, 2'-дигидроксидиэтилсульфид	0,36	0,55	0,79	0,89	0,95	1,00
2-гидроксиэтил-3'-гидропропилсульфид	0,49	0,74	0,93	0,97	0,98	1,00
3,3'-дигидроксидипропилсульфид	0,34	0,51	0,76	0,89	1,00	1,00

Анализ данных, представленных в таблице 1 показывает, что через 50 мин алкилирование ди-(гидроксиалкил)сульфидов проходит количественно.

Проверку правильности определения концентрации, а также экспериментальную проверку возможности концентрирования ди-(гидроксиалкил)сульфидов при изменении соотношений органической и водной фаз осуществляли с использованием метода “введено – найдено” по 6 измерениям для каждой концентрации. В таблице 2 представлены экспериментальные результаты определения исследуемых соединений в реакционной смеси.

Таблица 2. Результаты количественного химического анализа водных растворов исследуемых ди-(гидроксиалкил)сульфидов ($n=6$, $P=0,95$).

Определяемое соединение	Соотношение фаз (водная:органическая)	Введено, мг·см ⁻³	Концентрация расчетн., мг·см ⁻³	Погрешность определения, %
2,2'-Дигидрокси-ди-этилсульфид	1:1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	8,0
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	10,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	12,0
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(9,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	12,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	15,7
	1:10	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	18,2
	1:10	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	20,4
	1:10	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	21,1
2- Гидроксиэтил-3'-гидроксипро-пил-сульфид	1:1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	8,0
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	10,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	12,0
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	10,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	14,0
	1:10	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$(9,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	18,2

3,3'-Дигидрокси-ди-пропилсульфид	1:10	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(5,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	19,2
	1:10	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	23,8
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	7,8
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	10,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	10,0
	1:1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	10,0
	1:1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	12,0
	1:10	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$(9,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	18,2
	1:10	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	18,4
	1:10	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	22,7

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что относительная погрешность определения ди-(гидроксиалкил)сульфидов вблизи нижнего предела определения не превышает 24 %. Варьирование же соотношения водная: «органическая» фазы позволяет проводить концентрирование, и, как следствие, снижать предел определения при проведении анализа водных проб.

Таким образом, предложенный способ, основанный на одновременном осуществлении реакции алкилирования и экстракционного концентрирования образующихся дериватов, позволяет проводить количественное определение 2,2'-дигидроксиэтилсульфида, 2-гидроксиэтил-3'-гидроксипропилсульфида и 3,3'-дигидроксиэтилпропилсульфида в воде с относительной погрешностью не более 24 % на уровне $2 \cdot 10^{-4}$ мг·дм⁻³.

Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашимет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. М.: Лаб.Пресс. 2005. 755 с.
2. Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. Химии. 1992. Т.47. № 6. С. 1024.
3. Варшал Г.М. Методы анализа природных и сточных вод. М.: Наука. 1977. 95 с.
4. Дедков Ю.М. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. Хим. о-ва им. Д.И.Менделеева). 2002. Т.46. №4. С. 11.
5. Лапко Е.Ю., Шантроха А.В., Грибова Е.Д. // Доклады академии военных наук, 2000. № 6. С. 55.
6. Пат. 2146819 РФ, G01N30/48, G01N30/96, G01N33/18, C02F1/28, C02F1/42 2000 г. Способ твердофазного хемосорбционного концентрирования β- хлорвинилдихлорарсина из водных растворов для последующего определения на уровне микроконцентраций.
7. Жебеняев А.И., Жебеняев А.И., Талуть И.Е., Алексеев Н.А. // Журн. аналит. Хи-

мии. 2001. Т.56. №. 11. С. 1132.

8. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир. 1987. 482 с.
9. Пат. 2213959 РФ, МПК 7 G01 N 30/06. Способ количественного определения О-алкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты в водных матрицах методом реакционной газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием.
10. Патент 2146669 РФ, C07C321/08. 2000 г. Способ получения дивинилсульфида
11. Юфит С.С. М.: Наука. 1984. 264 с.
12. Кабачник, М.И., Мاستрюкова Т.А. М.: Эдиториал УРСС. 2002. 320 с.