



Аналитические возможности жидкостного хроматографа «Маэстро ВЭЖХ» с амперометрическим детектором на примере определения фенола согласно МВИ №11-09 и хлорфенолов.

Яшин А. Я. к. х. н., ведущий инженер отдела исследований и разработок, ООО Интерлаб, Россия, Москва

Ключевые слова

Жидкостная хроматография, фенол, хлорфенолы, питьевая вода, сточная вода, амперометрический детектор

Резюме

Показаны аналитические возможности Маэстро ВЭЖХ для определения фенола по МВИ №11-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в питьевой и сточной воде, воде поверхностных и подземных источников водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии», а также хлорфенолов.

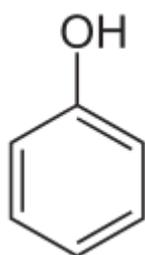
Введение

Фенол и его производные – наиболее распространенные загрязнители природной среды. Это связано с тем, что эти соединения широко применяются во многих отраслях промышленности: в производстве фенолформальдегидных смол, пластификаторов, пестицидов, лаков, стабилизаторов лекарственных веществ, антисептиков, красителей и др. Развитие таких отраслей промышленности как нефтехимических, лесохимических, коксохимических, фармацевтических и др. привело к резкому увеличению выбросов, содержащих фенолов в окружающей среде. Фенолы – очень токсичные соединения к живым организмам. Алкильные заместители в бензольном кольце снижают токсичность фенолов, галоидные заместители увеличивают токсичность. ПДК фенола и его производных в питьевой воде: фенол – 0,001 мг/л, хлорфенол – 0,001 мг/л, дихлорфенол – 0,002 мг/л, пентахлорфенол – 0,03 мг/л.

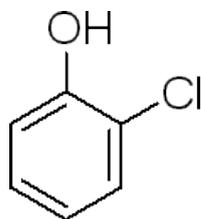
Области применения амперометрического детектирования (АД) в ВЭЖХ в последние годы постоянно расширяются. Это связано, прежде всего, с тем, что амперометрический детектор – один из наиболее чувствительных в жидкостной хроматографии. Другое его важное достоинство – высокая селективность.

Большие возможности АД в контроле загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. Многие опасные загрязнители в поверхностной и питьевой воде АД позволяет определять либо без концентрирования, либо с незначительным концентрированием. Это, прежде всего, фенол, хлорфенолы и другие производные фенола, в т.ч. и самый опасный пентахлорфенол. Эти загрязнители на уровне ПДК удается определять в поверхностных водах (объем пробы до 500 мкл) и с динамическим сорбционным on-line концентрированием в водопроводной и питьевой воде.

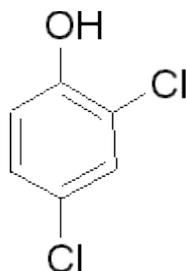
Для определения фенола в воде в данной работе использовали МВИ №11-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в питьевой и сточной воде, воде поверхностных и подземных источников водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».



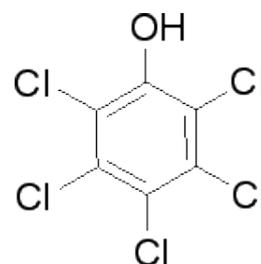
Фенол



2-хлорфенол



2,4-дихлорфенол



Пентахлорфенол

Экспериментальная часть

Для анализа использовали чистые вещества фирмы Fluka:

Фенол (стандарт, не менее 99%);

2-хлорфенол (стандарт, не менее 99%);

2,4-дихлорфенол (стандарт, не менее 99%);

Пентахлорфенол (стандарт, не менее 99%);

Ортофосфорная кислота, ч.д.а.

Ацетонитрил для ВЭЖХ;

Инструменты:

Жидкостный хроматограф «МаэстроВЭЖХ» с амперометрическим детектором

Колонка Phenomenex Luna C18(2) 5 мкм 150 x 2 мм

Подвижная фаза: А – ацетонитрил (pH=3, H₃PO₄), В – бидистиллированная вода (pH=3, H₃PO₄), градиент:

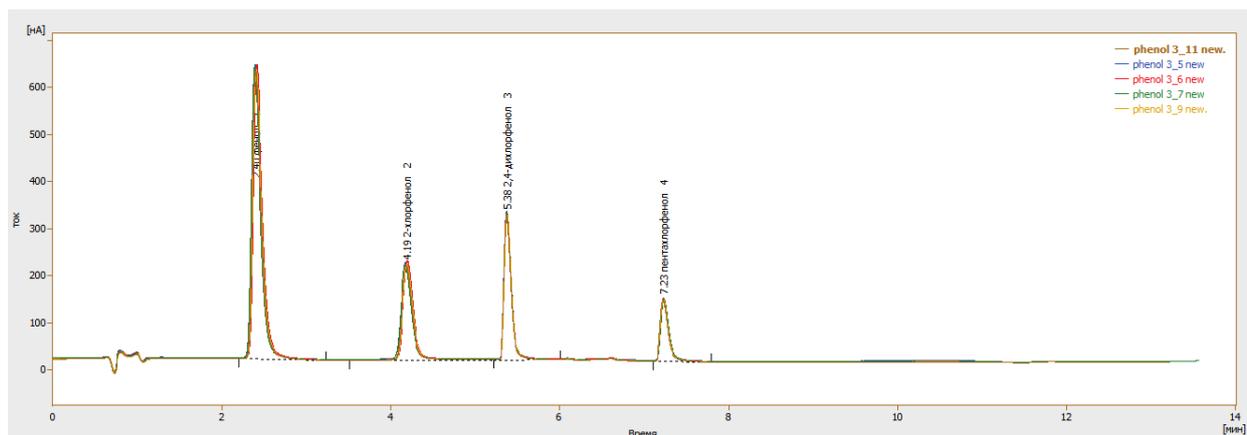
Время, мин	А, %	В, %
Исходный	35	65
1	35	65
5	90	10
10	90	10
11	35	65
13	35	65

Скорость потока 0,4 мл/мин
 Вводимый объем: 100 мкл
 Потенциал на рабочем электроде +1,3 В

Результаты и обсуждения

В данной работе для разделения фенолов использовали элюент и тип колонки согласно МВИ №11-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в питьевой и сточной воде, воде поверхностных и подземных источников водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

Ниже приведены типичные хроматограммы разделения фенолов, а также метрологические характеристики.



Наложение пяти хроматограмм разделения фенола и хлорфенолов

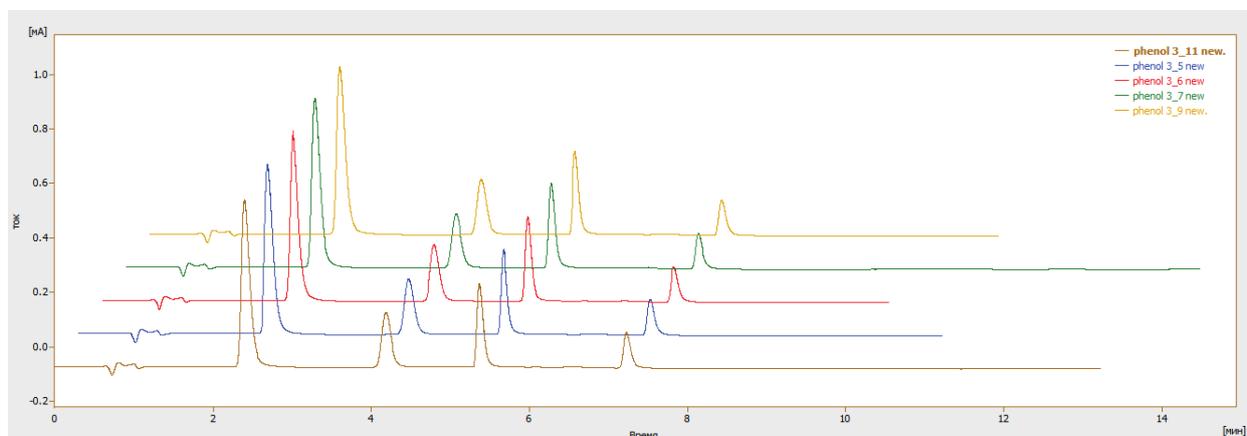


Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – фенол)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	2.4012	4633.745	618.8188
СКО %	0.4	0.5	0.5
1	2.4	4602.384	614.312
2	2.407	4621.186	615.635
3	2.389	4628.601	620.419
4	2.395	4659.42	621.533
5	2.415	4657.134	622.195

Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – 2-хлорфенол)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	4.1866	1772.607	204.0896
СКО %	0.2	0.7	1.5
1	4.174	1788.993	200.611
2	4.185	1755.773	202.516
3	4.196	1760.17	203.613
4	4.177	1779.915	204.409
5	4.201	1778.186	209.299

Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – 2,4 дихлорфенол)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	5.3792	1779.628	310.0448
СКО %	0.05	1.5	0.7
1	5.375	1750.753	307.526
2	5.382	1754.425	307.664
3	5.381	1791.881	310.9
4	5.381	1787.162	310.992
5	5.377	1813.917	313.142

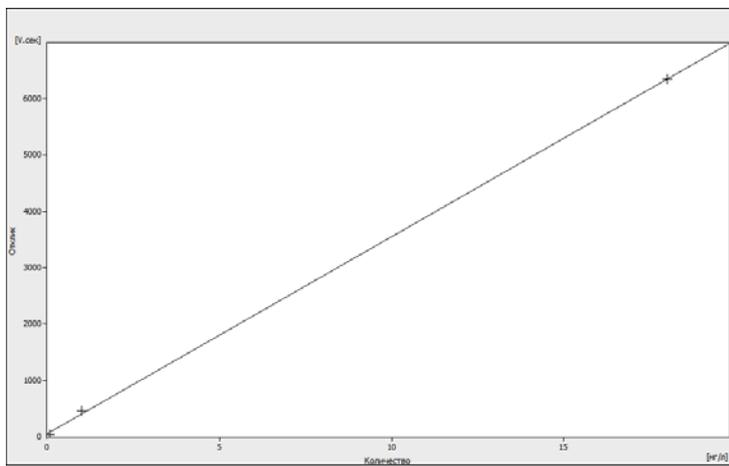
Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – пентахлорфенол)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	7.2342	857.5948	131.0998
СКО %	0.06	0.6	0.7
1	7.241	851.289	130.016
2	7.229	853.074	130.826
3	7.236	856.332	130.897
4	7.232	861.548	131.211
5	7.233	865.731	132.549

Для определения фенола и хлорфенолов в природных водах построены градуировочные графики:

Фенол

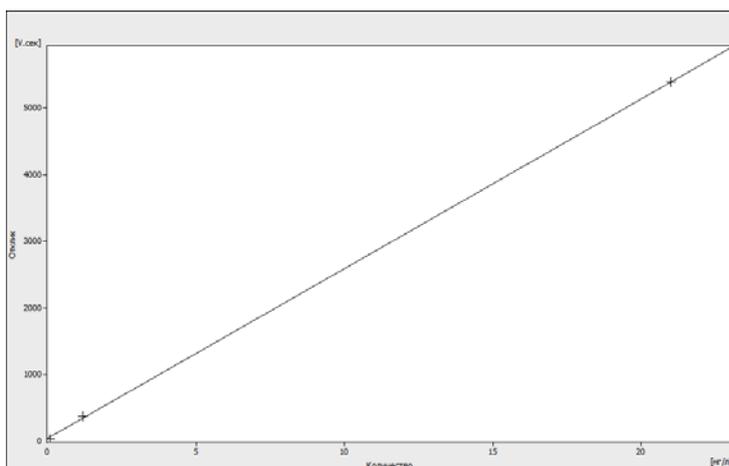
Отклик	Количество, мг/л
34.8272	0.06
451.3889	1.00
6344.4647	18.0



Уравнение градуировочного графика $Y = 349.45112 \cdot X + 56.71418$
 Коэфф. корреляции 0.9999220

2-хлорфенол

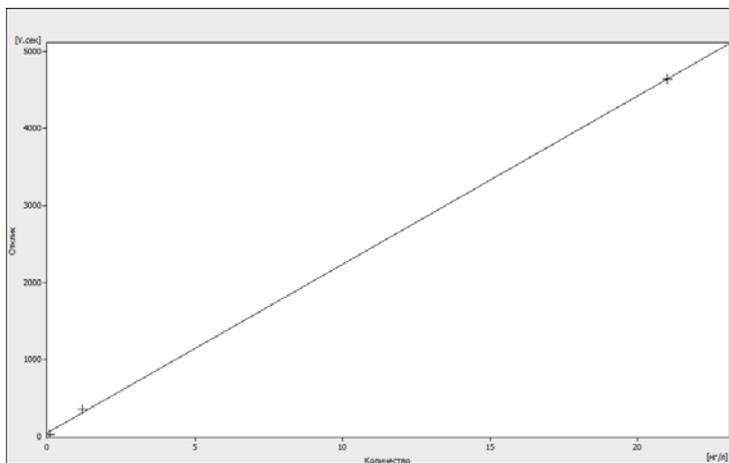
Отклик	Количество, мг/л
35.0818	0.07
380.2914	1.20
5388.4987	21.000



Уравнение градуировочного графика $Y = 254.51556 \cdot X + 45.27012$
 Коэфф. корреляции 0.9999537

2,4-дихлорфенол

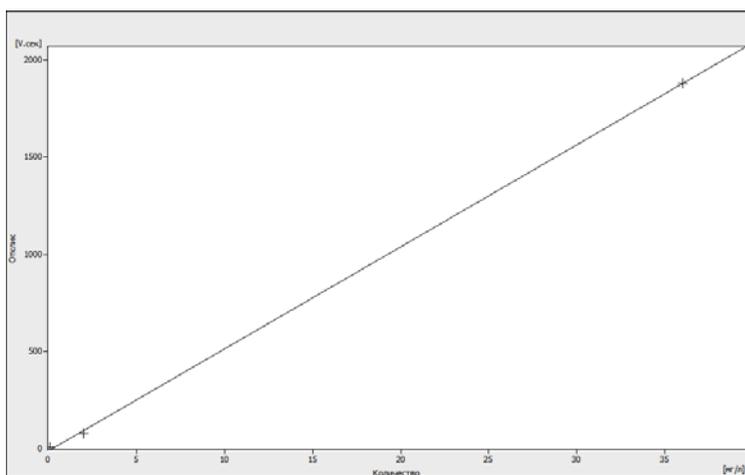
Отклик	Количество, мг/л
32.7637	0.07
352.0316	1.2000
4638.4190	21.000



Уравнение градуировочного графика $Y = 218.46474 * X + 52.66817$
 Коэфф. корреляции 0.9999007

Пентахлорфенол

Отклик	Количество, мг/л
6.7848	0.1000
80.2528	2.0000
1877.8871	36.0000

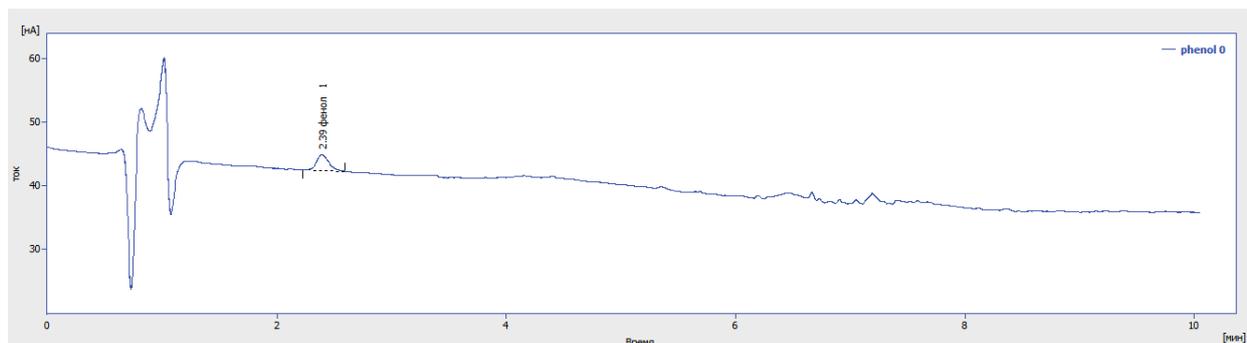


Уравнение градуировочного графика $Y = 52.45494 * X - 11.20285$
 Коэфф. корреляции 0.9999234

- Расчетный предел детектирования (ПД) по фенолу составил $8 \cdot 10^{-9}$ г/мл
- Расчетный предел детектирования (ПД) по 2-хлорфенолу составил $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл
- Расчетный предел детектирования (ПД) по 2,4-дихлорфенолу составил $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл
- Расчетный предел детектирования (ПД) по пентахлорфенолу составил $2 \cdot 10^{-8}$ г/мл

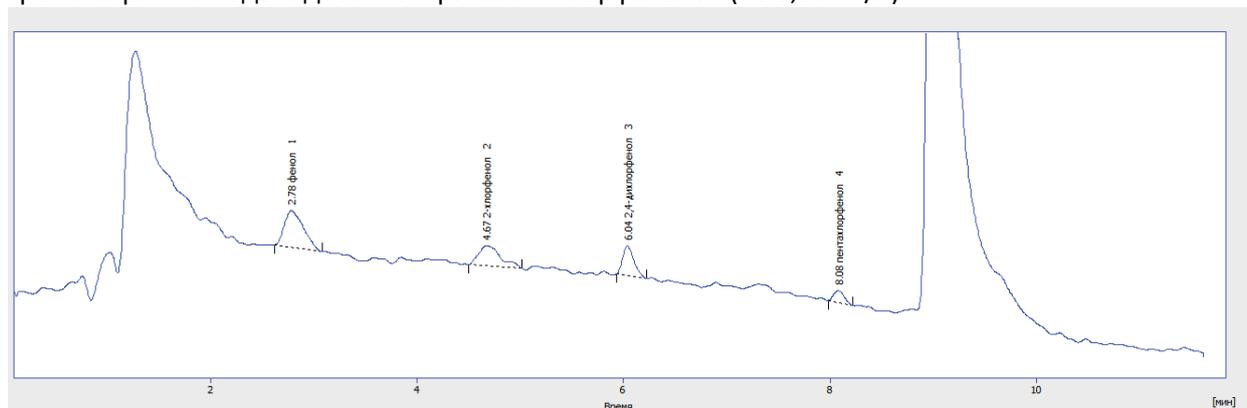
При проведении пробоподготовки для определения фенолов придерживались МВИ №11-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола в питьевой и сточной воде, воде поверхностных и подземных источников водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

Ниже приведена хроматограмма пробы водопроводной воды (после концентрирования)



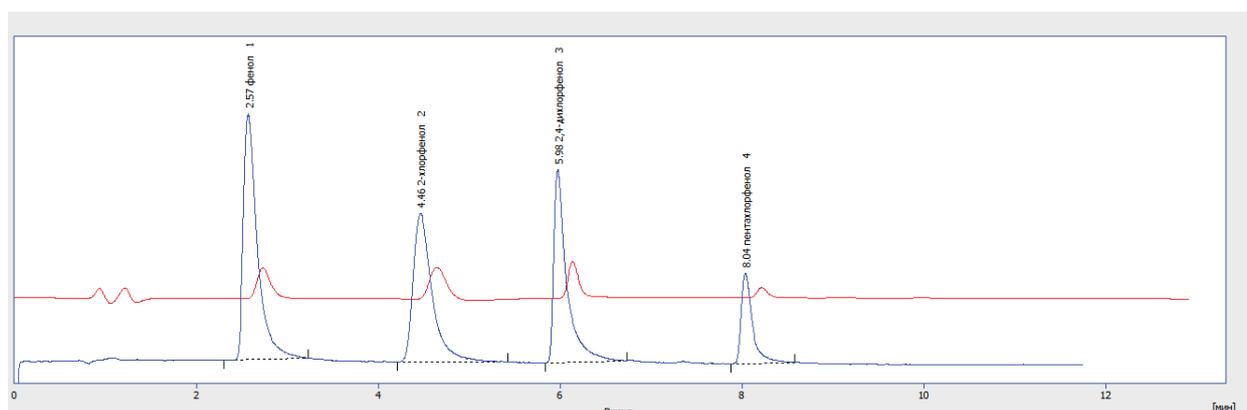
	Время уд. [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]	Количество [мг/л]	Название вещества
1	2.395	18.414	2.498	0,01	фенол

Хроматограмма воды с добавкой фенола и хлорфенолов (по 0,03 мг/л)



	Время уд. [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]	Название вещества
1	2.784	67.976	5.267	фенол
2	4.671	43.23	2.949	2-хлорфенол
3	6.042	33.253	4.31	2,4-дихлорфенол
4	8.083	12.835	1.741	пентахлорфенол

Сравнительная хроматограмма – показана разница в чувствительности к фенолам (по 3 ПДК каждого компонента) амперометрического детектора (синяя хроматограмма) и УФ - детектора (красная хроматограмма). Хроматограммы сняты в одинаковых условиях и наложены в одинаковом масштабе.



Эта хроматограмма наглядно показывает, что чувствительность к фенолам амперометрического детектора, по крайней мере, на порядок выше, чем УФ-детектора.

Выводы

Жидкостный хроматограф «Маэстро ВЭЖХ» с амперометрическим детектором можно рекомендовать «Федеральным центрам гигиены и эпидемиологии» РФ для мониторинга фенолов в питьевой и сточной воде, воде поверхностных и подземных источников.

За дополнительной информацией обращайтесь в компанию Интерлаб

Московская обл., Красногорский р-н, д.
Гаврилково, ЭЖК Эдем, квартал 5, д.12
т. (495) 788-09-83, ф. (495) 755-77-61
www.interlab.ru
e-mail: interlab@interlab.ru

Екатеринбург:
т. (343) 379-57-33,
ф. (343) 379-57-34
e-mail: ural@interlab.ru

Новосибирск:
т. (913)783-12-31
e-mail: zverevav@interlab.ru

Санкт Петербург:
т/ф. (812)643-14-23
e-mail: spb@interlab.ru