

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

**Первова Марина Геннадьевна**

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И  
ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ**

1.4.2. Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

Научный консультант: доктор химических наук, академик РАН  
Чарушин Валерий Николаевич

Екатеринбург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 6  |
| ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ,<br>ИДЕНТИФИКАЦИИ, ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ<br>ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ (литературный обзор)..... | 19 |
| 1.1 Методы анализа ПХБ.....  | 22 |
| 1.2 Количественный анализ ПХБ .....  | 38 |
| 1.3 Методы и способы извлечения ПХБ.....   | 40 |
| 1.4 Образование и анализ производных ПХБ .....   | 50 |
| 1.5 Способы переработки и обезвреживания ПХБ.....  | 55 |
| 1.6 Обоснование исследований.....  | 74 |
| ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....   | 76 |
| 2.1 Объекты исследования .....   | 76 |
| 2.2 Используемая аппаратура .....  | 77 |
| 2.3. Методика анализа качественного и количественного состава смесей<br>«Трихлорбифенил» и «Совол».....                            | 80 |
| 2.4 Методика сульфирования.....  | 82 |
| 2.5 Методика нитрования.....   | 82 |
| 2.6 Методика восстановления нитропроизводных ПХБ.....  | 83 |
| 2.7 Методика бромирования .....  | 83 |
| 2.8 Методика карбоксиэтилирования смеси поли(хлорбром)бифенилов ...  | 83 |
| 2.9 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в водном ДМСО..  | 84 |
| 2.10 Методика взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия в среде ДМСО   | 84 |
| 2.11 Методика взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде<br>ДМСО/метанол.....  | 85 |
| 2.12 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде<br>ДМСО/этанол.....   | 86 |
| 2.13 Методика взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде<br>ДМСО/этанол.....   | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.14 Методика взаимодействия ПХБ с полиолами и гидроксидом натрия в среде ДМСО.....                                       | 87  |
| 2.15 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом натрия в среде полиэтиленгликолей .....                                    | 87  |
| 2.16 Методика взаимодействия ПХБ с 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи.....  | 88  |
| 2.17 Методика взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов .....   | 88  |
| 2.18 Методика этерификации продуктов карбонилирования ПХБ .....   | 89  |
| 2.19 Методика определения ПХБ в трансформаторных маслах .....   | 89  |
| 2.20 Методика определения ПХБ в воздухе, воде, почве и донных отложениях .....  | 91  |
| 2.21 Методика гидродегалогенирования ПХБ и производных ПХБ.....   | 94  |
| 2.22 Методика дехлорирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека.....  | 95  |
| 2.23 Методика исследования эффективности микробиологической деструкции .....  | 96  |
| <b>ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ</b>   |     |
| <b>ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКИХ</b>   |     |
| <b>ТРАНСФОРМАЦИЙ .....</b>  |     |
| 3.1 Идентификация и количественная оценка содержания конгенов ПХБ в технических смесях ПХБ.....                           | 97  |
| 3.2 Оценка эффективности преобразования ПХБ электрофильными агентами и идентификация продуктов функционализации ПХБ ..... | 105 |
| 3.2.1 Исследование и идентификация продуктов сульфирования ПХБ..  | 106 |
| 3.2.2 Исследование и идентификация продуктов нитрования ПХБ .....   | 120 |
| 3.2.3 Исследование и идентификация аминопроизводных ПХБ .....   | 140 |
| 3.2.4 Исследование и идентификация продуктов бромирования ПХБ ..  | 141 |
| 3.2.5 Идентификация продуктов карбоксиэтилирования поли(хлорбром)бифенилов .....  | 148 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3 Оценка эффективности преобразования ПХБ нуклеофильными агентами и идентификация продуктов функционализации ПХБ ..... | 155 |
| 3.3.1 Исследование и идентификация продуктов гидроксирования ПХБ.....  | 156 |
| 3.3.2. Исследование и идентификация продуктов алкоксилирования ПХБ.....  | 160 |
| 3.3.2.1 Анализ продуктов взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия.....   | 160 |
| 3.3.2.2 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия.....  | 172 |
| 3.3.3 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в среде ДМСО и соразтворителя .....      | 196 |
| 3.3.4 Идентификация продуктов взаимодействий ПХБ с полиолами в присутствии щелочи .....                                  | 208 |
| 3.3.4.1 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с этиленгликолем или диэтиленгликолем.....                             | 209 |
| 3.3.4.2 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с неопентилгликолем.....   | 211 |
| 3.3.4.3 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с триметилпропаном.....  | 221 |
| 3.3.4.4 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиэтиленгликолей.....                             | 227 |
| 3.3.5 Исследование и идентификация продуктов взаимодействия ПХБ с 2-аминоэтанолом .....                                  | 231 |
| 3.3.6 Исследование и идентификация продуктов взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов .....               | 241 |
| 3.3.7 Идентификация смеси карбонилированных ПХБ .....  | 244 |
| Выводы по главе 3.....   | 263 |

|   |     |
|---|-----|
| ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ<br>ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ<br>ОБЪЕКТАХ.....   | 267 |
| 4.1 Общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и<br>функционализированных ПХБ в различных объектах .....   | 267 |
| 4.2 Разработка методики определения ПХБ в трансформаторном масле ....   | 268 |
| 4.3 Разработка методик определения ПХБ в воздухе, воде, почве и<br>донных отложениях .....  | 276 |
| 4.4 Разработка методик оценки эффективности восстановительного<br>гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ .....   | 282 |
| 4.4.1 Использование каталитических систем для восстановительного<br>гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ .....   | 284 |
| 4.4.2 Разработка методики определения продуктов гидродехлорирования<br>ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ с помощью термического сольволиза в<br>среде каменноугольного пека ..... | 295 |
| 4.5 Разработка методики оценки эффективности разложения ПХБ в<br>результате бактериальной деструкции .....  | 301 |
| Выводы по главе 4.....  | 322 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....  | 325 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....   | 325 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 333 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А .....  | 415 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....   | 416 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В .....  | 417 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....  | 474 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....  | 475 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....   | 476 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Ж .....  | 477 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ И .....  | 478 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Полихлорбифенилы представляют собой ароматические соединения с содержанием от 1 до 10 атомов хлора. Благодаря уникальным теплофизическим и диэлектрическим свойствам, они нашли наибольшее применение в качестве наполнителей в силовых конденсаторах и трансформаторах. С конца 20-х гг. XX века во всем мире было произведено более 1 млн. тонн различных марок технических смесей ПХБ и, по оценкам экспертов, от 10 до 40% их поступило в окружающую среду. За счет того, что ПХБ персистентны к любым видам воздействий, эти соединения могут надолго оставаться в объектах окружающей среды и способны передаваться на большие расстояния по воздуху, воде или пищевым цепям.

В 1970-х гг. обнаружено, что ПХБ обладают токсичными свойствами, оказывают негативное влияние на здоровье людей. Кроме того, они являются прекурсорами ПХДД и ПХДФ. Полихлорбифенилы причислены к СОЗ и, согласно Стокгольмской конвенции 2001 г., которая ратифицирована Россией в 2011 г., должны быть изъяты из эксплуатации до 2015 г., а до 2028 г. – уничтожены.

Доминирующим методом анализа ПХБ является ГХ с разными видами детектирования и наиболее точным и информативным является ГХ/МС. Данный метод применяют для определения содержания ПХБ в природных объектах, идентификации продуктов их трансформации под действием антропогенных или природных факторов, контроля в исследованиях по обезвреживанию ПХБ.

В настоящее время разработаны и применяют несколько типов технологий по уничтожению этих токсикантов (в т.ч. сжигание, электрохимические, химические и др.), однако имеются ограничения в их использовании и при этом отсутствуют методики достоверной оценки их безвредности для окружающей среды. Так, в процессах функционализации традиционно приводятся данные о конверсии исходных ПХБ, но нет

исчерпывающих сведений об составе и строении образующихся их производных. Известно, что способность конгенов ПХБ к трансформации зависит от числа и расположения атомов хлора в них и существуют особенности масс-спектрометрического распада производных ПХБ в зависимости от нахождения функциональной группы в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении бифенильной структуры.

Таким образом, на сегодняшний день особенно востребовано обязательное аналитическое сопровождение в виде комплекса методик, направленных на обнаружение и идентификацию ПХБ и продуктов их трансформаций в результате производственной эксплуатации и биоконверсии в природных и техногенных объектах.

**Степень разработанности темы исследования.** Имеющиеся в мировой лабораторной практике для определения ПХБ и их производных методики используют сложные способы и приемы пробоподготовки (флюидная, УЗ-, микроволновая, мембранная или микроэкстракция, дисперсионная, магнитная твердофазная экстракция и др.) и дорогостоящее оборудование (двумерная ГХ-ГХ, ГХ/МС высокого разрешения, ГХ/МС с ионной ловушкой, тандемная ГХ/МС-МС с тройным квадруполем или времяпролетным анализатором и т.д.), которыми не оснащены лаборатории экологического контроля в России, поэтому существующие подходы трудно применить для проведения рутинных анализов. В связи с чем необходима разработка новых методик, ориентированных на проведение конкретных исследований с учетом специфики анализируемого объекта (природная среда или промышленный продукт) с простой пробоподготовкой и с использованием доступного оборудования. Ограниченные данные по используемым технологиям уничтожения ПХБ не позволяют проводить эффективный мониторинг таких химических процессов, оценивать реакционную способность и остаточное содержание конгенов ПХБ, контролировать образование ПХДД и ПХДФ и исследовать образующиеся продукты трансформаций. Кроме того, для количественной и качественной оценки содержания ПХБ в настоящее время в

методиках определения и способах обезвреживания зачастую применяют зарубежные смеси ПХБ. Поэтому при разработке новых методик обнаружения и методов уничтожения необходимо использовать охарактеризованные образцы ПХБ, отражающие состав применявшихся в России технических смесей ПХБ.

**Объект и предмет исследования.** Основными объектами исследования являются технические смеси ПХБ марок «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79) и «Совол» (ОСТ 6-01-24-85), индивидуальные конгенеры или смеси конгенеров ПХБ: монохлорбифенил ПХБ 2; дихлорбифенилы ПХБ 5, ПХБ 9, ПХБ 12, ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15; трихлорбифенил ПХБ 29, ПХБ 30, ПХБ 31; тетрахлорбифенилы ПХБ 50, ПХБ 60, ПХБ 63, ПХБ 64, ПХБ 69, ПХБ 70, ПХБ 74, ПХБ 75; пентахлорбифенилы ПХБ 97, ПХБ 101, ПХБ 105, ПХБ 107, ПХБ 110, ПХБ 118; гексахлорбифенилы ПХБ 138, ПХБ 146, ПХБ 149, ПХБ 153, ПХБ 156, ПХБ 163. Предметом исследования являются идентификация ПХБ в процессах химической функционализации, переработки и микробиологического обезвреживания, особенности масс-спектрометрического распада функционализированных ПХБ, условия извлечения ПХБ из промышленных продуктов и объектов окружающей среды.

**Целью диссертационной работы** является разработка и внедрение комплексного подхода к идентификации ПХБ методом газовой хроматографии в различных природных и техногенных объектах при их химической трансформации, хранении, переработке или обезвреживании.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- разработать с использованием методов ГХ и ГХ/МС подходы к качественному и количественному анализу ПХБ в технических смесях, объектах природного и промышленного характера;
- исследовать методами ГХ и ГХ/МС трансформацию ПХБ и образование функционализированных ПХБ при взаимодействии с электрофильными и нуклеофильными агентами;

- на основании масс-спектрометрических исследований провести идентификацию функционализированных ПХБ и выявить характерные особенности фрагментации молекулярных ионов их производных в зависимости от типа, числа и положения функциональных групп для подтверждения их состава и строения;

- разработать экспрессные, не требующие сложной пробоподготовки, доступные для использования в лабораториях, не оснащенных дорогостоящим оборудованием, методики определения ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, сорбенты, трансформаторные масла);

- создать алгоритм разработки методик аналитического контроля продуктов, образующихся из ПХБ и функционализированных ПХБ при их переработке в полезные материалы или обезвреживании микробиологическим способом, для обоснованного выбора наиболее эффективного способа их утилизации;

- внедрение методик определения ПХБ в лаборатории химического и экологического контроля.

**Методология и методы исследования.** В процессе решения поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов. Идентификация ПХБ в технических смесях, контроль прохождения трансформаций ПХБ, исследование и идентификация функционализированных ПХБ, продуктов переработки ПХБ и производных ПХБ в полезные материалы проведены методами ГХ с ПИД, ГХ/МС и ВЭЖХ/МС. Для подтверждения образования и исследования строения функционализированных ПХБ применён метод дериватизации. Для извлечения ПХБ и функционализированных ПХБ из воздушных сред использованы абсорбция и адсорбция, из водных объектов – жидкостная и твердофазная экстракции, почв и донных отложений – экстракция с сернокислотной или хроматографической очисткой экстрактов, трансформаторных масел – многослойная колоночная хроматография. Определение ПХБ в природных и промышленных объектах проведено методами ГХ-ПИД и ГХ с ЭЗД. Контроль эффективности процесса

микробиологической деструкции и идентификация продуктов биоразложения проведены с использованием методов ГХ-ПВД и ГХ/МС. Элементный анализ проводили с помощью элементного анализатора CHNO/S и меркурометрического титрования. Расчет интенсивностей пиков в мультиплетах молекулярных ионов проведен по уравнению биномиального распределения.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Комплексный аналитический подход к обнаружению и идентификации ПХБ с помощью метода ГХ (ГХ/МС) в различных природных средах и техногенных объектах.

2. Установленная специфика образования производных ПХБ в процессах химической трансформации под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

3. Установленные особенности масс-спектрометрического распада в условиях электронной ионизации функционализированных ПХБ в зависимости от строения, типа, числа, природы и положения функциональных групп.

4. Идентификация с помощью ГХ/МС 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксид- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот.

5. Библиотека масс-спектрометрических данных функционализированных ПХБ, включающая 278 типов соединений, в том числе 13 типов серусодержащих производных, 29 нитро-, 5 амино-, 19 бром-, 7 гидроксид-, 130 алкоксипроизводных ПХБ и 50 типов сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот.

6. Разработанный и утвержденный Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане.

7. Разработанная и аттестованная Федеральным государственным унитарным предприятием Уральским научно-исследовательским институтом

метрологии (ФГУП УНИИМ, г. Екатеринбург) методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах.

8. Разработанная сорбционно-хроматографическая методика оценки загрязненности полихлорбифенилами отработанного трансформаторного масла.

9. Алгоритм разработки методик аналитического контроля продуктов, образующихся из ПХБ и функционализированных ПХБ при их переработке в полезные материалы или обезвреживании микробиологическим способом.

10. Внедрение и использование ГСО состава раствора Совола 7821-2000 и методик определения ПХБ в природных и промышленных объектах в центрах и лабораториях химического и экологического контроля.

#### **Научная новизна результатов исследования**

1. Разработан и внедрен комплексный подход к идентификации ПХБ методами ГХ и ГХ/МС в различных природных и техногенных объектах. Предложен алгоритм полного цикла анализа образцов - от установления характера исследуемого объекта, выбора способа извлечения, концентрирования, условий хроматографического определения, до обнаружения, идентификации и количественной оценки ПХБ и их производных в продуктах химической трансформации, переработки, микробиологической деструкции или объектах окружающей среды.

2. Методами ГХ и ГХ/МС проведен аналитический контроль и показана специфика образования производных ПХБ в процессах химической трансформации под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Впервые показано, что в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах при сульфировании ПХБ образуются (полихлорбифенил)моносulfокислоты и S,S-диоксиды полихлордибензотиофенов, при бромировании возможно введение до 5 атомов брома, при нитровании зарегистрированы производные, содержащие от 1 до 4 нитро-групп. Установлено, что при взаимодействии ПХБ с водной щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов образуются

гидроксиполихлорбифенилы, содержащие 1-2 гидрокси-группы. В реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи образуются сложные смеси алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ, при карбонилировании образуются полихлорбифенилполикарбоновые кислоты, содержащие до 5 карбокси-групп.

3. Для подтверждения образования и улучшения газохроматографических характеристик функционализированных ПХБ использовали метод дериватизации. Впервые для определения (полихлорбифенил)-моносulьфокислот в виде метиловых эфиров использовали обработку триметилортоформиатом, 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ – обработку трифторуксусным ангидридом, полихлорбифенилполикарбоновых кислот – этерификацию спиртами.

4. Впервые методом ГХ/МС проведено систематическое изучение и установление особенностей масс-спектрометрического распада (в условиях электронной ионизации) в зависимости от строения, типа, числа, природы и *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения функциональной группы в бифенильной структуре 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидрокси- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Установлено, что распад функционализированных ПХБ не зависит от числа атомов хлора, а зависит от природы и расположения функциональной группы в структуре производных. Выявлены характеристичные фрагментарные ионы, образование и интенсивности пиков которых зависят от структуры производных ПХБ.

5. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)-моносulьфокислот, нитропроизводных ПХБ или бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот отвечают двум или трем типам фрагментации, при этом в случае нахождения sulьфо-, нитро- или сложноэфирной группы в *орто*-положении бифенильной структуры характеристичным является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Показано, что масс-

спектрометрический распад гидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ подобен распаду метоксипроизводных ПХБ и отвечает двум типам: наличие пиков ионов  $[M-RCI]^+$  высокой интенсивности или  $[M-RCO]^+$  средней интенсивности ( $R = CH_3, CF_3CH_2$ ) соответствует нахождению метокси- или 2,2,2-трифторэтоксигрупп в *орто*- или *пара*-положении, соответственно.

6. Показано, что фрагментации молекулярных ионов амино- или бромсодержащих ПХБ не зависят от расположения амино-группы или брома в структуре производных. Распад аминопроизводных ПХБ проходит отрывом  $H_2CN$ -группы, затем атомов хлора, бромированных ПХБ – последовательным отрывом галогенов. Показано, что в масс-спектрах алкоксипроизводных ПХБ фрагментация молекулярных ионов практически не зависит от строения и расположения алкокси-группы: основным направлением фрагментации является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот проходит одинаково и не зависит от строения алкильного заместителя: базовым в масс-спектрах моноалкиловых эфиров является пик иона  $[M-RCO]^+$ , а в масс-спектрах эфиров, содержащих две, три, четыре или пять сложноэфирных группы фрагментация проходит путем последовательного отрыва всех  $ROCO$ -групп ( $R = CH_3, C_2H_5, CF_3CH_2$ ).

7. Впервые показано использование сорбента на основе тефлона для определения ПХБ в трансформаторном масле с помощью многослойных колонок, что позволяет достичь предела обнаружения ПХБ в масле на уровне 20 ppm.

8. Впервые методом ГХ/МС установлено, что восстановительное гидродехлорирование ПХБ и функционализированных ПХБ проходит не только в присутствии Pd-углеродных катализаторов, но и при использовании термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

9. Методами ГХ и ГХ/МС установлено, что с увеличением степени хлорирования ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ эффективность их

микробиологической деструкции под действием штаммов рода *Rhodococcus* понижается, наличие гидрокси- или алкокси-группы увеличивает эффективность разложения производных ПХБ, а строение функциональной группы практически не оказывает влияние на степень деструкции. Показано, что полная деструкция ПХБ и их производных достигается за 4–14 дней и не регистрируется образование других, отличных от исходных, и опасных для окружающей среды производных ПХБ.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Дополнены и уточнены теоретические представления об образовании функционализированных ПХБ в процессах химической трансформации в зависимости от природы агентов, условий проведения взаимодействий, расположения и числа атомов хлора в исходных ПХБ. Дополнены и расширены теоретические сведения о масс-спектрометрическом распаде функционализированных ПХБ, выявлены характеристичные особенности распада в зависимости от природы, числа и расположения функциональных групп в бифенильной структуре. Установлены закономерности и специфичность газохроматографического элюирования функционализированных ПХБ. Сформулированы теоретические представления о принципах разработки методик определения ПХБ и производных ПХБ, основанных на различиях параметров газохроматографического определения (типа хроматографирования, способа детектирования, порядка элюирования), масс-спектрометрических данных, приёмов пробоотбора и пробоподготовки в зависимости от объекта и среды исследования.

Разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане, аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов (Свидетельство об утверждении типа стандартных образцов RU.C.02.999.A № 6533). ГСО используется для контроля качества и мониторинга окружающей среды в центрах гигиены и

эпидемиологии, центрах агрохимической службы, метеоагентствах, центрах исследования воды, экологических лабораториях.

Разработана сорбционно-хроматографическая методика с использованием многослойных колонок для оценки загрязненности ПХБ отработанного трансформаторного масла с целью выбора способа его утилизации. Минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле при анализе в условиях ГХ с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) составило 0,1 %, с электрозахватным детектированием (ГХ-ЭЗД) – 0,002%.

Разработана и аттестована «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах» (МВИ № 88-16358-25-2000, Свидетельство об аттестации № 253.01-03.11.252/2005). Методика является простой, экспрессной, без применения сложных способов пробоотбора, пробоподготовки, использующая доступное оборудование и позволяет проводить обнаружение ПХБ на уровне 0,1–0,5 ПДК. Методика используется в экологических и химических лабораториях для оценки загрязненности объектов и территорий.

Разработаны методики химико-аналитической оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ с использованием восстановительных систем, термического сольволиза в среде каменноугольного пека или при микробиологической деструкции.

**Степень достоверности полученных результатов.** Полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные данные хорошо воспроизводимы, достоверность полученных результатов подтверждается применением в работе совокупности современных физико-химических методов исследования и высокотехнологичного сертифицированного и поверенного оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»), а также статической обработкой полученных результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на XVI, XVII Уральских конференциях по спектроскопии (Новоуральск, 2003, 2005 гг.); на научно-практических конференциях «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2003, 2004 гг.); на II съезде ВМСО, Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2005 г.); на XVIII и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г., Екатеринбург, 2016 г.); на I и III Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010, 2017 гг.); на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011 г.); на Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2012 г.); на II съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.); на Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016 г.); на V и VI Международной конференции «Химия и химическая технология» (Ереван, 2017, 2019 гг.); на XI Международной научной конференции «Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты» (Минск, 2019 г.); на Международной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020 г.); на Конгрессе с международным участием «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2017, 2019, 2021 гг.). Работа выполнена как часть научно-исследовательских работ, проводимых по темам «Научные основы переработки техногенных образований: полихлорбифенилов, полимерных материалов и отходов производства в технически перспективные материалы» (гос.рег. № 01.2.00950744), «Формирование новых подходов к проблемам обезвреживания стойких органических загрязнителей, а также переработки возобновляемого органического сырья для получения нетоксичных материалов» (гос.рег. № 01201252810), «Создание универсальных подходов к переработке техногенных и полимерных отходов как способов их обезвреживания и получения на их

основе пригодных для техники материалов» (гос. рег. № 115030310084), «Химическая подготовка техногенных полихлорбифенилов и других галогенсубстратов к микробиологической деструкции» (гос. рег. № 115030310086), «Разработка методов переработки полимерных отходов и уничтожения опасных материалов» (гос. рег. № 0398-2018-0004 АААА-А18-118020290124-0), «Разработка методов переработки полимерных отходов и опасных органических материалов» (гос. рег. № 0398-2019-0003 АААА-А19-119012290113-8) и по проектам «Разработка фундаментальных основ интегрированных адсорбционных каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды» (гос.рег. № 01.2.00950742), «Химическая функционализация галогенорганических субстратов как метод подготовки для микробиологической трансформации» (гос.рег. № 01201252808), «Трансформации полихлорбифенилов и других галогенсодержащих органических соединений в химических и микробиологических процессах» (гос. рег. № 0398-2018-0062 АААА-А18-118020290144-8), «Трансформации галогенсодержащих органических соединений в химических и микробиологических процессах» (гос. рег. № 0398-2019-0006 АААА-А19-119012290115-2), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-29-24126, № 18-29-05016).

**Внедрение результатов исследования.** Для экологической оценки окружающей среды ГСО состава раствора Совола 7821-2000 применяется в центрах исследования воды, гигиены и эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагенствах, экологических лабораториях. Методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах, трансформаторных маслах внедрены и используются для оценки загрязненности объектов в лабораториях экологического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области».

**Публикации.** Основные результаты по материалам диссертации опубликованы в 73 работах, среди которых 2 монографии; 2 главы в

монографии; 35 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 26 статей входящих в международную базу цитирования Scopus; 1 патент РФ на изобретения и 34 доклада и тезисов докладов в трудах всероссийских и международных научных конференций и симпозиумов.

**Личный вклад автора.** На всех этапах автор принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в разработке методик исследования, в обсуждении и обобщении полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами, вся экспериментальная часть работы по анализу ПХБ и производных ПХБ выполнена автором самостоятельно.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 570 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 478 страницах, включает в себя 4 уравнения, 35 таблиц, 185 рисунков и 8 приложений.

**Благодарности.** Автор выражает свою признательность акад. О.Н. Чупахину, акад. В.Н. Чарушину и чл.корр. В.И. Салоутину за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; в.н.с. д.х.н. Т.И. Горбуновой, м.н.с. А.В. Мехаеву, м.н.с. Ю.А. Диковинкиной за проведение синтетических экспериментов, а также всем соавторам: О.Н. Забелиной, Е.И. Андрейкову, А.В. Пестову (ИОС УрО РАН); Т.В. Куликовой, А.В. Майоровой, К.Ю. Шуняеву (ИМЕТ УрО РАН); Д.О. Егоровой (ИЭГМ УрО РАН).

**ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ,  
ИДЕНТИФИКАЦИИ, ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ  
(литературный обзор)**

Полихлорбифенилы относятся к общеизвестным антропогенным загрязнителям окружающей среды и живых организмов, но занимают особое место в ряду СОЗ [1–3]. Производство ПХБ началось с конца 20-х годов XX века в США. Эти вещества обладают рядом уникальных физических и химических свойств: исключительными тепловыми и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в маслах и органических растворителях. Такие характеристики послужили основанием для широкого использования ПХБ в промышленности в качестве жидких диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, высокотемпературных теплоносителей, гидравлических жидкостей, смазочных веществ [1, 4, 5]. Также ПХБ нашли применение в изоляции электропроводов, кабелей, в защитных композициях металлов, дерева, бетона, в качестве компонента в лаках, красках, клеях, пластмассах, в пропитке бумаги, в качестве антипирена, инсектицидов и бактериальных препаратов [6]. Согласно классификации ВОЗ, системы, в которых использовались ПХБ, разделяют на три вида – полностью закрытые, номинально закрытые и открытые. Области применения ПХБ показаны на рисунке 1.1.

Мировой промышленный выпуск ПХБ оценивается свыше 1 млн. тонн [4, 6]. По многим экспертным оценкам в результате продолжительного и повсеместного использования ПХБ 30-40 % из произведённого объёма ПХБ попало в природу [6, 7]. Полихлорированные бифенилы крайне стабильные соединения: период полураспада монохлорбифенилов в окружающей среде составляет несколько дней, а высокохлорированных конгенов – более 20 лет [8].



Рисунок 1.1 – Области применения ПХБ [4]

Полихлорированные бифенилы способны передаваться по пищевым цепям и накапливаться в жировых тканях человека и животных до опасных содержаний [9]. Опасность ПХБ для здоровья населения и животных заключается в их мутагенном и канцерогенном действии, что отрицательно влияет на развитие и жизнь последующих поколений [7, 10–13]. Кроме того, ПХБ являются прекурсорами для образования самых токсичных веществ - ПХДД и ПХДФ [14]. В связи с этим в 2001 году была принята Стокгольмская конвенция [15], согласно которой до 2025 года должно полностью прекратиться использование ПХБ, а к 2028 году должна быть обеспечена экологическая безопасность в отношении этих веществ.

Полихлорированные бифенилы получали, в основном, хлорированием бифенила в присутствии железной стружки (рисунок 1.2). Хлорирование проходит неспецифически и зависит от продолжительности реакции, которая составляет от 12 до 36 ч.

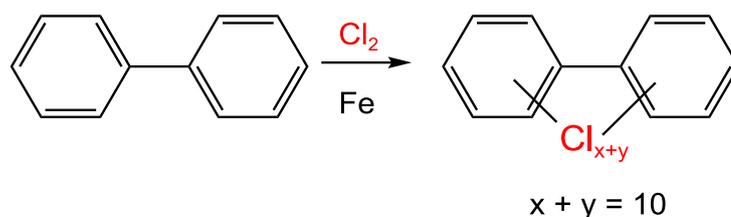


Рисунок 1.2 – Схема синтеза ПХБ

Получаемые продукты – смеси бифенилов различной степени хлорирования, отличающиеся по набору гомологов и изомеров, называемых конгенерами. Всего существует 209 конгенов ПХБ, пронумерованных в соответствии с правилами ИЮПАК [16, 17], отличающихся количеством атомов хлора (от 1 до 10) и их расположением в бензольных кольцах. Обычно технические смеси ПХБ содержат 30-70 конгенов.

Технические смеси ПХБ производились в разных странах под различными торговыми названиями «Арохлор» (США), «Клофен» (Германия), «Фенохлор» (Франция), «Канехлор» (Япония) [6]. В СССР технические смеси ПХБ выпускались под марками «Трихлорбифенил», «Совол» и «Совтол» и их производство началось в 1939 г [6]. Смесь «Совол» представляет собой смесь тетра-, пента-, гексахлорбифенилов. Смесь «Совтол» состоит из смеси «Совол» и смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов, которые добавляют для снижения вязкости. В зависимости от содержания трихлорбензолов выпускались различные марки: «Совтол-1», «Совтол-11», «Совтол-10» [4]. Эти смеси применялись, в основном, как наполнители в трансформаторах. Продукт смеси «Совол» и  $\alpha$ -нитронафталина получила название «Нитросовол». В небольших количествах выпускался также «Гексол» – продукт смеси «Совол» с гексахлорбутадиеном. Смесь «Трихлорбифенил» (смесь ди-, три-, тетрахлорбифенилов) применялась как диэлектрическая жидкость в конденсаторах. Баланс производства и потребления ПХБ в бывшем СССР и России показан на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Баланс производства и потребления ПХБ [4]

### 1.1 Методы анализа ПХБ

В связи с опасностью ПХБ для человека и окружающей среды необходимы разработка четкого аналитического контроля исходных технических смесей ПХБ и продуктов их превращений в результате эксплуатации, а также организация системы мониторинга природных объектов с целью обнаружения таких экотоксикантов. Для этого применяют методы, обладающие селективностью, чувствительностью и возможностью разделения компонентов и их идентификации. Таким требованиям отвечают различные методы хроматографии. Так, для определения ПХБ используются капиллярная электрохроматография, иммуноаффинная хроматография, ВЭЖХ, электрофорез [18–20]. Но основным и главным методом определения ПХБ является ГХ с применением капиллярных колонок и детекторов – ПИД, ЭЗД или ГХ/МС [2, 21–24].

Метод ВЭЖХ используют, в основном, для предварительного разделения и выделения ПХБ в анализируемых объектах, окончательное определение проводят методом ГХ/МС или ГХ-ЭЗД. Так, в работе [25] предложен способ анализа экстрактов почв с содержанием различных классов полициклических соединений, в том числе и ПХБ, с помощью пофракционного разделения с использованием автоматической ВЭЖХ-системы. Для каждого класса веществ используют отдельные стационарные и мобильные фазы. Контроль и регистрацию состава фракций проводят с помощью диодно-матричного детектирования. После разделения каждую фракцию окончательно анализируют методом ГХ/МС. А в работе [26] для анализа ПХБ в трансформаторном масле применили автоматическую он-лайн систему ВЭЖХ-ГХ. Выделение ПХБ из масла проводят методом ВЭЖХ с использованием колонки с силикагелем С4 (Kromasil 100-10) и элюирования смесью метанол/вода (90:10). Далее через автоматический интерфейс элюат попадает в систему ГХ-ЭЗД. В статьях [27, 28] подбором мобильных фаз и колонок на основе углерода или силикагелей с различными привитыми группами методом ВЭЖХ с УФ-детектированием проводят селективное разделение ПХБ как в технических смесях, так и после выделения из почв и донных отложений. Для определения ПХБ на уровне следовых концентраций используют ВЭЖХ/МС в режиме фотоионизации при атмосферном давлении с регистрацией отрицательных ионов [29]. В этом случае пики молекулярных ионов не регистрируются, а базовыми являются пики ионов  $[M-Cl+O]^-$ . В последнее время появляются публикации о применении ВЭЖХ для анализа метаболитов ПХБ [30, 31].

На сегодняшний день метод ГХ занимает доминирующее положение в анализе ПХБ. Этот метод обладает селективностью, высокой чувствительностью и позволяет разделять конгенеры и производные ПХБ. Совершенствование и модернизация приборов, введение новых приёмов подготовки проб и использование масс-спектрометрического детектирования позволяют идентифицировать и количественно определять составляющие как

сложных смесей ПХБ, так и продуктов их превращений, обнаруживать микроконцентрации ПХБ и их метаболитов в природных и биологических объектах.

Основными факторами, влияющими на качественную и количественную достоверность и правильность полученных результатов методом ГХ, являются система ввода (инжекция), разделение на колонке и детектирование.

*Инжекция.* Классическим способом ввода пробы в испаритель хроматографа является ввод с делением или без деления потока (split/splitless) [32–35]. Испаритель нагревают и выдерживают в изотермическом режиме при 250-280°C. Ввод с делением потока применяют для анализа проб с высоким содержанием ПХБ, например, в экстрактах почв, водных образцов, отобранных в местах, загрязненных ПХБ, маслах и т.д. Для анализа малых содержаний используют ввод без деления потока. При этом достигается предел определения на уровне 1 ppm.

Для повышения чувствительности предложено использовать способ ввода больших объёмов проб (large volume injection, LVI) [36, 37]. В этом случае вводится до 100 мкл экстракта. Для отделения от растворителя используют предколонки, в которых происходит концентрирование пробы, а сброс избытка растворителя осуществляется через клапан или систему клапанов в автоматическом режиме. Такой способ позволяет провести сильное концентрирование аналитов в пробе. Так, например, при анализе речной воды определение ПХБ достигает уровня 10 пг/л [36].

В последнее время все больше используют метод, сочетающий ввод больших объёмов с испарением при программировании температуры (programmed temperature vaporizer large volume injection, PTV-LV) [38–41]. В этом случае пробу вводят в испаритель, температура которого ниже точки кипения растворителя. Растворитель испаряется и через устройство для деления потока выводится наружу. Компоненты пробы задерживаются на стеклянном или кварцевом наполнителе ланера испарителя. Далее испаритель нагревается в строго установленных условиях, при этом скорость нагрева и объём вводимой

пробы выбирают так, чтобы предотвратить уширение пиков от долгого пребывания веществ в испарителе, а также избежать взрывоопасного сжатия [38]. Показано, что при таком способе инъекции при анализе экстрактов биологических проб (мяса рыб, молока, яиц и т.д.) предел определения ПХБ может достигать 0.2 пг/г [39].

*Газохроматографическое разделение.* Наиболее простым и используемым способом анализа ПХБ является разделение на одной колонке (одномерная ГХ). Такой подход применяется для рутинных анализов, так как очень прост и не требует специального дорогого оборудования.

Выбор неподвижной фазы, размеров колонки и газа-носителя определяет характеристики разделения ПХБ. Для анализа конгенов ПХБ используют колонки длиной от 30 до 80 м, внутренним диаметром (0,2-0,32 мм) и толщиной пленки неподвижной фазы (0,1-0,4 мкм) с фазами различной полярности. В работах [42–53] представлена обобщающая информация по характеристикам удерживания всех 209 конгенов ПХБ. С участием двенадцати лабораторий проведено исследование по определению характеристик удерживания как индивидуальных конгенов, так и смесей ПХБ на 27 различных газохроматографических системах с использованием двадцати фаз [44, 54]. Показано, что максимальной разделяющей способностью для анализа ПХБ обладает фаза полидиметилсилоксан с 5 масс.% привитых фенильных групп (например, CP-Sil 8, HP-5, DB-5, MDN-5S, ZB-5, SE-54 и т.д.), но разделить все 209 конгенов ПХБ на одной колонке не удаётся.

Для увеличения числа разделенных на колонке конгенов ПХБ применяют разнообразные способы хемометрических расчетов, разрабатываются программные алгоритмы, в которых учитывается влияние полярности фаз и программирования температуры колонки на эффективность и разделяющую способность фаз [55, 56]. В работах [57, 58] представлены различные приемы расчетов времен и порядка удерживания всех 209 конгенов ПХБ для более двадцати колонок с фазами различной полярности. С использованием в качестве стандартов октахлорнафталина [42],

алкилйодидов [59, 60], алкилтрихлорацетатов [60, 61], индивидуальных конгенов ПХБ [59, 62, 63] разработаны системы расчетов индексов удерживания конгенов ПХБ. В работе [64] показано, что порядок элюирования конгенов ПХБ зависит от положения и количества атомов хлора, находящихся в бензольных кольцах: сначала элюируются конгенеры с *орто*-расположением атомов хлора (2,2' или 6,6'), а бóльшие времена удерживания у конгенов с *пара*-расположением атомов хлора.

Тем не менее, ведутся поиски новых фаз для более эффективного разделения конгенов ПХБ. Так, в работах [65–67] в качестве неподвижной фазы предложено использовать ионные жидкости, привитые к полисилоксанам. Колонки с такими фазами показали наиболее эффективное разделение конгенов ПХБ по сравнению с разделением на колонках с фазами DB-5-MS или SPB-Octyl (диметилполисилоксан, 50 масс.% октильных групп).

Ранее для эффективного разделения конгенов ПХБ были использованы приёмы с параллельной конфигурацией двух колонок (параллельная ГХ). При этом разделение ведут при параллельном вводе пробы с ПХБ на две колонки с различными фазами с последующим анализом в условиях ГХ-ЭЗД [68–70]. Такой подход позволяет конгенеры, неразделившиеся на одной колонке, разделить на другой. Недостатком метода параллельной ГХ является необходимость строгой идентичности длины и внутреннего диаметра обеих колонок, а также использования одного режима программирования температуры колонок. Поэтому такой способ разделения ПХБ не нашел широкого применения.

В последнее время все большее использование находит многомерная ГХ (ГХ-ГХ) с двумя капиллярными колонками с неподвижными фазами различной полярности. Такой метод позволяет более эффективно решить проблему соэлюирования и разделения конгенов ПХБ, а также отделять конгенеры ПХБ от мешающих компонентов при анализе сложных матриц [51, 71–74]. В этом случае образец или часть образца, неразделённые на первой колонке, переносятся на другую колонку посредством «вырезания» интересующей

области пиков, где разделение завершается. Для переноса используют переключатель Динса или криогенный модулятор. Первая колонка обычно длиной 30–50 м и содержит неполярную фазу (например, SE-54, CP-Sil 8, HP-5), вторая колонка очень короткая (0,5–1,5 м) с более полярной фазой. Анализируемые вещества из 1-й колонки на короткий промежуток времени удерживаются (часто криогенно) в модуляторе, а затем высвобождаются при нагревании для разделения на второй колонке. В модуляторе происходит фокусировка пиков, что повышает чувствительность системы. Различие в селективности двух фаз позволяет достичь большей эффективности разделения.

Полное разделение технических смесей ПХБ впервые было проведено в 1988 г. при использовании двух капиллярных колонок SE-54 и OV-210 (метилполисилоксан, 50 масс.% трифторпропильных групп) [75]. Так, на колонке SE-54 совместно элюировались конгенеры ПХБ 37/ПХБ 42/ПХБ 59, ПХБ 77/ПХБ 110, ПХБ 118/ПХБ 123/ПХБ 149, ПХБ 105/ПХБ 132/ПХБ 153, ПХБ 126/ПХБ 129/ПХБ 178, ПХБ 156/ПХБ 171/ПХБ 202, ПХБ 157/ПХБ 173/ПХБ 200, причём их времена удерживания различались всего на 0,01-0,1 мин. Используя колонку OV-210, удалось разделить указанные смеси конгенов ПХБ и разница их времён удерживания составила 0,5-1,0 мин. В работе [32] провели сравнение разделения смеси 209 конгенов ПХБ и смеси ПХБ «Арохлор 1242» с использованием хроматографа, позволяющего проводить как одномерную ГХ, так и двумерную ГХ-ГХ. В качестве колонки для одномерной ГХ и первой для двумерной использовали DB-5, в качестве второй – ВРХ-70 (полифениленсилоксан 70 масс.% цианопропильных групп). Несмотря на то, что при использовании двух колонок происходит некоторое смещение и увеличение времён удерживания конгенов ПХБ по сравнению с разделением на одной колонке, этот приём позволяет разделить те группы конгенов, которые не разделились на одной колонке.

В статьях [33, 76–83] описаны аналогичные приёмы эффективного разделения конгенов ПХБ. с использованием колонок с различными фазами. Так, для разделения смесей ПХБ в качестве первой использовали колонки с

фазой DB-XLB, в качестве второй - колонки с фазой бисцианопропилсилоксан (SP-2340 или ВРХ-70) или жидкими кристаллами (LC-50) [76, 84]. Известно, что колонки с фазами на основе жидких кристаллов показывают лучшие и более четкие характеристики разделения [85]. Установлено, что более эффективными являются системы колонок DB-XLB/LC-50 – в этом случае был разделен 181 конгенер ПХБ. В работе [86] для разделения токсичных копланарных конгенов (не содержат атомы хлора в *орто*-положении относительно простой С-С связи бифенила или содержат один атом хлора в *орто*-положении) ПХБ 77, ПХБ 105, ПХБ 118, ПХБ 126, ПХБ 156 и ПХБ 169, в качестве первой использовали колонку с LC-50, а второй – колонку с неполярной с фазой ВРХ-5 (полисилфениленсилоксан, 5 масс.% фенильных групп). В результате использования такой комбинации получено полное разделение пиков исследуемых конгенов ПХБ и двадцатикратное увеличение соотношения *сигнал-шум* по сравнению с одномерной ГХ. В исследовании [87] для определения моно-*орто*-хлорбифенилов (ПХБ 60, ПХБ 74, ПХБ 114, ПХБ 123, ПХБ 157, ПХБ 167, ПХБ 189) без предварительного отделения от других конгенов ПХБ в смесях «Арохлор» применили систему колонок Ultra 2 (аналог НР-5) и FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом). В работе [88] для разделения конгенов ПХБ в смесях «Арохлор 1242» и «Арохлор 1260» в качестве первой использовали колонку DB-5, а второй – ВРХ-70 или ионной жидкостью П-36 (1,12-ди(трипропилфосфоний)додекан-бис(трифторметансульфонил)имид). Показано, что колонка П-36 является более полярной и селективной, чем ВРХ-70, поэтому с ее использованием достигается практически полное разделение конгенов ПХБ в смесях «Арохлор».

Для определения ПХБ при совместном присутствии с различными классами галогенсодержащих загрязнителей (пестицидами, полихлорированными дифениловыми эфирами, ПХДД, ПХДФ, полихлорированными нафталинами и терфенилами) исследовали комбинации различных колонок [89, 90]. Так, в [89] первой использовали колонку с фазой

ZB-5, HT-8, DB-17 или BP-10, второй – HT-8, BPX-50 (фенилметилполисилоксан, 50 масс.% фенильных групп) или Carbowax (полиэтиленгликоль). В зависимости от загрязнителей предложены разные комбинации колонок: для отделения ПХБ от полихлорированных дифениловых эфиров, ПХДД, ПХДФ предложено использовать систему колонок HT-8 и BPX-50, для отделения от полихлорнафталинов – DB-17 и HT-8. В работе [90] для разделения ПХБ от других поллютантов использовали систему колонок InterCap 5MS/Sil (аналог HP-5) и BPX-50. Показано, что в этих условиях можно разделить практически все исследованные загрязнители.

Использование двумерной ГХ-ГХ для полного разделения всех 209 конгенов ПХБ является дорогостоящей и трудоемкой процедурой. Поэтому на практике обычно используют одну капиллярную колонку, при этом некоторые конгены остаются неразделёнными.

Еще одной сложной задачей является разделение конгенов ПХБ, являющихся атропоизомерами или энантиомерами. Это конгены, которые образуются в результате ограниченного вращения молекулы вокруг простой С-С связи бифенила. Из 209 конгенов ПХБ аксиальную хиральность в непланарных конформациях проявляют 78 конгенов [91, 92]. Наиболее часто определяют атропоизомеры ПХБ 84, ПХБ 91, ПХБ 95, ПХБ 132, ПХБ 149. Исследование атропоизомеров ПХБ очень важно для понимания энантиоселективных процессов аккумуляции и биodeградации ПХБ в объектах окружающей среды и живых организмах.

Для разделения энантиомеров ПХБ используют колонки с хиральными неподвижными фазами на основе производных циклодекстрина в различных видах хроматографии: в суперкритической флюидной хроматографии [93], одномерной ГХ [94, 95] или как одну из колонок в двумерной ГХ-ГХ [96–98]. Много обобщающей информации по анализу энантиомеров ПХБ представлено в [23]. В работе [99] показано, что наряду с Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием существует и комплексообразование ПХБ с циклодекстрином. В статьях [98, 100] показано использование нескольких

хиральных колонок, содержащих модифицированный циклодекстрин, для исследования порядка элюирования и разделения 19 энантиомеров ПХБ как друг от друга, так и для отделения их от других ахиральных конгенов ПХБ. В работе [101] при разделении с использованием трех колонок с хиральными фазами проведено определение энантиомеров ПХБ 91, ПХБ 95, ПХБ 136, ПХБ 149, ПХБ 174, ПХБ 176 и ПХБ 183 в болотных отложениях, беспозвоночных, кормовых и различных видах рыб. В исследовании [97] с использованием ГХ-ГХ при комбинации колонки с фазой на основе  $\beta$ -циклодекстрина и колонки с фазой, содержащей жидкие кристаллы (LC-50), показано успешное разделение 6 атропоизомеров в смеси, состоящей из 144 конгенов. Для одновременного разделения энантиомеров ПХБ и их метилсульфониловых метаболитов ( $\text{MeSO}_2$ -ПХБ) методом ГХ-ГХ использовали комбинацию колонок, где в качестве первой использовали колонку VF-5 (аналог HP-5), а второй – хиральную колонку BGB-176SE на основе циклодекстрина [102].

*Способы детектирования.* Для анализа ПХБ в зависимости от объекта и целей исследования, а также ожидаемых содержаний ПХБ применяют различные типы детекторов.

Пламенно-ионизационный детектор используют для определения ПХБ в объектах с заведомо высоким содержанием ПХБ. Так как ПИД является неселективным и имеет высокий предел определения ПХБ этот детектор применяют, в основном, для выявления составов технических смесей ПХБ как в одномерной ГХ [102-104], так и двумерной ГХ-ГХ [32]. Преимуществом определения ПХБ с ПИД является одинаковый отклик детектора к конгенам ПХБ с одним и тем же числом атомов хлора, а также близкие значения теоретических и экспериментальных поправочных коэффициентов ПИД к таким конгенам [103].

Для определения низких содержаний ПХБ в биологических средах или объектах окружающей среды используют ЭЗД, так как этот детектор наиболее чувствителен и селективен к галогенсодержащим органическим соединениям [2, 22, 87, 105–109]. Отклик ЭЗД зависит от числа атомов хлора и их

расположения в бифенильных кольцах конгенов ПХБ [110]. Также ЭЗД чувствителен к фталатам, серу- и нитросодержащим органическим веществам, которые могут присутствовать в воде, почве или биоте, поэтому при детектировании с ЭЗД необходима тщательная пробоподготовка: удаление мешающих соединений, селективное извлечение ПХБ из матриц сложного состава, очистка и подготовка пробы к анализу. Так, для очистки от примесей перед анализом пробы пропускают через различные сорбенты: оксид алюминия [111], активированный уголь или силикагель [84].

Все недостатки (небольшой линейный диапазон, чувствительность к мешающим веществам и др.) практически отсутствуют в микро-ЭЗД [112]. Поэтому при анализе с помощью двумерной ГХ-ГХ используют в основном микро-ЭЗД [33, 84, 113–115].

Все большее применение для определения ПХБ в различных объектах находит МС. Этот способ детектирования позволяет определять молекулярную массу анализируемого вещества, а, используя данные баз масс-спектров соединений (например, NIST), можно провести его идентификацию или предположить его структуру. Кроме того, при сканировании по селективным ионам (режим SIM) можно провести отделение анализируемого вещества от мешающих соединений. В связи с этим МС позволяет идентифицировать и количественно определять ПХБ на уровне следовых содержаний и различать соэлюирующиеся конгены [46, 47, 116–119]. В настоящее время разработано большое количество масс-спектрометров с использованием различных видов ионизации [120].

Наиболее часто при рутинных анализах ПХБ используют МС-ЭИ [121, 122]. Так как атом хлора существует в природе в виде двух стабильных изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  в соотношении 3:1, то все ионы, содержащие атомы хлора, проявляются в масс-спектре в виде двух и более пиков (мультиплетов), различающихся на две массовые единицы. При этом распределение относительных высот и число пиков в мультиплете определяется количеством атомов хлора, содержащихся в ионе [123, 124]. Для масс-спектров всех

конгенов ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов  $[M]^+$  высокой или максимальной интенсивности. Фрагментация молекулярного иона проходит путем последовательного отрыва  $Cl\cdot$  и/или  $HCl$ . После отрыва всех атомов хлора происходит распад бифенильной структуры [124]. Хотя масс-спектры конгенов ПХБ с одинаковым числом атомов хлора, в основном, подобны, тем не менее, проводятся исследования по определению каких-либо отличий масс-спектров в зависимости от строения или расположения атомов хлора в конгенерах. В работах [121, 125] при исследовании масс-спектров конгенов ПХБ с одинаковой степенью хлорирования найдены значительные отличия в интенсивностях пиков ионов  $[M-Cl]^+$  и  $[M-2Cl]^+$  по отношению к интенсивности пиков в кластере молекулярного иона  $[M]^+$ . В работе [64] проведено исследование влияния *орто*-эффекта расположения атомов хлора в 209 конгенерах ПХБ на интенсивность пика иона  $[M-Cl]^+$ . Показано, что в масс-спектрах конгенов ПХБ, имеющих атомы хлора в 2,2'- и 2,2',6-замещенных положениях, значения *орто*-эффекта, рассчитанные как  $([M-Cl]^+/[M]^+ \times 100)$ , находились в диапазоне от 17% до 94%. В масс-спектрах конгенов ПХБ, имеющих атомы хлора в 3,3' или 4,4'-положениях, интенсивность пика иона  $[M-Cl]^+$  уменьшается или пик этого иона отсутствует. В статье [126] использовали влияние *орто*-эффекта в конгенерах ПХБ для определения загрязнения рыбы этими поллютантами. В работе [122] проведено сравнение масс-спектров ЭИ, зарегистрированных при температуре масс-спектрометрического источника при 230 и 300 °С. Показано, что в таких масс-спектрах с увеличением температуры источника пик молекулярного иона остается максимальным, но уменьшается относительная интенсивность пиков фрагментарных ионов.

Для повышения чувствительности и селективного определения ПХБ в природных и биологических объектах используют ГХ/МС-ХИОИ [126–129], так как в режиме ХИ галогенсодержащие соединения образуют в основном отрицательно заряженные ионы [128]. Ионизация молекулярных ионов зависит от количества и расположения атомов хлора в конгенерах ПХБ. Так, в масс-

спектрах ГХ/МС-ХИОИ моно-, ди- и трихлорбифенилов преобладают пики с  $m/z$  35 и 37, а в масс-спектрах конгенов, содержащих более четырёх атомов хлора, наиболее интенсивен пик молекулярного иона [130, 131]. Использование ХИОИ позволяет определять ПХБ на очень низком уровне концентраций. При сравнении ПрО трех копланарных ПХБ в природных объектах показано, что в случае ГХ/МС-ХИОИ ПрО на порядок превышает ПрО при анализе в режиме ГХ/МС-ЭИ при сканировании по селективному иону ( $10^{-10}$  и  $10^{-9}$  г/л, соответственно) [132]. В статье [133] при определении ПХБ 153 в растворах установлено, что ПрО составляют при использовании ГХ/МС-ЭИ, ГХ/МС-ХИОИ и ГХ-ЭЗД -  $76 \cdot 10^{-11}$ ,  $30 \cdot 10^{-12}$  и  $70 \cdot 10^{-12}$  мг/мл, соответственно. Таким образом, показано, что чувствительность ГХ/МС-ХИОИ сравнима с чувствительностью ГХ-ЭЗД.

В работе [134] описано определение полигалогенированных соединений, в том числе ПХБ, в биологических пробах морских животных двумя способами: ГХ/МС-ЭИ в режиме SIM и ГХ/МС-ОИЗЭ. Показано, что по сравнению с ГХ/МС-ЭИ использование ГХ/МС-ОИЗЭ позволяет получать более «чистые» хроматограммы за счет исключения мешающего влияния примесей из образцов. Кроме того, повышается селективность и чувствительность детектирования к ПХБ.

Использование ГХ/МСВР позволяет разделять ионы с высокой точностью значения молекулярной массы. Такой метод обеспечивает высокую селективность и разрешение пиков конгенов ПХБ, брутто-формулы которых отличаются на два атома хлора. Так, например, в масс-спектрах гексахлорбифенилов присутствуют пики ионов с  $m/z$  289,9038, которые образуются в результате отрыва  $[M-2Cl]^+$ , а молекулярная масса тетрахлорбифенилов составляет  $m/z$  289,9224. Такая разница масс позволяет разделить тетра- и гексахлорбифенилы при их совместном элюировании. В работе [135], показано, что использование ГХ/МСВР для анализа образцов почв, содержащих ПХБ, показывает лучшие результаты качественного и количественного определения ПХБ по сравнению с методом двумерной ГХ-ГХ-

ЭЗД. При анализе природных вод и донных отложений, загрязненных ПХБ и ПБДЭ, показано, что ГХ/МСВР позволяет селективно разделять не только соиллюирующиеся ПХБ и ПБДЭ, но и неразделенные конгенеры ПХБ [136]. Сравнение определения ПХБ МС низкого и высокого разрешения показало увеличение чувствительности определения в 2-3 раза [137].

Для анализа ПХБ, особенно токсичных конгенов ПХБ, используют масс-спектрометр, снабженный ионной ловушкой. Ионная ловушка «удерживает» ионы заданных масс, что повышает чувствительность такого метода и позволяет точно установить на уровне пикограммов (пг) содержание ПХБ в образцах. В отличие от МС-ЭИ, где ПрО понижают с помощью SIM, использование ионной ловушки позволяет получить масс-спектр во всем интервале сканирования масс для низких концентраций [138]. Так, ПрО ПХБ в рыбе и моллюсках составляют для ионной ловушки в сочетании ГХ/МС-МС 1,0-5,0 пг/г, для ГХ-ЭЗД – 1,0-4,0 пг/г, для ГХ/МСВР – 0,1-2,0 пг/г [139]. В работе [140] ионная ловушка скомбинирована с микрочипами источников ХИ при атмосферном давлении и фотоионизации. В обоих типах ионизаций характеристичным регистрировался пик иона  $[M-Cl+O]^+$ . Предел определения стандартных ПХБ в загрязненных почвах при сканировании по характеристичному иону сравним с ПрО методом ГХ-ЭЗД.

В последнее время появилось все больше публикаций об использовании ГХ/МС-ВП для определения следовых содержаний ПХБ. За счет регистрации масс в полном диапазоне повышается чувствительность, точность определения массы и разрешающая способность такого анализатора. Использование ГХ/МС-ВП позволяет достоверно определять и идентифицировать ПХБ в сложных объектах в присутствии большого количества других загрязнителей (пестицидов, ПБДЭ) [141–143]. Высокая рабочая скорость записи масс-спектров (до 500 спектров в 1 секунду) обусловила широкое использование времяпролетных детекторов в двумерной ГХ-ГХ [144–149]. Так, например, в работе [147] с помощью ГХ-ГХ/МС-ВП удалось разделить и точно определить 160 пестицидов, 12 диоксиноподобных ПХБ и 12 ПАУ в винограде и вине в

течение 38 минут с 85%-ой достоверностью масс-спектров по библиотеке масс-спектров NIST. А в статье [148] с использованием комбинации колонок Rtx-PCB и Rxi-17 и МС-ВП удалось разделить 200 конгенов из 209, только 9 конгенов элюировались совместно (ПХБ 20/ ПХБ 21 / ПХБ 33, ПХБ 65 / ПХБ 62, ПХБ 160 / ПХБ 163, ПХБ 201/ ПХБ 204). С помощью такого подхода провели полное разделение конгенов ПХБ в смесях «Арохлор 1254» и «Арохлор 1260» и надежно определено 120-137 конгенов ПХБ при анализе биопроб морских рыб. Для уменьшения размеров прибора и возможности использования ГХ/МС-ВП для определения ПХБ в полевых условиях предложены миниатюрные масс-спектрометры с время-пролётным анализатором [150, 151]. Было показано, что в этом случае за 5 мин с обнаружением на уровне 1 ppb можно разделить и проанализировать 66 конгенов ПХБ. В работе [152] проведено сравнение использования ГХ/МС-ВП с ЭИ и с ХИАД для анализа многокомпонентных образцов. Показано, что в отличие от масс-спектров ЭИ масс-спектры ХИАД содержат меньше пиков фрагментарных ионов и можно проводить более точную идентификацию на основе только пика молекулярного иона. Такой подход позволил расширить диапазон определяемых соединений. Так, в водных объектах при анализе с помощью ГХ/МС-ВП-ЭИ было обнаружено 170 загрязнителей (пестициды, ПХБ, ПАУ, ПБДЭ), а при анализе ГХ/МС-ВП-ХИАД было обнаружено на 85 загрязнителей больше (полихлорнафталины, противомикробные средства и др.). Для прямого определения ПХБ в водных средах предложено использовать ГХ/МС-ВП с реакцией переноса протона [153]. В этом случае не требуется пробоподготовка водного образца. Идентификация ПХБ проводится по измерению точной молекулярной массы и изотопному распределению атомов хлора. Использование ГХ/МС-ВП с мультифотонной ионизацией [154–157] позволяет получать масс-спектры ПХБ с минимальной фрагментацией молекулярного иона. За счет этого появляется возможность более точного определения ПХБ при совместном содержании с другими загрязнителями в различных средах (почве, воде и т.д.) [154, 155]. Подбором типов лазера можно

провести селективное определение ПХБ [156, 157]. Так, например, при излучении 266 нм пикосекундного Nd:YAG-лазера (1064 нм) гептахлорбифенилы не обнаруживались, а при излучении 213 нм – можно определять от ди- до октахлорбифенилов с ПрО до нескольких пикограмм для каждого конгенера ПХБ [156].

С помощью ГХ/МС-МС можно разделять и идентифицировать совместно элюирующиеся загрязнители различной природы в образцах сложного состава, которые не разделяются методом ГХ/МС [158–160]. Использование тандемной МС-МС позволяет получать масс-спектры не только с фрагментацией молекулярного иона, но и с фрагментацией осколочных ионов. Такие спектры очень полезны при проведении структурных исследований. Также улучшается возможность отделения и более точной идентификации (по молекулярному и выбранному ионам) соединений в образцах на уровне следовых содержаний. Так, в исследовании [161] с помощью МС-МС определены следовые количества токсичных конгенов ПХБ 77, ПХБ 126 и ПХБ 169 в биологических матрицах и ПрО для них составил  $6 \cdot 10^{-11}$ ,  $3 \cdot 10^{-10}$  и  $2 \cdot 10^{-10}$  мг/мл, соответственно. Чаще всего для ГХ/МС-МС используют МС-ТрК [162–169]. В работе [170] показано, что использование МС-ТрК в режиме ХИОИ понижает ПрО ПХБ в образцах тканей человека в 10 раз по сравнению с определением в режиме МС-ТрК-ЭИ – 0,03 и 0,25 нг/г, соответственно. В статье [171] проведено исследование определения ПХБ в молочном порошке тремя способами: ГХ/МС-ЭИ, ГХ/МС-ТрК, ГХ-ГХ/МС-ТрК. Показано, что в зависимости от определяемых содержаний ПХБ возможно использование каждого способа. Следовые содержания надежнее определять с помощью ГХ-ГХ/МС-ТрК. В работах [172–174] представлены данные по сравнению использования ГХ/МС-МС и ГХ-МСВР для определения ПХБ, ПХДД и ПХДФ в образцах кормов. Показано, что в обоих случаях определяются следовые содержания ПХБ, но с использованием ГХ/МС-МС возможна более точная идентификация при совместном элюировании загрязнителей.

При масс-спектрометрии изотопного разбавления к образцу добавляют  $^{13}\text{C}$ - или  $^{37}\text{Cl}$ -меченый изотоп определяемого конгенера ПХБ и измеряют соотношение меченого и немеченого соединений с помощью МС [175–179]. Использование  $^{13}\text{C}$ -меченных конгенов ПХБ позволяет надежно определять ПХБ на уровне 1 ppt в биологических средах при совместном присутствии с ПХДД и ПХДФ [177]. В статье [178] исследовано определение ПХБ с добавлением  $^{37}\text{Cl}$ -меченых стандартов ПХБ в образцы почвы с использованием четырех различных масс-спектрометрических способов: ГХ/МС-ИСП, ГХ/МС-ТрК-ИСП, ГХ/МС-ХИОИ, ГХ/МС-ТрК-ЭИ. Показано, что методом ГХ/МС-ТрК-ЭИ достигается наиболее точное обнаружение каждого конгенера ПХБ при анализе реальных образцов. Более высокая чувствительность получена при использовании ГХ/МС-ХИОИ. Использование ГХ/МС-ИСП и ГХ/МС-ТрК-ИСП для определения ПХБ не дает никаких преимуществ перед методом ГХ/МС-ТрК-ЭИ. В работе [179] проведено сравнение количественного определения ПХБ при расчете по  $^{13}\text{C}$ - и  $^{37}\text{Cl}$ -меченым стандартам. Показано, что в обоих случаях степень извлечения ПХБ из сертифицированных образцов морских отложений и тканей рыб была одинаковой (98–109%). Но лучшая воспроизводимость результатов по трем измерениям была получена с использованием  $^{13}\text{C}$ -меченного стандарта. Наибольшее совпадение с сертифицированными значениями содержания ПХБ было получено с использованием  $^{37}\text{Cl}$ -меченного стандарта. Основное ограничение этого метода – высокая стоимость меченых соединений, а иногда – их отсутствие в каталогах ведущих компаний-производителей химических реагентов.

Метод изотопного анализа позволяет определить изотопный состав (соотношение  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  или  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) для каждого индивидуального пика конгенера ПХБ на хроматограмме при анализе ПХБ в различных объектах. В статье [180] показано, что значения соотношения  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  для конгенов ПХБ меняются в широком диапазоне: для 18 конгенов соотношения  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  лежат в интервале 0,0019-0,0035. А при анализе технических смесей «Арохлор 1242», «Арохлор 1254» и «Клофен А30», полученных на разных предприятиях, одни и

те же конгенеры имеют схожие соотношения  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ . Сравнение соотношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в конгенерах ПХБ, входящих в состав технических смесей, позволяет не только определять технические смеси ПХБ, которыми загрязнены объекты окружающей среды [181], но и проследить метаболизм ПХБ и трофическую цепь загрязнения ПХБ рыб и донных отложений [182]. Расчет содержания хлорорганических соединений с помощью метода изотопного анализа совершенствуется, предлагаются новые подходы к оценке отношения изотопов [183].

В работе [184] для исследования сложной смеси, содержащей *n*-алканы, ПАУ, ПХБ и бензотиофены, использовали ГХ/МС-ИО. Прибор был модифицирован камерой сгорания и расчет содержания аналитов проводили на основании соотношения  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ .

## 1.2 Количественный анализ ПХБ

Количественную оценку содержания ПХБ в различных объектах проводят несколькими приёмами: определяют содержание общего количества ПХБ, отдельных конгенов или групп конгенов ПХБ. Для определения общего количества ПХБ в объекте применяют методы перхлорирования и гидродехлорирования. При перхлорировании все присутствующие в образце ПХБ переводят в декахлорбифенил под действием хлорирующего агента пентахлорида олова ( $\text{SbCl}_5$ ) и анализ проводят методом ГХ-ЭЗД [1, 12, 185–189, 186]. При гидродехлорировании все конгенеры ПХБ, извлеченные из образцов, восстанавливают с помощью алюмогидрида лития ( $\text{LiAlH}_4$ ) до бифенила и определение проводят методом ГХ-ПИД [1, 185]. В работе [190] при определении смесей «Арохлор 1248» и «Арохлор 1260» в водных образцах проводили гидродехлорирование с использованием биметаллических катализаторов –  $\text{Fe}/\text{Pd}$  и  $\text{Mg}/\text{Pd}$ .

Для более точного определения качественного и количественного состава ПХБ, загрязняющих объекты, применяют методы: выбранных пиков, с

использованием стандартных образцов индивидуальных ПХБ или вторичных стандартов. В настоящее время доступны стандарты всех 209 конгенов ПХБ. За рубежом производят охарактеризованные и сертифицированные стандартные образцы технических смесей марок «Арохлор», индивидуальных конгенов ПХБ и растворов индивидуальных конгенов ПХБ и их смесей [191, 192]. При использовании метода выбранных пиков в одинаковых условиях проводят анализ стандартного образца и анализируемого объекта, выбирают один или несколько разделенных пиков, чтобы представить всю смесь ПХБ, на хроматограммах измеряют площади выбранных пиков и вычисляют общее содержание ПХБ [193–197]. Метод на основе стандартных образцов индивидуальных конгенов ПХБ используют для рутинных анализов. При выборе конгенов, дающих наиболее полезную информацию, существует два основных подхода: либо определение тех конгенов, которые обычно присутствуют в смесях в относительно высоких концентрациях, либо конгенов, наиболее важных с точки зрения токсикологии. В первом случае наиболее часто определяют конгены ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153 и ПХБ 180, являющиеся представителями конгенов различной степени хлорирования (от трёх до семи) и обычно присутствующие в большинстве образцов технических смесей. Для оценки потенциальной токсичности объектов окружающей среды и биоты определяют только наиболее токсичные конгены ПХБ 77, ПХБ 81, ПХБ 105, ПХБ 114, ПХБ 118, ПХБ 123, ПХБ 126, ПХБ 156, ПХБ 157, ПХБ 167, ПХБ 169, ПХБ 189 [2, 7, 11, 47, 70]. В статьях [2, 198–201] приведены данные по выделению и анализу в различных образцах самых токсичных конгенов ПХБ. При использовании методов на основе вторичных стандартов, в качестве которых используют охарактеризованные технические смеси, обычно марок «Арохлор». Поскольку ни одна из колонок не разделяет полностью все составляющие смеси конгены ПХБ, для каждого пика, разделенного в выбранных условиях ГХ, указывают структуры элюирующихся ПХБ и их содержание в продукте [12, 14, 16, 17, 19, 202, 203]. Вторичные стандарты особенно полезны для количественного

анализа образцов, в составе которых не произошло заметных изменений под действием внешних факторов.

С использованием МС часто определяют группы изомеров, отличающихся степенью хлорирования. ПХБ детектируют, идентифицируют группы по степени хлорирования, определяют концентрации каждой группы и оценивают общее содержание ПХБ как сумму концентраций хлорированных групп.

### 1.3 Методы и способы извлечения ПХБ

Для извлечения ПХБ из различных матриц: объектов окружающей среды (воздух, вода, почва, донные отложения), биологических сред и объектов, масел (пищевые, трансформаторные) и др. используют множество приемов и способов в зависимости от многокомпонентности исходного объекта анализа и предполагаемого уровня содержания ПХБ в нем [204].

Экстракция (извлечение) является первым необходимым этапом при анализе любых объектов. Наиболее часто используется метод ЖЭ. Данный метод требует большого расхода растворителей, которые после использования необходимо утилизировать, при этом часто требуется несколько часов для получения удовлетворительной степени экстрагирования вещества. Тем не менее, этот метод используется в качестве сравнительного при исследовании других способов извлечения [205–208].

При извлечении ПХБ из жидких сред ЖЭ проводят ручным встряхиванием образца с органическим растворителем в делительной воронке или используют автоматизированный экстрактор [207]. Традиционно в качестве экстрагентов применяют неполярные растворители – гексан, ДХМ, циклогексан, толуол, гептан, *изо*-октан, смеси *ацетон : гексан*, *гексан : ДХМ*, *ДХМ : диэтиловый эфир* [209–211].

В работе [212] проведено исследование возможности использования в качестве экстрагента гексана, смесей *гексан : ацетон*, *этанол : диэтиловый*

*эфир* : *гексан* и *метанол* : *хлороформ* для выделения ПХБ из образцов молока. Показано, что система *этанол* : *диэтиловый эфир* : *гексан* лучше всего позволяет отделить ПХБ, при этом достигается наименьшее влияние липидов молока на извлечение.

Проводится поиск и возможность использования полярных растворителей в качестве экстрагентов. Так, в работе [213] исследованы системы *гексан* : *ацетонитрил*, *гексан* : *ДМФА*, *гексан* : *ДМСО*, *гексан* : *этиленгликоль* для извлечения ПХБ из водных объектов. Показано, что система *гексан* : *ДМСО* позволяет селективно отделять ПХБ от других хлорорганических продуктов (ГХЦГ, ТХБ и др.)

Ускоренная экстракция растворителями/субкритическая экстракция (pressurized liquid extraction/accelerated solvent extraction) представляет собой новый автоматизированный метод экстракции. В этом методе используются преимущества влияния температуры на кинетику экстракции и для его выполнения требуются небольшие количества растворителя. Время экстракции сокращается до нескольких минут, так как процесс протекает при более высоких температурах и давлении, чем при обычных методах экстракции. Данный вид экстракции значительно ускоряет пробоподготовку в целом и поэтому находит все большее применение для экстракции пищевых продуктов, в контроле окружающей среды и для других типов твердых и полутвердых образцов, позволяя сокращать время экстракции с нескольких часов до минут в зависимости от исходной матрицы. В качестве экстрагентов используют ДХМ [214, 215], *гексан* или смесь *гексан* : *ацетон* [208, 216–218], *толуол* [219], смесь *гептан* : *ДХМ* [220], *гексан* : *ДХМ* [221, 222], *этилацетат* : *метанол* [223].

При сравнении с извлечением с помощью аппарата Сокслета метод ускоренной экстракции растворителями показывает лучшие результаты: процент извлечения составляет 95–100%, используется 10–40 мл растворителя [207, 208, 219, 224].

Метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) позволяет проводить извлечение ПХБ из рыбы, почв и других сложных по

составу матриц. В этом случае образец помещают в виалу, добавляют воду, ацетонитрил, перемешивают и центрифугированием отделяют органический слой. Такой подход упрощает процедуру извлечения, но требует дополнительной очистки экстракта. Перемешивание проводят от 30 мин до 24 ч, а в качестве высаливателя используют хлорид натрия, сульфат натрия или сульфат марганца, в зависимости от состава исходной матрицы (наличие липидов, других загрязняющих органических веществ и т.д.) [225–230]. Степень извлечения составляет 80–100%.

Другой разновидностью ЖЭ является СФЭ (supercritical fluid extraction). В основном в качестве экстрагента используют диоксид углерода [231–235]. В работе [236] для извлечения ПХБ из воды и донных отложений применили диметиловый эфир, а в работе [237] для извлечения ПХБ из устриц применили фреон R134a. Время СФЭ составляет до 2 ч, по сравнению с 13–24 ч при экстракции с помощью аппарата Сокслета.

В работе [238] проведено сравнение с извлечением ПХБ из морских животных СФЭ фреоном и экстракцией в аппарате Сокслета (смесью *гексан : ацетон*) и показаны практически одинаковые результаты. А при сравнении СФЭ диоксидом углерода и экстракции в аппарате Сокслета с использованием в качестве экстрагента гексана установлено, что степень извлечения ПХБ из почвы экстракцией в аппарате Сокслета достигает 95%, а с использованием СФЭ – до 50%. При извлечении ПХБ из образцов листьев деревьев, иголок хвойных деревьев, наоборот, с использованием экстракции в аппарате Сокслетом степень извлечения составляет 85–95% в зависимости от степени хлорирования ПХБ, а при использовании СФЭ все ПХБ экстрагируются на 95–97% [238]. При сравнении экстракции ПХБ с помощью СФЭ диоксидом углерода и при УЗ-извлечении гексаном показаны одинаковые результаты [235].

Добавление к СФЭ-экстрагенту в качестве органического модификатора метанола позволяет увеличить давление и температуру, при этом процент

извлечения ПХБ увеличивается в два раза, а время экстракции уменьшается [239, 240].

В работах [241, 242] применяется методика одновременной СФЭ с последующим каталитическим разложением ПХБ в присутствии полимер-стабилизированных палладиевых наночастиц.

Использование жидкостной экстракции с УЗ обработкой (ultrasonic extraction) позволяет сократить количество используемого растворителя и время экстракции с нескольких часов до минут [243–246]. В работах [247, 248] проведено сравнение УЗ-извлечения и ускоренной экстракции растворителями из растительных образцов и показано, что при ускоренной экстракции достигаются лучшие результаты и увеличение извлечения с 73 до 103%. Также показано, что хотя при сонолитическом процессе могут образовываться радикалы, но при УЗ-извлечении ПХБ из загрязненных почв не происходит каких-либо химических превращений с ПХБ, в частности дехлорирования [249].

Жидкостная экстракция в микроволновом поле (microwave-assisted extraction) также используется для повышения эффективности извлечения ПХБ из твердых матриц (сорбентов, почв, донных отложений, твердых отходов, биологических тканей) и сокращения времени извлечения и объемов растворителя [250–253]. В качестве экстрагента используют ДХМ [252], *ацетон : циклогексан* [253], *ацетон : гексан* [251]. При этом микроволновая энергия составляет от 30 до 200 Вт. Процент извлечения при экстракции в микроволновом поле был сопоставим с СФЭ.

Для выделения ПХБ из водных сред или биологических матриц используют мембранную экстракцию растворителями (membrane-assisted solvent extraction) [254, 255]. В качестве мембраны используют полипропиленовую пленку, в качестве растворителя смесь *гексан : ацетон* (9:1). В этом случае процент извлечения может достигать 99,6% [254].

В работе [255] совмещено использование извлечения ПХБ из биологической матрицы с помощью экстракции в микроволновом поле с

последующей очисткой и концентрированием посредством мембранной экстракции. В этом случае процент извлечения составил от 74 до 100%, в зависимости от степени хлорирования ПХБ.

В последнее время все большее развитие получают различные приемы ЖФМЭ/ЖЖМЭ [256, 257]. Основным преимуществом этого вида экстракции являются меньшие объемы экстрагента (1-50 мкл). Выделяют три основных подхода ЖФМЭ, различающихся способом введения экстрагента в анализируемый раствор: 1) капельную микроэкстракцию, 2) мембранную микроэкстракцию, 3) микроэкстракцию с диспергированием экстрагента. Для извлечения ПХБ нашли применение только два последних способа ЖФМЭ.

В работах [258, 259] извлечение ПХБ из водных объектов проводили с помощью двухфазной мембранной микроэкстракции. Мембрану из полипропилена в виде полого капилляра закрепляют на конце иглы микрошприца и заполняют толуолом или ацетоном. Затем всю систему помещают в анализируемый раствор, выдавливают необходимый объем растворителя и после достижения нужной степени концентрирования экстракт затягивают в микрошприц, снимают капилляр и вводят экстракт в хроматограф. Такой способ позволяет в несколько десятков раз уменьшить расход органического растворителя. Основной недостаток метода – эффект «памяти» мембраны.

Все больше для извлечения ПХБ из водных матриц используют микроэкстракцию с диспергированием экстрагента [260–263]. В этом случае экстрагент растворяют в компоненте-диспергенте, который полностью смешивается с анализируемым раствором. При введении смеси в анализируемый раствор экстрагент выделяют в виде тонкодисперсной эмульсии, что увеличивает общую поверхность обмена, в результате чего межфазовое равновесие устанавливается не более чем за 1 мин. Для отделения экстрагента используют центрифугирование. В качестве экстрагента и диспергента используют хлорбензол и ацетон [260], ацетонитрил и тетрахлорэтан [261] или ацетонитрил и ундеканол [264], соответственно. В

работе [265] для дисперсионной МЭ использовали «легкие» экстрагенты: толуол, *изо*-октан, *n*-гексан, в качестве диспергента – этанол. Для лучшего извлечения применяют ультразвуковое экстрагирование, в этом случае степень извлечения ПХБ составила 80–100%.

В работе [266] используют ЖЖМЭ с вихревым перемешиванием – методика отработана с использованием различных растворителей, времени перемешивания и высаливателей. Установлено, что для экстракции 5 мл водного образца можно использовать лишь 200 мкл хлороформа. Процент извлечения ПХБ составил 85–100%. Для сравнения проведено извлечение ПХБ традиционной ЖЭ с помощью ДХМ. Показано, что степень извлечения ПХБ была одинаковой для обоих способов экстракции, а для среднехлорированных ПХБ процент извлечения при вихревом перемешивании был выше.

Твёрдофазная экстракция позволяет совместить пробоотбор, концентрирование и очистку. Такое комбинирование методов обеспечивает определение более низких содержаний ПХБ в объектах окружающей среды, биоты и т.д., также позволяет проводить пробоотбор в полевых условиях и дает возможность автоматизации анализа. Традиционно ТФЭ проводят с помощью сорбентов в виде сорбционных патронов, картриджей, дисков на основе силикагеля с привитыми С8, С16, С18-группами, флорисила (силикат магния), поливинилбензол-N-винилпирролидона (OASIS) [267–270].

В работе [271] для ТФЭ ПХБ из сыворотки крови провели сравнение 7 типов сорбентов: силикагелей с привитыми NH<sub>2</sub>-, CN-группами и различных полимеров. Показано, что оптимальные результаты получены на полимерном сорбенте Strata-X. Предел определения составил 16-21 нг/г.

Для скринингового анализа ПХБ, хлорорганических пестицидов в плазме человека предложено проводить ТФЭ с помощью сорбентов на основе полистирол-дивинилбензола [272]. В работе [273] в качестве сорбента использовали силикагель, модифицированный пиренбутановой кислотой. Показано, что при определении 23 конгенов ПХБ из сточных вод процент извлечения составил 69–112%. А в работе [274] для ТФЭ ПХБ из водных

образцов в качестве сорбента использовали песок, обработанный плавиковой кислотой. Предел определения составил 0,42–3,69 мг/л.

В качестве сорбентов также используют углеродные наночастицы [275], углеродные наночастицы, модифицированные окисленным ПЭГ или октадециламином [276], микросферы на основе композита из MgO и основного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [277], наночастицы на основе нитрида бора [278].

В работе [279] сорбцию ПХБ из водных образцов проводили с использованием в качестве сорбента кремнезема в виде микросфер. В работе [280] сорбент на основе наночастиц TiO<sub>2</sub> добавляли непосредственно в водный раствор и при перемешивании на магнитной мешалке проводили сорбцию, далее сорбент отделяли от водной матрицы, десорбировали ПХБ гексаном. Процент извлечения ПХБ составил 97–108%. В работах [281–283] представлены автоматические системы для ТФЭ из воды, крови, сыворотки и плазмы человека с использованием сорбентов на основе силикагелей.

Новым способом ТФЭ является дисперсионная ТФЭ. В этом случае сорбент добавляют непосредственно в образец (воды, крови), обрабатывают ультразвуком, затем фильтрованием отделяют сорбент, элюируют, сорбируют органическим растворителем (ДХМ, толуол). В качестве сорбентов используют комбинированные сорбенты на основе MgSO<sub>4</sub>-силикагели [284], тандемные картриджи, состоящие из силикагелей, импрегнированных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и щелочного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [285], и сорбентов импрегнированных первичными или вторичными аминами [286, 287]. В статье [288] описано применение бор-нитридных полых микросфер для извлечения ПХБ из речной воды. Предел определения составил 0,04–0,09 нг/л, процент извлечения 85–101%. В статьях [289, 290] в качестве сорбента применили материал на основе углерод/циркония или бамбуковый уголь.

В статьях [291–293] в качестве твердых сорбентов для дисперсионной ТФЭ использовали сорбенты, с привитыми сложными функциональными группами: сорбент, функционализированный пептидными молекулами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-

PDA-NH<sub>2</sub>; мезопористые амино-наночастицы, модифицированные карбоксиметил-β-циклодекстрином.

В последние годы появились публикации о применении в ТФЭ нанодиспергированных магнитных сорбентов. Процедура заключается в следующем: к анализируемому образцу воды добавляют наносорбент, который на своей поверхности концентрирует примеси, затем с помощью магнита сорбент отделяют от раствора. Десорбцию примесей проводят микроколичеством растворителя, полученный раствор затем анализируют. Активными для извлечения ПХБ являются композитные сорбенты: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-графен [294], Fe(O)/FeO(OH) [295], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/C16 [296], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/C18 [297], хитозан-поли-*мета*-фенилендиамин/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [298], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/сложные эфиры олеиновой кислоты [299]. В статьях [300, 301] в качестве сорбента использовали металлоорганические микросферы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MOF (получены на основе аминифункционализированного лиганда), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co-MONT. Степень извлечения ПХБ из водных образцов составила 86–100%, кратность использования сорбентов достигает 30 раз. В работе [302] для извлечения ПХБ из водных матриц использовали композитный материал, полученный путем связывания хитозана с SiO<sub>2</sub> на поверхности магнитных наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Степень извлечения ПХБ составила 90-107 %.

Твёрдофазная микроэкстракция является наиболее развивающимся способом извлечения ПХБ из различных сред: биологических проб, объектов окружающей среды, пищевых продуктов и т.д. Одним из наиболее применяемых способов ТФМЭ является волоконная ТФМЭ. В качестве покрытий используют чаще всего полидиметилсилоксан [303–306], различные комбинированные покрытия: полидиметилсилоксан/дивинилбензол, полиэтиленгликоль и др.

В работе [307] ТФМЭ ПХБ из водных образцов проводили с использованием монолитного капилляра, подсоединенного вместо иглы к шприцу. В качестве покрытия капилляра используют поли(метилметакрилат-этилендиметилакрилат). Водный образец помещают в шприц и пропускают

через капилляр, затем через капилляр для десорбции пропускают смесь *гексан : ацетон* (1:1) и проводят анализ в условиях ГХ-ЭЗД. Проведена оптимизация условий проведения экстракции в таком варианте по следующим параметрам: скорость пропускания пробы через капилляр, время экстракции и десорбции, объем десорбента, ионная сила и рН водной пробы. Показано, что процент извлечения ПХБ в оптимизированных условиях составил 60–100%.

В статьях [308–310] описана ТФМЭ в заполненной сорбентом игле микрошприца. В качестве сорбционного материала используют силикагель с привитыми С18-группами. Такой вид экстракции дает воспроизводимые результаты, поэтому экстракционный процесс автоматизируют и применяют для анализа ПХБ в образцах сложного состава: кровь, сточные воды, и т.д.

Волоконную ТФМЭ применяют для концентрирования ПХБ в жидкофазном и парофазном вариантах [303, 311–315]. Для извлечения ПХБ исследована возможность применения адсорбционного покрытия из металлорганических сорбентов [311, 316, 317], в том числе наночастиц на основе кадмия (II) (Cd-MONTs) [318], и полидопамина (PDA-MIL-53(Fe)) [319], фенилмодифицированных силикагелей [320] и полианилиновых полимеров, обработанных серной или трифторуксусной кислотой [321, 322].

В работе [323] в качестве покрытия использовали модифицированный полимер на основе наночастиц золота, обработанных октандитиолом (C8-S-AuNPs/SS) и показано, что процент извлечения ПХБ из водных образцов сопоставим с аналогичным при использовании в качестве покрытия полидиметилсилоксана.

В статьях [324, 325] использовано покрытие на основе ионных жидкостей, исследована зависимость экстракции от температуры, времени экстракции, проведено сравнение с извлечением с помощью покрытия полидиметилсилоксаном. Процент извлечения составил 85–125% при концентрации 15 и 60 мкг/л.

В статье [326] в качестве покрытия использован гибридный материал на основе бамбукового угля, модифицированного оксидом железа (III) (bamboo

charcoal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Концентрирование ПХБ из водных образцов проводили в парофазном варианте. Процент извлечения составил 79-90%, предел определения 4,67-22,2 нг/л.

Для анализа ПХБ в поверхностных водах использовали в качестве покрытия органический каркас (CFeCOF), который был синтезирован *in situ* взаимодействием триформилфлороглюцина и 2,5-дихлор-1,4-фенилендиамина на проволоке из нержавеющей стали [327]. Выделение ПХБ из водной среды проводили парофазным анализом. Благодаря высокой пористости покрытия, степень извлечения ПХБ достигает 100%.

Твёрдофазная микроэкстракция на покрытии мешалки (stir bar sorptive extraction) – это новый вид экстракции, в котором в качестве экстрагента используют адсорбционный слой, нанесенный на стержень магнитной мешалки [328, 329]. Наиболее часто в качестве покрытия мешалки используют адсорбционную пленку на основе полидиметилсилоксана [330–332]. В работе [333] описано применение композитного покрытия на основе полианилин/гидроксилсодержащих многослойных углеродных частиц. Такое покрытие применили для определения нитрофенолов и ПХБ в водных (речных) образцах. В работе [334] описано применение композитного покрытия на основе полианилин/циклодекстрина для определения следовых количеств ПХБ в водных образцах.

Для определения ПХБ в сложных матрицах (в образцах тканей рыб) использовали покрытие, содержащее терефталевую кислоту и магнитные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MOF-5(Fe) [335]. Сорбция ПХБ происходит за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия ароматических циклов терефталевой кислоты и ПХБ. Последующее использование магнита позволяет отделить мешалку с сорбированными ПХБ. Сложный состав матрицы не мешает определению ПХБ. В качестве десорбирующего экстрагента используют гексан. За счет высокой сорбционной емкости покрытия на магнитной мешалке достигается 100% извлечение ПХБ из водных и биологических образцов. Основным недостатком такого вида сорбции является время сорбции (от 30 мин до 14 ч) при вращении

900–1200 об/мин и необходимость ручной обработки. В работе [336] в качестве магнитного покрытия использовали лиганды на основе  $Zn_4O(BDC)_3$ , MOF-5 для определения ПХБ в образцах тканей рыб.

В работе [337] для экстракции ПХБ из почвы и донных отложений применили кофемашину Nespresso, для последующего концентрирования экстракта использовали технику твердофазной экстракции на покрытии мешалки. Показано, что процент извлечения составляет 81–120% и сопоставим с ускоренной экстракцией растворителями.

#### 1.4 Образование и анализ производных ПХБ

Многочисленные исследования показывают, что ПХБ в природных объектах и живых организмах могут преобразовываться в различные производные.

Полихлорированные бифенилы могут подвергаться гидроксилированию как под действием природных источников, так и в присутствии антропогенных факторов [338–340]. В результате анализа осадков сточных вод наряду с гидроксипроизводными ПХБ были обнаружены и метоксипроизводные ПХБ. Эти два класса соединений первоначально образуются из ПХБ под действием микробов, присутствующих в осадке, но за время обращения в природе гидрокси- и метоксипроизводные ПХБ могут взаимно превращаться друг в друга, что отмечается постоянным изменением их уровней нахождения в объектах окружающей среды [341].

Образование гидрокси- и метоксипроизводных ПХБ как метаболитов ПХБ показано в работе [342] при использовании табака (*Nicotiana tabacum*) в качестве биологической матрицы. В растительную массу добавляли моно- и дихлорбифенилы и выдерживали в течение 14 дней. Показано, что дихлорбифенилы с сохранением числа атомов хлора преобразуются не только в моногидрокси- и монометоксипроизводные, но и в гидрокси(метокси)-производные.

В живых организмах ПХБ метаболизируют с образованием сначала гидрокси-, а затем различных серусодержащих производных [343].

В статье [344] обнаружено 38 гидроксипроизводных ПХБ, выделенных из плазмы человеческой крови. Структуры идентифицированных гидроксипроизводных ПХБ, в основном, содержат гидрокси-группу в *пара*-положении с атомами хлора у соседних углеродов и в *мета*- и *пара*-положениях противоположного фенильного кольца. Кроме моногидроксипроизводных ПХБ в живых организмах могут образовываться и дигидроксипроизводные ПХБ [345, 346].

В качестве серусодержащих метаболитов ПХБ обнаружены метилтио-, метилсульфоксид-, метилсульфонил- и сульфатные производные ПХБ [347–351]. Установлено, что в женском молоке, тканях человека и животных основными компонентами являются 3- и 4-метилсульфонилпроизводные ПХБ, содержащие атомы хлора в положениях 2,5- или 2,5,6- [352–355]. Показано, что разрушительное воздействие этих метаболитов ПХБ на эндокринную систему связано со снижением уровня гормонов, вырабатываемых щитовидной железой [356]. Локализация метаболитов в различных органах животных организмов (печени, легких, почках, жировой ткани и т.д.) напрямую зависит от расположения атомов хлора в их структуре [357].

В работах [351, 358] показано, что образование в живых организмах сначала гидрокси-, а затем сульфатных производных происходит *in vivo* под действием сульфотрансфераз. Установлено, что сульфатные производные в живых клетках могут гидролизываться и обратно переходить в гидроксипроизводные ПХБ [359]. Изучены пути распространения и выведения сульфатных метаболитов ПХБ [360]. Установлено, что подобно гидроксипроизводные ПХБ, сульфатные производные могут воздействовать на гормоны щитовидной железы и снижать ее функции [361].

Определение гидроксипроизводных ПХБ осложняется огромным числом их возможных конгенов. Так, только моногидроксипроизводных ПХБ может быть 839 соединений [362]. Масс-спектры гидроксипроизводных ПХБ,

зарегистрированные в условиях ГХ/МС-ЭИ, внутри групп конгенов с одинаковым числом атомов хлора отличаются незначительно. Для определения структуры и идентификации этих метаболитов предложено проводить расчет индексов удерживания [363].

Так как ГХ-характеристики пиков гидроксипроизводных ПХБ не всегда удовлетворительны, то для определения таких производных ПХБ в различных объектах используют дериватизацию и анализ их в виде различных производных. Для получения метиловых эфиров гидроксипроизводных ПХБ применяют диазометан [364, 365] или триметилсилилдиазометан [366, 367]. Идентификацию метоксипроизводных ПХБ проводят с использованием стандартов - монометоксиполихлорбифенилов [368, 369]. Для анализа атропоизомеров моно- и дигидроксипроизводных ПХБ также используют обработку диазометаном [370, 371]. Дальнейшее разделение метоксипроизводных ПХБ проводят с использованием колонки с фазой на основе  $\beta$ -циклодекстрина. Анализ гидроксипроизводных ПХБ также проводят в виде трифторацетильных [368], триметилсилильных [372] или ацетильных производных [342, 372]. Для определения следовых количеств нехлорированных и хлорированных гидроксифенилов исследованы дериватизирующие реагенты: трифторуксусный, пентафторпропионовый, гептафторбутильный и пентафтордекановый ангидриды, триметилхлорсилан, *трет*-бутилфторфенилметилхлорсилан, хлорид пентафторбензоила [362]. Анализ полученных производных проведён методом ГХ-ЭЗД, строение некоторых производных подтверждено методом ГХ/МС. Определение дигидроксипроизводных ПХБ проводят, в основном, в виде триметилсилильных производных [345].

В статье [369] показано, что для монометоксипроизводных ПХБ при регистрации масс-спектров в условиях ГХ/МС-ЭИ фрагментация молекулярного иона зависит от положения метокси-группы. Так, в спектрах *пара*-метоксипроизводных ПХБ регистрируются интенсивные пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3-CO]^+$ , в спектрах *орто*-метоксипроизводных ПХБ - пики

ионов  $[M-Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$  высокой интенсивности, пики  $[M-CH_3]^+$  малозаметны. *Мета*-метоксипроизводные ПХБ имеют в масс-спектрах характеристические пики ионов  $[M-CH_3-CO]^+$  средней интенсивности, при этом пики  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$  могут быть заметны, а могут и отсутствовать.

В работах [367, 374–376] представлены данные масс-спектров, зарегистрированных в условиях ГХ/МС-ЭИ, для метилтио- и метилсульфонилпроизводных ПХБ, установлена зависимость пути фрагментации молекулярного иона от положения серусодержащей функциональной группы в структуре производного.

Показано, что в масс-спектрах производных метилтиопроизводных в случае ориентации  $CH_3S$ -группы в *орто*-положении, а также при наличии атома хлора в *орто*-положении другого бензольного кольца, в масс-спектрах производных регистрируется пик иона, соответствующий отрыву  $SH$ -группы, с относительной интенсивностью 30–70%. Максимальной интенсивностью обладают пики, соответствующие пикам ионов  $[M-Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$ . В масс-спектрах *мета*- и *пара*-изомеров  $CH_3S$ -производных ПХБ самым интенсивным является пик молекулярного иона. Для большинства масс-спектров *пара*-изомеров характерным является наличие пика иона  $[M-CH_3]^+$  средней интенсивности, не регистрируемого в масс-спектрах производных с сульфидной группой в *орто*-положении. Полученные зависимости подтверждаются и данными масс-спектров, зарегистрированных в условиях ГХ/МС с электрозахватной отрицательной ионизацией [367].

Для масс-спектров  $CH_3SO_2$ -производных ПХБ, зарегистрированных в условиях ГХ/МС-ЭИ, также характерны отличия, соответствующие *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерам [376]. Так, в масс-спектрах *орто*-изомеров при наличии атома хлора в *орто*-положении другого бензольного кольца регистрируется пик иона  $[M-Cl]^+$  с относительной интенсивностью 36–100%, пик молекулярного иона отсутствует либо обладает крайне низкой интенсивностью (до 5%). В то

время как в масс-спектрах *орто*-изомеров со свободным от атома хлора *орто*-положением в другом кольце наиболее интенсивный пик (вплоть до 100 %) представлен пиком иона  $[M-CH_3,SO_2,Cl]^+$ . Пик иона  $[M-Cl]^+$  отсутствует, но присутствует низкоинтенсивный пик иона  $[M-CH_3]^+$ . При этом для всех масс-спектров *орто*-изомеров характерно наличие пика иона  $[M-CH_3,SO,Cl]^+$  средней интенсивности. В масс-спектрах *мета*- и *пара*-изомеров  $CH_3SO_2$ -производных ПХБ пик молекулярного иона обладает максимальной интенсивностью, а характеристичным является пик иона, образующийся при отрыве  $[M-CH_3,SO,CO]^+$ . Кроме того, в масс-спектрах *пара*-изомеров пик иона  $[M-CH_3,SO,Cl]^+$  практически отсутствует (интенсивность не более 2%), а пик иона  $[M-CH_3,SO]^+$  всегда присутствует и обладает интенсивностью вплоть до 40%. В масс-спектрах *мета*-изомеров, наоборот, пик иона  $[M-CH_3,SO]^+$  либо отсутствует, либо обладает низкой интенсивностью.

Для исследования химических и биохимических свойств сульфированных метаболитов ПХБ из соответствующих гидроксипроизводных ПХБ проведен синтез трихлорэтиловых эфиров сульфатных производных [377]. В работе [378] методом ГХ/МС-ЭИ изучены масс-спектры и пути фрагментации молекулярных ионов трихлорэтиловых эфиров бифенил-, монохлор-, дихлор-, трихлор- и тетрахлорбифенилсульфатных производных. Для масс-спектров таких производных характерен последовательный отрыв трихлорэтилсульфатного фрагмента с образованием базового пика иона  $[M-CHCCl_3,SO_3]^+$ . Исключением является продукт с ориентированной трихлорэтилсульфатной группой в *орто*-положении. Распад молекулярного иона данного соединения происходит аналогично, однако базовый пик представлен стабильным ионом дибензофурана  $[M-CHCl_3,SO_3,HCl]^+$ .

В работах [338, 341, 379] показано, что в отличие от ПХБ гидрокси- и метоксипроизводные ПХБ обладают низкой летучестью, что способствует их более длительному периоду нахождения в почве, воде и донных отложениях. Поэтому такие производные способны оказывать ещё более опасное влияние на

биологические организмы, чем исходные ПХБ. Серусодержащие метаболиты, обладающие меньшей гидрофобностью, чем ПХБ, также могут проявлять аналогичную персистентность, что и их прекурсоры – ПХБ и гидроксипроизводные ПХБ.

### **1.5 Способы переработки и обезвреживания ПХБ**

Высокая экологическая опасность ПХБ требует разработки эффективных, экологически безопасных технологий уничтожения, переработки и обезвреживания ПХБ-содержащих материалов. Для переработки ПХБ предложены различные способы: термические, физико-химические, электрохимические, химические, биотехнологические.

Термические способы уничтожения ПХБ, или сжигание, на настоящий момент является наиболее распространенным. Сжигание ПХБ разрешено только в экстремальных и тщательно контролируемых условиях. Существующие международные правила требуют, чтобы ПХБ сжигались при температуре не ниже 1200 °С в течение как минимум двух секунд. Основным преимуществом этого способа является полная минерализация ПХБ, а главными недостатками - высокая энергозатратность и огромный расход кислорода. Снижение температуры приводит к образованию ПХДД и ПХДФ. Разработаны и предложены различные установки по переработке ПХБ, основанные на высокотемпературно-плазменном уничтожении хлорорганических отходов с высокой степенью конверсии [380–383].

Принцип плазменного способа уничтожения (плазменная газификация) отходов заключается в том, что на поток отходов воздействует мощный электрический заряд и образующаяся плазменная дуга имеет чрезвычайно высокую температуру (5500 °С), что гарантирует практически полное преобразование исходного сырья в синтетический газ [384]. Образующийся синтез-газ можно использовать для генерации электроэнергии, получения жидкого топлива или иной энергетической продукции. Неорганические

вещества выводятся в виде инертного шлака, который охлаждается и превращается в неопасный невыщелачиваемый продукт, который можно продавать как наполнитель для строительного материала. В работе [385] проведено моделирование процесса плазменной газификации ПХБ в зависимости от различных параметров: температуры реакции, применяемого окислителя (воздух, пар или углекислый газ) и его соотношения с содержанием отходов ПХБ. Обработка ПХБ таким способом приводит к образованию большого процента кислых газов (HCl), что требует установки газоочистки. Недостатком плазменного способа утилизации является высокая стоимость очистки.

В работе [386] для разложения 3,4,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) использовали низкотемпературную плазму диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении. Обработку проводили в водном растворе ПХБ 77 с использованием различных газов (азота, гелия, кислорода, воздуха). Установлено, что основную роль в разложении ПХБ 77 играет образующийся из воды под действием разряда гидроксил-радикал HO·. Показано, что за 2 мин конверсия ПХБ при использовании гелия составила 80%, воздуха, кислорода и азота – 70, 75 и 50% соответственно. Основными продуктами разложения ПХБ 77 по данным ГХ/МС были моноклорбифенилы и ацетофенон, образующийся, по мнению авторов, после гидроксирования бифенила с последующим разрывом бензольного кольца.

Из-за большого количества ПХБ-содержащих отходов, подлежащих уничтожению, высокой стоимости их сжигания, термические и плазменные методы в РФ не нашли широкого применения: с их помощью можно обезвредить только небольшую часть ПХБ, а используемое оборудование не соответствует требованиям экологического законодательства.

На сегодняшний день наиболее перспективным признан химический метод обезвреживания ПХБ. Такой способ может служить стадией предподготовки исходных технических продуктов для последующего уничтожения. Способы обезвреживания ПХБ и методики их реагентной

переработки, представленные в обзорах [4, 387, 388], достаточно разнообразны: окислительные методы, дехлорирование, восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование), фотолиз, радиолит, электрохимические и биотехнологические методы и др.

Практически все разрабатываемые способы обезвреживания ПХБ основаны на дехлорировании под действием щелочных металлов (Na, K, Li). Реакция проводится при повышенных температурах до 150 °С и в углеводородном растворителе, в который вносится смесь ПХБ в концентрациях до 2% и тонкодисперсный щелочной металл в избытке по отношению к содержанию хлора [389, 390]. Результатом реакции является полимерный продукт, не содержащий атомы хлора.

В работе [391] проведено дехлорирование гексахлорбифенила ПХБ 153 сплавом K-Na. Состав продуктов реакции зависел от используемого растворителя: по данным ГХ/МС в бензоле происходило образование хлорированных тетрафенилов, в циклогексане получены бифенил, циклогексилбензол и дициклогексил. Но основным продуктом взаимодействия была несодержащая хлора нерастворимая в воде аморфная масса органических соединений. Дехлорирование с использованием щелочных металлов характеризуется высокой степенью разрушения ПХБ, однако среди недостатков следует отметить высокую стоимость и повышенную опасность процесса.

Сведения о дехлорировании ПХБ с использованием оксидов или гидроксидов щелочных металлов содержатся, в основном, в виде патентов [392–396]. Дехлорирующее действие таких реагентов основано на нуклеофильном замещении атомов хлора на гидрокси-группы в ПХБ. При этом очистке подвергают трансформаторное масло или оборудование, загрязнённое ПХБ [393, 394], либо проводят обезвреживание технических смесей ПХБ [395, 396]. Продукты после обработки выводятся в виде шламов, содержащих хлорид щелочного металла. Во всех случаях указывается лишь степень снижения содержания исходных ПХБ, которая достигает 99%. В работе [397] обработку хлорсодержащих ароматических соединений, включающих ПХДД, ПХДФ,

ПХБ, проводили щелочами (KOH или NaOH) в апротонном растворителе 1,3-диметил-2-имидазолидоне при 90–150°C. Коверсия исходных соединений составила более 99,9%. Но в статье не указано, какие продукты образуются в результате обработки.

Наравне с щелочными металлами для дехлорирования ПХБ используют щелочно-земельный металл кальций (Ca), его оксид (CaO) или гидроксид (Ca(OH)<sub>2</sub>). Так, при дехлорировании ПХБ под действием Ca в тетраглиме при температуре 600 °C в инертной атмосфере конверсия ПХБ составила 99,95% и основными продуктами реакции являлись хлорид кальция (CaCl<sub>2</sub>) и уголь [398]. В работах [399, 400] показано, что металлический Ca в этаноле при комнатной температуре является эффективным дегалогенирующим агентом для ПХБ. Эффективность дехлорирования достигает 99%. Однако, в представленных методиках переработки в качестве объекта дехлорирования использованы разбавленные растворы ПХБ, приводится только степень конверсии, эффективность дехлорирования технических смесей ПХБ не обсуждается. В патенте [401] для обезвреживания технической смеси «Совтол-10» использовали CaO. Продуктом реакции был гидрофобный порошкообразный материал, который затем обрабатывали битумом и полученные смеси подвергали захоронению. Для очистки почвы, загрязненной ПХБ, добавляли Ca(OH)<sub>2</sub> и, при проведении процесса во вращающейся печи и температуре 600 °C, конверсия ПХБ составила 94% [402].

При использовании в качестве дехлорирующих агентов алкоголятов щелочных металлов взаимодействие конгенов ПХБ с такими агентами проходит по механизму нуклеофильного замещения атомов хлора на алкокси-группы и является неструктивным методом переработки. Применение алкоголятов щелочных металлов в отличие от щелочных металлов не требует применения специальных мер безопасности и универсально в отношении любых объектов очистки: они могут применяться для детоксикации почв, шламов, сточных вод и других материалов, содержащих ПХБ. Недостатком этого способа является необходимость нейтрализации избыточного щелочного

агента с образованием солевых стоков, быстрый износ оборудования, работающего в агрессивных условиях при высоких температурах.

В работах [403–406] описано использование ПЭГ и щелочи (КОН или NaOH) для очистки от ПХБ диэлектрических масел или трансформаторов. При этом для обработки используют масла, содержащие 1–5% ПХБ. Обработку проводят при повышенных температурах, добавляя обычно КОН и ПЭГ к обрабатываемому маслу и выдерживая 2–5 ч при 60–130 °С [407, 408]. Контроль за ходом процесса проводят методом ГХ с различными детекторами. При этом оценивают конверсия ПХБ. Также показано, что в условиях реакции происходит замещение только одного атома хлора на полиэтиленгликолюкси-группу [404]. Но способы отделения и дальнейшей утилизации образующихся продуктов чётко не описываются. При обработке внутренних поверхностей трансформаторов смесью ПЭГ и КОН при температуре 100 °С в течение 2 ч образуется твердая воскообразная масса, которая хорошо растворяется в воде, что позволяет очистить трансформаторы от остатков ПХБ [403]. Для очистки почвы от технических смесей «Арохлор 1242» и «Арохлор 1254» наиболее эффективными реагентами являются ПЭГ в смеси со щёлочью или ПЭГ в присутствии щелочи и нещелочного металла, например, алюминия (Al) [409, 410]. При повышенных температурах (100–150 °С, 2–4 ч) происходит быстрое уменьшение содержания ПХБ и конверсия ПХБ достигает 99,99%. При сравнении очистки силоксанового трансформаторного и моторного масел от смеси «Арохлор 1242» с использованием обработки ПЭГ в присутствии щелочи и Al или ПЭГ со щёлочью под действием микроволнового облучения [411], показано, что при использовании микроволнового облучения конверсия ПХБ достигает 100% за 30 мин (300 Вт, 100–150 °С), в то время как при обработке масел, загрязнённых ПХБ, ПЭГ в присутствии щелочи и Al (100 °С) 100%-ая конверсия ПХБ достигается за 2 ч. В отсутствие реагентов только при микроволновом облучении масел конверсия ПХБ составила 32%.

В работах [412–414] описан способ карбонилирования ПХБ, который также относится к реакции нуклеофильного замещения. Дехлорирование смеси «Совол» проводят с использованием каталитической системы на основе карбонила кобальта (Co), модифицированного эпоксипроизводными, в среде угарного газа (CO) и метанола и температуре 55–70 °С. Продуктами такого процесса является смесь карбоксильных соединений (кислот и их сложных эфиров) с меньшим содержанием атомов хлора, чем в исходных ПХБ. Конверсия ПХБ составляет 99%.

В исследовании [415] изучено дехлорирование смеси, содержащей от тридо октахлорбифенилов, в растворах и почве реагентом, представляющим собой аминокислотную (содержит 19 аминокислот) щелочную композицию (NaL), полученную из отходов кожевенной промышленности. Показано, что при добавлении NaL в различных соотношениях к почве, загрязненной ПХБ на уровне 1200 ПДК, происходит уменьшение содержания ПХБ почти в 4 раза за 3 недели выдержки и увеличение доли низкохлорированных конгенов ПХБ, что подтверждает дехлорирование ПХБ под действием NaL. Кроме того, по данным ИК-спектроскопии выявлено усиление межмолекулярных связей по гидроксильным, карбонильным, амидным группам, а также изменение ИК-спектров в низкочастотной области, что также указывает на трансформацию и деструкцию ПХБ с отщеплением атомов хлора.

В последние годы резко возросла доля исследований, изучающих процессы восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования) ПХБ с использованием различных восстановительных систем и катализаторов [416]. Цель разрабатываемых способов гидродехлорирования – максимальное удаление атомов хлора из ПХБ и получение исходного бифенила, который можно использовать для производства других полезных продуктов и материалов.

Наиболее успешно гидродехлорирование ПХБ происходит при использовании различных катализаторов, содержащих Pd, присутствие которого обеспечивает высокую поверхностную концентрацию водорода за

счет большой емкости для адсорбции водорода в своей решетке. В качестве источника водорода может быть использован баллонный водород, водород из генератора водорода или водород, образующийся *in situ*.

В работе [417] провели сравнение реакций гидродехлорирования технической смеси «Совол», где в качестве катализаторов использовали порошки наноразмерных Fe, Ni, Pd и сплава Pd-Ni. Реакцию проводили баллонным водородом при комнатной температуре в среде этанола и щелочи. При использовании нанопорошков Fe и Ni степень гидродехлорирования ПХБ составила 13 и 29% соответственно. По данным ГХ в продуктах реакции обнаружена смесь моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилов. Значительно лучшую каталитическую активность проявили нанопорошок Pd и его сплав с никелем Pd-Ni (60:40 мас.%). Степень дехлорирования составила 99 и 98%, а конверсия в бифенил – 80 и 82% соответственно.

В статье [418] для гидродехлорирования ПХБ в морской воде использовали Pd-наночастицы, иммобилизованные микроорганизмами (био-Pd НЧ). Показано, что дехлорирование технической смеси «Арохлор 1254» происходит до моноклорбифенилов, а использование катализатора, полученного биогенным способом, является экологически безопасным.

Наиболее часто, для гидродехлорирования ПХБ применяют Pd-катализаторы, модифицированные инертными носителем - углем Pd/C. В статьях [419, 420] представлены данные о гидродехлорировании конгенов ПХБ и трансформаторных масел, загрязненных ПХБ, водородом в присутствии катализатора Pd/C и щелочи в водно-спиртовой среде (50–100 °С, 3–6 ч). По данным ГХ/МС конверсия ПХБ составляет 85–95%, основным продуктом реакции является незамещенный бифенил. Добавление воды предотвращает накопление NaCl на поверхности катализатора, что позволяет избежать снижения активности и стабильности катализатора. Для сокращения времени реакции при очистке промышленного масла от ПХБ использовали Pd/C и микроволновое облучение [421].

При использовании нанопорошков металлов, покрытых углеродом (Ni/C, Fe/C, Pd/C) показано, что в присутствии катализаторов Ni/C, Fe/C гидродехлорирование смеси «Совол» протекает на 21 и 27% соответственно, а наиболее активным является катализатор Pd/C, в этом случае гидродехлорирование ПХБ протекает на 86%. В продуктах реакции по данным ГХ были обнаружены бифенил, моно-, ди- и трихлорбифенилы [417].

В статье [422] гидродехлорирование смесей ПХБ из конденсаторов и разбавленных техническим маслом смесей ПХБ проведено при комнатной температуре водородом в присутствии Pd/C в среде метанола и триэтиламина (Et<sub>3</sub>N), добавленного для связывания выделяющегося в ходе реакции хлороводорода (HCl). Основным продуктом является бифенил, но адсорбция его из раствора на катализаторе уменьшает каталитическую активность Pd/C.

В работе [423] показано гидродехлорирование трихлорбифенилов пропан-2-олом (изопропанол) в присутствии щелочи и катализатора Pd/C. Полученные данные позволили предположить, что в этих условиях реакция проходит через стадию дегидрирования *изо*-пропанола на Pd/C до ацетона с последующим каталитическим гидрированием ПХБ образовавшимся водородом. Показано, что гидродехлорирование трихлорбифенилов идет ступенчато через образование ди-, затем монохлорбифенилов и в конечном итоге – бифенила. Подобные исследования проведены для гидродехлорирования технической смеси «Совол» при использовании различных спиртов, щелочи и катализатора Pd/Сибунит, представляющий собой графитоподобный материал [424]. Использование метанола как источника водорода наименее эффективно: конверсия смеси ПХБ составила 12%. Вторичные спирты существенно активнее в процессе переноса гидрид-иона на Pd-катализаторе, в этом случае конверсия ПХБ в бифенил составила 100%.

В статьях [425–429] представлены исследования по использованию биметаллических Pd-катализаторов с различными активными металлами. Реакции проводят в водно-спиртовых растворах и активный металл является источником водорода. Показана более высокая скорость химической реакции

при использовании Pd/Fe, чем в случае использования наноразмерного Fe [427]. На процесс оказывает сильное влияние количество воды и спирта, время и температура проведения реакции [425, 426].

В работах [430–432] описано восстановительное дехлорирование растворов ПХБ с применением осмоса через мембраны, покрытых биметаллическими катализаторами Pd/Fe.

В работе [433] проведено исследование двухстадийной очистки почвы от ПХБ с использованием восстановительного дехлорирования и биодеградаци. Дехлорирование смеси «Арохлор 1248» проводили обработкой биметаллическими наночастицами Pd/Fe в бескислородных условиях. При дехлорировании 32 конгенов ПХБ из смеси «Арохлор 1248», показано, что конверсия три-, тетра-, пента- и гексахлорированных бифенилов составляет 99, 92, 84 и 28% соответственно. Основным продуктом являлся бифенил, который быстро подвергся биологическому разложению под действием штамма *Burkholderia xenovorans* LB400 до бензойной кислоты.

Биметаллическую систему наноразмерных Fe/Pd, внедренных в мезопоры гранулированного активированного угля (GAC), использовали для гидродехлорирования ПХБ 1 [434, 435]. Реакцию проводили в водной среде. Показано, что адсорбция ПХБ на поверхности угля способствует улучшению гидродехлорирования, но образовавшийся бифенил покрывает поверхность катализатора и процесс замедляется. Аналогичная методика была применена для очистки осадков, загрязненных ПХБ [436].

В работе [437] описано использование биметаллической системы Pd/Fe на инертных носителях (каолин, монтмориллонит, уголь, графит, активированный уголь) для гидродехлорирования ПХБ 2, внесенного в почву. Показано, что ПХБ 2 быстро сорбируется на поверхности носителя, что препятствует его дехлорированию.

Биметаллические катализаторы Ni-Cu, Ni-Zn и Ni-Pd, нанесенные на активированный уголь, использовали для гидродехлорирования смеси «Арохлор 1254» [438]. Показано, что с повышением температуры реакции

каталитическая активность таких систем возрастает, энергия активации реакций уменьшается, что приводит к более высокой эффективности восстановительного дехлорирования ПХБ. При 300 °С в атмосфере азота конверсия в бифенил смеси «Арохлор 1254» составила 99,3, 99,4 и 99,5% с использованием Ni-Cu/C, Ni-Zn/C и Ni-Pd/C, соответственно. Основным продуктом является бифенил. Полученные данные показывают, что недорогие металлы, такие как Ni и Cu, могут служить заменой благородных металлов в составе катализаторов и успешно применяться для эффективной очистки от ПХБ.

В работах [428, 439, 440] гидродеchlorирование ПХБ проводили с использованием катализатора Pd/Mg в водно-спиртовых растворах. При гидродеchlorировании индивидуальных конгенов ПХБ основным продуктом реакции является бифенил, при деchlorировании технических смесей кроме бифенила образуется также смесь менее хлорированных бифенилов, чем в исходных технических смесях. Низкохлорированные ПХБ и бифенил, образовавшиеся в начале гидродеchlorирования, адсорбируются на поверхности катализатора, и дальнейшая реакция замедляется [440]. Но при тщательном удалении бифенила с поверхности катализатора возможно проведение очистки почвы, загрязненной техническими смесями «Арохлор» [441].

Гидродеchlorирование смесей «Арохлор 1242», «Арохлор 1248» и «Арохлор 1254» проводили водородом в присутствии металлического Mg и катализатора Pd/C [442]. Показано, что при комнатной температуре за 3 ч достигается полная конверсия технических смесей ПХБ и единственным продуктом регистрируется бифенил. При проведении реакции теми же реагентами в атмосфере азота и среде метанола, полное гидродеchlorирование технических смесей ПХБ до бифенила достигается за 2 ч [443].

В последнее время появляется все больше публикаций об использовании наноразмерных частиц нульвалентного Fe<sup>0</sup>, наночастиц Fe, нанесенных на инертные носители, и биметаллических систем на основе Fe. Так, в присутствии наночастиц Fe успешно проведен процесс гидродеchlorирования ПХБ на

воздухе при очистке почвы и воды, содержащих технические смеси ПХБ [444, 445]. В работе [446] для очистки почвы от технических смесей ПХБ использовали пять видов катализаторов эмульгированного  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^0\text{-Pd}$ ,  $\text{Fe/Al}$ ,  $\text{Fe/Al-Pd}$ . Присутствие воды ухудшает гидродехлорирование ПХБ катализаторами содержащими Pd. Использование эмульгированного  $\text{Fe}^0$  приводит к более полному гидродехлорированию ПХБ и позволяет проводить реакцию в почве в присутствии воды. Использование ПАВ облегчает восстановительное дехлорирование ПХБ с использованием  $\text{Fe}^0$ , так как позволяет повысить гидрофильность ПХБ в природных матрицах [447, 448].

Описано использование нульвалентного  $\text{Fe}^0$  для гидродехлорирования ПХБ в почвах в присутствии микробного топлива [449]. Показано, что применение такой комбинированной системы приводит к высокой эффективности восстановительного дехлорирования ПХБ. В статье [450] показано, что использование  $\text{Fe}^0$  для очистки почвы от ПХБ не оказывает отрицательного воздействия на рост и развитие растений.

Показано, что наличие в почве ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и никеля ( $\text{Ni}^{2+}$ ) не оказывает существенное влияние на восстановительное дехлорирование ПХБ 153 с использованием  $\text{Fe}^0$ , сульфидированного или модифицированного карбоксиметилцеллюлозой  $\text{Fe}^0$  [451]. Лучшие результаты получены при использовании модифицированного карбоксиметилцеллюлозой  $\text{Fe}^0$ .

В работе [452] описано использование для гидродехлорирования ПХБ 28 магнетоферритина, представляющего собой наночастицы  $\text{Fe}^0$ , окруженные белковой оболочкой апоферритина. Показано, что магнетоферритин может быть использован в биомедицине одновременно как диагностическое, лечебное и дезинтоксикационное средство от ПХБ.

Эффективность гидродехлорирования ПХБ 209, ПХБ 153 и копланарных ПХБ 167 и ПХБ 77 с использованием в качестве катализатора элементарного железа ( $\text{Fe}$ ) и трех оксидов железа:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$  при температуре от 180 °C до 380 °C и в инертной (азот), окислительной (азот+кислород) или восстановительной (азот+водород) среде исследовали в работе [453]. Лучшие

результаты получены при проведении реакции в инертной атмосфере и присутствии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : конверсия ПХБ 209, ПХБ 167, ПХБ 153 и ПХБ 77 составила 88,5, 82,5, 69,9 и 66,4%, соответственно. Показано, что конгенеры ПХБ, содержащие атомы Cl в *орто*-положениях (копланарные) хуже гидродехлорируются, чем конгенеры с атомами хлора в *пара*- или *мета*-положениях.

Для очистки отходящих газов при термической десорбции ПХБ использовали комбинированные катализаторы:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [454]. Применение  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  показало более высокую эффективность деchlorирования ПХБ и степень конверсии ПХБ составила 95,5% при температуре 300 °C и в присутствии воды.

Для гидродеchlorирования ПХБ 209 использовали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , легированный частицами Ca [455]. Реакцию проводили при 300 °C в запаянных ампулах, конверсия ПХБ 209 составила 100%, но продуктами деchlorирования по данным ГХ была смесь от нона- до моноchlorбифенилов.

В статье [456] представлены данные о гидродеchlorировании ПХБ 153 каталитической системой Fe/C, нанесенной на ионообменную смолу. Реакцию исследовали в зависимости от температуры и времени, в воздушной или инертной (азот) атмосфере. Показано, что конверсия ПХБ 153 при 350 °C на воздухе достигалась 99,7% в течение 15 мин, в азоте – 98,0% за 30 мин.

Биметаллические катализаторы на основе Fe также применяются для очистки от ПХБ. Так, в исследовании [457] провели сравнение гидродеchlorирования смеси «Ароchlor 1242» наноразмерными частицами  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  и Fe/Ni при использовании субкритической воды. Показано, что катализатор Fe/Ni проявляет лучшую каталитическую активность для деchlorирования ПХБ. Продуктами реакции, кроме конгенов ПХБ с меньшим числом атомов хлора, чем в исходной смеси ПХБ, являются бифенил, циклогексилбензол и алкилбензолы. Основной сложностью этого способа является образование пассивирующего слоя на поверхности катализатора и, как следствие, замедление процесса гидродеchlorирования ПХБ. Катализаторы

Fe/Ni, нанесенные на активированный уголь (Fe/Ni-C), использовали для гидродехлорирования смеси «Арохлор 1254» [458]. Эффективность разложения ПХБ составила 93,8% через 30 мин при температуре 200 °С. Продуктами реакции являлись бифенил, моно-, ди- и трихлорбифенилы. На примере ПХБ 36 и ПХБ 19 проведено исследование их гидродехлорирования с использованием каталитической системы  $Fe^0/Ni^0$ , нанесенной на монтмориллонит [459]. Ключевым этапом реакции дехлорирования ПХБ является адсорбция ПХБ на поверхности монтмориллонита, а затем происходит восстановительное дехлорирование ПХБ биметаллическим катализатором  $Fe^0/Ni^0$ . Компланарный конгенер ПХБ 36 восстанавливается до бифенила в течение 4 ч. Для некопланарного ПХБ 19 за то же время наблюдалась лишь незначительная деградация.

В работе [460] исследовано гидродехлорирование гексахлорбифенила ПХБ 151 нульвалентным магнием ( $Mg^0$ ) и нульвалентным магнием, нанесённом на уголь ( $Mg^0/C$ ). Показано, что происходит ступенчатое дехлорирование ПХБ 151 до образования монохлорбифенила ПХБ 2. При использовании  $Mg^0/C$  значительно замедляется дехлорирование ПХБ с низким содержанием хлора, из-за высокой адсорбции этих ПХБ на поверхности активированного угля, препятствующей за счет стерических эффектов взаимодействию магния с молекулой ПХБ.

В работах [461, 462] представлено использование активированного угля для гидродехлорирования трихлорбифенила ПХБ 29. Реакцию проводят при 40–150 °С в присутствии  $Ca(OH)_2$ , NaOH и серы в среде водного изопропанола. Образование водорода ( $H_2$ ) происходит из изопропанола под действием оснований. Степень конверсии ПХБ составляет 87%. Продуктами дехлорирования по данным ГХ/МС являются бифенил, *орто*-гидроксибифенилы, 2,4-дигидроксибифенилы и бифенил-2-тиол. Дихлорбифенилы и *орто*-хлорбифенилы обнаружены в следовых количествах.

Примеры использования в качестве восстанавливающих агентов гидридов и боргидридов щелочных и щелочно-земельных металлов ( $NaH$ ,  $NaBH_4$ ,  $LiAlH_4$

и др.) для гидродеchlorирования ПХБ представлены в обзоре [387]. Но из-за высокой стоимости их применение не получило широкого распространения.

Наряду с химическими для переработки ПХБ исследуется использование физических методов – радиационных и фотохимических. Информация о фотокаталитическом разложении различных СОЗ представлена в обзоре [463]. Принцип методов заключается в образовании радикала  $Ag\cdot$ , который генерируется из молекул среды под действием электромагнитного излучения [4]. Гидродеchlorирование ПХБ в этом случае проводят в водной, спиртовой или углеводородной среде. Спирт или углеводород являются не только источником образования радикалов, но и источником водорода, а само гидродеchlorирование ПХБ проходит по радикально-цепному механизму [4].

В работе [464] исследовано гидродеchlorирование 2,3,4-трихлорбифенила (ПХБ 21) в среде метанола под действием УФ-излучения, источником которого является ртутная лампа (100 Вт). Показано, что деchlorирование происходит ступенчато: сначала образуются 2,3- (ПХБ 5), 2,4- (ПХБ 7), 3,4-дихлорбифенилы (ПХБ 12), из них 2- (ПХБ 1), 3- (ПХБ 2) и 4-хлорбифенилы (ПХБ 3), а затем бифенил. При этом образуются аддукты ПХБ с метанолом – метокси- или гидроксипроизводные ПХБ. Установлено, что атом хлора, находящийся в *орто*-положении является наиболее реакционноспособным и предпочтительно заменяется на метокси- или гидроксильную группу в растворе метанола. Атом хлора, находящийся в *мета*-положении заменяется только на метокси-группу, но если в конгенере ПХБ нет атомов хлора в *орто*- или *мета*-положениях, то и аддуктов с метанолом не образовывалось. Наличие атома хлора в *орто*-положении способствует сигматропной перегруппировке конгенов ПХБ. Образование аддуктов с растворителями и сигматропная перегруппировка ПХБ показаны и при использовании других растворителей (гексан, ацетонитрил, этанол, тетрагидрофуран), что указывает на то, что эти процессы не зависят от растворителя.

Такие же выводы были получены и в работе [465], где проведено исследование гидродеchlorирования 2,5,2'-трихлорбифенила (ПХБ 18), 3,4,3',4'-

тетрахлорбифенила (ПХБ 77), 2,3,6,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 110) и 2,3,4,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) в гексане, водном метаноле и на силикагеле ( $\text{SiO}_2$ ) под действием УФ-излучения, источником которого является ртутная лампа. Конверсия исходных конгенов ПХБ во всех случаях составила 100%. Скорость фотодегградации конгенов ПХБ в среде вода/метанол была выше, чем в гексане. Все три фотохимические системы генерировали сигматропную перегруппировку для конгенов ПХБ 18, ПХБ 110 и ПХБ 138, содержащих атом хлора в *орто*-положении. Основными путями фотодегградации были дехлорирование/гексилорирование в среде гексана, дехлорирование/метоксилирование/гидроксилирование в среде вода/метанол и дехлорирование/гидроксилирование в присутствии  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, были обнаружены новые продукты фотодегградации: полихлорированные бифениловые эфиры, ПХДФ, полихлорированные бифенилены и метилированные полихлорированные бифенилы.

В работе [466] фотохимическое гидродеchlorирование 2,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 28) проводили под действием УФ-излучения, источником которого являлась ртутная лампа (300 Вт), в отсутствие или присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  в среде растворителей ацетона или этанола. Показано, что присутствие  $\text{TiO}_2$  замедляет фотодегградацию ПХБ 28 в среде обоих растворителей. Продуктами реакции в среде ацетона были дихлорбифенилы и моногидроксимонохлорбифенилы. В среде этанола в качестве продуктов зарегистрированы моно-, ди- и тетрачлорбифенилы, образующиеся, по мнению авторов, при взаимодействии ПХБ 28 с радикалом хлора ( $\cdot\text{Cl}$ ).

В работе [467] исследовали фотолитическую деградацию 2-хлорбифенила (ПХБ 2), 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12), 2,4'-дихлорбифенила (ПХБ 8), 3,4'-дихлорбифенила (ПХБ 13), 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15), 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29), 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31) в водно-метанольном растворе при УФ-облучении ( $\lambda$  240–320 нм) при температуре окружающей среды и атмосферном давлении в течение 25 ч с использованием

нанокристаллических катализаторов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CdS/TiO}_2$ . Установлено, что наибольшая конверсия ПХБ 2 (12,5%), ПХБ 12 (42,3%) и ПХБ 29 (98,0%) достигалась в присутствии композита  $\text{CdS/TiO}_2$ , тогда как для смеси ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 и ПХБ 31 наибольшая конверсия (35,2% и 96,1%, соответственно) достигалась в присутствии  $\text{TiO}_2$ . Основными продуктами зарегистрированы бифенил, ПХБ с меньшим числом атомов хлора, чем в исходных ПХБ, и метоксипроизводные ПХБ.

Отсутствие побочных производных ПХБ показано при гидродехлорировании 3,4,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) с катализатором  $\text{Pd/TiO}_2$  [468]. Реакцию проводили при облучении ксеноновой лампой (300 Вт) в водной, водно-метанольной или метанольной средах. Показано, что фотодеградация ПХБ 77 успешно может происходить только в водной среде с последовательным образованием три-, ди-, монохлорбифенилов. Конверсия ПХБ 77 составила 100% за 100 мин.

Успешная фотодеградация в водной среде описана для 2,3,4,5,2',4',5'-гептахлорбифенила (ПХБ 180), где в качестве фотокатализатора использовали систему  $\beta$ -циклодекстрин, модифицированный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , нанесенный на графитированный нитрид углерода ( $\text{M}\beta\text{-CD/GCN}$ ) [469]. Реакцию проводили в водной среде при облучении ксеноновой лампой (300 Вт). Показано, что полное разложение ПХБ 180 происходило за 135 мин. По данным ГХ/МС продуктами фотолиза ПХБ 180 были спирты, кетоны и жирные кислоты. Кроме того, под действием свободных радикалов атомы хлора удаляются из ПХБ и превращаются в хлорид-ионы, которые взаимодействуют с радикалами  $\cdot\text{CH}_3$  или  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  с образованием тетрахлорэтилена.

Проведено исследование фотодеградации декахлорбифенила ПХБ 209 под действием видимого света, источником которого была ксеноновая лампа (500 Вт), в отсутствие жидкой среды и с использованием кремнезема в качестве катализатора [339]. Показано, что кремнезем может эффективно разлагать ПХБ 209 на поверхности за счет небольшого размера частиц и низкого уровня влажности. При этом по данным анализа методом ЭПР установлено, что при

таких условиях облучения гидроксил-радикалы ( $\text{HO}\cdot$ ) были получены из кремнезема. По данным ГХ/МС и ВЭЖХ/МС в продуктах обнаружены от октадо- до тетрахлорбифенилов, моно-, ди- и тригидроксиполихлорбифенилы и хлорфенолы. Фотодеградация ПХБ 209 происходила и при использовании природных образцов почв, но с меньшей скоростью, чем при использовании кремнезема. Аналогичные результаты и продукты получены при гидродехлорировании ПХБ 209 в тех же условиях, но с использованием в качестве фотокатализатора кремнезема, обработанного азотом ( $\text{N-doped SiO}_2$ ) [470]. Применяемый катализатор позволяет проводить фотодеградацию ПХБ не только на поверхности почв, но и в водных объектах.

Для повышения гидрофильности ПХБ и возможности проведения фотокатализа в водной среде описано использование ПЭГ в качестве агентов межфазного переноса и фотокатализа [471]. Так, мидии, для очистки от ПХБ, обрабатывались водным раствором ПЭГ-400 с концентрацией 0,2 М, а затем подвергались облучению флуоресцентной лампой ( $\lambda > 400$  нм, 36 Вт) с добавлением катализатора  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  в течение 6 ч. Предполагается, что при обработке ПЭГ образуются полиэтиленгликолюксипроизводные ПХБ, которые повышают гидрофильность ПХБ и улучшают выделение ПХБ из мидий, а затем происходит фотодеградация полученных производных с образованием более низкохлорированных ПХБ, чем исходные.

Приведенные литературные данные показывают, что при воздействии электромагнитного излучения на различные ПХБ основным путем деградации является образование более низкохлорированных конгенов, также происходит образование побочных продуктов, состав которых зависит от вида источника электромагнитных волн, времени экспозиции, реакционной среды, используемого катализатора.

Отдельную группу методов химической переработки ПХБ-содержащих материалов составляют процессы с участием разнообразных окислителей. К ним относятся йодат натрия, перманганаты, пербораты, надуксусная кислота. Наибольшее использование для окисления ПХБ нашли реактив Фентона и

неорганические персульфаты [387]. Простой состав конечных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ) - преимущество этого метода. Однако, для разложения, в основном, используются разбавленные растворы смесей ПХБ.

Классически реактив Фентона состоит из смеси пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4$ ), за счет чего происходит продуцирование гидроксил-радикала, под действием которого и происходит окисление ПХБ [387]. Эффективность процесса зависит от многих факторов: соотношения реагентов, pH реакционной среды, растворителя, наличия катализатора, количества атомов хлора в конгенерах ПХБ. В последнее время проводят поиск новых реагентов, способных индуцировать процесс окисления. Так, в статье [472] разложение 2,4,5,3'-тетрахлорбифенила (ПХБ 67) проводили с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и наноразмерного нульвалентного железа, нанесенного на монтмориллонит ( $\text{Fe}^0$ -ММТ). Образование гидроксил-радикалов происходило за счет активации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ионом  $\text{Fe}^{2+}$ , образующимся в результате аэробной коррозии  $\text{Fe}^0$ -ММТ. Максимальная конверсия ПХБ 67 (76,32%) достигалась при концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  45,99 г/кг и  $\text{Fe}^0$ -ММТ 29,88 г/кг, pH 3,5, температуре 28 °C и 80 мин реакции. Показано, что реакцию можно проводить и при нейтральном pH с небольшой потерей эффективности. Промежуточными продуктами по данным ГХ/МС обнаружены этилбензол, 3-гептен-2-он, дибутилфталат и бутилацетат, конечными продуктами были  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [473] провели исследование очистки 4 видов почв, загрязненных смесью «Арохлор 1242», при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  и пирофосфата железа ( $\text{Fe/PP}$ ) в почву. Показано, что эффективность реакции Фентона зависит от соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe/PP}$  и компонентного состава почвы – содержания органической материи, гуминовых кислот, оксидов Fe и Al. Наилучшие результаты получены с использованием краснозема при соотношении  $\text{Fe/PP/ H}_2\text{O}_2$  равном 1:1:10, за 24 ч конверсия ПХБ составила 91,3%.

Неорганические персульфаты также используют для окисления ПХБ при очистке грунтовых вод и почв. Персульфат-анион ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) образует *in situ* ион-радикальные частицы  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , которые являются источником образования других

реакционноспособных частиц [387]. В работе [474] проведено сравнение разложения 2,2'-дихлорбифенила (ПХБ 4) персульфатом Na (ПС), тиосульфатом Na (ТС) и персульфатом Na, активированным тиосульфатом Na (ПС/ТС). Показано, что система ПС/ТС в кислых условиях ( $\text{pH} \leq 2$ ) более эффективно разлагает ПХБ 4, чем системы только с одним ПС или ТС. Конверсия ПХБ 4 за 120 мин составила 90,3%. Установлено, что сульфат-радикал ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) является основной реактивной частицей в этом процессе, за счет чего происходит не только дехлорирование ПХБ, но и гидрокселирование. В качестве промежуточных продуктов зарегистрированы гидроксифенил и хлорбензойная кислота.

Для разложения 2,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 28) был использован пероксимоносульфат (ПМС), активированный нанокристаллическим  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [475]. Показано, что в широком диапазоне значений pH ПМС эффективно активируется нано- $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  для образования как сульфат-радикалов ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), так и гидроксил-радикалов, под действием которых, по данным ГХ/МС, ПХБ 28 дехлорируется до дихлорбифенилов. Затем происходит разрушение бифенильного фрагмента с образованием дихлорбензолов, дихлор- и монохлорбензойных кислот, которые далее дехлорируются и гидрокселируются с образованием бензойной кислоты и бензилового спирта. Другие низкомолекулярные соединения не были обнаружены, возможно, они подверглись минерализации.

В работах [476, 477] проведено исследование окислительного действия персульфата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на полихлорбензолы и ПХБ в присутствии перфторпропильных радикалов ( $\text{C}_3\text{F}_7^{\cdot}$ ), образованных *in situ* с помощью персульфата из калийной соли перфтормасляной кислоты ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ ). Показано, что реакции не являются селективными, в качестве продуктов взаимодействий зарегистрирован большой набор соединений. Основными являются производные, образующиеся при отщеплении атомов водорода в виде  $\text{H}^{\cdot}$  от субстратов и присоединения  $\text{C}_3\text{F}_7$ -групп. Зарегистрировано образование производных, содержащих  $\text{C}_3\text{F}_7$ - и гидроксигруппы, продуктов

циклогексадиеновой природы и различные их комбинации. Причём полной конверсии подвергаются только низкохлорированные полихлорбензолы и ПХБ.

Таким образом, показано, что использование окислительных методов очистки от ПХБ ограничивается только низкохлорированными ПХБ. Кроме того, эти методы требуют применения дорогостоящих агентов и вряд ли могут быть рекомендованы для промышленного использования.

## **1.6 Обоснование исследований**

Из литературных данных следует, что ГХ является основным методом анализа и определения ПХБ как в объектах различного характера, так и при контроле превращений ПХБ под воздействием разнообразных факторов.

Показано, что при использовании одномерной ГХ нет ни одной неподвижной фазы в капиллярных колонках, с помощью которых можно было бы провести разделение всех 209 конгенов ПХБ или составляющих технических смесей ПХБ. Также пока нет универсальной системы колонок для разделения ПХБ и в двумерной ГХ-ГХ. Но поиск новых фаз для капиллярных колонок продолжается. Наиболее универсальной является фаза полидиметилсилоксан с 5 масс.% фенильных групп. Для определения ПХБ в технических смесях наиболее удобно использовать ПИД, для определения следовых количеств – ЭЗД или различные виды масс-спектрометров.

В зависимости от ожидаемых содержаний ПХБ в исследуемых объектах в литературе предложено множество способов извлечения из них ПХБ, основными из которых являются жидкостная, твердофазная, мембранная или микроэкстракция. Однако такие способы пробоподготовки требуют использования сложных приемов и/или специального оборудования, не всегда доступных для рутинного анализа.

Поскольку переработке подвергаются в основном разбавленные смеси ПХБ, приведенные в литературных источниках способы зачастую показаны на примере индивидуальных конгенов ПХБ и не обеспечивают полной

конверсии исходных смесей. Кроме того, состав образующихся продуктов практически не идентифицирован. Актуальным остается поиск экологически безопасных методов, не требующих больших экономических и энергетических затрат и обеспечивающих полное превращение технических неразбавленных смесей ПХБ, с обязательным аналитическим контролем образования безвредных и технически пригодных продуктов.

Целью диссертационной работы является разработка и внедрение комплексного подхода к идентификации ПХБ методом газовой хроматографии в различных природных и техногенных объектах при их химической трансформации, хранении, переработке или обезвреживании.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

Техническая смесь марки «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79) – вязкая бесцветная жидкость, содержание хлора 42–43%, температура кипения 325–366 °С, плотность 1,381–1,392 г/см<sup>3</sup>.

Техническая смесь марки «Совол» (ОСТ 6-01-24-85) – прозрачная вязкая жидкость, бесцветная или желтоватая с содержанием хлора 52–54%, температура кипения 365–390 °С, плотность 1,495–1,505 г/см<sup>3</sup>.

Синтез индивидуальных конгенов и смесей конгенов ПХБ проводили по реакции Гомберга-Бахмана-Хея в соответствии с методикой [42]: в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным водяным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 0,1 моль полихлоранилина и 1 моль бензола/полихлорбензола. Колбу помещали в сплав Вуда (120–130 °С). Затем через капельную воронку прибавляли по капле 0,2 моль *изо*-амилнитрита в течение часа и выдерживали при перемешивании течение 15-18 ч. Избыток бензола/полихлорбензола отгоняли, добавляли *n*-гексан, переносили на фильтр с нанесенным слоем оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нейтральный, по Брокману II) и фильтровали 2-3 раза, *n*-гексановые фракции собирали, *n*-гексан отгоняли и остаток перегоняли в вакууме, создаваемым масляным насосом. Получили конгены или смеси конгенов ПХБ: моноклорбифенил ПХБ 2; дихлорбифенилы ПХБ 5, ПХБ 9, ПХБ 12, ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15; трихлорбифенил ПХБ 29, ПХБ 30, ПХБ 31; тетрахлорбифенилы ПХБ 50, ПХБ 60, ПХБ 63, ПХБ 64, ПХБ 69, ПХБ 70, ПХБ 74, ПХБ 75; пентахлорбифенилы ПХБ 97, ПХБ 101, ПХБ 105, ПХБ 107, ПХБ 110, ПХБ 118; гексахлорбифенилы ПХБ 138, ПХБ 146, ПХБ 149, ПХБ 153, ПХБ 156, ПХБ 163.

## 2.2 Используемая аппаратура

Взвешивание точных навесок проводили на аналитических весах AUW120 (фирма «Shimadzu», Япония).

Для качественного и количественного анализа использовали:

- газовый хроматограф GC 14A (фирма «Shimadzu», Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (условия **ГХ-ПИД-1**) с кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (полидиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока 1:50, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температуры колонки начальная 100 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С (выдержка 5 мин) и далее со скоростью 2 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин). Температура испарителя 280 °С, температура детектора 300 °С.

- газовый хроматограф GC 17A (фирма «Shimadzu», Япония) с ПИД (условия **ГХ-ПИД-2**), кварцевой капиллярной колонкой MDN 5S (полидиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной плёнки 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1.0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 100 °С (изотерма 1 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С и далее со скоростью 2 °С/мин до 300 °С (выдержка 30 мин). Температура испарителя 250 °С, детектора 280 °С.

- газовый хроматограф GC 2010 (фирма «Shimadzu», Япония) с ПИД (условия **ГХ-ПИД-3**), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С.

- газовый хроматограф GC-2010 Plus (фирма «Shimadzu», Япония), с ПИД (условия **ГХ-ПИД-4**) или электрозахватным детектором ( $^{63}\text{Ni}$ ) (ЭЗД) (условия **ГХ-ЭЗД-1**), кварцевой капиллярной колонкой GsBP-5MS (полиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 40 °С (выдержка 1 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин, конечная температура колонки 280 °С (выдержка 30 мин). Температура испарителя 250 °С, детектора 300 °С.

- газовый хроматограф Цвет-550М (Россия) с ЭЗД ( $^{63}\text{Ni}$ ) (условия **ГХ-ЭЗД-2**) со стеклянной набивной колонкой длиной 2 м, диаметром 2 мм, заполненная Хроматоном NAW-HMDS (0,16-0,20 мм) с нанесенной 10 масс.% неподвижной фазой SE-30. Газ-носитель – азот с расходом 30 см<sup>3</sup>/мин. Режим изотермический, температура колонки 220 °С, испарителя 250 °С, детектора 300 °С.

Для идентификации продуктов и регистрации масс-спектров использовали:

- газовый хромато-масс-спектрометр MD-800 (фирма «Fisons», ФРГ) (условия **ГХ/МС-1**) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, кварцевой капиллярной колонкой DB-5 (полиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель - гелий, деление потока 1:20, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 250 °С (выдержка 40 мин). Температура испарителя 200 °С, детектора 250 °С. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–500 Да в режиме электронной ионизации с энергией излучения 70 эВ.

- газовый хроматограф-масс-спектрометр GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI (фирма «Agilent», США) (условия **ГХ/МС-2**) с квадрупольным масс-

спектрометрическим детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной плёнки 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока - 1:50, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 40 °С (изотерма 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С, температура испарителя 250 °С, переходной камеры 280 °С, источника 230 °С, квадруполя 250 °С. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 Да в режиме электронной ионизации с энергией излучения 70 эВ.

- газовый хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra DSQ II (фирма «Thermo Scientific», США) (условия ГХ/МС-3), с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-ms (полидиметилсилоксан, 5 масс.% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель - гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя 250 °С, детектора 200 °С, переходной линии 200 °С. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 Да в режиме электронной ионизации с энергией излучения 70 эВ.

- жидкостной хроматограф/масс-спектрометр LCMS-2010 (фирма «Shimadzu», Япония) (условия ВЭЖХ-МС). Масс-спектры регистрировали в режиме электроспрей-ионизации с регистрацией отрицательных ионов (ESI/APCI) после хроматографического разделения смеси на колонке Phenomenex Luna C8(2) длиной 150 мм, диаметром 2 мм, зернением 5 мкм, пористостью 100Å, при градиентном элюировании от 40 к 90% метанолу со скоростью потока 0,35 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки 60 °С. Параметры масс-спектрометра были установлены согласно процедуре автонастройки.

Определение массовых долей С, Н, N проводили с использованием автоматического анализатора PE 2400, серия II (фирма «Perkin Elmer», США), массовой доли хлора - методом меркулометрического титрования.

### 2.3. Методика анализа качественного и количественного состава смесей «Трихлорбифенил» и «Совол»

Для идентификации конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» в мерных пробирках вместимостью 10 см<sup>3</sup> готовили их растворы в *n*-гексане с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, растворы синтезированных конгенов ПХБ (п. 2.1) и сертифицированных образцов ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180 (фирма «Promochem», ФРГ) с концентрацией 0.1 мг/см<sup>3</sup>. Проводили анализ полученных растворов в условиях ГХ-ПИД-1, ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2, ГХ/МС-3.

Для расчёта поправочных коэффициентов в мерных пробирках вместимостью 10 см<sup>3</sup> готовили растворы индивидуальных ПХБ 5, ПХБ 12, ПХБ 29, ПХБ 30, ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180 с концентрациями 0,05, 0,1 мг/см<sup>3</sup> с добавлением внутренних стандартов 4,4'-дифторбифенил (ГСО № 8534-2004) или 2,4,4'-трихлорбифенил (ПХБ 28) с концентрациями 0,05 мг/см<sup>3</sup> и в условиях ГХ-ПИД проводили анализ полученных растворов. Рассчитывали поправочные коэффициенты конгенов ПХБ относительно стандарта по формуле (2.1):

$$K_{kn} = \frac{C_k \cdot Q_{cmn}}{C_{cm} \cdot Q_{kn}}, \quad (2.1)$$

где  $C_{cm}$ ,  $C_k$  – концентрации внутреннего стандарта и каждого ( $k$ -того) конгенера ПХБ в градуировочном растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $Q_{cmn}$ ,  $Q_{kn}$  - площади пиков внутреннего стандарта и каждого конгенера ПХБ на каждой ( $n$ -ой) хроматограмме, мкВ·с.

Среднее значение поправочного коэффициента для каждого конгенера ПХБ рассчитывали по формуле (2.2):

$$\bar{K} = \sum_{n=1}^N \frac{K_n}{N}, \quad (2.2)$$

где  $N$  - число измерений.

Для расчета содержания отдельных конгенов в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» готовили растворы смесей ПХБ с концентрациями 0,1 мг/см<sup>3</sup> с внесением стандартов 4,4'-дифторбифенил (в случае смеси «Трихлорбифенил») или 2,4,4'-трихлорбифенил (в случае смеси «Совол») с концентрациями 0,05 мг/см<sup>3</sup>. Проводили анализ растворов в условиях ГХ-ПИД. Идентифицированным ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилам приписывали поправочные коэффициенты представителей этих групп: для дихлорбифенилов – среднее значение поправочных коэффициентов ПХБ 5, ПХБ 12; для трихлорбифенилов - среднее значение поправочных коэффициентов ПХБ 29, ПХБ 30 и ПХБ 28; для тетрахлорбифенилов – ПХБ 52; для пентахлорбифенилов – ПХБ 101, для гексахлорбифенилов – среднее значение поправочных коэффициентов ПХБ 138, ПХБ 153; для гептахлорбифенилов – ПХБ 180. Измеренные площади пиков на хроматограммах суммированы с учетом площадей пиков, относящихся к каждой группе ПХБ (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса или гептахлорбифенилам). Такое допущение согласуется с литературными данными [103], где показано, что градуировочные коэффициенты ПИД хлорированных бифенилов с одинаковым числом атомов хлора в молекуле практически совпадают. Рассчитывали содержание каждой группы ПХБ по формуле (2.3):

$$X_{gi} = K_g \cdot C_{cm} \cdot \left( \frac{Q_{gi}}{Q_{cmi}} \right), \quad (2.3)$$

где  $g = 2,3,4,5,6,7$  – число атомов хлора в данной группе конгенов ПХБ;  $Q_{gi}$  – сумма площадей пиков ПХБ одной группы конгенов на каждой ( $i$ -той) хроматограмме;  $K_g$  – градуировочный коэффициент для данной группы конгенов.

По формуле (2.2) рассчитывали среднее значение содержания каждой группы конгенов в смесях ПХБ.

## 2.4 Методика сульфирования

В круглодонную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабженную воздушным холодильником и термометром, вносили 200 мг конгенера ПХБ (или смеси ПХБ) и медленно прикапывали олеум (20% SO<sub>3</sub>) при мольном соотношении *ПХБ* : *олеум*, равном 1:1,5. Реакционную массу перемешивали при нагревании (110–115 °С) до образования однородной смеси. Затем повышали температуру до 130 °С и выдерживали в течение 4 ч. Для обработки сульфомассы в пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> помещали 35 мг реакционной смеси, добавляли 2 см<sup>3</sup> безводного метанола и 1 см<sup>3</sup> триметилортоформиата, встряхивали и выдерживали 10 мин при комнатной температуре. Проводили анализ полученной смеси в условиях ГХ-ПИД-4, ГХ/МС-3.

## 2.5 Методика нитрования

В круглодонную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабженную обратным водным холодильником и термометром, вносили 0,001 моль бифенила (конгенера ПХБ или смеси ПХБ), затем при комнатной температуре при перемешивании прикапывали 11 см<sup>3</sup> нитрующей смеси, приготовленной при охлаждении из 5 см<sup>3</sup> конц. HNO<sub>3</sub> и 6 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 7 ч, затем охлаждали, отделяли органический вязкий слой (или твердый продукт), промывали его несколько раз водой, фильтровали на фильтре Шотта №4, получали вязкий (или твердый) продукт желтого цвета, готовили его раствор в толуоле с концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup> и проводили анализ полученного раствора в условиях анализировали методами ГХ-ПИД-2, ГХ-ПИД-4, ГХ/МС-1, ГХ/МС-2.

## 2.6 Методика восстановления нитропроизводных ПХБ

В трёхгорлую колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, снабжённую механической мешалкой, обратным водным холодильником, капельной воронкой и помещённую на кипящую водяную баню, вносили 0,1 моль нитропроизводных ПХБ и прикапывали 0,72 моль приготовленной смеси из [163 мл двухводного хлорида олова (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) + 146 мл концентрированной соляной кислоты (конц. HCl)]. По окончании прикапывания реакционную массу перемешивали 2 ч. Затем отмывали водой, насыщенным раствором соды (NaHCO<sub>3</sub>) и снова водой до pH 6. Осадок отфильтровали, растворяли в толуоле и декантировали с твёрдой фазы, представляющей собой SnCl<sub>4</sub>. Толуол отгоняли, получали твёрдое вещество светло-жёлтого цвета. Продукт перегоняли в вакууме масляного насоса при температуре 249–256 °С и давлении 0,8 кПа. Готовили раствор продукта в толуоле с концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup>, проводили его анализ в условиях ГХ-ПИД-2, ГХ/МС-1.

## 2.7 Методика бромирования

В трёхгорлую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, снабжённую механической мешалкой, обратным водным холодильником помещали 3 ммоль смеси «Трихлорбифенил» или «Совол», добавляли 0,3 ммоль бромида алюминия (AlBr<sub>3</sub>) и 6 ммоль брома (Br<sub>2</sub>), постепенно нагревали до 150 °С в течение 5 ч. В реакционную массу добавляли 2 г льда и 2 см<sup>3</sup> конц. HCl, продукты реакции экстрагировали четырёххлористым углеродом (CCl<sub>4</sub>) 2 раза по 10 см<sup>3</sup>. Экстракт промывали 20%-ым водным раствором гидроксида натрия (NaOH) до полного осветления и осушали сульфатом натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Проводили анализ полученного экстракта в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-3.

## 2.8 Методика карбоксиэтилирования смеси поли(хлорбром)бифенилов

В ампулу вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносили 0,33 ммоль смеси

поли(хлорбром)бифенилов, добавляли 0,50 ммоль бутилакрилата, 0,17 ммоль трибутиламина и 0,1 мол.% катализатора - трифенилфосфинпалладий (II) хлорид, растворенного в 1,0 см<sup>3</sup> ДМФА. Ампулу запаивали и выдерживали при 140 °С в течение 16 ч. Затем ампулу охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и реакционную массу упаривали в вакууме. Остаток экстрагировали толуолом 2 раза по 5 см<sup>3</sup>. Анализировали экстракт в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-3.

## **2.9 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в водном ДМСО**

В трехгорлую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабжённую воздушным холодильником, мешалкой и термометром, помещали 0,04 моль гидроксида калия (КОН), 0,16 моль воды, 9 мл ДМСО, нагревали до 130 °С и выдерживали до растворения КОН. Затем добавляли раствор 0,01 моль смеси «Совол» в 5 см<sup>3</sup> ДМСО. Реакционную массу нагревали до 150 °С и выдерживали 2 ч. Охлаждали, приливали 50 см<sup>3</sup> воды, 2 см<sup>3</sup> конц. HCl и 20 см<sup>3</sup> хлороформа. Встряхивали, органический слой отделяли, сушили хлоридом кальция (CaCl<sub>2</sub>). Проводили анализ экстракта в условиях ГХ-ПИД-2, ГХ/МС-1.

*Ацилирование продуктов реакции.* В пробирку объёмом 15 см<sup>3</sup> отбирали 1 см<sup>3</sup> раствора продукта реакции в толуоле, добавляли 0,02 см<sup>3</sup> уксусного (трифторуксусного) ангидрида, 0,01 см<sup>3</sup> пиридина, выдерживали 20 мин, добавляли 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>, встряхивали. После расслоения фаз проводили анализ верхнего органического слоя в условиях ГХ-ПИД-2, ГХ/МС-3.

## **2.10 Методика взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия в среде ДМСО**

В круглодонную колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup>, снабжённую воздушным

холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 0,1 моль алкоксида натрия и 25 см<sup>3</sup> ДМСО. Колбу помещали в сплав Вуда (165–170 °С) и выдерживали 10 мин при встряхивании. Затем добавляли 0,025 моль конгенера ПХБ или смеси ПХБ. Реакционную смесь выдерживали при 170 °С в течение 25 мин при встряхивании. По окончании смесь охлаждали, добавляли 100 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> конц. HCl до pH 7, и содержимое переносили в делительную воронку. Образовавшуюся однородную массу экстрагировали толуолом (2 x 20 см<sup>3</sup>), экстракты объединяли, промывали водой (5 x 100 см<sup>3</sup>), фильтровали, осушали CaCl<sub>2</sub>, толуол упаривали, остаток вакуумировали. Готовили раствор продукта реакции в толуоле с концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup>, проводили анализ раствора в условиях ГХ-ПИД-2, ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-1, ГХ-МС-2.

Аналогично проводили взаимодействие смеси «Трихлорбифенил» при мольном соотношении *смесь ПХБ : метоксид натрия* равным 1:3 при 170 °С или 1:6 при 180 °С в среде ДМСО в течение 2–6 ч; смеси «Совол» при мольном соотношении *смесь ПХБ : метоксид натрия* равным 1:5 или 1:6 в среде ДМСО при 170 °С в течение 2–10 ч.

### **2.11 Методика взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол**

В трёхгорлую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабжённую обратным водяным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой и термометром, вносили 0,05 моль металлического натрия (Na) и 15 см<sup>3</sup> абсолютного метанола. По окончании образования метоксида натрия (MeONa) отгонкой удаляли избыток метанола до вспенивания реакционной массы. Измеряли объём отогнанного метанола (9,5 см<sup>3</sup>) и вносили 17,5 см<sup>3</sup> ДМСО. Колбу помещали в глицериновую баню (120 °С), вносили 0,01 моль смеси «Совол». Реакционную массу выдерживали в течение 8 ч. Смесь охлаждали, добавляли 30 см<sup>3</sup> 15%-ного водного раствора HCl, экстрагировали смесь 5 см<sup>3</sup> толуола. Проводили анализ экстрактов в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

Аналогично проводили взаимодействие смеси «Трихлорбифенил» с метоксидом натрия при мольном отношении равном 1:12.

### **2.12 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол**

В круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, снабжённую воздушным холодильником, мешалкой и термометром, помещали раствор 0,1 моль КОН в 0,2 моль этанола и 23 см<sup>3</sup> ДМСО, смесь нагревали до 130 °С и выдерживали до растворения. Добавляли раствор 0,025 моль смеси «Совол» в 13 см<sup>3</sup> ДМСО. Доводили температуру до 150 °С и массу выдерживали 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, приливали 50 см<sup>3</sup> воды, 2 см<sup>3</sup> конц. HCl и 20 см<sup>3</sup> хлороформа. Встряхивали, органический слой отделяли, осушали безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хлороформ отгоняли. Проводили анализ экстрактов в условиях ГХ-ПВД-2, ГХ/МС-1.

### **2.13 Методика взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол**

В трёхгорлую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносили 0,1 моль металлического Na и 30 см<sup>3</sup> абсолютного метанола. По окончании образования MeONa отгонкой удаляли избыток метанола до вспенивания реакционной массы. Добавляли 0,01 моль смеси «Совол», 0,087 моль этанола и 0,26 моль ДМСО. Реакционную массу выдерживали в течение 8 ч при 145 °С, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 30 см<sup>3</sup> 15%-ного водного раствора HCl, экстрагировали толуолом (2 x 5 см<sup>3</sup>) и анализировали экстракт в условиях ГХ-ПВД-3, ГХ/МС-2.

## **2.14 Методика взаимодействия ПХБ с полиолами и гидроксидом натрия в среде ДМСО**

В трехгорлую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром помещали 0,15 моль ЭГ, добавляли 0,15 моль NaOH и нагревали смесь при перемешивании при 120 °С до образования однородной массы. Затем добавляли 40 см<sup>3</sup> ДМСО и 0,05 моль смеси «Совол», перемешивали и выдерживали при температуре 130–150 °С в течение 10 ч. Отбирали 5 см<sup>3</sup> реакционной смеси, охлаждали до комнатной температуры, вносили 10 см<sup>3</sup> воды и доводили до pH 7 15%-ным водным раствором HCl, затем добавляли 5 см<sup>3</sup> толуола. Проводили экстракцию, отделяли толуольный слой, осушали CaCl<sub>2</sub>. Проводили анализ толуольного экстракта в условиях ГХ-ПИД-2, ГХ/МС-1, ГХ/МС-2.

Аналогично проводили реакции смеси «Совол» с ДЭГ, НПГ и ТМП.

## **2.15 Методика взаимодействия ПХБ с гидроксидом натрия в среде полиэтиленгликолей**

В трехгорлую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, снабжённую обратным водным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой и термометром, вносили 0,01 моль ПЭГ-4 (или ПЭГ-22) и 0,03 моль КОН. Перемешивали при нагреве на глицериновой бане до исчезновения твердой щелочи. Вносили 0,005 моль смеси «Совол», перемешивали в течение 16 ч при 115–120 °С. Смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 20 см<sup>3</sup> воды, доводили 10%-ным водным раствором HCl до pH 3, добавляли 5 см<sup>3</sup> хлороформа, проводили экстракцию. Экстракт осушали CaCl<sub>2</sub>, хлороформ отгоняли, остаток вакуумировали при комнатной температуре, готовили раствор остатка в толуоле с концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup> и проводили анализ в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

## **2.16 Методика взаимодействия ПХБ с 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи**

В трёхгорлую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабжённую механической мешалкой, обратным водным холодильником и капельной воронкой, загружали 0,15 моль 2-АЭ и 0,15 моль КОН, перемешивали до полного растворения КОН, затем колбу помещали в сплав Вуда и поднимали температуру бани до 110, 140 или 170 °С и в течение 5 мин прикапывали 0,05 моль смеси «Совол». Полученную смесь выдерживали при перемешивании 2–13 ч при выбранной температуре. По окончании реакцию массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15%-ный водный раствор HCl до pH 1–2 и экстрагировали толуолом (2 x 20 см<sup>3</sup>). Толуольные экстракты объединяли, осушали CaCl<sub>2</sub>. Проводили анализ толуольных экстрактов в условиях ГХ-ПИД-1, ГХ-ПИД-2, ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-1, ГХ/МС-2, ГХ/МС-3.

*Ацилирование продуктов реакции.* В пробирку вместимостью 15 см<sup>3</sup> вносили 1 см<sup>3</sup> толуольного экстракта продуктов реакции, добавляли 0,02 см<sup>3</sup> трифторуксусного ангидрида и 0,01 см<sup>3</sup> пиридина, выдерживали 20 мин, добавляли 10 см<sup>3</sup> насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>, встряхивали. После расслоения фаз проводили анализ верхнего органического слоя в условиях ГХ-ПИД-1, ГХ-ПИД-2, ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-1, ГХ/МС-2, ГХ/МС-3.

## **2.17 Методика взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов**

В трёхгорлую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, снабжённую механической мешалкой, обратным водным холодильником загружали 0,12 моль ПАА и 0,06 моль КОН, перемешивали до полного растворения КОН, затем колбу помещали в сплав Вуда и поднимали температуру бани до 140 или 170 °С и в течение 5 мин прибавляли 0,01 моль ПХБ (конгенера или смеси ПХБ). Полученную смесь выдерживали при перемешивании 2–13 ч при выбранной температуре. По

окончании реакцию массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15%-ный водный раствор HCl до pH 1–2 и экстрагировали толуолом 2 раза по 20 см<sup>3</sup>. Толуольные экстракты объединяли, осушали CaCl<sub>2</sub>. В случае использования 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола сплав Вуда нагревали до температуры кипения реакционной массы. Проводили анализ толуольных экстрактов в условиях ГХ-ПИД-1, ГХ-ПИД-2, ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-1, ГХ/МС-2, ГХ/МС-3.

### 2.18 Методика этерификации продуктов карбонилирования ПХБ

В реактор вместимостью 3 см<sup>3</sup> помещали 50 мг смеси продуктов карбоксилирования ПХБ, добавляли 1 см<sup>3</sup> спирта (метанола, этанола или 2,2,2-трифторэтанола) и 0,1 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, герметично закрывали реактор и помещали в нагревательное устройство. Выдерживали 1 ч при 100 °С. По окончании реакции реактор охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь переливали в пробирку вместимостью 15 см<sup>3</sup>, добавляли 2 см<sup>3</sup> толуола, 10 см<sup>3</sup> воды и интенсивно встряхивали. После расслоения фаз проводили анализ толуольного слоя в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

### 2.19 Методика определения ПХБ в трансформаторных маслах

*Приготовление исходной смеси ПХБ в трансформаторном масле.* В мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> готовили в *n*-гексане раствор смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» в массовом соотношении 1:1,4 с концентрацией 10 мг/см<sup>3</sup>. Получали смесь ПХБ, содержащую ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы – смесь А.

В мерные колбы вместимостью 50,0 см<sup>3</sup> помещали 500 мг трансформаторного масла марки ТКП (ТУ 38.101890-81), добавляли 10,0 см<sup>3</sup> *n*-гексана, встряхивали. После растворения трансформаторного масла добавляли определенные аликвоты раствора смеси А в *n*-гексане с номинальной

концентрацией  $10 \text{ мг/см}^3$  для получения растворов трансформаторного масла в *n*-гексане с содержанием ПХБ 10, 1, 0,01, 0,005, 0,002 %.

*Приготовление многослойных колонок.* Промывку оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) проводили в смеси *ацетон* : *n*-гексан в соотношении 1:1, перемешивали и фильтровали на фильтре Шотта №4. Выдерживали осадок в сушильном шкафу в керамической чашке в течение 6-7 ч при температуре 120–130 °С и переносили в колбу с притертой пробкой. Для импрегнирования силикагеля конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в коническую колбу помещали 28 г силикагеля и порциями по  $3,0 \text{ см}^3$  приливали 22 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После добавления каждой порции колбу интенсивно встряхивали до получения однородного свободно текущего порошка. По окончании добавления конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  колбу закрывали и оставляли для кондиционирования на 2 сут.

В колонку (250x10 мм) со стеклянной мембраной (отверстиями диаметром 1 мм) помещали фильтровальную бумагу «красная лента». Далее заполняли колонку (снизу вверх) 1 г силикагеля, 1 г выбранного для эксперимента сорбента, 1 г силикагеля импрегнированного конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Извлечение ПХБ из трансформаторного масла.* В многослойную колонку переносили  $2,0 \text{ см}^3$  раствора трансформаторного масла с 10 или 1% содержанием ПХБ, затем проводили элюирование *n*-гексаном, отбирая фракции по  $2,0 \text{ см}^3$ . Анализировали каждую фракцию в условиях ГХ-ПИД-4. По результатам анализа объединяли фракции с наибольшим содержанием ПХБ, на водяной бане упаривали *n*-гексан до  $1,2\text{--}1,4 \text{ см}^3$ , добавляли  $0,2 \text{ см}^3$  раствора 4,4'-дифторбифенила с номинальной концентрацией  $1,0 \text{ мг/см}^3$  и доводили *n*-гексаном до общего объема раствора  $2,0 \text{ см}^3$ . Проводили анализ полученного раствора в условиях ГХ-ПИД-4. Для анализа растворов трансформаторного масла с содержанием ПХБ 0,005, 0,002 и 0,001% после упаривания *n*-гексана добавляли  $1,0 \text{ см}^3$  раствора гексахлорбензола (ГСО № 7495-98) с номинальной концентрацией  $0,0001 \text{ мг/см}^3$ . Затем анализировали полученный раствор в условиях ГХ-ЭЗД-1.

## 2.20 Методика определения ПХБ в воздухе, воде, почве и донных отложениях

*Определение ПХБ в воздушных средах.* Для приготовления модельных воздушных смесей ПХБ колбу Бунзена погружали в водяную баню. На дно колбы помещали фильтр «красная лента» и количественно наносили 2,5, 10 или 25 мм<sup>3</sup> раствора смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» в *n*-гексане с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Колбу герметично закрывали, нагревали при температуре водяной бани 70 °С и выдерживали 1 ч. Затем к колбе подсоединяли последовательно два поглотителя с пористой мембраной, в которые помещали по 5 см<sup>3</sup> *n*-октана. Прокачивали 5 дм<sup>3</sup> воздуха со скоростью 0,5 дм<sup>3</sup>/мин. По окончании экспериментов поглотители отсоединяли, переливали *n*-октан из первого поглотителя в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>, добавляли внутренние стандарты по 1 см<sup>3</sup> растворов в *n*-октане  $\gamma$ -гексахлорциклогексана (линдан) с концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup> и ПХБ 28 с концентрацией 0,2 мкг/см<sup>3</sup>, проводили анализ полученного раствора в *n*-октане в условиях ГХ-ЭЗД-2.

Для исследования твердофазной сорбции на дно колбы Бунзена помещали фильтр «красная лента» и количественно наносили 10 мм<sup>3</sup> раствора смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» в *n*-гексане с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Колбу герметично закрывали, помещали в водяную баню, выдерживали при температуре 70 °С в течении 1 ч. Колбу подсоединяли к патрону Диапак С16 и пропускали 5 дм<sup>3</sup> воздуха со скоростью 0,5 дм<sup>3</sup>/мин. По окончании аспирации патрон отсоединяли и элюировали сорбированные соединения 2 см<sup>3</sup> *n*-гексана. Элюат анализировали в условиях ГХ-ЭЗД-2.

*Определение ПХБ в водных средах.* В мерные колбы объемом 500 см<sup>3</sup> помещали 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляли 1 см<sup>3</sup> раствора смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» в этаноле с концентрацией 0,25, 0,5, 1,0 или 2,5 мкг/см<sup>3</sup>, встряхивали колбы и доводили водой до метки. Получали

модельные водные растворы ПХБ с номинальными концентрациями 0,5, 1,0, 2,0, или 5,0 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для исследования ЖЭ в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещали 220 см<sup>3</sup> модельного водного раствора ПХБ, природной или сточной воды, добавляли 25 мм<sup>3</sup> раствора линдана с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup> или 50 мм<sup>3</sup> раствора ПХБ 28 с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, вносили 2,5 см<sup>3</sup> *n*-гексана, закрывали пробкой, интенсивно встряхивали 2 раза по 2 мин. Доводили анализируемой водой до метки, встряхивали и выдерживали 10-15 мин до полного разделения водной и органической фаз. Проводили анализ гексановой фазы в условиях ГХ-ЭЗД-2.

Для исследования ТФЭ через патрон Диапак С16 пропускали 100 см<sup>3</sup> модельного водного раствора смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» с концентрациями 0,5 и 2,0 мкг/дм<sup>3</sup> со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин. Сорбированные вещества элюировали с патрона 2 раза по 2 см<sup>3</sup> *n*-гексана и пропускали гексановый элюат через стеклянный фильтр с безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Элюат концентрировали на водяной бане в токе аргона до 1 см<sup>3</sup>. Проводили анализ концентрата в условиях ГХ-ЭЗД-2.

*Определение ПХБ в почве и донных отложениях.* Для приготовления модельных проб почву растирали в ступке до получения гомогенной массы, высушивали на воздухе при комнатной температуре. К 10 г почвы добавляли 0,3 или 1,2 см<sup>3</sup> раствора в этаноле смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» с концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>, перемешивали и выдерживали 1 сут при комнатной температуре. Получали модельные пробы почв с содержанием ПХБ 30 или 120 мкг/кг. Затем пробу помещали в фильтр «белая лента» и проводили экстракцию в аппарате Сокслета смесью *n*-гексан : ацетон в соотношении 50:50 см<sup>3</sup> в течение 3 ч. Колбу с экстрактом охлаждали до комнатной температуры. Экстракт сливали в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> и приливали 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, встряхивали 2 раза по 2 мин. После разделения фаз водный раствор ацетона удаляли, а *n*-гексановый экстракт осушали

безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение 15-20 мин. Отгонкой *n*-гексана на ротационном испарителе концентрировали экстракт до  $3 \text{ см}^3$ .

Для очистки серной кислотой сконцентрированный экстракт переливали в делительную воронку вместимостью  $25 \text{ см}^3$  и доводили *n*-гексаном объем экстракта до  $5 \text{ см}^3$ . В воронку добавляли  $2 \text{ см}^3$  конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , встряхивали, после разделения фаз кислотный слой отделяли и *n*-гексановый слой промывали  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и осушали 10 мин безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Проводили анализ полученного экстракта в условиях ГХ-ЭЗД-2.

Для очистки колоночной хроматографией в колонку ( $250 \times 10 \text{ мм}$ ) со стеклянной мембраной (отверстия диаметром 1 мм) помещали фильтровальную бумагу «красная лента». Далее заполняли колонку (снизу вверх) 1 г силикагеля, 0,5 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 г силикагеля, 1 г силикагеля, импрегнированного конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 г силикагеля. Сконцентрированный экстракт пропускали через колонку и элюировали *n*-гексаном фракциями по  $3 \text{ см}^3$ . Анализировали каждую фракцию в условиях ГХ-ЭЗД-2. По результатам анализа объединяли фракции с содержанием ПХБ, отгонкой *n*-гексана на водяной бане концентрировали экстракт до  $5 \text{ см}^3$ . Проводили анализ полученного экстракта в условиях ГХ-ЭЗД-2.

Для приготовления модельных проб донных отложений 10 г пробы почв с внесенной смесью «Трихлорбифенил» или «Совол» в количестве 1, 10, 20, 120 мкг/кг помещали в колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , заливали  $60 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, помещали колбы в шейкер OS-20 (фирма «Biosan», Латвия) и встряхивали со скоростью 120 об/мин при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем пробы фильтровали через фильтр Шотта №4, отделяя почвенную часть от водной. Отфильтрованную почвенную часть высушивали на воздухе при комнатной температуре и проводили экстракцию в аппарате Сокслета, водную часть анализировали ЖЭ или ТФЭ по описанным выше схемам.

## 2.21 Методика гидродегалогенирования ПХБ и производных ПХБ

*Восстановительное дехлорирование ПХБ и производных ПХБ.* В реактор, снабжённый обратным холодильником, помещали 10 см<sup>3</sup> этанола, 0,20 г катализатора Pd/Сибунит, 0,61 моль смеси «Совол», 3,05 моль NaOH и при перемешивании магнитной мешалкой пропускали водород (30–40 см<sup>3</sup>/мин) в течение 5 ч. Затем катализатор отделяли центрифугированием. Реакционную смесь обрабатывали 15%-ным водным раствором HCl. К образовавшейся эмульсии добавляли 10 г карбоната калия (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и оставляли на 1 сут. Верхний слой отделяли и проводили анализ в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

В тех же условиях проводили восстановительное дехлорирование смеси гидроксиполихлорбифенилов и смеси карбонилированных ПХБ с использованием катализатора Pd/C или Pd/Сибунит. После дехлорирования смеси карбонилированных ПХБ проводили реакцию этерификации: в реактор помещали 50 мг дехлорированной карбонилированной смеси, добавляли 1 см<sup>3</sup> этанола и 0,05 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали 1 ч при 100 °С, после охлаждения добавляли 10 см<sup>3</sup> воды и 2 см<sup>3</sup> толуола. встряхивали. Проводили анализ толуольного экстракта в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

*Гидродегалогенирование натриевых солей галогензамещенных фенилкоричных кислот.* В круглодонную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносили 0,09 г продукта карбоксиэтилирования ПХБ, добавляли 10 см<sup>3</sup> этанола и 2 ммоль NaOH, смесь кипятили 2 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и упаривали в вакууме, добавляли 5 см<sup>3</sup> хлороформа и продукты гидролиза экстрагировали 5 см<sup>3</sup> воды. Водный экстракт отделяли, добавляли 0,05 г катализатора 5% Pd/Сибунит и пропускали молекулярный водород (40-50 см<sup>3</sup>/мин) при комнатной температуре в течение 5 ч. Катализатор отделяли на центрифуге, водный раствор упаривали в вакууме досуха. 0,03 г остатка помещали в реактор, добавляли 2 см<sup>3</sup> этанола и 0,2 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и нагревали на водяной бане в течение 1 ч.

После охлаждения до комнатной температуры добавляли 10 см<sup>3</sup> воды и 1 см<sup>3</sup> толуола, проводили экстракцию. Анализировали толуольные экстракты в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-3.

## **2.22 Методика дехлорирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека**

В стакан помещали гидроксированную смесь ПХБ, добавляли  $\alpha$ -фракцию каменноугольного пека (нерастворимых в толуоле соединений) в соотношении 1:30 (смесь Б).

*Взаимодействие без термообработки.* В полученные смеси Б добавляли ДХМ и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, отфильтровывали на фильтре «красная лента». Получали фильтраты и нерастворимые остатки. Фильтраты в ДХМ концентрировали до 2 см<sup>3</sup> упариванием растворителя на водяной бане. Твердые остатки экстрагировали в аппарате Сокслета смесью *n*-гексан : ацетон в объемном соотношении 1:1 и получали экстракты, которые также концентрировали упариванием растворителя на водяной бане до 2 см<sup>3</sup>. Фильтраты и экстракты анализировали в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

*Взаимодействие с термообработкой.* В подготовленные ампулы вместимостью 10 см<sup>3</sup> загружали 0,5 г смеси Б. Ампулы продували аргоном в течение 2 мин, запаивали, помещали в муфельную печь, нагревали до 360 °С и выдерживали в течение 1 ч. Ампулы охлаждали на воздухе до комнатной температуры, вскрывали и переносили в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которую добавляли 30 см<sup>3</sup> ДХМ, закрывали пробкой и оставляли для растворения в течение 1 сут, периодически помешивая. Далее проводили ту же обработку, что и для опытов без термообработки. Полученные фильтраты и экстракты анализировали в условиях ГХ-ПИД-3, ГХ/МС-2.

## 2.23 Методика исследования эффективности микробиологической деструкции<sup>1</sup>

Бактериальную культуру предварительно выращивали в колбах объемом 250 см<sup>3</sup> с 50 см<sup>3</sup> жидкой минеральной среды Раймонда, с добавлением бифенила в качестве источника углерода (1 мг/см<sup>3</sup>), на термостатируемой качалке (120 об/мин) при 28 °С. Отмытые дважды в минеральной среде Раймонда клетки в концентрации 1,5·10<sup>9</sup> КОЕ/мл (1 мл, ОП600 = 2,0) переносили в стеклянные флаконы (фирма «Sigma-Aldrich», ФРГ) объемом 4 см<sup>3</sup>, закрытые тефлоновыми крышками. Растворы в ацетоне ПХБ или производных ПХБ вносили во флаконы с бактериальной культурой. Инкубирование проводили на круговом шейкере Environmental Shaker-Incubator ES-20/60 (фирма «BioSan», Латвия) при 120 об/мин в течение 14 сут.

Образцы для анализа эффективности бактериальной деструкции отбирали сразу после внесения ПХБ или производных ПХБ, а также через 1-14 сут культивирования. Процесс деструкции останавливали замораживанием. Затем во флаконы добавляли 0,1 см<sup>3</sup> конц. HCl и 0,5 см<sup>3</sup> *n*-гексана. Для лучшего разделения органической и водной фаз флаконы помещали в центрифугу Sigma 3-16P (фирма «Sigma», ФРГ) и центрифугировали содержимое флакона в течение 5 мин при скорости 10 000 об/мин. Далее проводили анализ органического слоя в условиях ГХ-ПВД-3 и ГХ/МС-2.

---

<sup>1</sup> Исследования проводились совместно с д.б.н. Егоровой Д.О. (ИЭГМ УрО РАН)

### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЙ**

Наиболее использованными техническими смесями ПХБ в РФ являются смесь ПХБ марки «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79), которая использовалась для заливки в силовые конденсаторы, и смеси ПХБ марок «Совол» (ОСТ-6-01-24-85) и «Совтол-10» (ОСТ 6-01-17-85), которые использовались в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах.

Для оценки эффективности преобразования ПХБ в различных химических процессах в данной работе использовали взаимодействие с электрофильными и нуклеофильными агентами. Анализ продуктов взаимодействий ПХБ проводили методами ГХ-ПИД и ГХ/МС с регистрацией масс-спектров в режиме электронной ионизации. Представленные значения  $m/z$  молекулярных и осколочных ионов рассчитаны для изотопа  $^{35}\text{Cl}$ . Количественную оценку содержания компонентов в продуктах реакций проводили по методу внутренней нормализации по площадям пиков соединений на хроматограммах. Все эксперименты проводили не менее 3 раз, СКО результатов измерения составило  $\leq 5\%$ .

#### **3.1 Идентификация и количественная оценка содержания конгенов ПХБ в технических смесях ПХБ**

Для точной идентификации и достоверного соотнесения пиков конгенов ПХБ на хроматограммах при исследовании смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» методами ГХ-ПИД и ГХ/МС использованы аналогичные хроматографические условия (программирование и тип НФ колонки, расход газа-носителя через колонку и др.). Разделение конгенов в смесях ПХБ проведено на капиллярных колонках с диметилполисилоксановой НФ, содержащей 5 масс.% фенильных групп, типа НР-5, ZB-5 и подобные.

Выбор такой НФ обусловлен наличием опубликованных данных о порядке удерживания всех 209 конгенов ПХБ [42, 44, 64, 478] и о составе технических смесей «Арохлор» [54, 116], «Канехлор» [479], «Совол» [480, 481] и «Трихлорбифенил» [481], полученных с использованием подобных НФ. Количественную оценку содержания ПХБ проводили с ПИД, положительным моментом которого является одинаковый отклик детектора к конгенам ПХБ с одинаковым числом атомов хлора [103].

Технические смеси «Трихлорбифенил» и «Совол» представляют собой прозрачные, вязкие жидкости желтоватого оттенка. По данным ЭА содержание хлора в смеси «Трихлорбифенил» составляет 43,5%, а в смеси «Совол» - 52,1% [482, 483].

При сравнительном анализе растворов смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» в *n*-гексане в условиях ГХ-ПИД установлено, что в случае смеси «Трихлорбифенил» на хроматограммах регистрируются пики соединений с временами удерживания меньшими, чем времена удерживания пиков соединений, полученных при анализе смеси «Совол». Анализом в условиях ГХ/МС установлено, что в случае смеси «Трихлорбифенил» на хроматограммах регистрируются пики соединений соответствующие ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилам, а в случае смеси «Совол» - три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилам. Масс-спектры регистрируемых соединений совпадают с масс-спектрами соответствующих аналогов из базы масс-спектров NIST14 (версия 2014 г.).

Для облегчения идентификации и расчёта содержания конгенов ПХБ в исследуемых технических смесях в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хейя синтезировали ряд моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гексахлорированных конгенов ПХБ из соответствующих хлоранилинов и хлорбензолов (рисунок 3.1, таблица 3.1 [483]). Полный перечень методов синтеза конгенов ПХБ реакцией арил-арильного сочетания представлен в обзоре [484]. Чистота синтезированных конгенов подтверждена методами ГХ-ПИД, ГХ/МС и ЭА. Подтверждение идентификации и порядка элюирования синтезированных

конгенов ПХБ проведены с использованием литературных данных [42, 44, 116, 478].

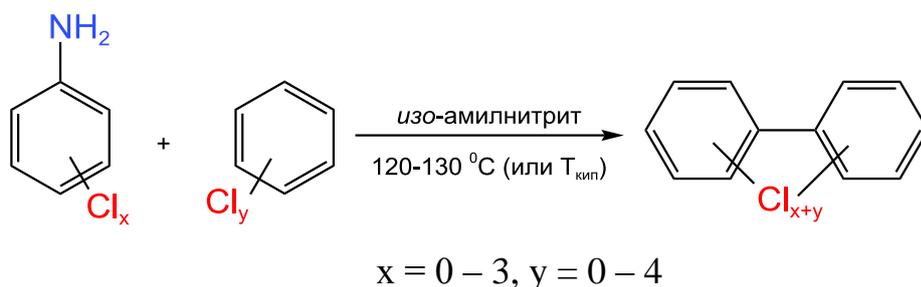
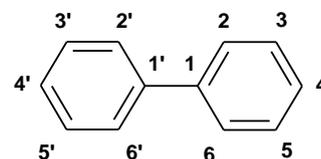


Рисунок 3.1 – Схема синтеза конгенов ПХБ

Таблица 3.1 – Результаты синтеза конгенов ПХБ:



| Компоненты конденсации |                     | Образующийся конгенер ПХБ |                        |                             |
|------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Полихлор-анилин        | Полихлор-бензол     | Номер по ИЮПАК            | Расположение в кольцах | Относительное содержание, % |
| 3-хлоранилин           | бензол              | 2                         | 3                      | 100                         |
| анилин                 | 1,2-дихлорбензол    | 5                         | 2,3                    | 5                           |
|                        |                     | 9                         | 2,5                    | 65                          |
|                        |                     | 12                        | 3,4                    | 30                          |
| анилин                 | 1,2-дихлорбензол    | 12                        | 3,4                    | 100                         |
| 4-хлоранилин           | хлорбензол          | 8                         | 2,4`                   | 53                          |
|                        |                     | 13                        | 3,4`                   | 31                          |
|                        |                     | 15                        | 4,4`                   | 16                          |
| 2,4,5-трихлоранилин    | бензол              | 29                        | 2,4,5                  | 100                         |
| 2,4,6-трихлоранилин    | бензол              | 30                        | 2,5,6                  | 100                         |
| 4-хлоранилин           | 1,4-дихлорбензол    | 31                        | 2,5,4`                 | 100                         |
| 4-хлоранилин           | 1,2,4-трихлорбензол | 64                        | 2,3,6,4`               | 38                          |
|                        |                     | 63                        | 2,3,5,4`               | 23                          |
|                        |                     | 74                        | 2,4,5,4`               | 23                          |
|                        |                     | 60                        | 2,3,4,4`               | 13                          |
| 3,4-дихлоранилин       | 1,4-дихлорбензол    | 70                        | 2,5,3`,4`              | 100                         |

## Продолжение таблицы 3.1

| Компоненты конденсации |                         | Образующийся конгенер ПХБ |                        |                             |
|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Полихлоранилин         | Полихлорбензол          | Номер по ИЮПАК            | Расположение в кольцах | Относительное содержание, % |
| 2,4,6-трихлоранилин    | хлорбензол              | 50                        | 2,4,6,2`               | 42                          |
|                        |                         | 69                        | 2,4,6,3`               | 36                          |
|                        |                         | 75                        | 2,4,6,4`               | 22                          |
| 2,4,5-трихлоранилин    | 1,4-дихлорбензол        | 101                       | 2,4,5,2`,5`            | 100                         |
| 3,4-дихлоранилин       | 1,2,4-трихлорбензол     | 110                       | 2,3,6,3`,4`            | 38                          |
|                        |                         | 107                       | 2,3,4,3`,5`            | 21                          |
|                        |                         | 118                       | 2,4,5,3`,4`            | 25                          |
|                        |                         | 105                       | 2,3,4,3`,4`            | 13                          |
| 2,4,5-трихлоранилин    | 1,2-дихлорбензол        | 97                        | 2,4,5,2`,3`            | 48                          |
|                        |                         | 118                       | 2,4,5,3`,4`            | 51                          |
| 2,4,5-трихлоранилин    | 1,2,4-трихлорбензол     | 149                       | 2,3,6,2`,4`,5`         | 21                          |
|                        |                         | 146                       | 2,3,5,2`,4`,5`         | 21                          |
|                        |                         | 153                       | 2,4,5,2`,4`,5`         | 34                          |
|                        |                         | 138                       | 2,3,4,2`,4`,5`         | 22                          |
| 3,4-дихлоранилин       | 1,2,3,4-тетрахлорбензол | 156                       | 2,3,4,5,3`,4`          | 100                         |
| 3,4-дихлоранилин       | 1,2,4,5-тетрахлорбензол | 163                       | 2,3,5,6,3`,4`          | 100                         |

Также использованы образцы индивидуальных конгенов ПХБ фирмы «Promochem» (Германия): 2,4,4`-трихлорбифенил (ПХБ 28), 2,5,2`,5`-тетрахлорбифенил (ПХБ 52) и 2,4,5,2`,5`-пентахлорбифенил (ПХБ 101). 2,4,5,3`,4`-пентахлорбифенил (ПХБ 118), 2,3,4,2`,4`,5`-гексахлорбифенил (ПХБ 138), 2,4,5,2`,4`,5`-гексахлорбифенил (ПХБ 153), 2,3,4,5,2`,4`,5`-гептахлорбифенил (ПХБ 180).

При идентификации состава конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» использованы как данные по газохроматографическому анализу конгенов ПХБ, указанных в таблице 3.1, так и литературные данные по анализу смесей «Арохлор 1242», «Арохлор

1254», «Канехлор» и др. На рисунке 3.2 представлены хроматограммы смесей «Трихлорбифенил» и «Совол».

Количественную оценку содержания конгенов и групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» проводили по методу внутреннего стандарта [485]. В качестве внутреннего стандарта при определении количественного содержания конгенов в смеси «Трихлорбифенил» использовали 4,4'-дифторбифенил (ГСО 8534-2004), в смеси «Совол» - 2,4,4'-трихлорбифенил (ПХБ 28). Для расчёта поправочных коэффициентов готовили растворы индивидуальных ди- три-, тетра-, пента- или гексахлорированных конгенов ПХБ с добавлением внутренних стандартов, в условиях ГХ-ПВД проводили анализ полученных растворов и рассчитывали поправочные коэффициенты по формулам (2.1, 2.2). Данные расчёта представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Данные расчёта поправочных коэффициентов для групп конгенов ПХБ ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 4%)

| Группа конгенов ПХБ | Поправочный коэффициент             |  |
|---------------------|-------------------------------------|--|
|                     | относительно<br>4,4'-дифторбифенила | относительно<br>2,4,4'-трихлорбифенила |
| Дихлорбифенилы      | 1,5                                 | -                                      |
| Трихлорбифенилы     | 1,5                                 | -                                      |
| Тетрахлорбифенилы   | 1,6                                 | 1,1                                    |
| Пентахлорбифенилы   | 2,1                                 | 1,4                                    |
| Гексахлорбифенилы   | 2,4                                 | 1,6                                    |
| Гептахлорбифенилы   | 2,8                                 | 1,8                                    |

Затем по формуле (2.3) проводили расчёт содержания каждого конгенера и групп конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол». Результаты идентификации, расчёта содержаний конгенов и групп конгенов ПХБ в смесях ПХБ представлены в таблицах 3.3, 3.4.

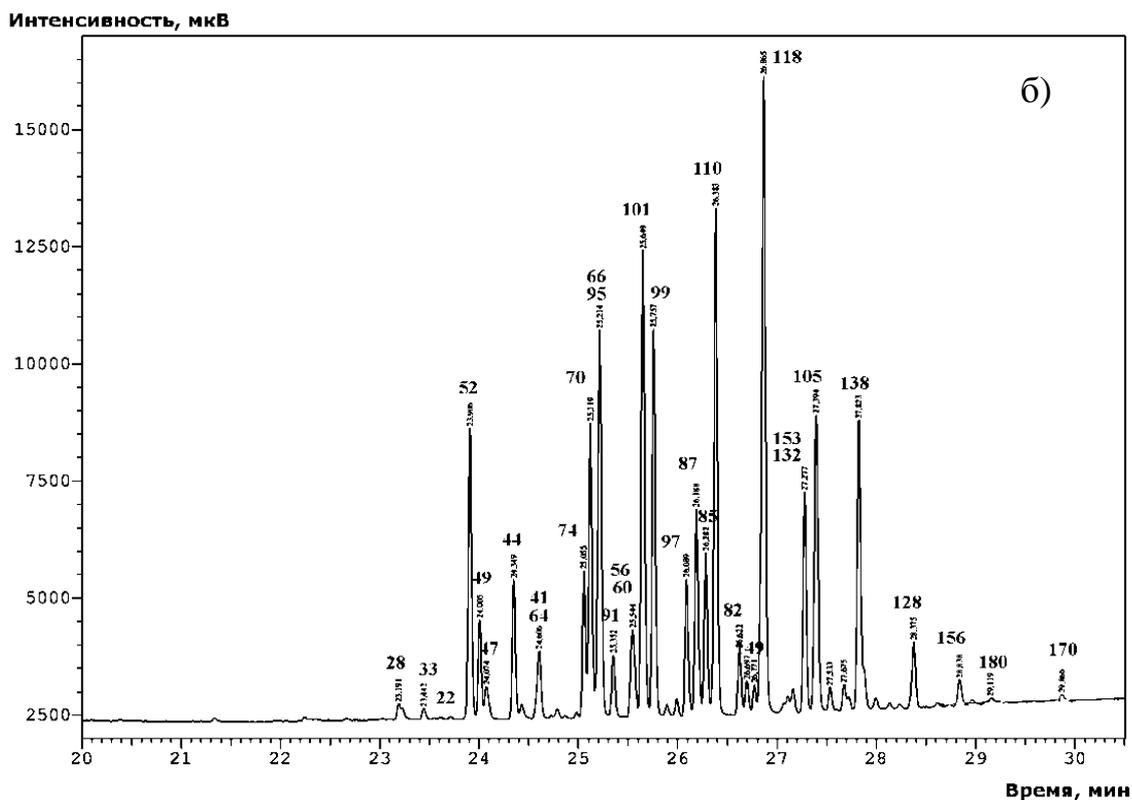
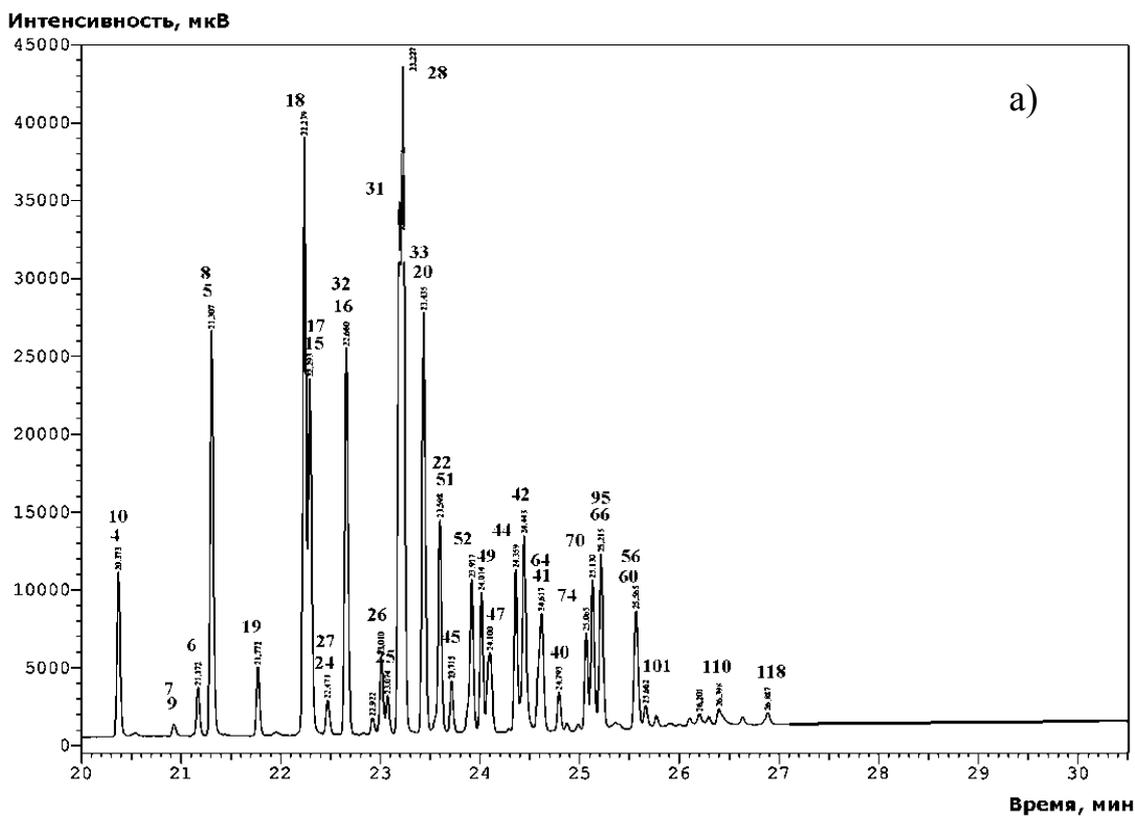


Рисунок 3.2 – Хроматограммы смеси «Трихлорбифенил» (а) и смеси «Совол» (б) (номера конгенов ПХБ проведены в соответствии с номенклатурой ИЮПАК [17] и представлены в таблице 3.3) (условия ГХ-ПВД-3)

Таблица 3.3 – Данные идентификации и содержания конгенов ПХБ, входящих в состав смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 3%)

| Номер по ИЮПАК | Расположение атомов хлора в кольцах | Содержание в смеси, % |         |
|----------------|-------------------------------------|-----------------------|---------|
|                |                                     | «Трихлорбифенил»      | «Совол» |
| 4/10*          | 2,2`/2,6                            | 2,8                   | -       |
| 7/9            | 2,4/2,5                             | 0,3                   | -       |
| 6              | 2,3`                                | 0,9                   | -       |
| 5/8*           | 2,3/2,4`                            | 7,5                   | -       |
| 19             | 2,6,2`                              | 1,0                   | -       |
| 18             | 2,5,2`                              | 9,1                   | -       |
| 15             | 4,4`                                | 3,2                   | -       |
| 17             | 2,4,2`                              | 3,1                   | -       |
| 24/27*         | 2,3,6/2,6,3`                        | 0,7                   | -       |
| 16/32*         | 2,3,2`/2,6,4`                       | 6,2                   | -       |
| 26             | 2,5,3`                              | 1,3                   | -       |
| 25             | 2,4,3`                              | 0,6                   | -       |
| 31/28*         | 2,5,4`/2,4,4`                       | 18,6                  | 0,4     |
| 20/33*         | 2,3,3`/3,4,2`                       | 4,7                   | 0,3     |
| 53             | 2,5,2`,6`                           | 2,6                   | -       |
| 22             | 2,3,4`                              | 1,8                   | 0,2     |
| 51             | 2,4,2`,6`                           | 2,0                   | -       |
| 45             | 2,3,6,2`                            | 0,8                   |         |
| 52             | 2,5,2`,5`                           | 2,4                   | 3,9     |
| 46             | 2,3,2`,6`                           | 2,2                   | -       |
| 49             | 2,4,2`,5`                           | -                     | 1,5     |
| 47/48*         | 2,4,2`,4`/2,4,5,2`                  | 2,0                   | 0,5     |
| 44             | 2,3,2`,5`                           | 2,5                   | 1,9     |
| 37             | 3,4,4`                              | 1,3                   | -       |
| 42             | 2,3,2`,4`                           | 2,8                   | -       |
| 41/64*         | 2,3,4,2`/2,3,6,4`                   | 1,2                   | 0,8     |
| 40             | 2,3,2`,3`                           | 0,3                   | -       |
| 74             | 2,4,5,4`                            | 0,7                   | 1,8     |
| 70             | 3,4,5,2`/2,5,3`,4`                  | 1,0                   | 6,6     |
| 66/95*         | 2,4,3`,4`/2,3,6,2`,5`               | 2,2/1,4               | 2,6     |
| 91             | 2,3,6,2`,4`                         | -                     | 0,9     |
| 56/60*         | 2,3,3`,4`/2,3,4,4`                  | 1,0                   | 2,0     |
| 101            | 2,4,5,2`,5`                         | 0,5                   | 6,5     |
| 99             | 2,4,5,2`,4`                         | 0,2                   | 6,2     |
| 97             | 2,4,5,2`,3`                         | 0,1                   | 2,6     |

## Продолжение таблицы 3.3

| Номер по ИЮПАК | Расположение атомов хлора в кольцах | Содержание в смеси, % |         |
|----------------|-------------------------------------|-----------------------|---------|
|                |                                     | «Трихлорбифенил»      | «Совол» |
| 87             | 2,3,4,2',5'                         | 0,2                   | 3,3     |
| 85             | 2,3,4,2',4'                         | 0,1                   | 2,4     |
| 110            | 2,3,6,3',4'                         | 0,6                   | 8,2     |
| 82             | 2,3,4,2',3'                         | 0,1                   | 1,5     |
| 149            | 2,3,6,2',4',5'                      | -                     | 4,0     |
| 118            | 2,4,5,3',4'                         | 0,3                   | 11,1    |
| 153/132*       | 2,4,5,2',4',5'/2,3,4,2',3',6'       | -                     | 6,1     |
| 105            | 2,3,4,3',4'                         | 0,2                   | 4,3     |
| 138            | 2,3,4,2',4',5'                      | -                     | 4,9     |
| 128            | 2,3,4,2',3',4'                      | -                     | 2,0     |
| 156            | 2,3,4,5,3',4'                       | -                     | 0,9     |
| 180            | 2,3,4,5,2',4',5'                    | -                     | 0,6     |
| 170            | 2,3,4,5,2',3',4'                    | -                     | 0,2     |

\* - элюируются совместно

Таблица 3.4 – Данные содержания групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 4%)

| Группа ПХБ        | Содержание в смесях, % |         |
|-------------------|------------------------|---------|
|                   | «Трихлорбифенил»       | «Совол» |
| Дихлорбифенилы    | 14,5                   | -       |
| Трихлорбифенилы   | 47,7                   | 2,1     |
| Тетрахлорбифенилы | 29,3                   | 19,1    |
| Пентахлорбифенилы | 3,8                    | 51,5    |
| Гексахлорбифенилы | <0,1                   | 17,9    |
| Гептахлорбифенилы | -                      | 1,9     |

С целью применения в мониторинге загрязненности ПХБ объектов окружающей среды на основании полученных данных разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане [486] (свидетельство об утверждении типа стандартных образцов RU.C.02.999A № 6533), аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-,

пента- и гексахлорбифенилов (таблица 3.5) (Приложение А). Стандартный образец используется для контроля качества и мониторинга окружающей среды в центрах гигиены и эпидемиологии, центрах агрохимической службы, метеоагентствах, центрах исследования воды, экологических лабораториях (Приложение Б).

Таблица 3.5 – Метрологические характеристики ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане

| ПХБ                                       | Интервал допустимых аттестованных значений массовой концентрации, мг/см <sup>3</sup> | Аттестованное значение стандартного образца (СО), мг/см <sup>3</sup> | Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$ , % |
|---|--|--|---|
| ПХБ 52                                    | 0,02 – 0,10  | 0,039  | ± 5   |
| ПХБ101                                    | 0,03 – 0,10  | 0,061  | ± 6   |
| ПХБ138                                    | 0,03 – 0,10  | 0,049  | ± 7   |
| ПХБ153                                    | 0,03 – 0,10  | 0,043  | ± 7   |
| Сумма тетра-, пента- и гексахлорбифенилов | 0,80 – 1,00  | 0,88   | ± 5   |

### 3.2 Оценка эффективности преобразования ПХБ электрофильными агентами и идентификация продуктов функционализации ПХБ

Традиционными для ароматических соединений процессами, протекающими по механизму электрофильного замещения  $S_E$ , являются сульфирование, нитрование и галогенирование. Недостатком подобных превращений с участием конгенов ПХБ является сохранение в продуктах реакций всех атомов хлора, а снижение содержания хлора как элемента связано лишь с увеличением молекулярных масс этих продуктов. Тем не менее, данные процессы могут быть промежуточными для вовлечения производных ПХБ в последующие превращения.

### 3.2.1 Исследование и идентификация продуктов сульфирования ПХБ

Сульфирование ПХБ в литературе представлено только в виде патентных разработок, относящихся к техническим смесям ПХБ [487–490]. Во всех патентах описан способ обезвреживания технической смеси «Совтол-10» путем ее обработки олеумом или концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией триэтанололамином. Результатом таких взаимодействий является солевая мазеобразная паста, полностью растворимая в воде, негорючая, нелетучая и малотоксичная. Не было найдено литературных данных по исследованию процесса сульфирования отдельных конгенов или технических смесей ПХБ, с последующими выделением и идентификацией образующихся продуктов. Известно, что при сульфировании ароматических углеводородов – бензола, толуола или нафталина, образуются соответствующие арилсульфоокислоты. Наиболее полно методы определения ароматических сульфоокислот представлены в обзоре [491]. Так как арилсульфоокислоты являются полярными нелетучими соединениями, их прямое определение методом ГХ невозможно, поэтому для улучшения хроматографических свойств арилсульфоокислоты переводят в различные производные, чаще всего в эфиры. Под действием диазометана или гидроксида тетраметиламмония получают метиловые эфиры [492], а под действием гидросульфата тетрабутиламмония – бутиловые эфиры [493, 494]. Алифатические и ароматические сульфونات предложено определять в виде их *трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров [495].

В представленной работе для определения и подтверждения образования сульфоокислот проводили дополнительную обработку реакционной сульфомассы триметилортоформиатом в среде метанола для перевода сульфоокислот в соответствующие метиловые эфиры. Такой подход был применен для анализа содержания нафталинсульфоокислот в продуктах сульфирования нафталина [496].

Для исследования и идентификации продуктов сульфирования проводили взаимодействие бифенила, индивидуальных конгенов моно-, ди-, три- и

тетрахлорбифенилов и смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» 20%-ым олеумом при температуре 130 °С в течение 4–7 ч (рисунок 3.3) [497].

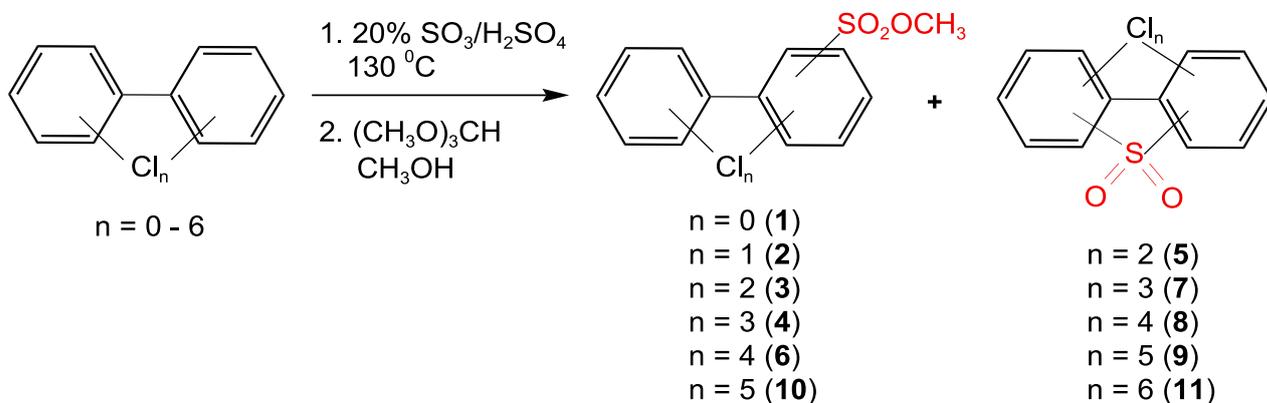


Рисунок 3.3 – Схема сульфирования бифенила и ПХБ

Установлено, что в выбранных условиях сульфирования бифенил претерпевает 100%-ную конверсию с образованием смеси **Э1**: после обработки реакционной массы триметилортоформиатом на хроматограмме регистрируется один пик, масс-спектр которого отвечает метиловому эфиру бифенилмоносульфокислоты **1** (рисунки 3.4, 3.5).

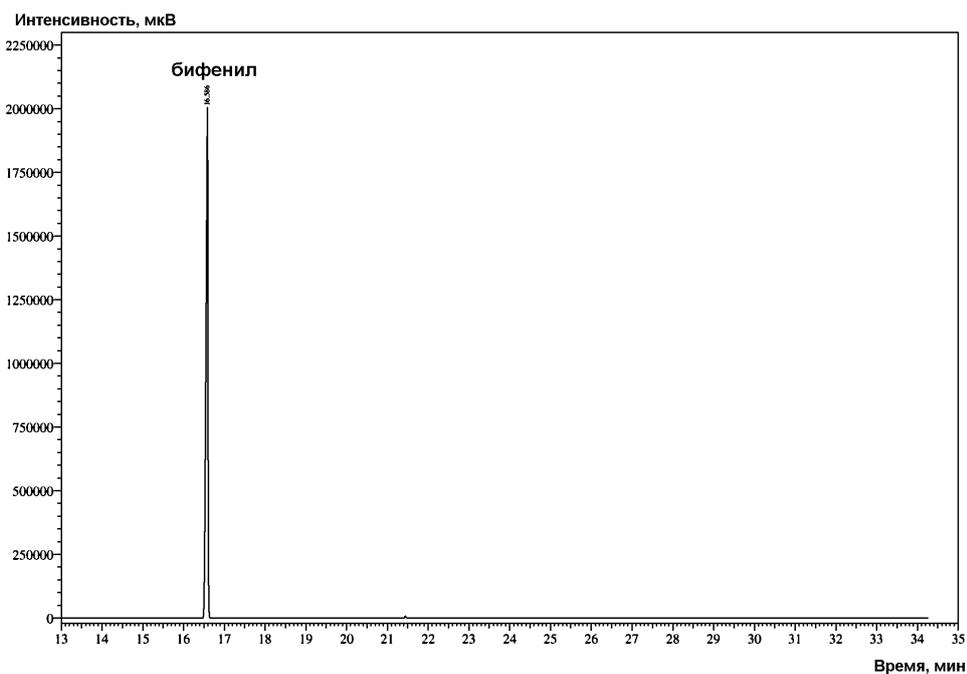


Рисунок 3.4 – Хроматограмма бифенила (условия ГХ-ПЖД-4)

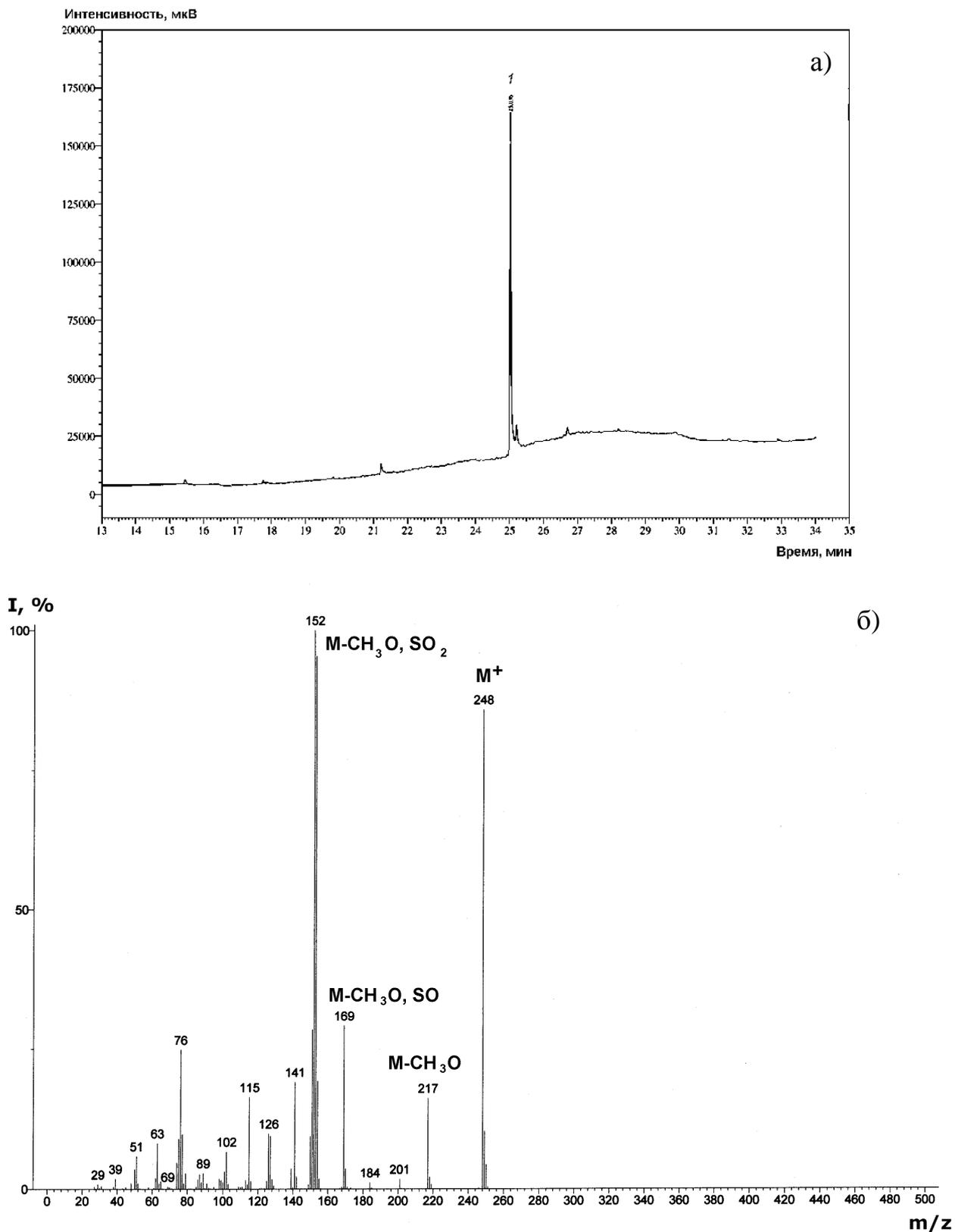


Рисунок 3.5 – Хроматограмма смеси Э1 (а):  
 I - метиловый эфир бифенилсульфокислоты **1** (условия ГХ-ПИД-4);  
 масс-спектр метилового эфира бифенилсульфокислоты **1** (б)  
 (условия ГХ/МС-3)

При сульфировании в тех же условиях индивидуальных моно- (ПХБ 2), ди- (ПХБ 12) и трихлорбифенилов (ПХБ 29), в которых все атомы хлора находятся в одном из бензольных колец, установлено, что все конгенеры исчерпывающе вступают во взаимодействие и продуктами таких превращений являются смеси Э2, Э3, Э4 соответственно, содержащие метиловые эфиры моно- 2 (смесь Э2), ди- 3 (смесь Э3) или трихлорбифенилмоносulfокислот 4 (смесь Э4). Для примера на рисунках 3.6 и 3.7 представлены хроматограммы исходного ПХБ 29 и смеси Э4 и масс-спектр метилового эфира трихлорбифенилсульфокислоты 4.

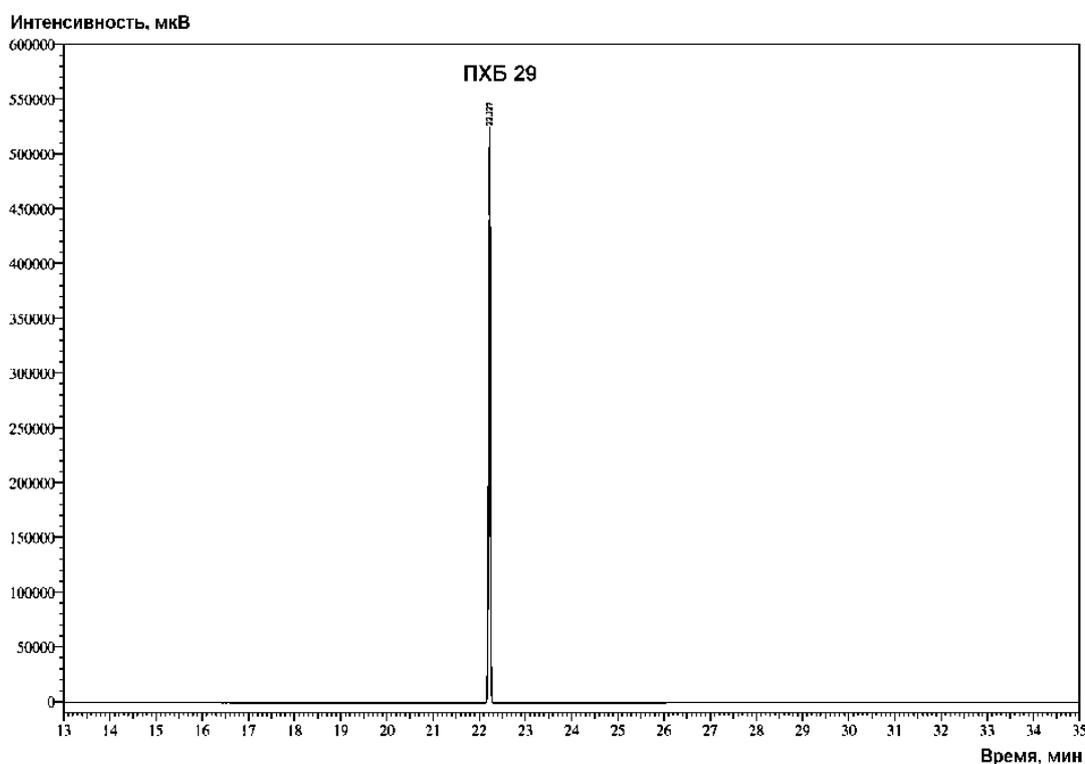


Рисунок 3.6 – Хроматограмма ПХБ 29 (условия ГХ-ПИД-4)

Таким образом, установлено, что в выбранных условиях сульфирования конгенов ПХБ возможно введение только одной сульфогруппы, продуктов более глубокого сульфирования не обнаружено.

Масс-спектры полученных метиловых эфиров полихлорбифенилсульфокислот 2–4 из смесей Э2-Э4 подобны.

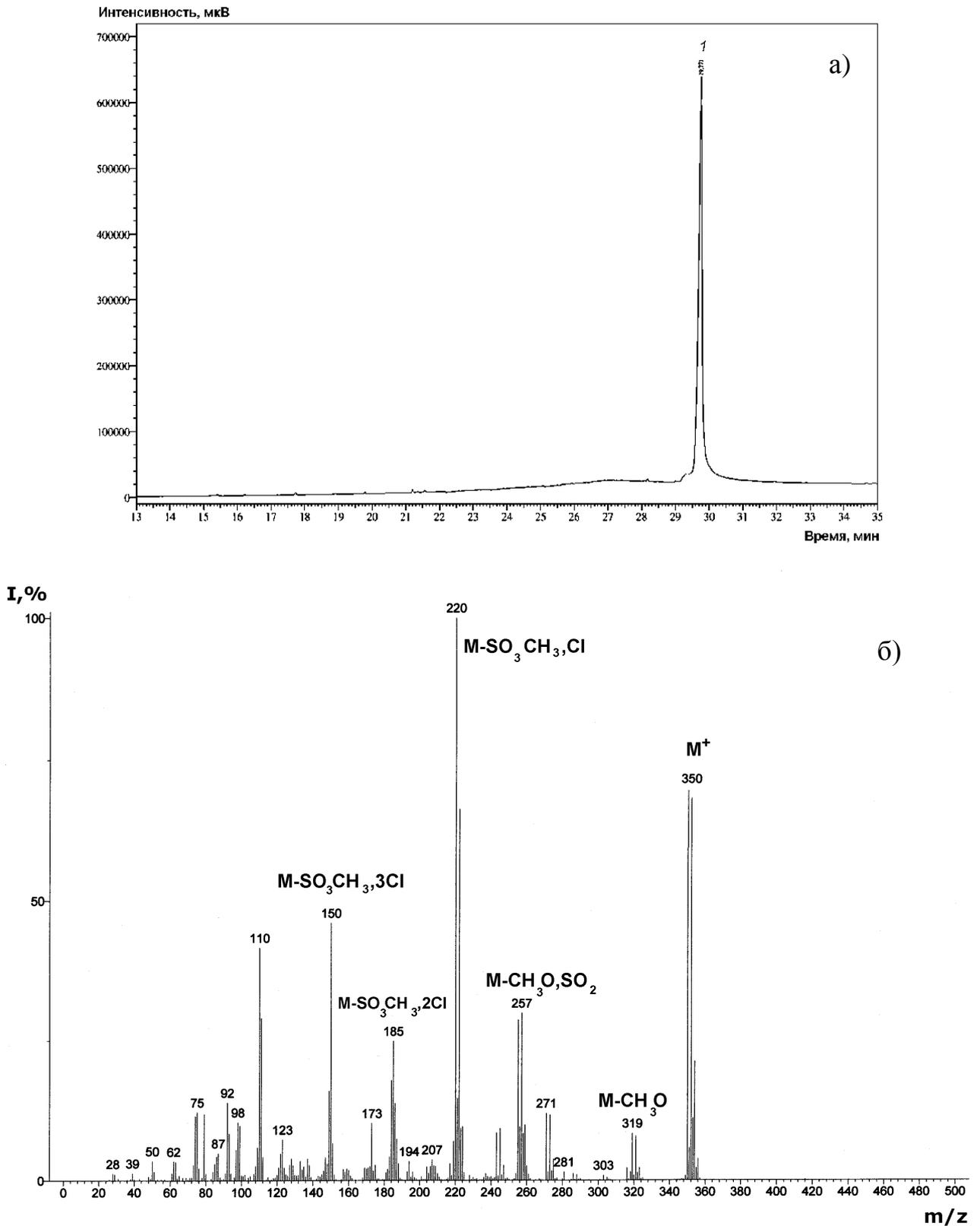


Рисунок 3.7 – Хроматограмма смеси Э4 (а):  
 I- метиловый эфир трихлорбифенилсульфо кислоты 4 (условия ГХ-ПИД-4);  
 масс-спектр метилового эфира трихлорбифенилсульфо кислоты 4 (б)  
 (условия ГХ/МС-3)

Во всех масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 70–100%, а фрагментация его проходит путем последовательного распада сложноэфирной группировки с образованием пиков ионов  $[M-OCH_3]^+$ ,  $[M-SO_2OCH_3]^+$ ,  $[M-SO_2OCH_3,Cl]^+$ . Далее происходит последовательный отрыв всех атомов хлора и распад бифенильной структуры. На основании данных масс-спектров метилтио- и метилсульфонилпроизводных ПХБ, представленных в [374–376], можно предположить, что такие масс-спектры соответствуют эфирам полихлорбифенилсульфокислот с расположением сульфогруппы в *мета*- или *пара*-положениях.

При сульфировании смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 [496], в которых атомы хлора располагаются в обоих бензольных кольцах, конверсия снижается (93%). После обработки продуктов сульфирования (смесь Э5) триметилортоформиатом, кроме метиловых эфиров дихлорбифенилсульфокислот **3** (3 изомера), зарегистрированы S,S-диоксиды дихлордобензотиофенов **5** (2 изомера) (рисунок 3.8).

В литературе описано образование S,S-диоксидов полихлордобензотиофенов (или 2,2'-циклических сульфонов) из бис(хлорфенил)сульфонов или полихлордобензотиофенов [498, 499]. Кроме того, S,S-диоксиды полихлордобензотиофенов получены сульфированием 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15), 3,4,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) и 3,4,5,3',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 169) хлорсульфоновой кислотой [500]. В нашем случае [496], процесс образования S,S-диоксидов теоретически возможен для всех трех конгенов ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15 из-за наличия в них незамещенных *орто*-положений.

В зарегистрированных масс-спектрах эфиров **3** из смеси Э5 (рисунок 3.9) присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  и их фрагментация соответствует распаду молекулярного иона эфира **3** из смеси Э3 и описанного выше.

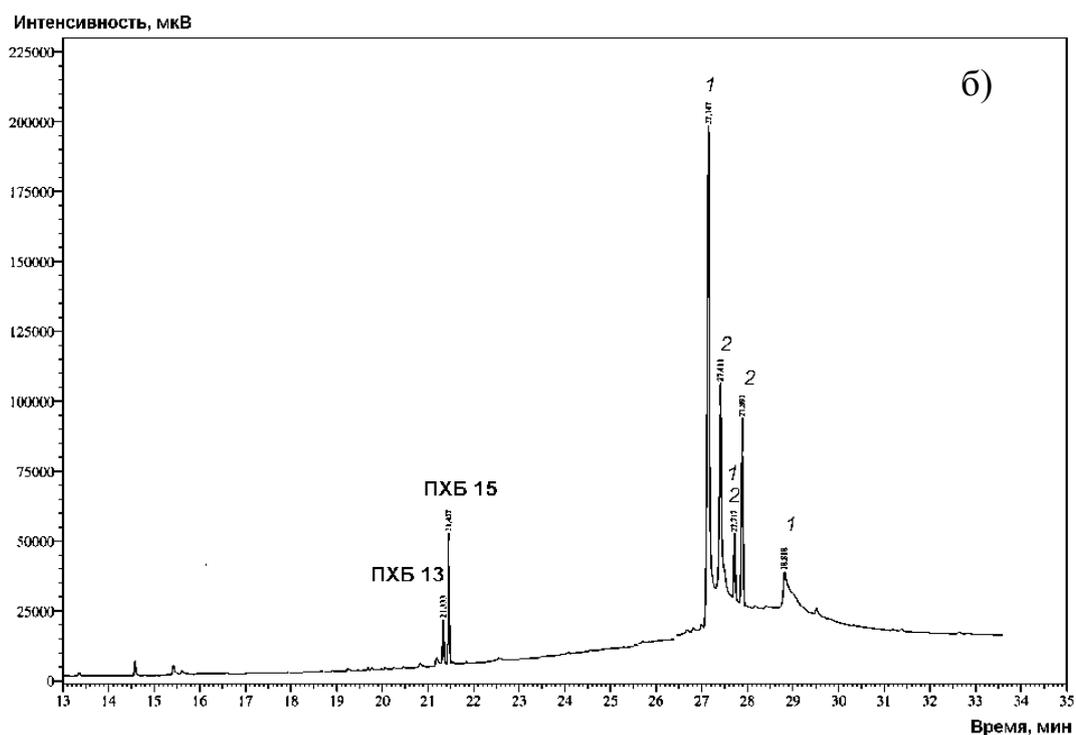
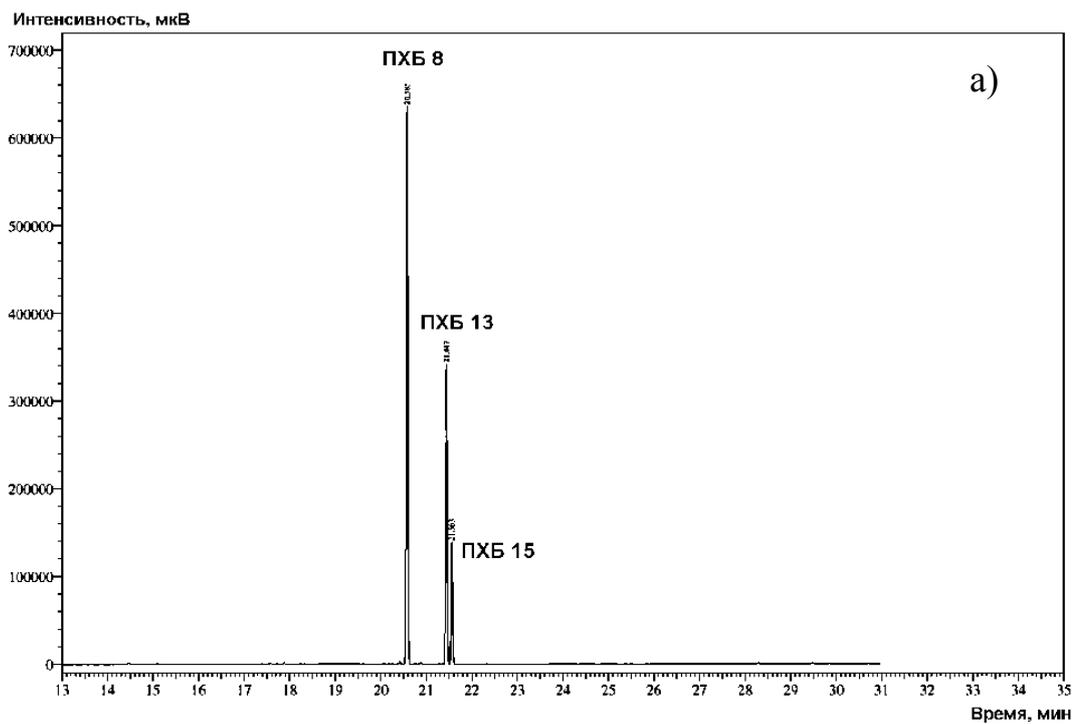


Рисунок 3.8 – Хроматограммы исходной смеси ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 (а) и смеси Э5 (б):

1 – метиловые эфиры дихлорбифенилсульфокислот **3**,  
 2 – *S,S*-диоксиды дихлордibenзотиофенов **5** (условия ГХ-ПВД-4)

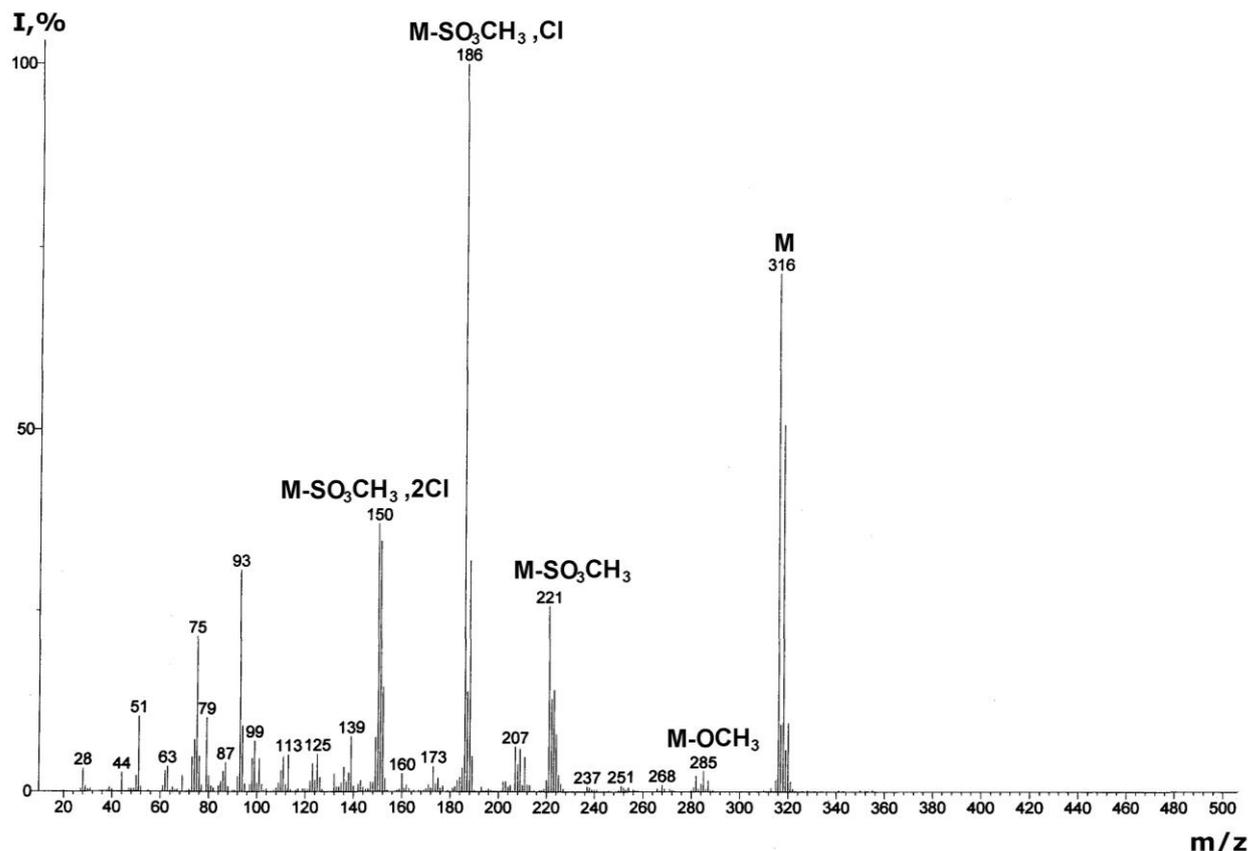


Рисунок 3.9 – Масс-спектр метилового эфира дихлорбифенилбифенилсульфокислоты **3** (условия ГХ/МС-3)

При исследовании масс-спектров *S,S*-диоксидов **5** (рисунок 3.10) установлено, что фрагментация их молекулярных ионов происходит с образованием пиков ионов  $[M-Cl]^+$ ,  $[M-SO]^+$ ,  $[M-Cl,CO]^+$ ,  $[M-Cl,SO_2]^+$ . Распад, сопровождающийся последовательным отрывом фрагментов  $[M-SO]^+$  и  $[M-CO]^+$ , характерен для *S,S*-диоксидов бензотиофена и дибензотиофена [501]. Кроме того, фрагментация полученных *S,S*-диоксидов дихлордибензотиофенов **5** совпадает с фрагментацией, описанной для *S,S*-диоксида 2,3,8-трихлордибензотиофена [502].

Конверсия смеси тетрахлорбифенилов ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75, в которых атомы хлора также находятся в обоих бензольных кольцах, в условиях сульфирования понижается (18%), а единственными продуктами реакции являются соответствующие метиловые эфиры тетрахлорбифенил-моносульфокислот **6** (рисунок 3.11) (смесь **Э6**).

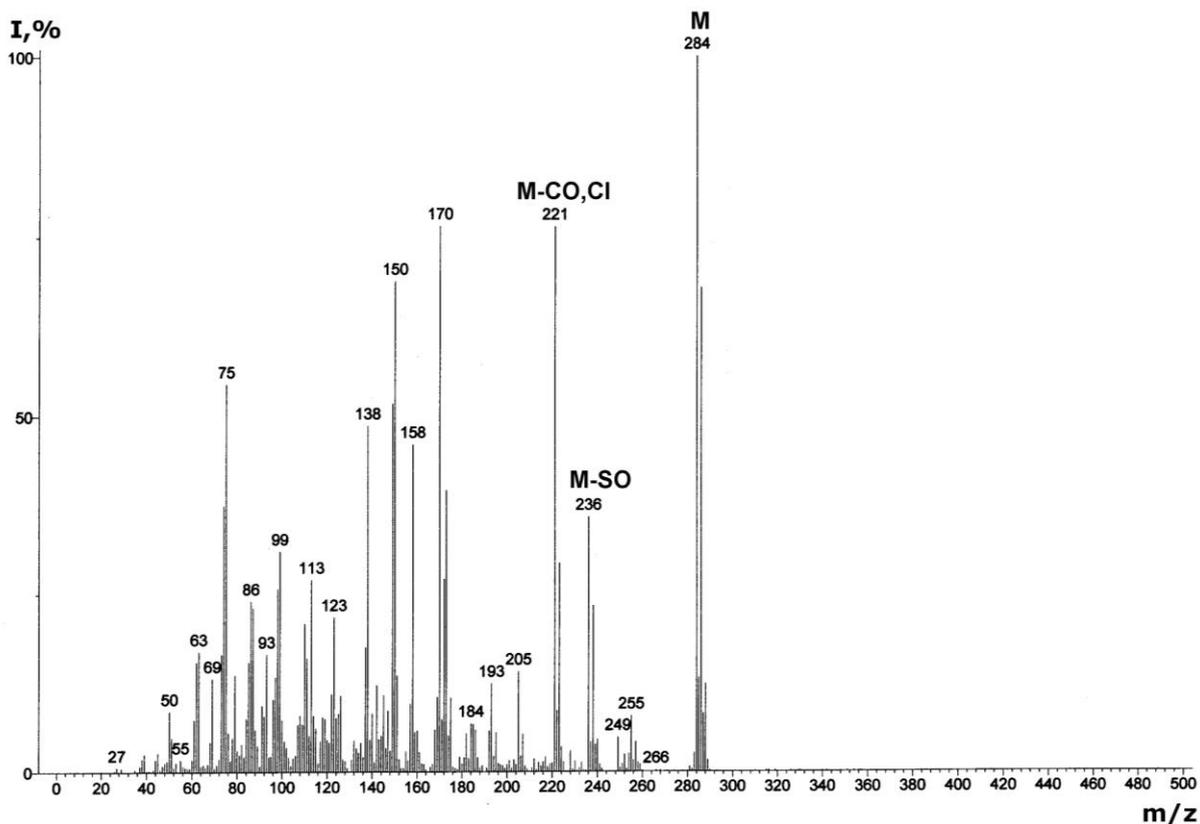


Рисунок 3.10 – Масс-спектр S,S-диоксида дихлордибензотиофена **5** (условия ГХ/МС-3)

Масс-спектры зарегистрированных эфиров **6** соответствуют двум типам фрагментаций молекулярного иона (рисунок 3.12). В масс-спектрах первого типа (2 изомера) присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  максимальной интенсивности. Их фрагментация соответствует распаду молекулярных ионов эфиров **2–4**, охарактеризованных выше. В масс-спектре второго типа (1 изомер) присутствует пик молекулярного иона  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 20%, а базовым является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Также присутствует пик иона  $[M-SO_2OCH_3]^+$  с относительной интенсивностью 10%, а распад происходит, как и в первом случае, путем последовательного отрыва атомов хлора с регистрацией пиков ионов  $[M-SO_2OCH_3, Cl]^+$ ,  $[M-SO_2OCH_3, 2Cl]^+$ ,  $[M-SO_2OCH_3, 3Cl]^+$ .

Опираясь на данные масс-спектров производных ПХБ, описанных в [374–376], можно предположить, что масс-спектры второго типа отвечают метиловым эфирам тетрахлорбифенилмоносульфонокислот с сульфогруппой в *орто*-положении.

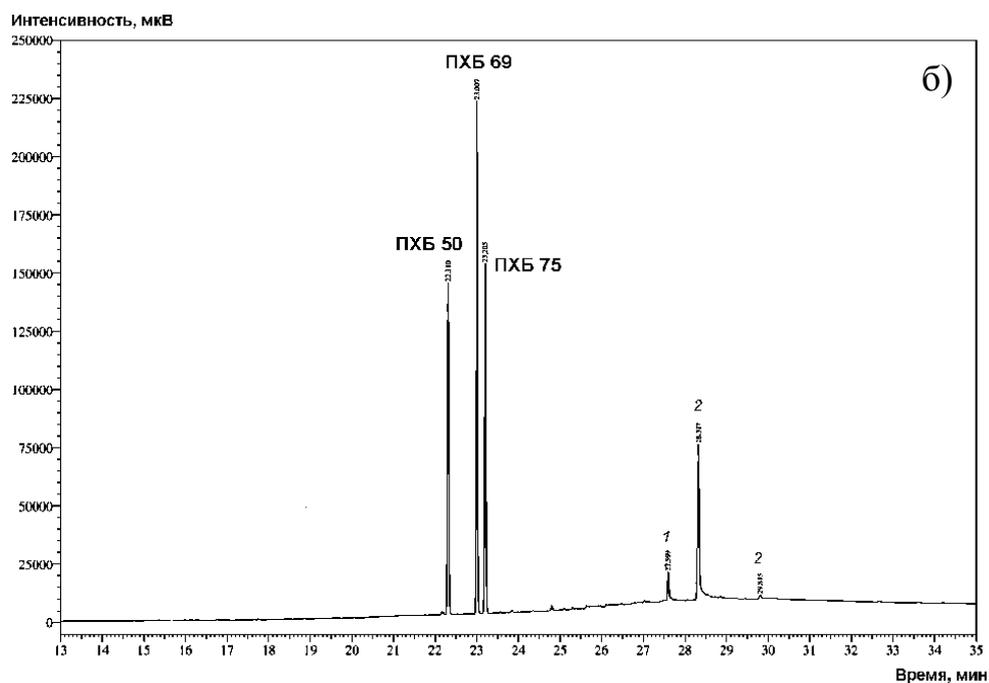
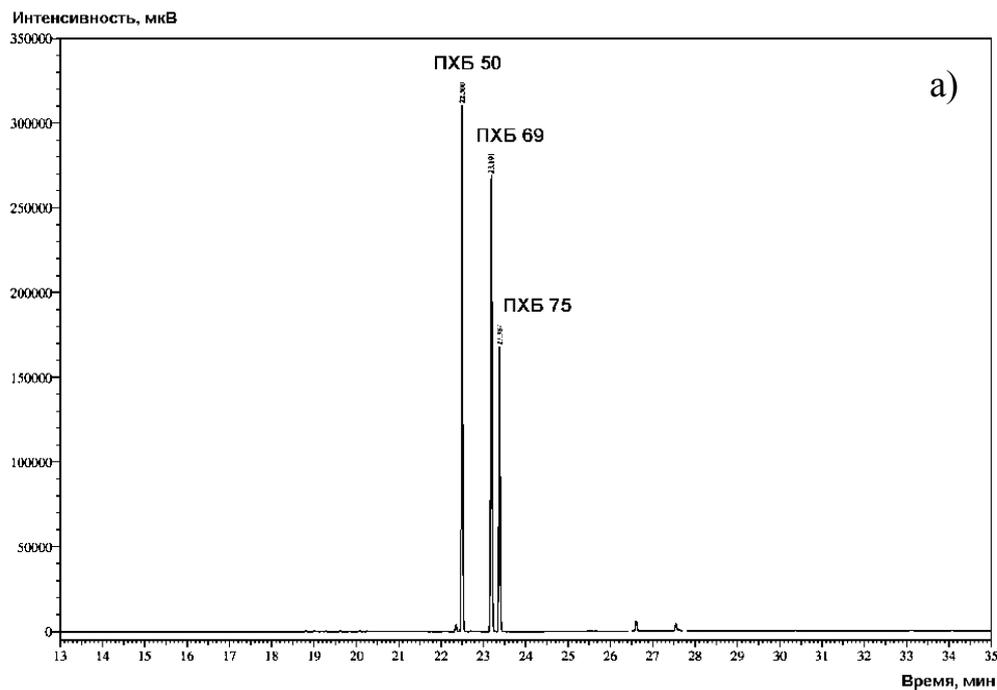


Рисунок 3.11 – Хроматограммы исходной смеси ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75 (а) и смеси Э6 (б):

1 - метиловые эфиры тетрахлорбифенил-*орто*-сульфокислот **6**,  
2 - метиловые эфиры тетрахлорбифенил-*мета/пара*-сульфокислот **6**  
(условия ГХ-ПИД-4)

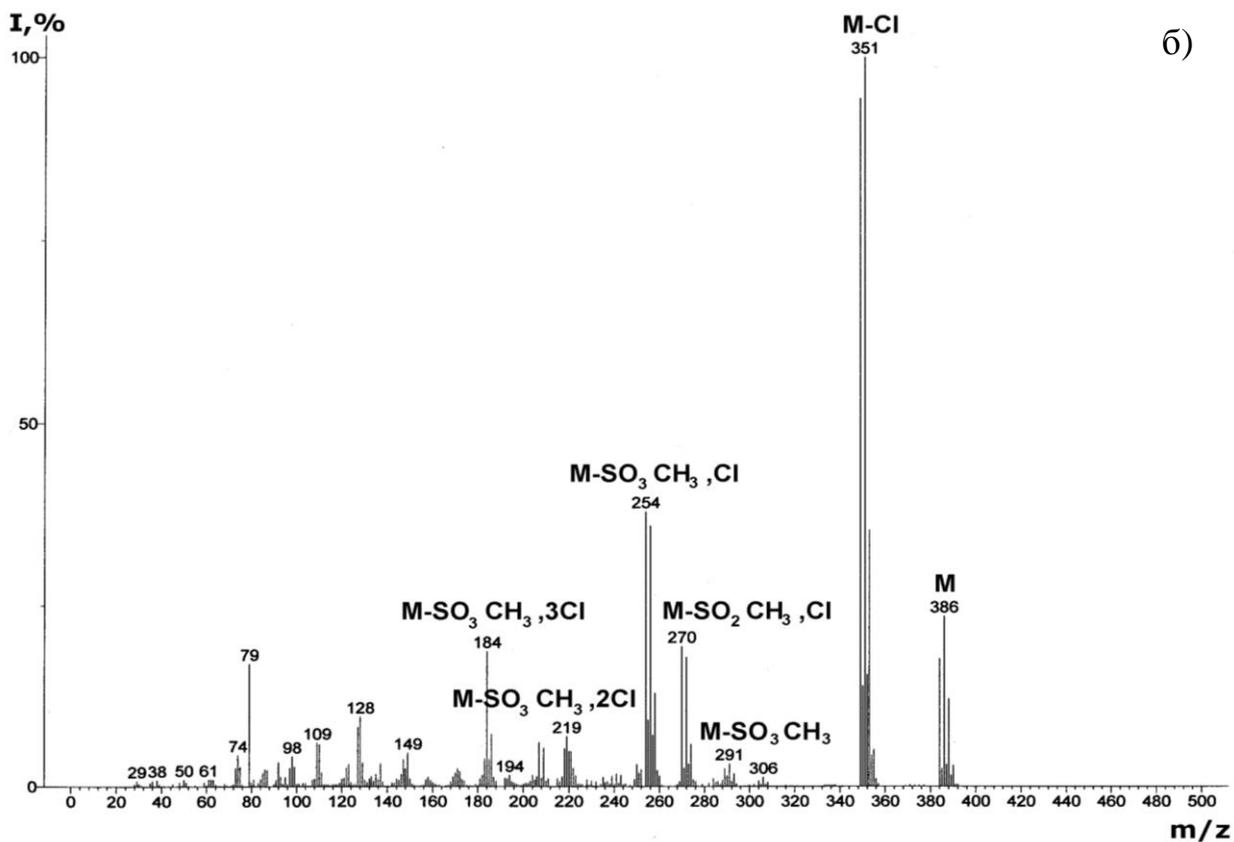
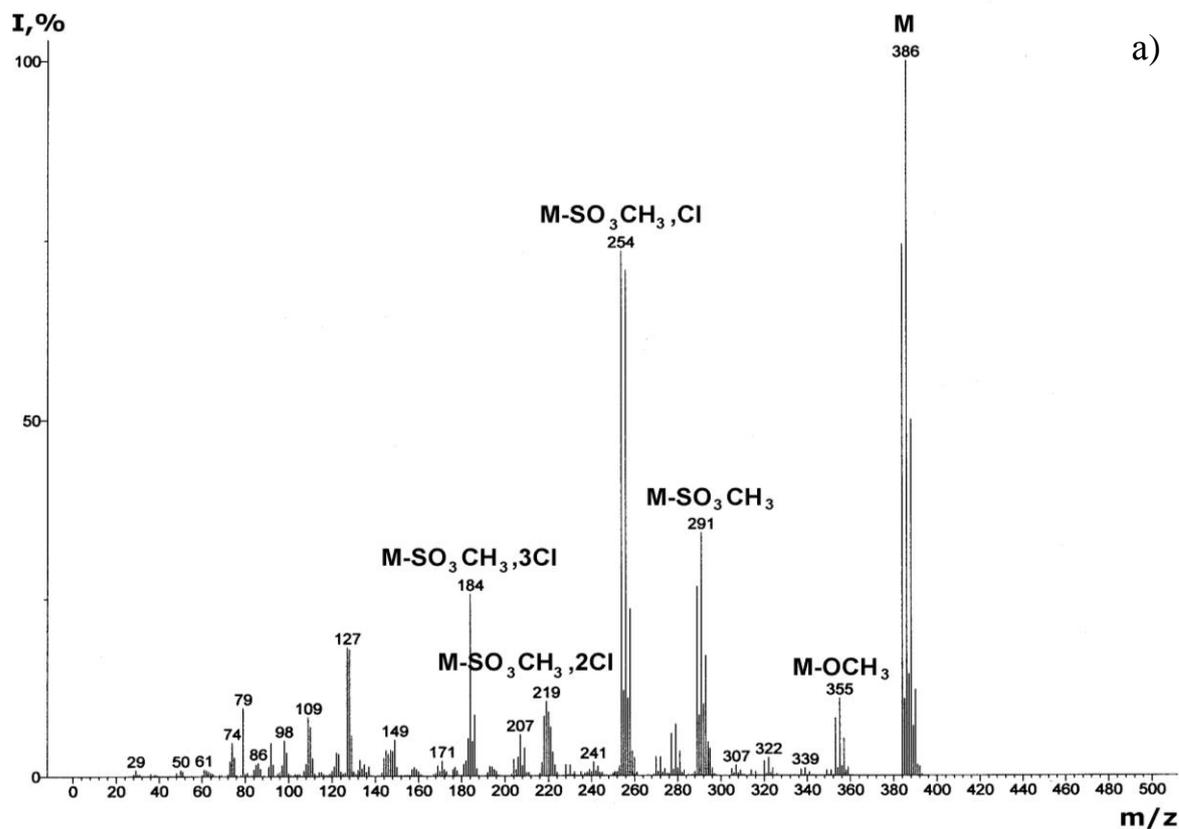


Рисунок 3.12 – Масс-спектры метиловых эфиров тетрахлорбифенилсульфоикислоты **6** с *мета/пара*- (а) и с *орто*-положением сульфогруппы (б) (условия ГХ/МС-3)

Конверсия смеси «Трихлорбифенил» при взаимодействии с олеумом при мольном соотношении *смесь «Трихлорбифенил» : олеум* равном 1:1,5 в течение 4 ч составила 36% (смесь Э7-1), а полная конверсия смеси «Трихлорбифенил» достигалась при проведении реакции в течение 6 ч и мольном соотношении *смесь «Трихлорбифенил» : олеум* равном 1:3 (смесь Э7-2) (рисунок 3.13). Продуктами взаимодействия являются метиловые эфиры ди- **3**, три- **4** и тетрахлорбифенилсульфокилот **6** и S,S-диоксиды ди- **5**, три- **7** и тетрахлордобензотиофенов **8** (смеси Э7-1, Э7-2). При этом за 4 ч происходит образование, в основном, метиловых эфиров полихлорбифенилсульфокилот (по суммарным площадям пиков соотношение образовавшихся эфиров и S,S-диоксидов составляет 85:15), а при проведении реакции в течение 6 ч регистрируется образование S,S-диоксидов и соотношение (по суммарным площадям пиков) образовавшихся эфиров и S,S-диоксидов составляет 24:76. Среди эфиров дихлорбифенилсульфокилот **3** идентифицированы только изомеры с расположением сульфогруппы в *мета/пара*-положении, а для эфиров три- **4** и тетрахлорбифенилсульфокилот **6** зарегистрированы изомеры как с *орто*-, так и с *мета/пара*-расположением сульфогруппы. Изомеры с *орто*-расположением сульфогруппы вносят незначительный вклад в общую сумму площадей пиков всех продуктов реакции (менее 1%).

Смесь «Совол» в тех же условиях вступает во взаимодействие с олеумом с достаточно низкой конверсией (не более 40%). В качестве продуктов сульфирования зарегистрировано образование метиловых эфиров тетра- **6** и пентахлорбифенилсульфокилот **10** и S,S-диоксидов тетра- **8**, пента- **9** и гексахлордобензотиофенов **11** (смесь Э8) (рисунок 3.14).

В этом случае происходит смещение равновесия в сторону образования преимущественно S,S-диоксидов. Соотношение суммарных площадей пиков эфиров и S,S-диоксидов составило 1:99, соответственно. Для тетрахлорбифенилсульфокилот регистрировались метиловые эфиры с *мета/пара*-положением сульфогруппы, а для пентахлорбифенилсульфокилот

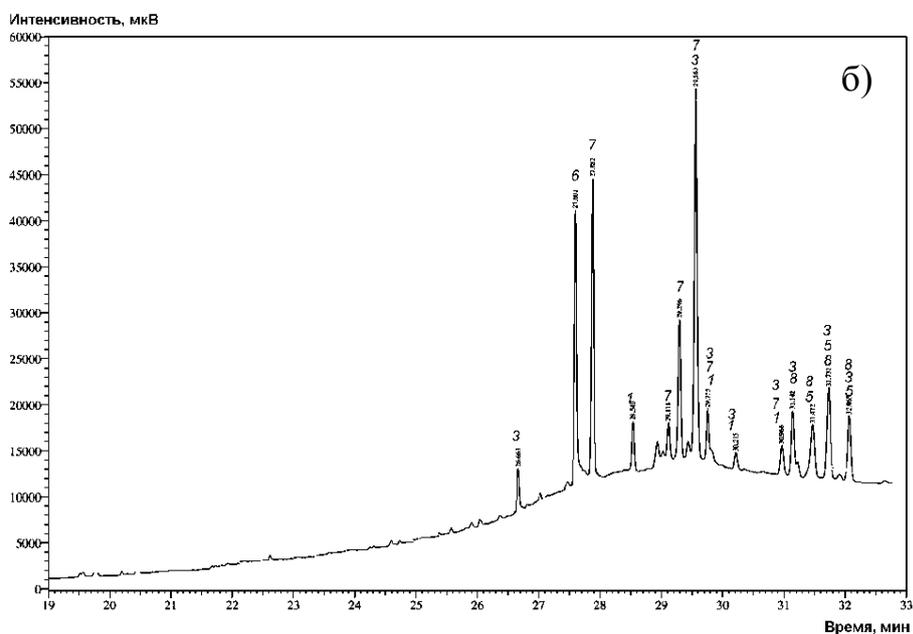
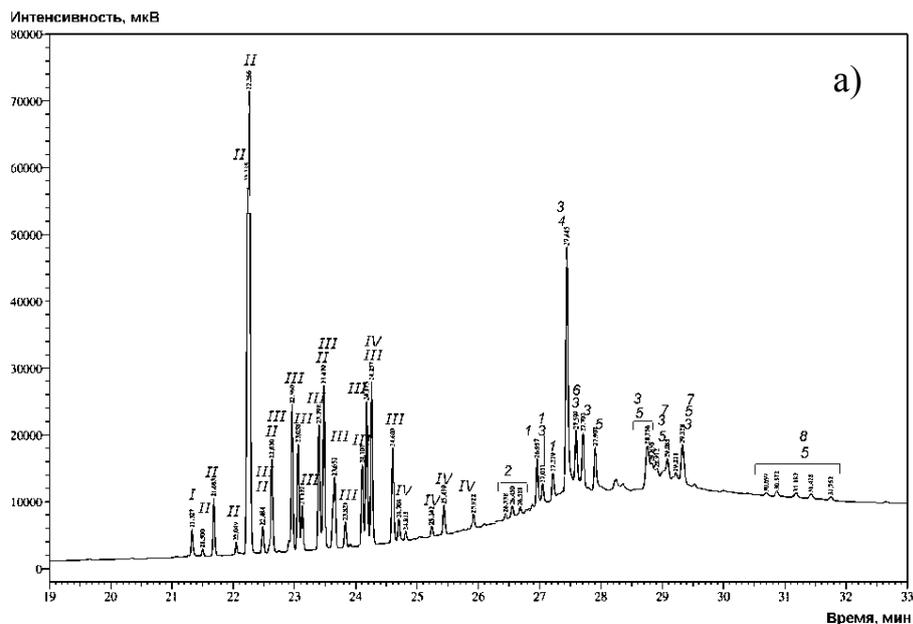


Рисунок 3.13 – Хроматограммы смесей Э7-1 (а), Э7-2 (б):

*I* – дихлорбифенилы, *II* – трихлор-бифенилы, *III* – тетрахлорбифенилы, *IV* – пентахлорбифенилы, *1* – метиловые эфиры дихлорбифенил-*мета/пара*-сульфокислоты **3**, *2* – метиловые эфиры трихлорбифенил-*орто*-сульфокислоты **4**, *3* – метиловые эфиры трихлорбифенил-*мета/пара*-сульфокислоты **4**, *4* – метиловые эфиры тетрахлорбифенил-*орто*-сульфокислоты **6**, *5* – метиловые эфиры тетрахлорбифенил-*мета/пара*-сульфокислоты **6**, *6* – *S,S*-диоксиды дихлордибензотиофена **5**, *7* – *S,S*-диоксиды трихлордибензотиофена **7**, *8* – *S,S*-диоксиды тетрахлордибензотиофена **8**  
(условия ГХ-ПИД-4)

регистрировались метиловые эфиры с расположением сульфогрупп как в *мета/пара*-, так и *орто*-положениях. Вероятно, в реакционной массе протекают побочные реакции с образованием продуктов, зарегистрировать которые методом ГХ не представляется возможным.

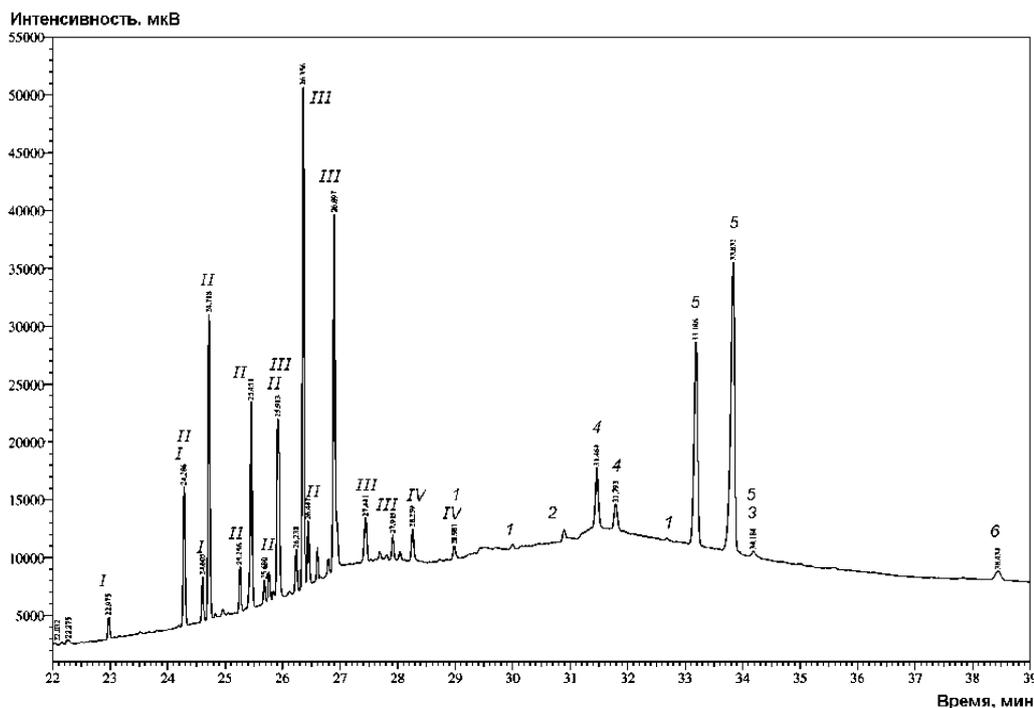


Рисунок 3.14 – Хроматограммы смеси Э8:

*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы,  
*III* – гексахлорбифенилы, *IV* – гептахлорбифенилы, *1* – метиловые эфиры  
тетрахлорбифенил-*мета/пара*-сульфоокислоты **6**, *2* – метиловые эфиры  
пентахлорбифенил-*орто*-сульфоокислоты **10**, *3* – метиловые эфиры  
пентахлорбифенил-*мета/пара*-сульфоокислоты **10**, *4* – S,S-диоксиды  
тетрахлордibenзотиофена **8**, *5* – S,S-диоксиды пентахлордibenзотиофена **9**,  
*6* – S,S-диоксиды гексахлордibenзотиофена **11**  
(условия ГХ-ПВД-4)

Данные масс-спектров метиловых эфиров полихлорбифенил-сульфоокислот и S,S-диоксидов полихлордibenзотиофенов представлены в таблицах В.1, В.2.

Таким образом, установлено, что при сульфировании конгенов ПХБ происходит образование полихлорбифенилмоносульфокислот и S,S-диоксидов полихлордобензотиофенов (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты сульфирования бифенила, конгенов и смесей ПХБ

| Соединение             | Число атомов хлора | Шифр смеси продуктов | Конверсия, % | Соотношение образующихся продуктов, % |              |
|------------------------|--------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|
|                        |                    |                      |              | эфиры                                 | S,S-диоксиды |
| бифенил                | 0                  | Э1                   | 100          | 100                                   | -            |
| ПХБ 2                  | 1                  | Э2                   | 100          | 100                                   | -            |
| ПХБ 12                 | 2                  | Э3                   | 100          | 100                                   | -            |
| ПХБ 29                 | 3                  | Э4                   | 100          | 100                                   | -            |
| Смесь ПХБ 8,13,15      | 2                  | Э5                   | 93           | 83                                    | 17           |
| Смесь ПХБ 50,60,75     | 4                  | Э6                   | 18           | 100                                   | -            |
| Смесь «Трихлорбифенил» | 2-5                | Э7-1                 | 40 (4 ч)     | 85                                    | 15           |
|                        |                    | Э7-2                 | 100 (6 ч)    | 24                                    | 76           |
| Смесь «Совол»          | 3-6                | Э8                   | 37           | 1                                     | 99           |

При этом в зависимости от расположения атомов хлора в исходных конгенерах ПХБ из них могут образовываться полихлорбифенилмоносульфокислоты с расположением сульфогруппы как в *орто*-, так и *мета/пара*-положениях. Кроме того, для конгенов с расположением всех атомов хлора в одном ароматическом цикле структуры бифенила отмечена более высокая эффективность преобразования по сравнению с конгенерами, в которых атомы хлора распределены по обоим циклам.

### 3.2.2 Исследование и идентификация продуктов нитрования ПХБ

Для исследования и идентификации продуктов нитрования использовали бифенил, индивидуальные моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилы и смеси

«Трихлорбифенил» и «Совол» [503]. Нитрование проводили смесью азотной и серной кислот при 100 °С в течение 7 ч (рисунок 3.15).

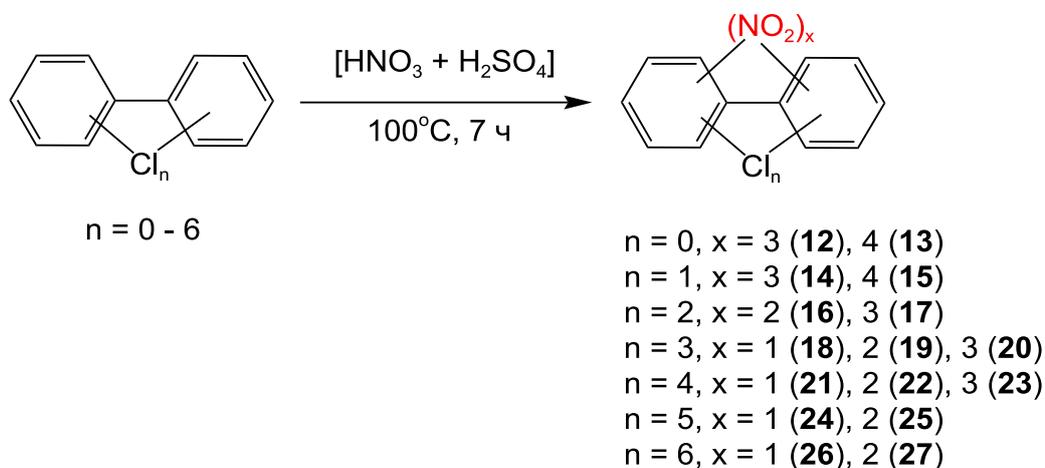


Рисунок 3.15 – Схема нитрования бифенила и ПХБ

Установлено, что в выбранных условиях бифенил, все исследуемые конгенеры ПХБ и смеси ПХБ подвергается исчерпывающей конверсии. Образуются смеси производных, содержащие 1–4 нитрогруппы (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Результаты нитрования бифенила, конгенов и смесей ПХБ

| Исходное соединение                                    | Шифр смеси продуктов | Число нитро-групп |           |          |          |
|--|----------------------|-------------------|-----------|----------|----------|
|  |                      | 1                 | 2         | 3        | 4        |
| Содержание нитропроизводных ПХБ, %<br>(число изомеров) |                      |                   |           |          |          |
| Бифенил  | Э9                   | -                 | -         | 4,2 (1)  | 95,8 (4) |
| ПХБ 2  | Э10                  | -                 | -         | 79,9 (8) | 20,1 (2) |
| ПХБ 12   | Э11                  | -                 | 19,9 (4)  | 80,1 (5) | -        |
| Смесь ПХБ 8,13,15                                      | Э12                  | -                 | 90,0 (9)  | 10,0 (4) | -        |
| ПХБ 29   | Э13                  | -                 | 77,5 (6)  | 22,5 (3) | -        |
| ПХБ 30   | Э14                  | -                 | 98,8 (3)  | 1,2 (3)  | -        |
| Смесь ПХБ 50,69,75                                     | Э15                  | -                 | 97,6 (6)  | 2,4 (4)  | -        |
| Смесь «Трихлорбифенил»                                 | Э16                  | 2,45 (7)          | 84,2 (43) | 8,0 (9)  | -        |
| Смесь «Совол»  | Э17                  | 20,7 (15)         | 76,8 (34) | -        | -        |

Анализ продуктов нитрования бифенила (смесь Э9) показал, что основными продуктами реакции являются тринитро- **12** (1 изомер) и тетранитропроизводные **13** (4 изомера), при этом суммарная площадь пиков последних составила почти 96% от общей площади пиков продуктов (рисунок 3.16).

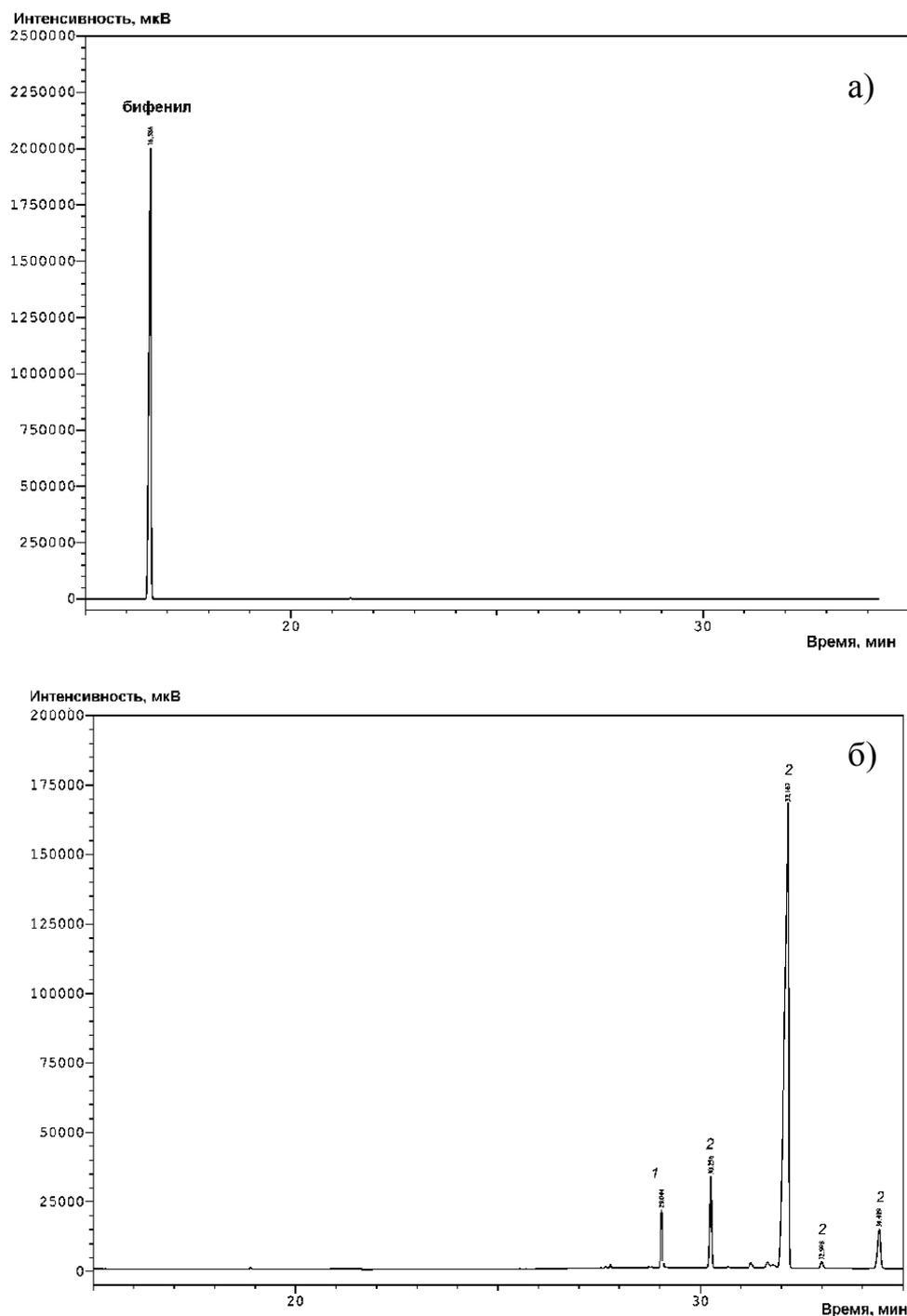


Рисунок 3.16 – Хроматограммы бифенила (а) и смеси Э9 (б):  
1 – тринитробифенил **12**, 2 - тетранитробифенил **13** (условия ГХ-ПИД-3)

Таким образом, показано, что в этом случае бифенил подвергается более глубокому нитрованию, чем это представлено в литературе [504, 505].

В масс-спектре тринитропроизводного бифенила **12** регистрируется пик молекулярного иона  $[M]^+$  с  $m/z$  289 и относительной интенсивностью 18% (рисунок 3.17). Фрагментация молекулярного иона происходит путём последовательного отрыва нитро-групп, при этом регистрируются пики ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-NO]^+$ ,  $[M-NO-CO]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$ ,  $[M-2NO_2]^+$ . Наличие пиков таких ионов в масс-спектрах характерно для ароматических нитросоединений [123]. Базовым пиком является пик иона  $[M-3NO_2, H]^+$ .

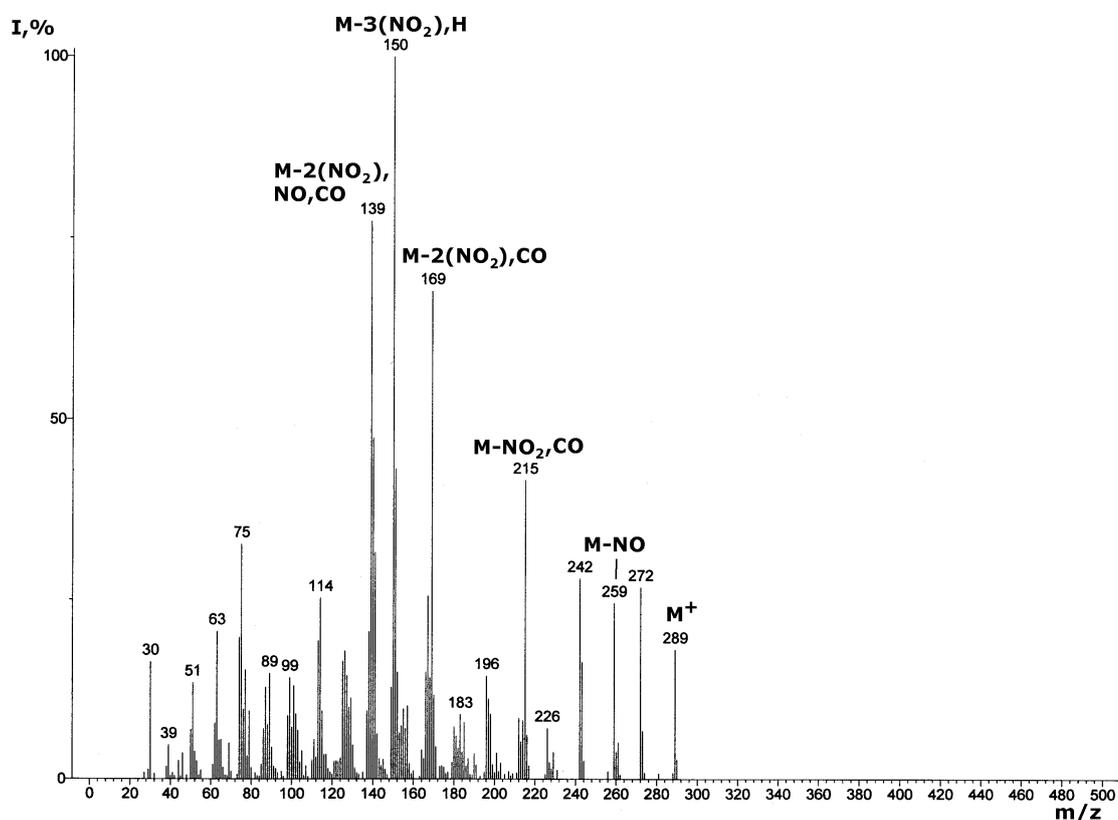


Рисунок 3.17 – Масс-спектры тринитробифенила **12** (условия ГХ/МС-2)

Для масс-спектров тетранитропроизводных бифенила **13** показано два направления фрагментации молекулярных ионов (рисунок 3.18). В первом случае пик молекулярного иона  $[M]^+$  с  $m/z$  334 имеет интенсивность до 70%. Во втором случае максимальной интенсивностью обладает пик иона с  $m/z$  288,

соответствующий  $[M-NO_2]^+$ , а интенсивность пика молекулярного иона составляет менее 1%.

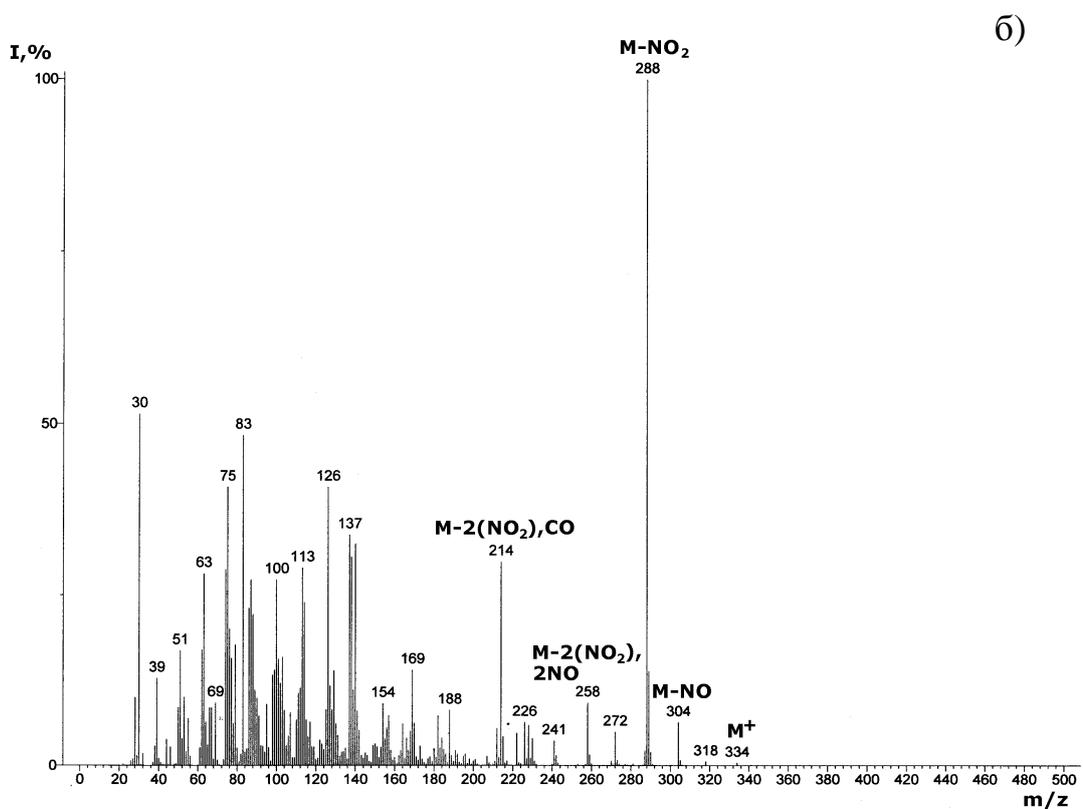
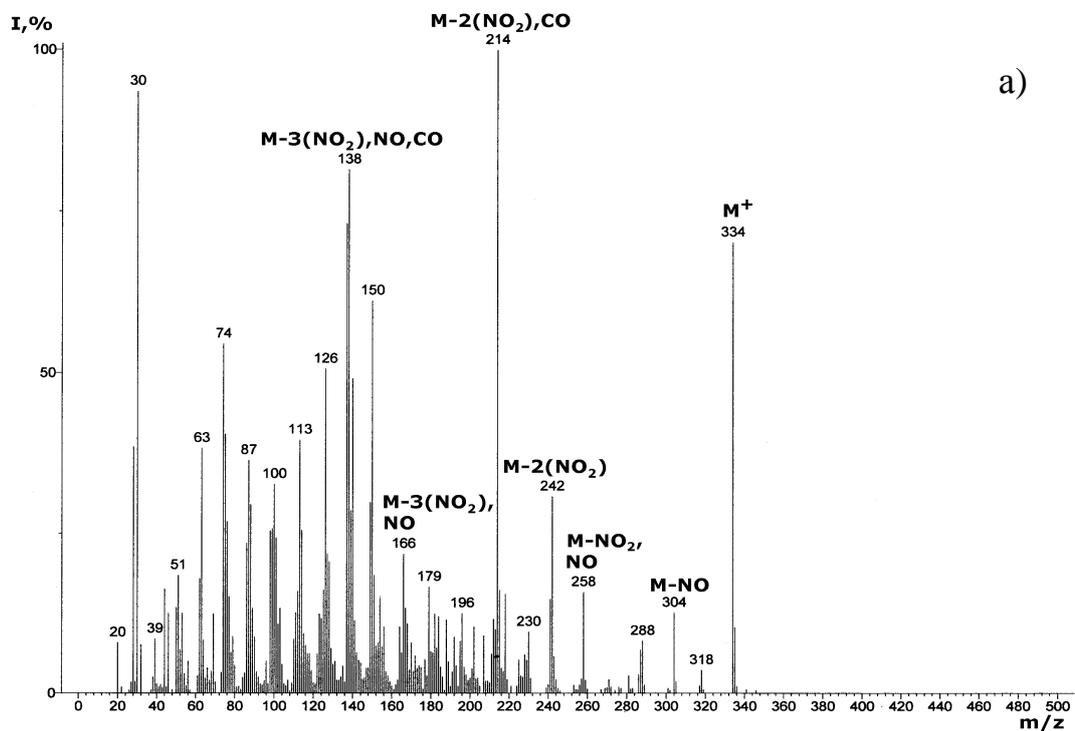


Рисунок 3.18 – Масс-спектры двух типов фрагментаций тетранитробифенилов **13** (а,б) (условия ГХ/МС-2)

Но в обоих случаях распад молекулярного иона происходит путём последовательного отрыва всех нитро-групп, регистрируются пики ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-NO]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$ ,  $[M-2NO_2]^+$  и т.д., но разной относительной интенсивности.

Основными компонентами смеси **Э1**, полученной при нитровании монохлорбифенила ПХБ 2, являются тринитропроизводные **14**, суммарная площадь которых составила почти 80% от общей площади пиков продуктов, и тетранитропроизводные **15** монохлорбифенила (рисунок 3.19).

Зарегистрированные масс-спектры тринитропроизводных монохлорбифенила **14** отвечают двум видам фрагментации молекулярных ионов. Если в масс-спектре пик молекулярного иона  $[M]^+$  отсутствует или его интенсивность менее 1%, то базовым пиком является пик иона  $[M-NO_2]^+$ . Во втором виде распада пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 20–30%, а базовым пиком может быть  $[M-NO_2]^+$  или  $[M-2NO_2-CO]^+$ .

В масс-спектрах тетранитропроизводных монохлорбифенила **15** пик молекулярного иона  $[M]^+$  регистрировался с интенсивностью до 10% или отсутствовал. Базовым пиком является пик иона  $[M-NO_2]^+$ .

Преобладающими составляющими смеси **Э11**, образующейся при нитровании дихлорбифенила ПХБ 12, в котором оба атома хлора расположены в одном ароматическом цикле, являются тринитродихлорбифенилы **17** (5 изомеров), суммарная площадь пиков которых составила 80% от общей площади пиков продуктов, остальное – динитропроизводные **16** (рисунок 3.20, 3.21).

Смесь **Э12** получена при нитровании смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15 с расположением атомов хлора в обоих циклах бифенильной структуры. Основными ее составляющими являются динитропроизводные **16** (8 изомеров), суммарная площадь пиков которых составила 90% от общей площади пиков продуктов (рисунок 3.22). Тетранитродихлорпроизводные в результирующих смесях в обоих случаях не обнаружены.

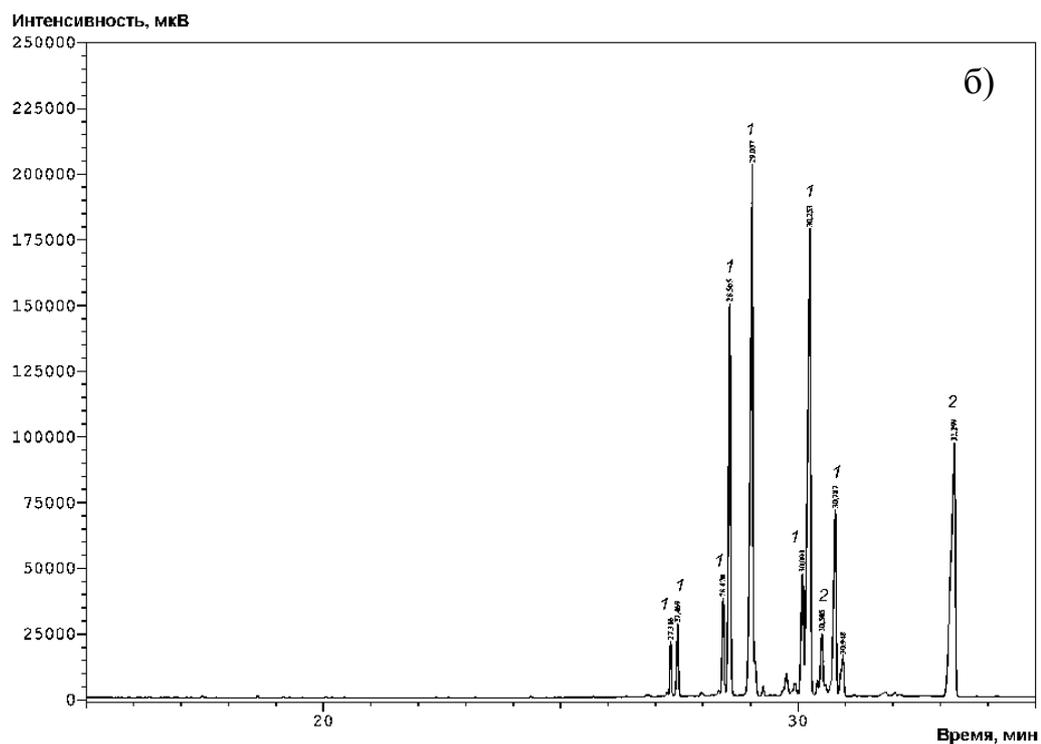
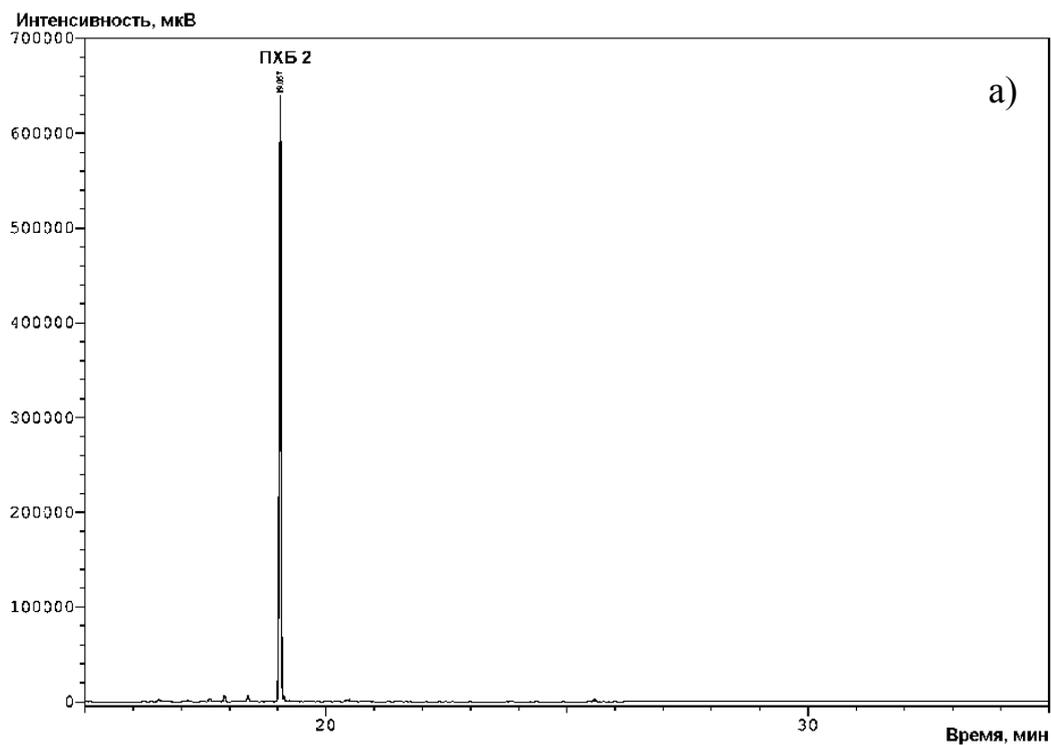


Рисунок 3.19 – Хроматограммы ПХБ 2 (а) и смеси Э10 (б):  
 1 – тринитромонохлорбифенилы **14**, 2 – тетранитромонохлорбифенилы **15**  
 (условия ГХ-ПИД-3)

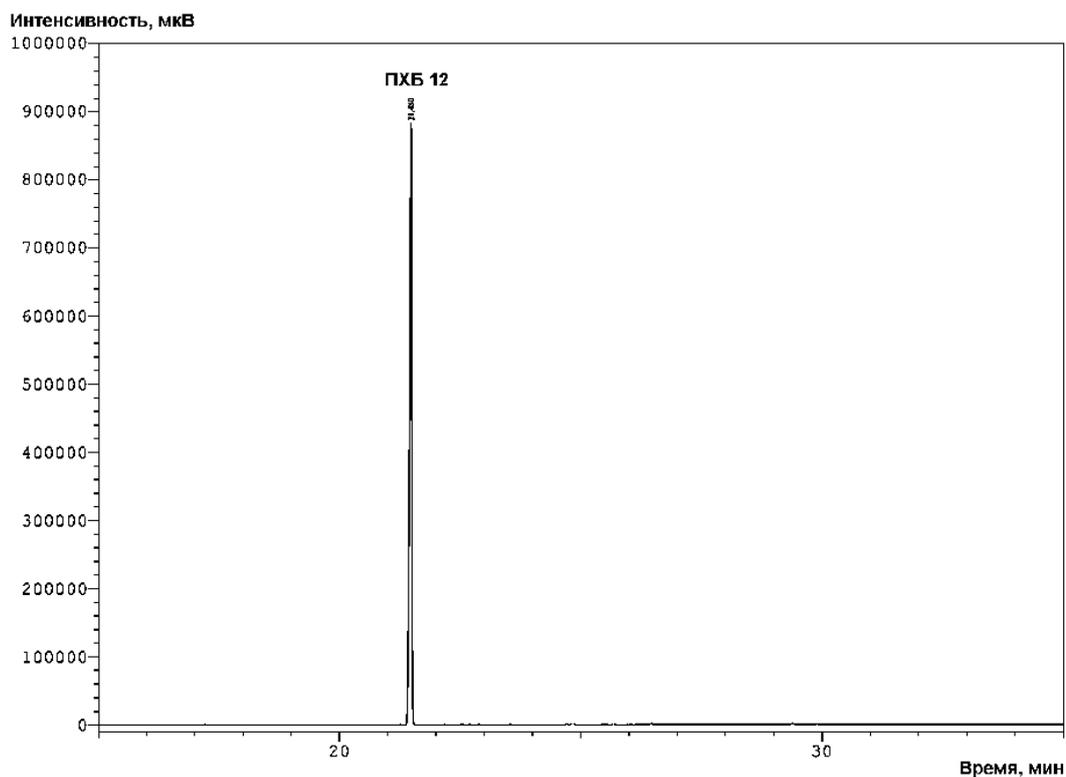


Рисунок 3.20 – Хроматограмма ПХБ 12 (условия ГХ-ПИД-3)

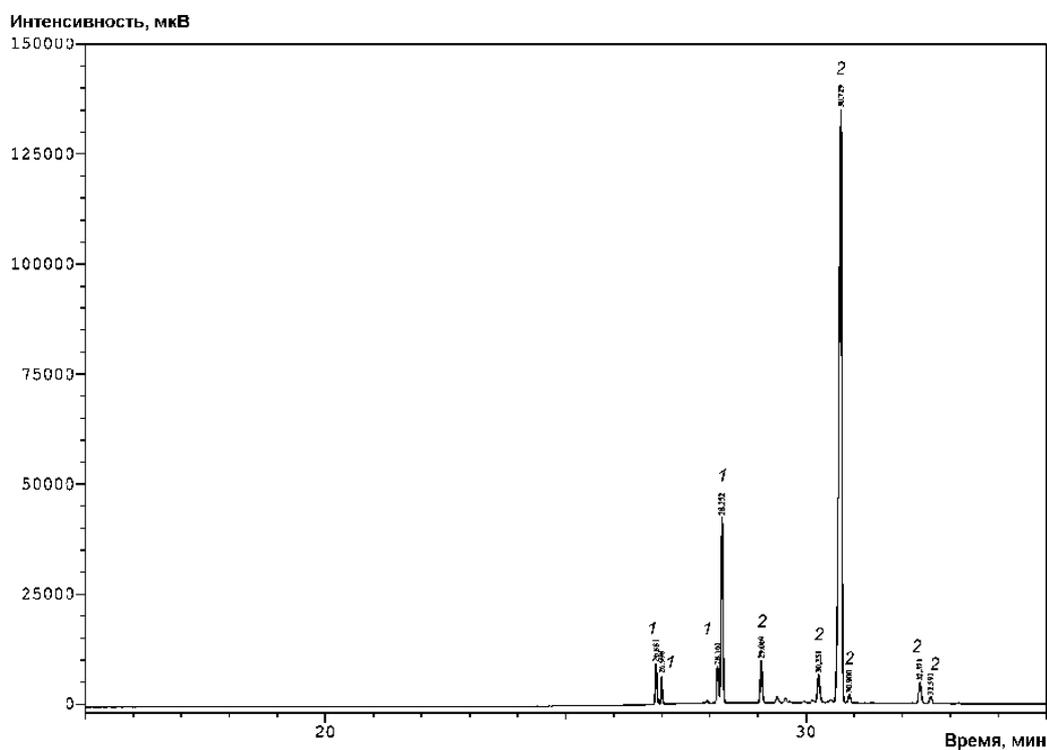


Рисунок 3.21 – Хроматограмма смеси Э11 (б):  
1 – динитродихлорбифенилы 16, 2 – тринитродихлорбифенилы 17  
(условия ГХ-ПИД-3)

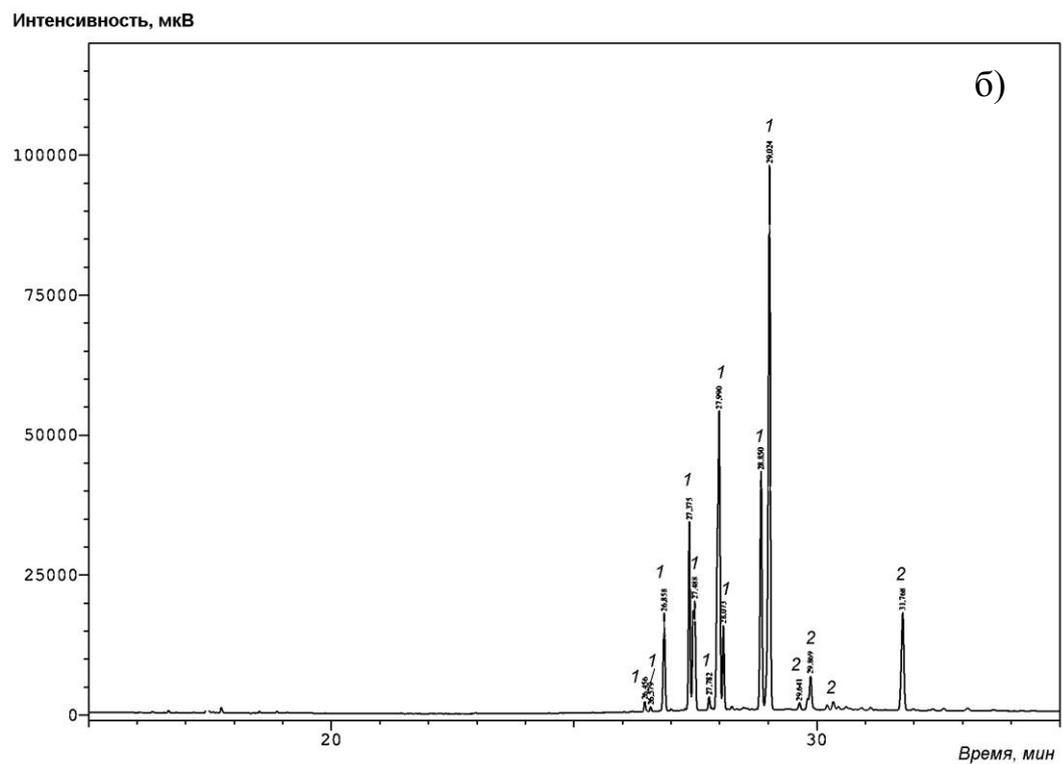
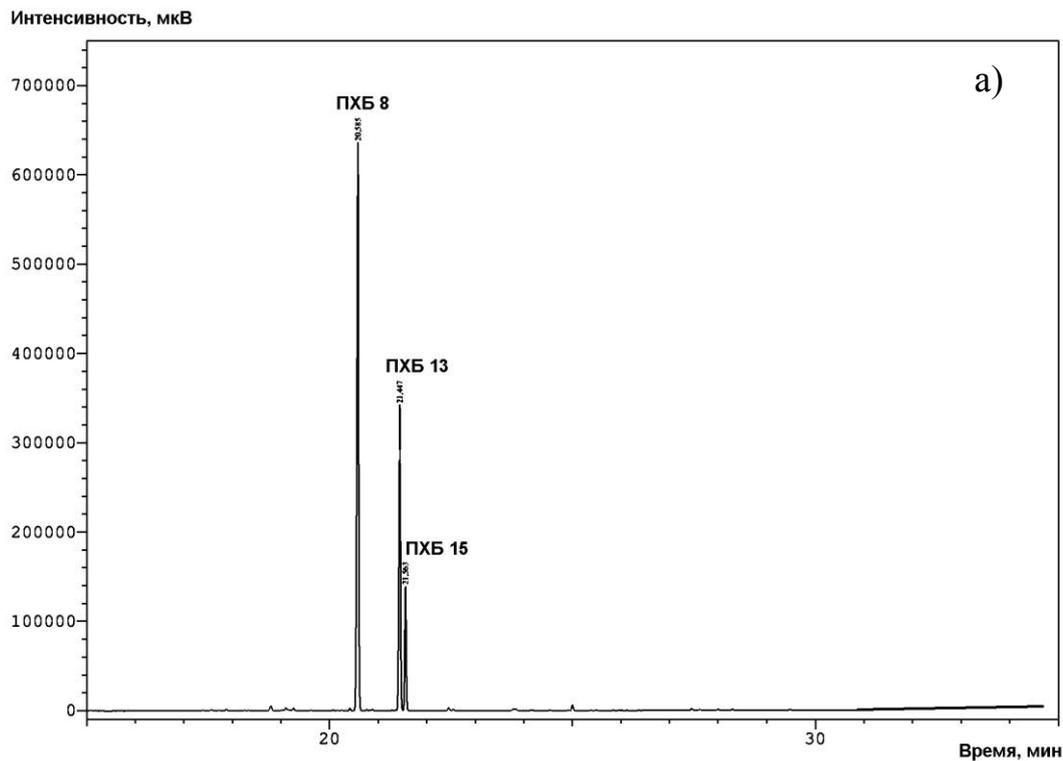


Рисунок 3.22 – Хроматограммы смеси ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 (а) и смеси Э12 (б):

1 – динитродихлорбифенилы **16**, 2 – тринитродихлорбифенилы **17**  
(условия ГХ-ПВД-3)

При изучении масс-спектров динитропроизводных **16** из смеси **Э11** установлено, что распад молекулярного иона проходит двумя способами (рисунок 3.23). В одном случае интенсивность пика молекулярного иона  $[M]^+$  составляет 1-3% и базовым является пик иона  $[M-NO_2]^+$  (рисунок 3.23а). Во втором случае пик молекулярного иона регистрируется с максимальной интенсивностью (рисунок 3.23б).

Масс-спектры тринитропроизводных **17** из смеси **Э11** также соответствуют двум типам распада: интенсивность пика молекулярного иона  $[M]^+$  менее 3 %, базовый пик  $[M-NO_2]^+$  (рисунок 3.24) и наличие пика молекулярного иона  $[M]^+$  максимальной интенсивности (рисунок 3.25).

При изучении масс-спектров динитропроизводных **16** из смеси **Э12** установлено, что распад молекулярного иона  $[M]^+$  проходит тремя способами. Два вида фрагментации соответствует описанным ранее: первый – интенсивность пика молекулярного иона менее 3% и базовым является пик иона  $[M-NO_2]^+$ ; второй – присутствие пика молекулярного иона максимальной интенсивности (рисунок 3.23).

Впервые зарегистрированы масс-спектры, в которых пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 5 %, а базовым является пик иона  $[M-Cl]^+$  (рисунок 3.26). Далее регистрируются пики ионов  $[M-Cl-NO]^+$ ,  $[M-Cl-NO_2-CO]^+$ ,  $[M-Cl-2NO_2-Cl]^+$ . Таким образом, фрагментация происходит путём последовательного отрыва атома хлора, затем нитро-группы.

Масс-спектры тринитропроизводных **17**, полученных из смеси **Э12**, также соответствуют трём видам фрагментации:

- интенсивность пика молекулярного иона  $[M]^+$  менее 3% и базовым является пик иона  $[M-NO_2]^+$ ;
- присутствие пика молекулярного иона максимальной интенсивности;
- пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 1–2 %, а базовым пиком является пик иона  $[M-Cl]^+$  (рисунок 3.27).

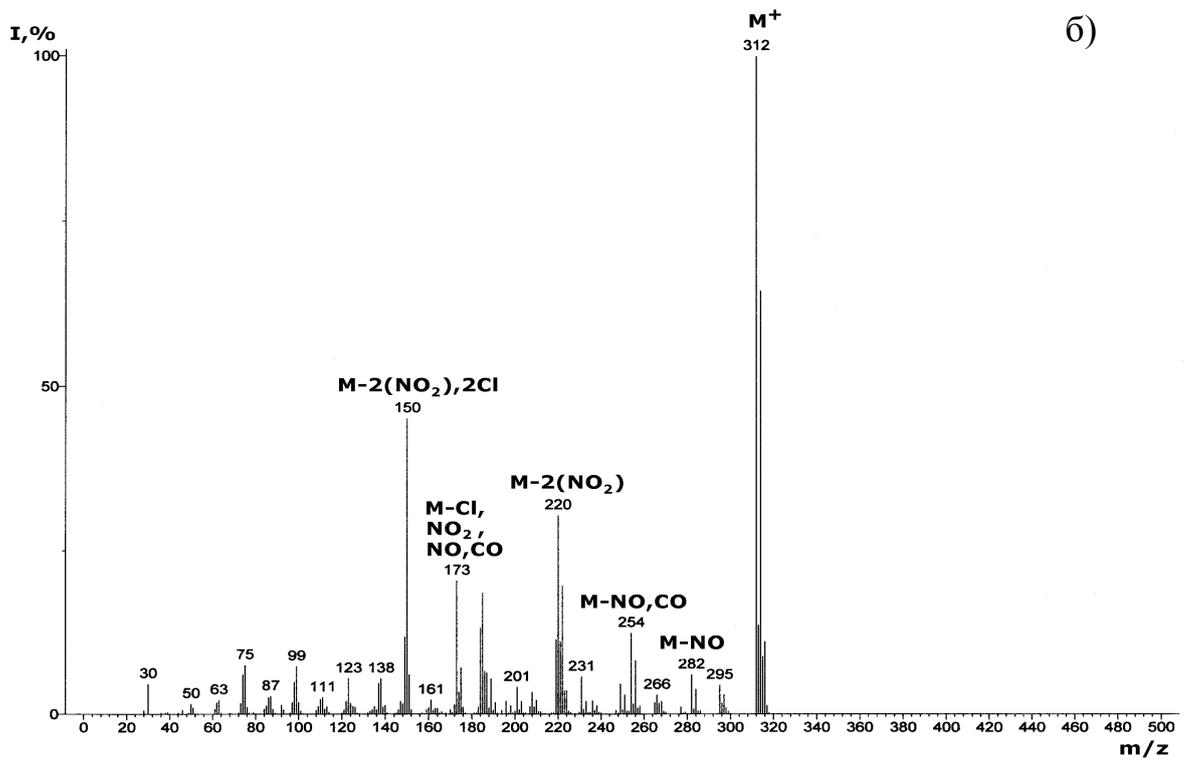
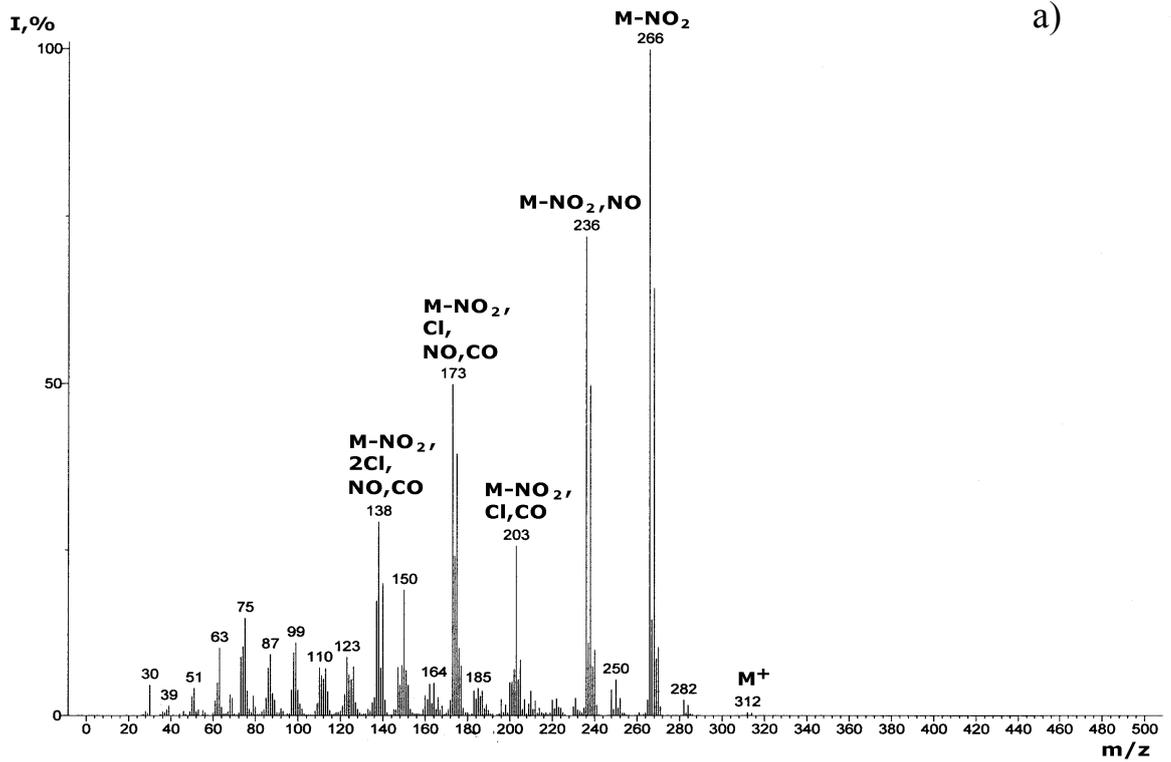


Рисунок 3.23 – Масс-спектры двух типов фрагментаций динитродихлорбифенилов **16** (а,б) (условия ГХ/МС-2)

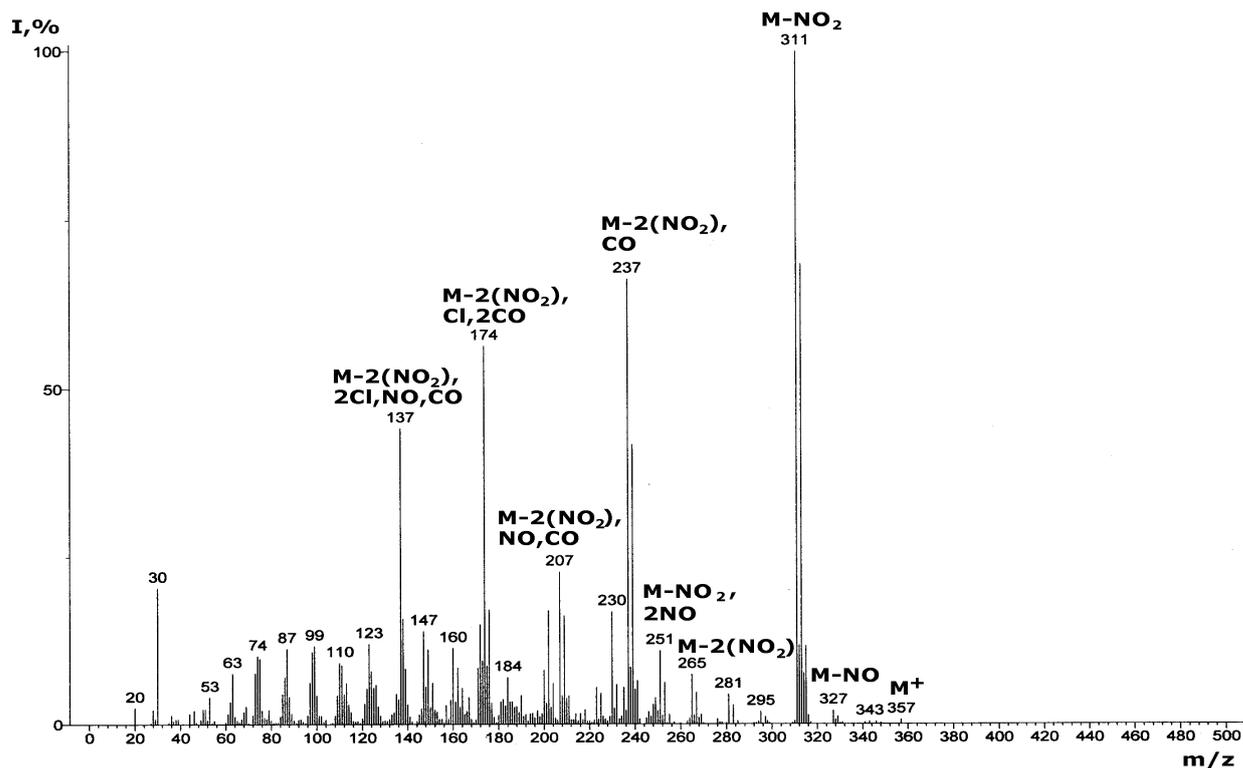


Рисунок 3.24 – Масс-спектр первого типа фрагментации тринитродихлорбифенилов **17** (условия ГХ/МС-2)

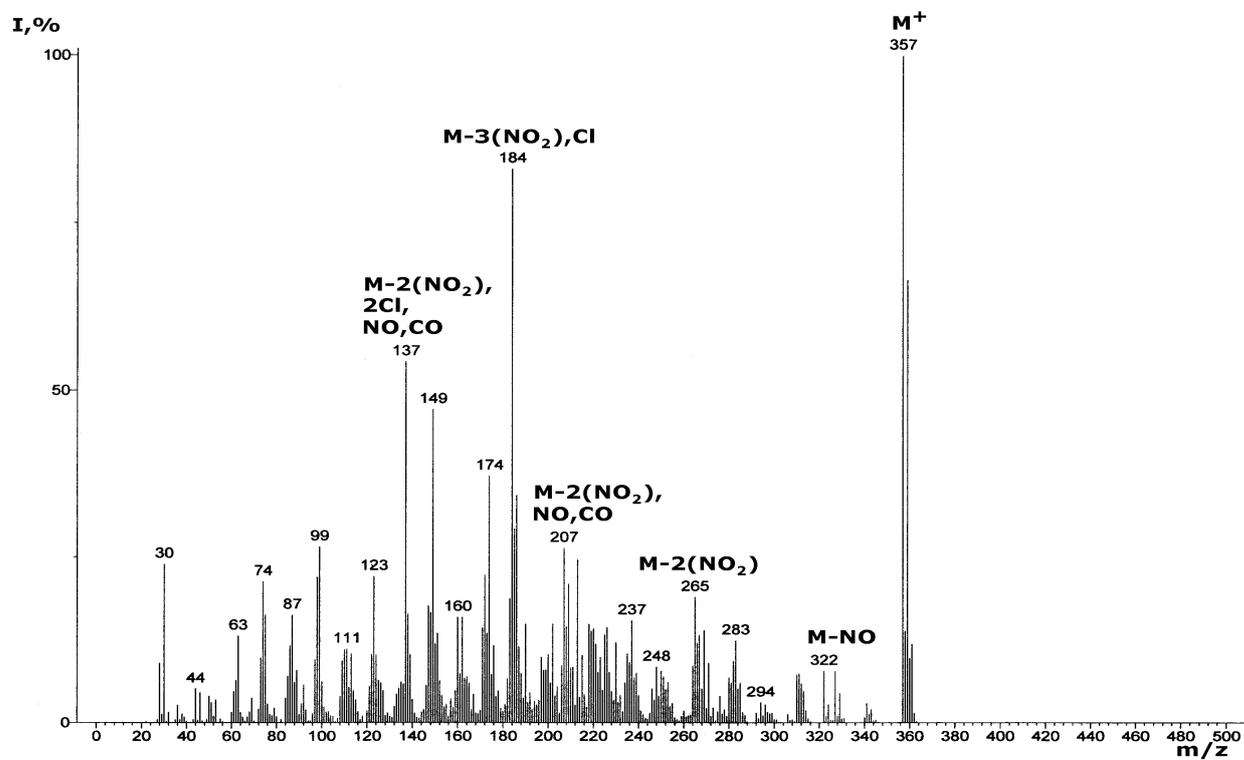


Рисунок 3.25 – Масс-спектр второго типа фрагментации тринитродихлорбифенилов **17** (условия ГХ/МС-2)

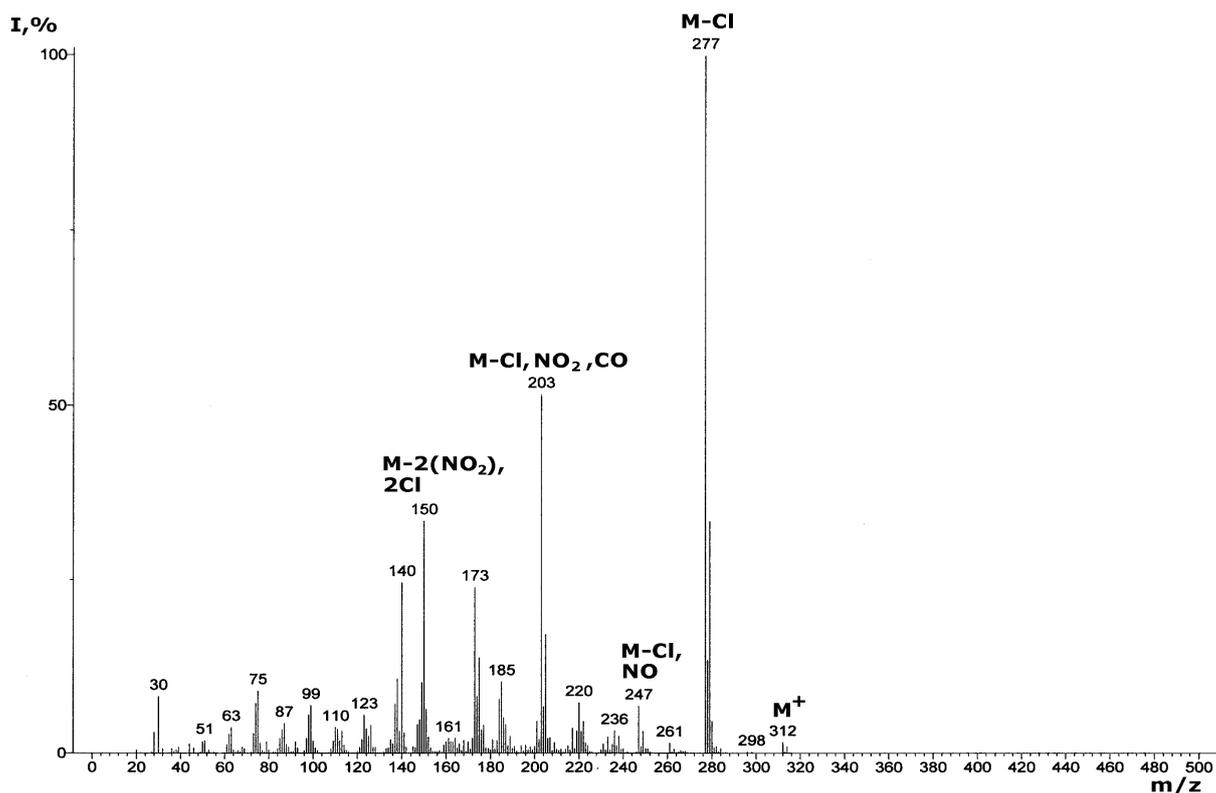


Рисунок 3.26 – Масс-спектр третьего типа фрагментации динитродихлорбифенилов **16** (условия ГХ/МС-2)

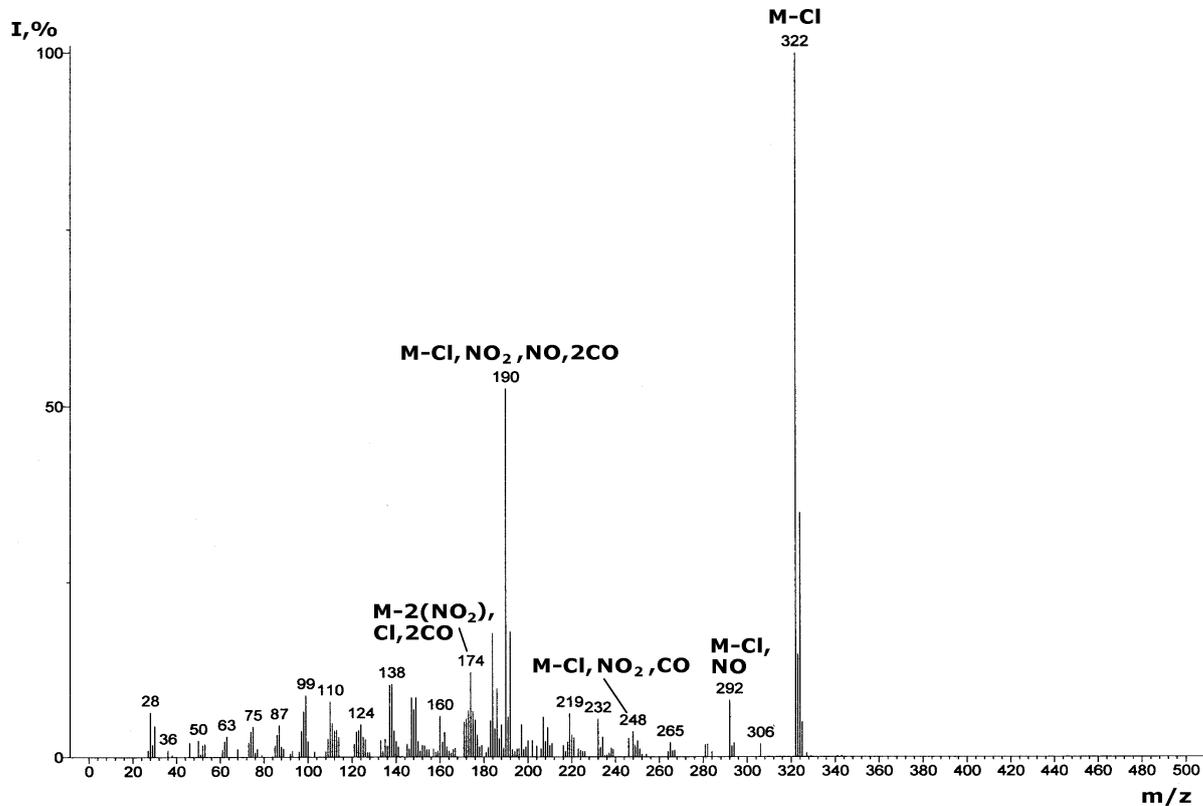


Рисунок 3.27 – Масс-спектр третьего типа фрагментации тринитродихлорбифенилов **17** (условия ГХ/МС-2)

При анализе продуктов нитрования трихлорбифенилов ПХБ 29 – смеси Э13 и ПХБ 30 – смеси Э14 (расположение атомов хлора в одном из ароматических циклов) в обоих случаях преобладающими продуктами идентифицированы динитротрихлорбифенилы **19**, в меньших количествах – тринитропроизводные **20** (рисунки 3.28, 3.29).

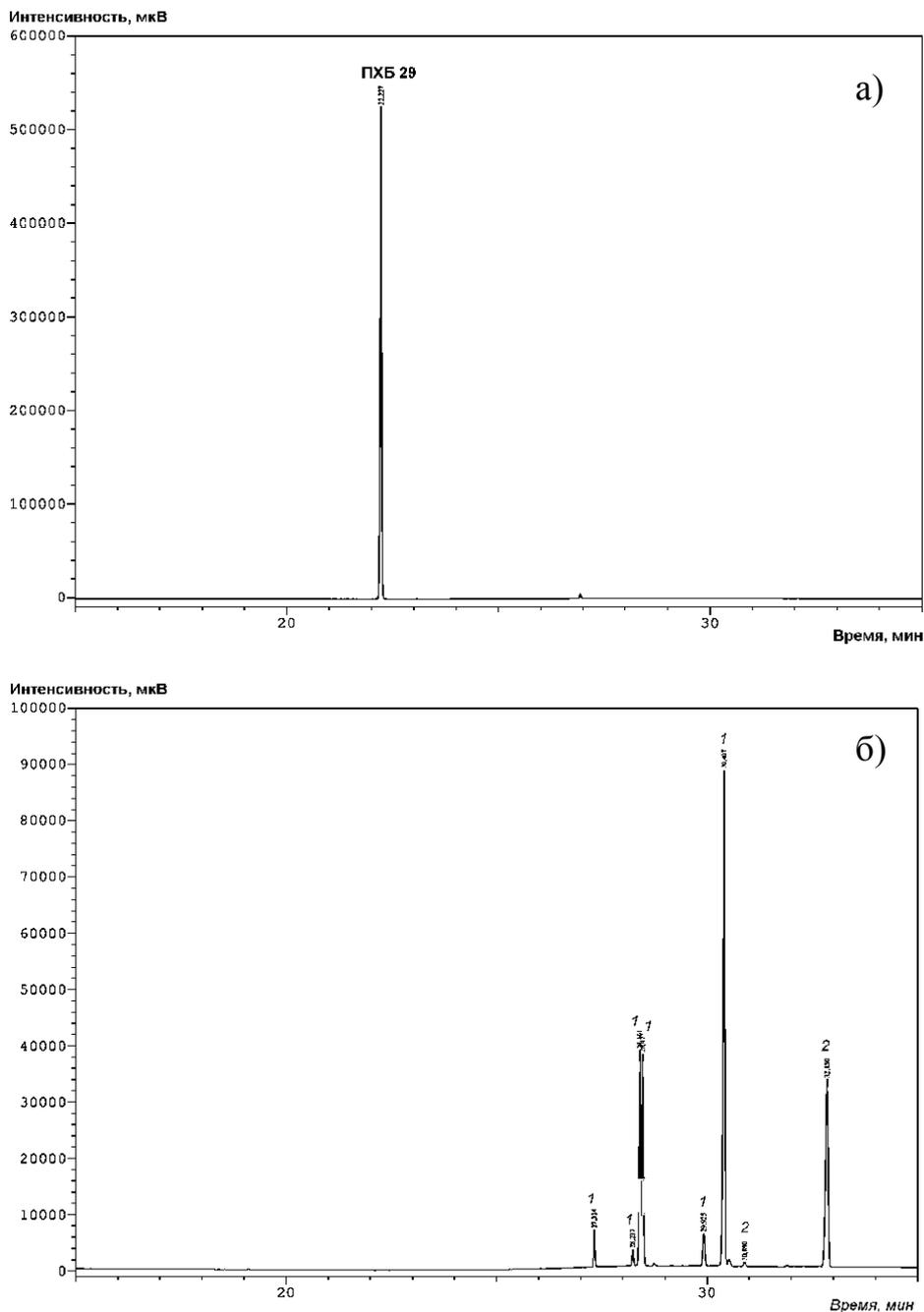


Рисунок 3.28 – Хроматограммы ПХБ 29 (а) и смеси Э13 (б):  
1 – динитротрихлорбифенилы **8**, 2 - тринитротрихлорбифенилы **9**  
(условия ГХ-ПИД-3)

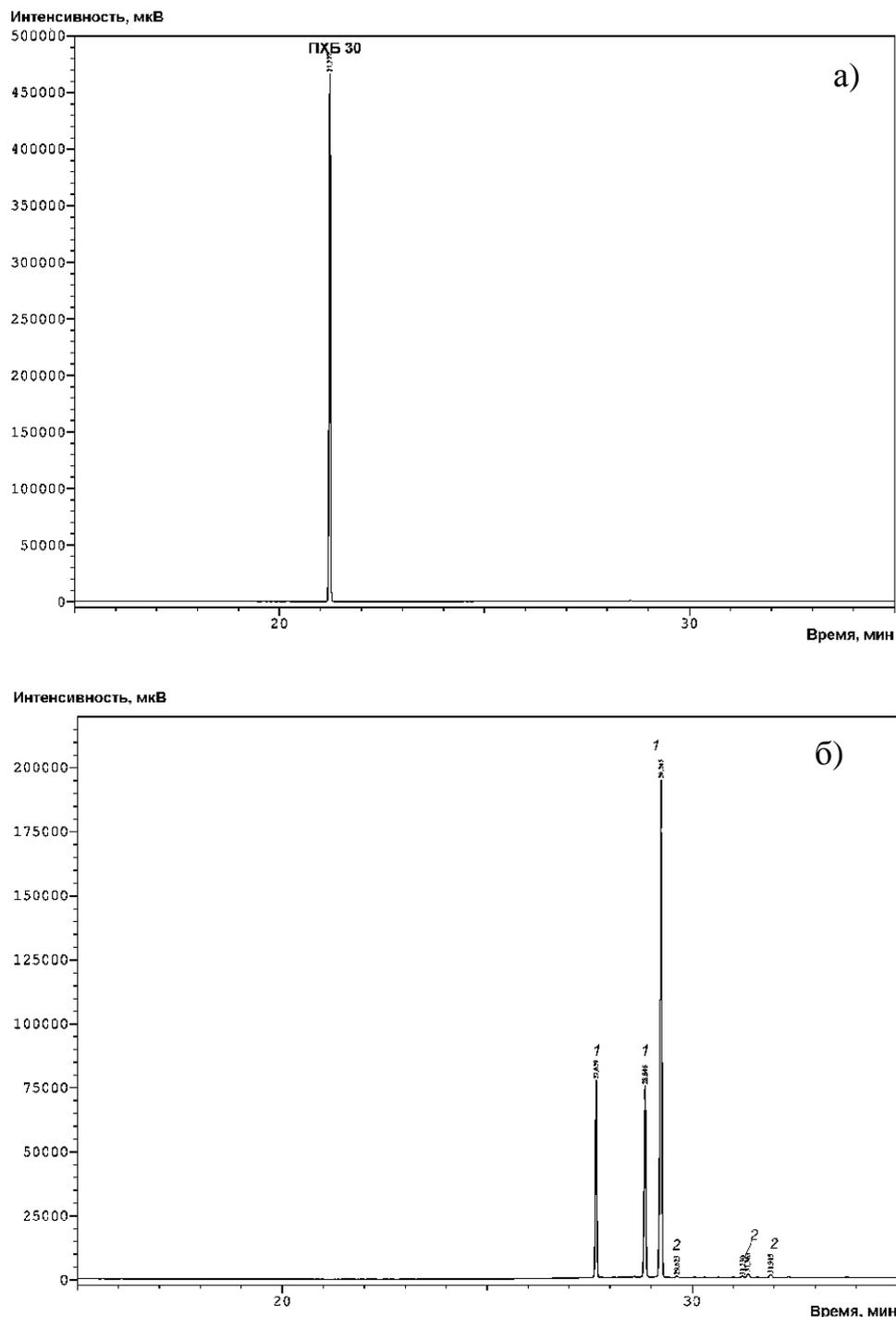


Рисунок 3.29 – Хроматограммы ПХБ 30 (а) и смеси Э14 (б):  
 1 – динитротрихлорбифенилы **8**, 2 - тринитротрихлорбифенилы **9**  
 (условия ГХ-ПВД-3)

При изучении масс-спектров ди- **19** и тринитропроизводных **20** трихлорбифенилов из смесей Э13 и Э14 установлено, что распад их молекулярных ионов соответствует двум видам фрагментации. По первому виду фрагментации в масс-спектре регистрируется пик молекулярного иона

$[M]^+$  с интенсивностью 1–2%, базовый пик соответствует иону  $[M-Cl]^+$ . По второму виду фрагментации – пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность и распад происходит путём отрыва  $[M-O]^+$ ,  $[M-NO]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$ .

При анализе смеси **Э15** – продуктов нитрования смеси тетрахлорбифенилов ПХБ 50, ПХБ 69 и ПХБ 75 (расположение атомов хлора в разных ароматических циклах) обнаружено, что основными продуктами реакции являются динитропроизводные **22**, суммарная площадь пиков которых составила более 97 % от общей площади пиков продуктов, а также были обнаружены 4 пика тринитропроизводных **23** тетрахлорбифенила (рисунок 3.30, 3.31).

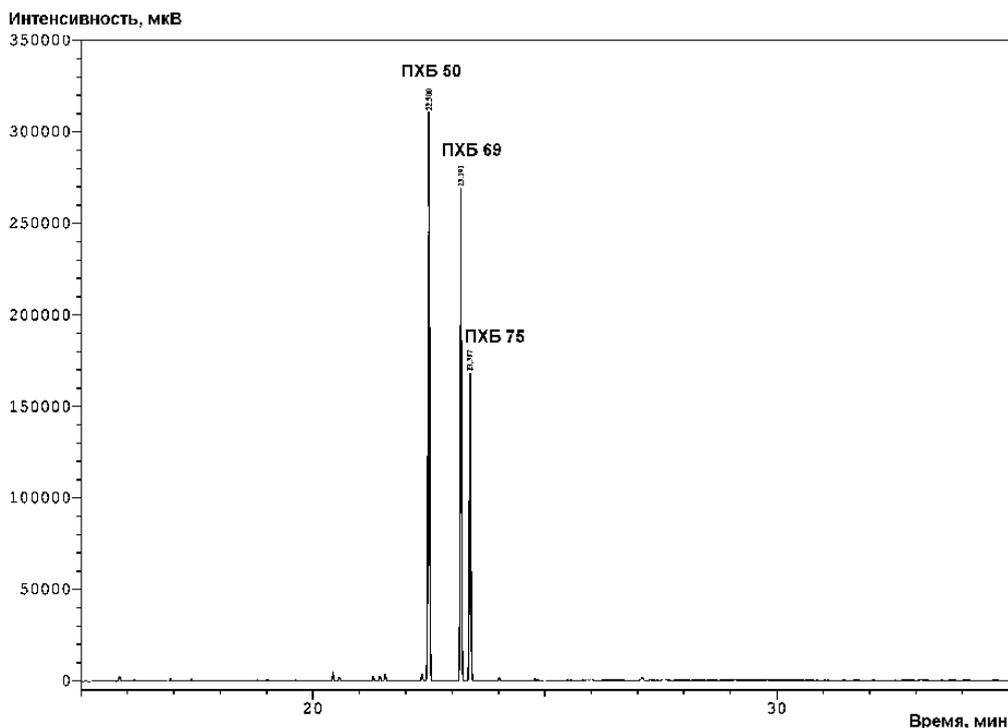


Рисунок 3.30 – Хроматограмма смеси ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75  
(условия ГХ-ПИД-3)

При изучении масс-спектров ди- **22** и тринитропроизводных **23** тетрахлорбифенилов установлено, что распад молекулярных ионов  $[M]^+$

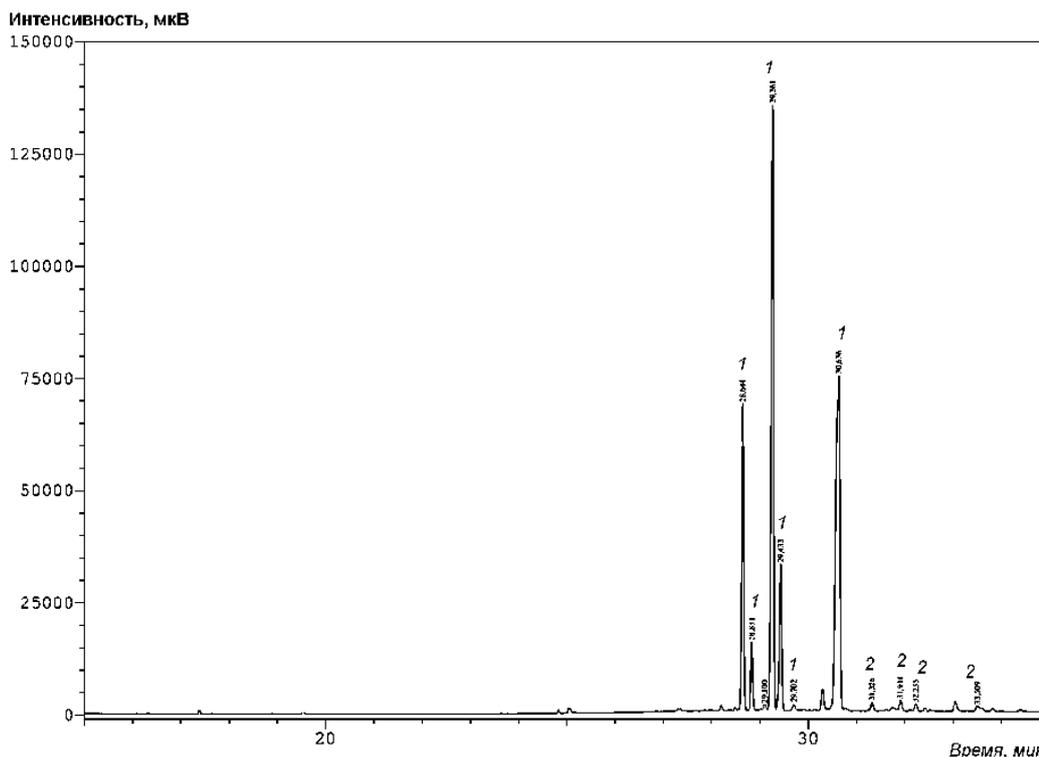


Рисунок 3.31 – Хроматограмма смеси Э15:  
 1 – динитротетрахлорбифенилы **22**, 2 – тринитротетрахлорбифенилы **23**  
 (условия ГХ-ПИД-3)

соответствует двум видам фрагментации. По первому виду фрагментации в масс-спектре регистрируется пик молекулярного иона с интенсивностью 1–5%, базовый пик соответствует иону  $[M-Cl]^+$ . По второму виду фрагментации – пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность и распад происходит путём отрыва  $[M-O]^+$ ,  $[M-NO]^+$ ,  $[M-NO-CO]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$ .

По результатам нитрования моно-, ди- и трихлорированных конгенов ПХБ можно заключить, что с увеличением количества атомов хлора в структуре бифенила доля продуктов более глубокого нитрования существенно снижается (таблица 3.7).

При ГХ анализе продуктов нитрования смеси «Трихлорбифенил» (смесь Э16) показано, что из дихлорбифенилов образуются ди- **16** и тринитропроизводные **17**, из трихлорбифенилов – моно- **18**, ди- **19** и тринитропроизводные **20**, из тетра-, пента- и гексахлорбифенилов – моно- **21**, **24**, **26** и динитропроизводные **22**, **25**, **27** (рисунок 3.32). При этом в

максимальной степени в смеси продуктов содержатся динитропроизводные ПХБ, суммарная площадь пиков таких производных составила более 84%, а суммарная площадь пиков моонитропроизводных составила около 3%, тринитропроизводных – 8% от общей площади всех продуктов реакции (таблица 3.8).

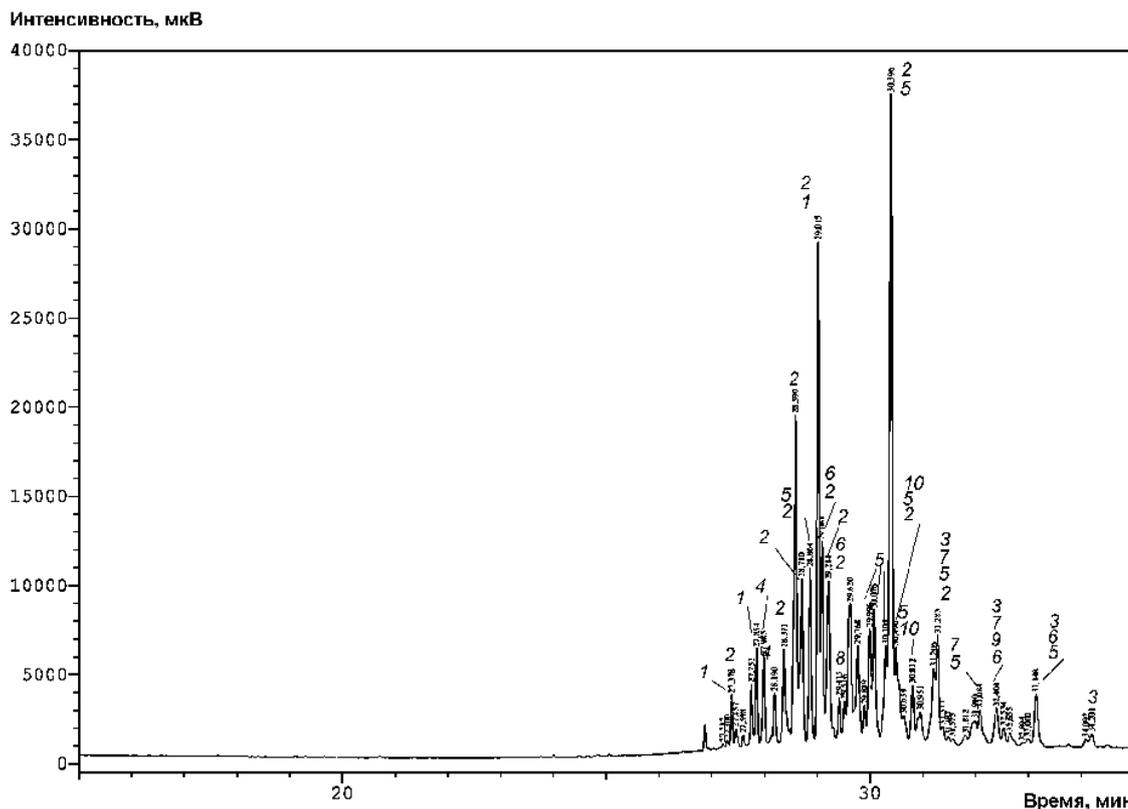


Рисунок 3.32 – Хроматограмма смеси Э16:

1 – динитродихлорбифенилы **16**, 2 – динитротрихлорбифенилы **18**,  
 3 – тринитротрихлорбифенилы **19**, 4 – моонитротетра-хлорбифенилы **21**,  
 5 – динитротетрахлорбифенилы **22**, 6 – моонитропентахлорбифенилы **24**,  
 7 – динитропентахлорбифенилы **25**, 8 – моонитрогексахлорбифенилы **26**,  
 9 – динитрогексахлорбифенилы **27**, 10 – тринитродихлорбифенилы **17**  
 (условия ГХ-ПВД-3)

Анализ продуктов нитрования смеси «Совол» (смесь Э17) показал, что тетрахлорбифенилы дают динитропроизводные **22**, пента- и гексахлорбифенилы - моно- **24**, **26** и динитропроизводные **25**, **27** (рисунок 3.33) с преимущественным содержанием динитропроизводных ПХБ (таблица 3.8).

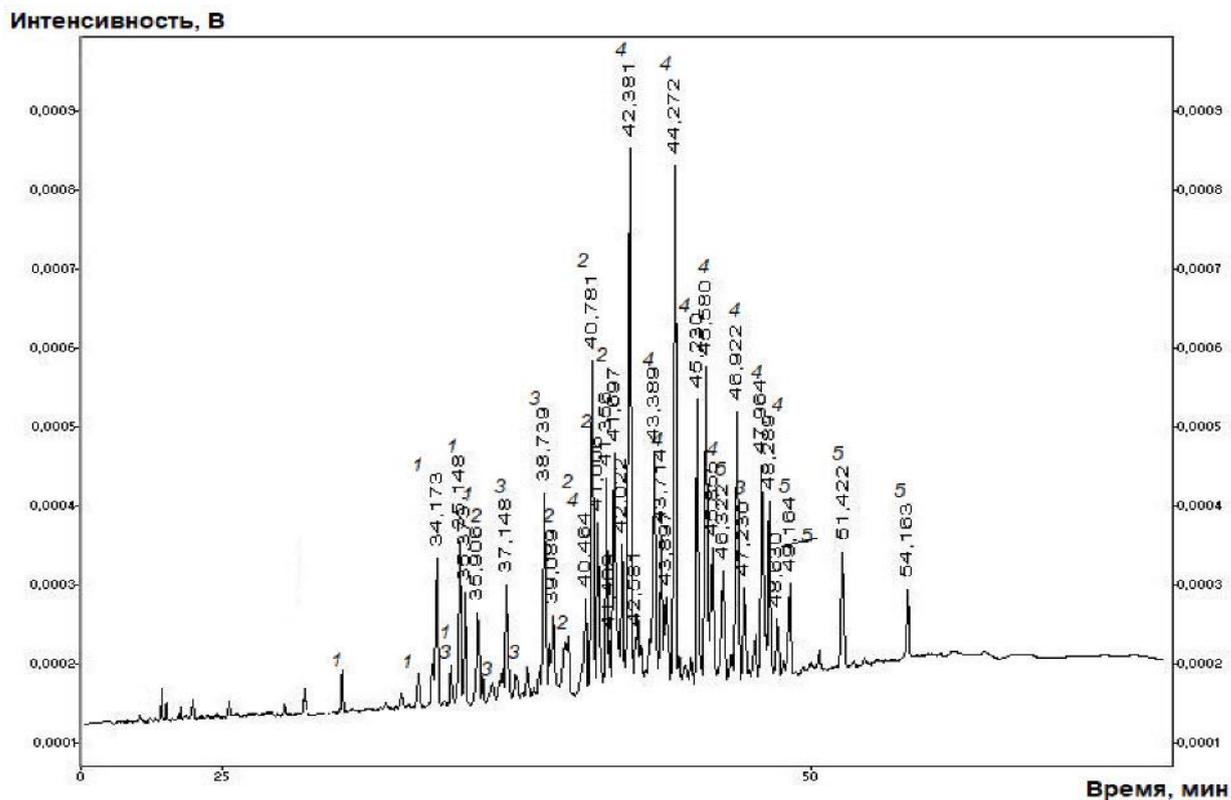


Рисунок 3.33 – Хроматограмма смеси Э17:

1 – моонитропентахлорбифенилы **24**, 2 – динитротетрахлорбифенилы **22**,  
 3 – моонитрогексахлорбифенилы **26**, 4 – динитропентахлорбифенилы **25**,  
 5 – динитрогексахлорбифенилы **27** (условия ГХ-ПИД-2)

Таблица 3.8 – Относительное содержание продуктов нитрования смесей ПХБ

| Номер производного | Структура               | Содержание в смеси, % (число изомеров) |           |
|--------------------|-------------------------|--|-----------|
|                    |                         | «Трихлорбифенил»                       | «Совол»   |
| <b>16</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$ | 5,9 (5)                                | -         |
| <b>17</b>          | $C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_3$ | 4,7 (5)                                | -         |
| <b>18</b>          | $C_{12}H_6Cl_3NO_2$     | 0,3 (1)                                | -         |
| <b>19</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(NO_2)_2$ | 56,4 (17)                              | -         |
| <b>20</b>          | $C_{12}H_4Cl_3(NO_2)_3$ | 3,3 (4)                                | -         |
| <b>21</b>          | $C_{12}H_5Cl_4NO_2$     | 1,7 (3)                                | -         |
| <b>22</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(NO_2)_2$ | 21,4 (15)                              | 15,8 (5)  |
| <b>24</b>          | $C_{12}H_4Cl_5NO_2$     | 0,7 (2)                                | 9,1 (6)   |
| <b>25</b>          | $C_{12}H_3Cl_5(NO_2)_2$ | 0,5 (5)                                | 54,3 (14) |
| <b>26</b>          | $C_{12}H_3Cl_6NO_2$     | 0,05 (1)                               | 11,6 (9)  |
| <b>27</b>          | $C_{12}H_2Cl_6(NO_2)_2$ | 0,02 (1)                               | 6,7 (5)   |

Установлено, что в продуктах нитрования смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с увеличением степени хлорирования ПХБ уменьшается доля динитропроизводных и возрастает доля моонитропроизводных ПХБ (таблица 3.8). Масс-спектры всех идентифицированных нитропроизводных ПХБ, полученных на основе этих смесей ПХБ, соответствуют двум типам фрагментации: наличие пика молекулярного иона  $[M]^+$  с интенсивностью 1–5% и пика  $[M-Cl]^+$  максимальной интенсивности; пик молекулярного иона является базовым. В каждом случае распады аналогичны описанным выше.

Данные масс-спектров нитропроизводных ПХБ представлены в таблицах В.3–В.6.

Таким образом, при изучении масс-спектров всех полученных нитропроизводных ПХБ установлено, что в зависимости от расположения и количества атомов хлора и нитрогрупп в молекуле производного ПХБ фрагментация молекулярного иона может проходить тремя путями: в первом случае пик молекулярного иона  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность, во втором – интенсивность молекулярного пика составляет менее 1%, а максимально интенсивным является пик иона  $[M-NO_2]^+$ , в третьем – пик молекулярного иона обладает интенсивностью не более 5%, а базовым является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Так, для нитропроизводных, полученных на основе бифенила, моно- и дихлорбифенилов с расположением атомов хлора в одном кольце бифенильной структуры, характерны 1 и 2 типы распада, для нитропроизводных, полученных на основе дихлорбифенилов с расположением атомов хлора в обоих кольцах бифенильной структуры, - все три типа, а для нитропроизводных три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов - 1 и 3 типы. Следовательно, можно предположить, что 2 и 3 тип фрагментации соответствует нитропроизводным с расположением нитро-группы в *орто*-положении, а 1 тип – с расположением в *пара/мета*-положении.

### 3.2.3 Исследование и идентификация аминопроизводных ПХБ

Для исследования и получения данных аминопроизводных ПХБ смесь **Э17**, полученную при нитровании смеси «Совол», обрабатывали смесью  $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$  (рисунок 3.34) [503].

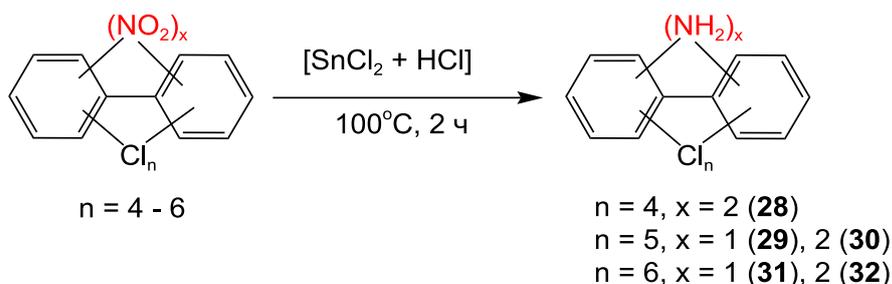


Рисунок 3.34 – Схема восстановления нитропроизводных ПХБ

Показано, что в выбранных условиях восстановления конверсия смеси нитропроизводных составляет 100%, образуется смесь аминопроизводных ПХБ (смесь **Э18**). Установлено, что динитротетрахлорбифенилы дают диаминотетрахлорбифенилы **28** (12%), мононитропентахлорбифенилы – моноаминопентахлорбифенилы **29** (14%), динитропентахлорбифенилы – диаминопентахлорбифенилы **30** (55%), мононитрогексахлорбифенилы – моноаминогексахлорбифенилы **31** (12%), динитрогексахлорбифенилы – диаминогексахлорбифенилы **32** (5%) (рисунок 3.35).

Масс-спектры моно- и диаминопроизводных ПХБ содержат пики молекулярных ионов  $[\text{M}]^+$  максимальной интенсивности и их распад однотипен. Сначала происходит последовательный отрыв атомов хлора, затем при разрыве одного из фенильных фрагментов уходит  $\text{H}_2\text{CN}$ -группа, при этом регистрируется соответствующий пик слабой интенсивности. Для диаминопроизводных ПХБ характерно элиминирование второй  $\text{H}_2\text{CN}$ -группы и оставшихся атомов хлора (рисунок 3.36).

Данные масс-спектров аминопроизводных ПХБ представлены в таблице В.7.

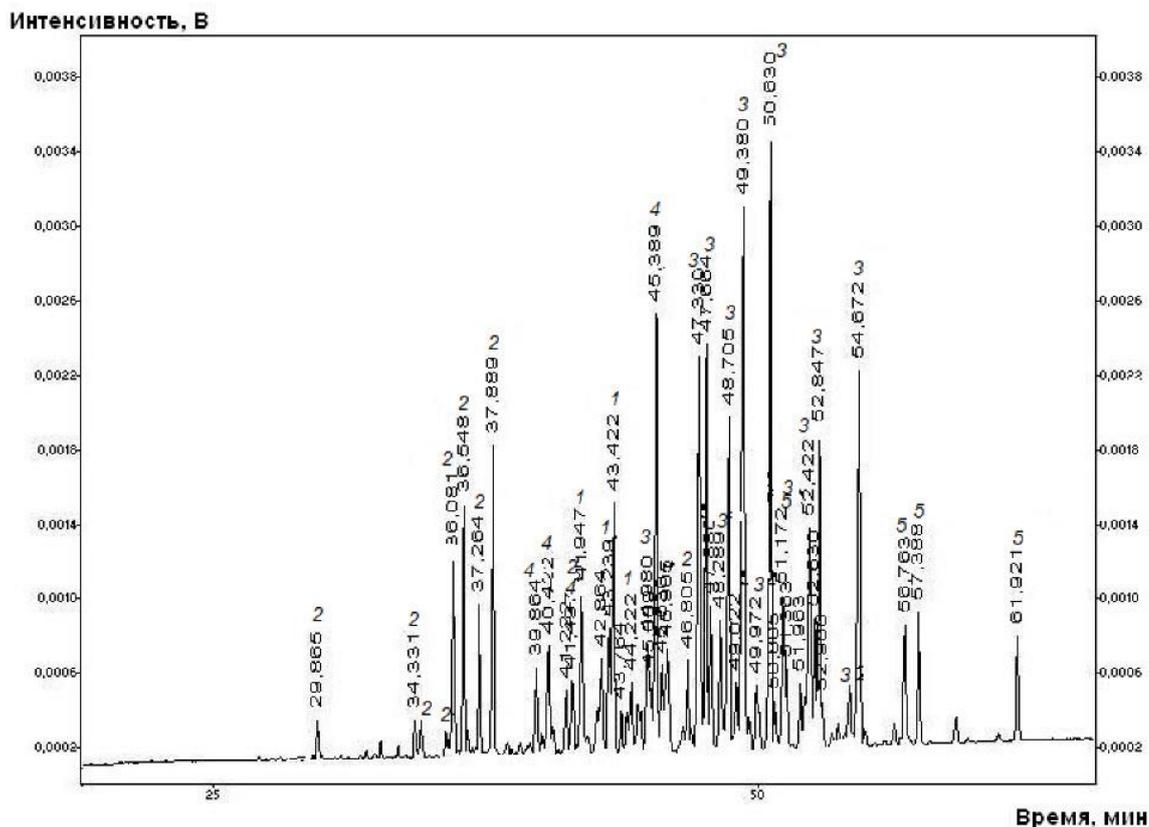


Рисунок 3.35 – Хроматограмма смеси Э18:

1 – диаминотетрахлорбифенилы **28**, 2 – аминопентахлорбифенилы **29**,  
 3 – диаминопентахлорбифенилы **30**, 4 – аминогексахлорбифенилы **31**,  
 5 – диаминогексахлорбифенилы **32** (условия ГХ-ПВД-2)

Таким образом, показано, что в отличие от нитропроизводных ПХБ масс-спектры аминопроизводных ПХБ соответствуют одному типу фрагментации независимо от числа атомов хлора и аминогрупп в производных.

### 3.2.4 Исследование и идентификация продуктов бромирования ПХБ

Бромирование смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» проводили в условиях электрофильного замещения, так как бромирование ПХБ в условиях нуклеофильного замещения является неэффективным [506]. Лучшие результаты бромирования ПХБ получены под действием брома в присутствии кислот Льюиса [507]. Конверсия исходных смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» составила 85–90%, образующиеся поли(хлорбром)бифенилы содержали от 1 до 5 атомов брома (рисунок 3.37).

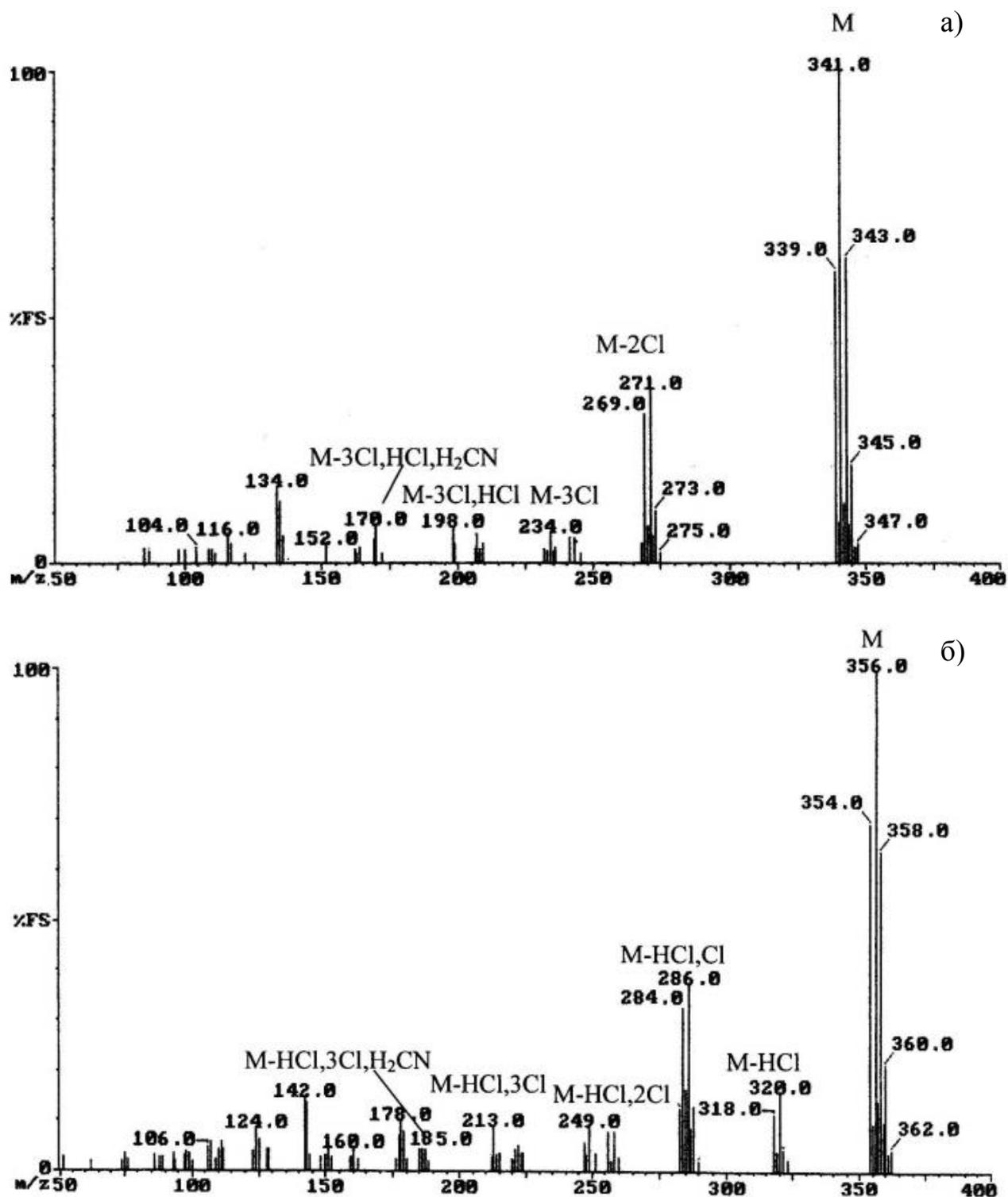


Рисунок 3.36 – Масс-спектры аминопентахлорбифенила **29** (а) и диаминопентахлорбифенила **30** (б) (условия ГХ/МС-1)

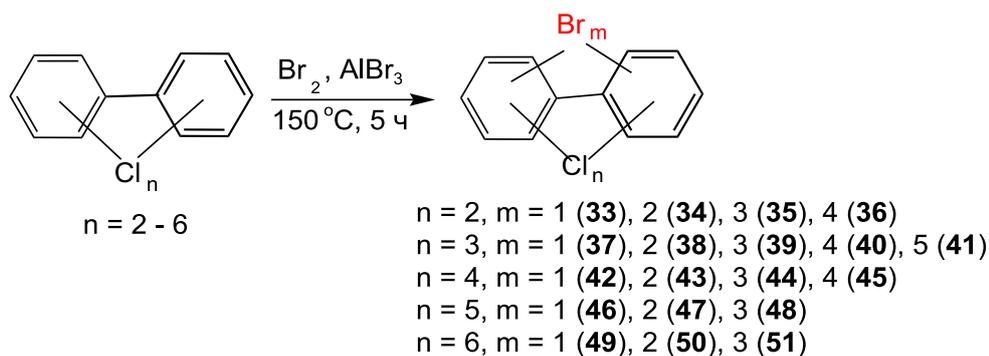


Рисунок 3.37 – Схема бромирования ПХБ

Хроматограммы продуктов бромирования смесей «Трихлорбифенил» (смесь **Э19**) и «Совол» (смесь **Э20**) представлены на рисунке 3.38. Показано, что бромпроизводные ПХБ элюируются позже исходных ПХБ и с увеличением числа атомов брома область элюирования производных смещается в сторону больших времён удерживания, что согласуется с данными, представленными в статье [506]. Относительное содержание продуктов бромирования смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» представлено в таблице 3.9.

Анализ смеси **Э19** показал, что дихлорбифенилы прореагировали полностью, а суммарная площадь пиков непрореагировавших три-, тетра- и пентахлорбифенилов составила менее 10% от общей суммы площадей пиков продуктов реакции (таблица 3.9). Из дихлорбифенилов образуются моно- **33**, ди- **34**, три- **35** и тетрабромпроизводные **36**, причём трибромдихлорбифенилы **35** в результирующей смеси содержатся в наибольшем количестве. Трихлорбифенилы образуют моно- **37**, ди- **38**, три- **39**, тетра- **40** и пентабромпроизводные **41**, при этом содержание моно- **37** и дибромпроизводных **38** практически одинаковое, их суммарная площадь пиков в 10 раз больше, чем суммарная площадь пиков три- **39**, тетра- **40** и пентабромпроизводных **41**. Из тетрахлорбифенилов зарегистрировано образование моно- **42**, ди- **43**, три- **44** и тетрабромпроизводных **45**, но основными продуктами являются монобром-тетрахлорбифенилы **42**. Из пентахлорбифенилов идентифицировано образование только двух монобромпроизводных **46**.

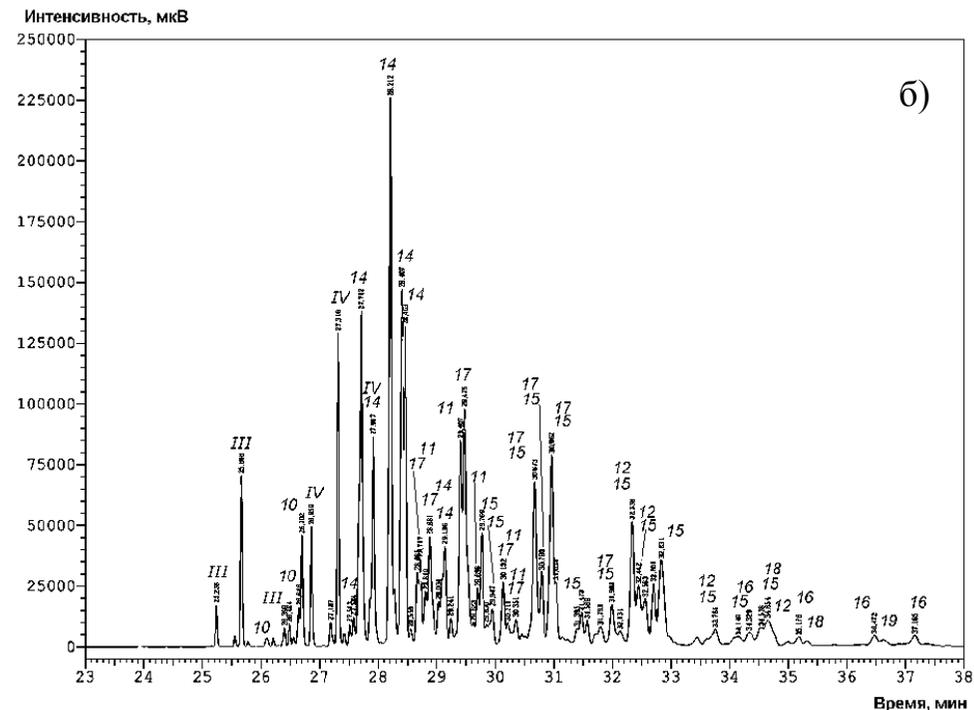
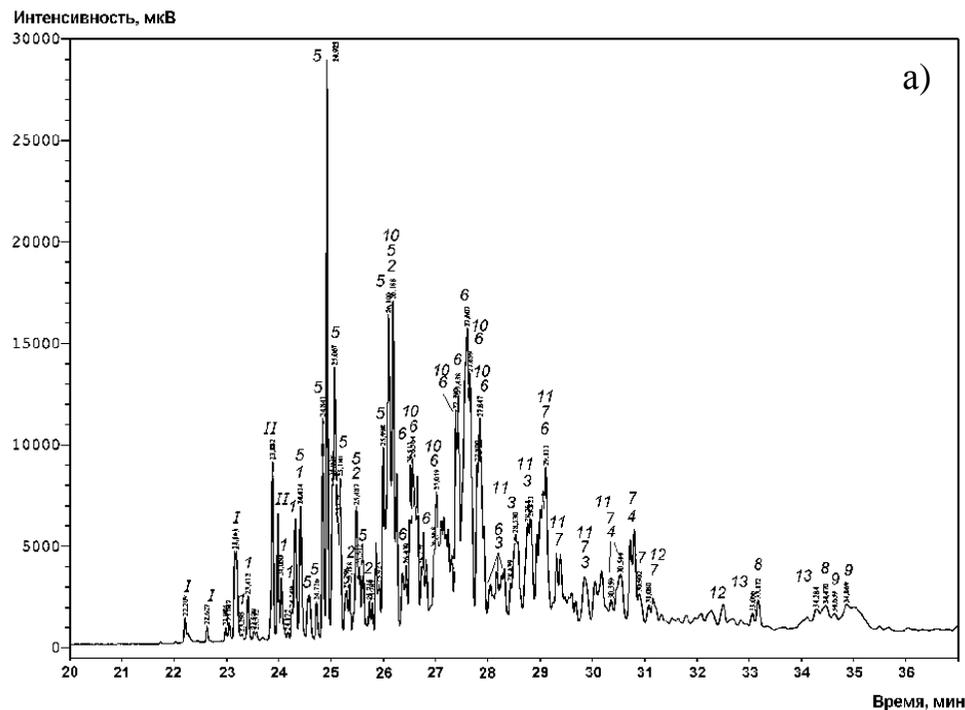


Рисунок 3.38 – Хроматограммы смеси Э19 (а) и Э20 (б):

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы, *IV* – гексахлорбифенилы,  
*1* – бромдихлорбифенилы **33**, *2* – дибромдихлорбифенилы **34**, *3* – трибромдихлорбифенилы **35**,  
*4* – тетрабромдихлорбифенилы **36**, *5* – бромтрихлорбифенилы **37**, *6* – дибромтрихлорбифенилы **38**,  
*7* – трибромтрихлорбифенилы **39**, *8* – тетрабромтрихлорбифенилы **40**, *9* – пентабромтрихлорбифенилы **41**,  
*10* – бромтетрахлорбифенилы **42**, *11* – дибромтетрахлорбифенилы **43**, *12* – трибромтетрахлорбифенилы **44**,  
*13* – тетрабромтетрахлорбифенилы **45**, *14* – бромпентахлорбифенилы **46**, *15* – дибромпентахлорбифенилы **47**,  
*16* – трибромпентахлорбифенилы **48**, *17* – бромгексахлорбифенилы **49**, *18* – дибромгексахлорбифенилы **50**,  
*19* – трибромгексахлорбифенилы **51** (условия ГХ-ПВД-3)

Таблица 3.9 – Относительное содержание компонентов в продуктах бромирования смесей «Трихлорбифенил» (смесь Э19) и «Совол» (смесь Э20)

| Номер производного | Брутто-формула      | Молекулярный ион, $m/z$ | Содержание, % (число изомеров) |           |
|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------|
|                    |                     |                         | Смесь Э19                      | Смесь Э20 |
| 33                 | $C_{12}H_7Cl_2Br^*$ | 300*                    | 2,7 (6)                        | -         |
| 34                 | $C_{12}H_6Cl_2Br_2$ | 378                     | 3,2 (4)                        | -         |
| 35                 | $C_{12}H_5Cl_2Br_3$ | 456                     | 6,5 (4)                        | -         |
| 36                 | $C_{12}H_4Cl_2Br_4$ | 534                     | 0,8 (2)                        | -         |
| I                  | $C_{12}H_7Cl_3$     | 256                     | 2,1 (5)                        | -         |
| 37                 | $C_{12}H_6Cl_3Br$   | 334                     | 24,1 (12)                      | -         |
| 38                 | $C_{12}H_5Cl_3Br_2$ | 412                     | 25,9 (12)                      | -         |
| 39                 | $C_{12}H_4Cl_3Br_3$ | 490                     | 3,5 (7)                        | -         |
| 40                 | $C_{12}H_3Cl_3Br_4$ | 568                     | 0,3 (2)                        | -         |
| 41                 | $C_{12}H_2Cl_3Br_5$ | 646                     | 0,2 (2)                        | -         |
| II                 | $C_{12}H_6Cl_4$     | 290                     | 5,8 (2)                        | -         |
| 42                 | $C_{12}H_5Cl_4Br$   | 368                     | 13,0 (5)                       | 1,9 (3)   |
| 43                 | $C_{12}H_4Cl_4Br_2$ | 446                     | 9,2 (6)                        | 8,4 (7)   |
| 44                 | $C_{12}H_3Cl_4Br_3$ | 524                     | 0,5 (2)                        | 3,2 (5)   |
| 45                 | $C_{12}H_2Cl_4Br_4$ | 602                     | 0,3 (2)                        | -         |
| III                | $C_{12}H_5Cl_5$     | 324                     | 0,5 (1)                        | 2,9 (4)   |
| 46                 | $C_{12}H_4Cl_5Br$   | 402                     | 0,1 (2)                        | 35,0 (12) |
| 47                 | $C_{12}H_3Cl_5Br_2$ | 480                     | -                              | 18,9 (17) |
| 48                 | $C_{12}H_2Cl_5Br_3$ | 558                     | -                              | 1,3 (4)   |
| IV                 | $C_{12}H_4Cl_6$     | 358                     | -                              | 8,5 (5)   |
| 49                 | $C_{12}H_3Cl_6Br$   | 436                     | -                              | 15,0 (12) |
| 50                 | $C_{12}H_2Cl_6Br_2$ | 514                     | -                              | 1,3 (4)   |
| 51                 | $C_{12}HCl_6Br_3$   | 592                     | -                              | 0,2 (1)   |

\*- значения  $m/z$  молекулярного иона указаны для изотопов  $^{35}Cl$  и  $^{79}Br$

По результатам анализа смеси Э20 установлено, что тетрахлорбифенилы прореагировали полностью, а суммарная площадь пиков оставшихся непрореагировавших пента- и гексахлорбифенилов составила менее 12% от общей суммы площадей пиков продуктов реакции (таблица 3.9). Из

тетрахлорбифенилов зарегистрировано образование моно- **42**, ди- **43** и трибромпроизводных **44**, при этом дибромтетрахлорбифенилы **43** в результирующей смеси представлены в наибольшем количестве. Пентахлорбифенилы также дают моно- **46**, ди- **47** и трибромпроизводные **48**, но суммарная площадь пиков монобромпроизводных **46** в 2 раза больше, чем суммарная площадь пиков дибромпроизводных **47**. Из гексахлорбифенилов зарегистрировано образование моно- **49** и дибромпроизводных **50**, причём суммарная площадь пиков дибромпроизводных **50** почти в 10 раз меньше, чем монобромпроизводных **49**. Также зарегистрирован один пик производного гексахлорбифенила с тремя атомами брома **51**, площадь которого составляет менее 0.1% от общей суммы площадей пиков продуктов.

Для масс-спектров бромированных ПХБ характерно наличие высокоинтенсивных пиков молекулярных ионов. Благодаря специфическому распространению изотопов хлора и брома, соотношение которых составляет для  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  3:1, а для  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  1:1, состав мультиплетов молекулярных ионов очень сложный (рисунок 3.39).

Для подтверждения правильности этого распределения и соответственно идентификации образующихся поли(хлорбром)бифенилов проведен расчет интенсивностей пиков в мультиплете по формуле (4.1) [508]:

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \dots, \quad (4.1)$$

где  $a$  и  $b$  – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (Cl или Br);  $n$  – число атомов элемента в ионе.

Показано, что полученные ( $I_{\text{экспер}}$ , %) и расчетные ( $I_{\text{расч}}$ , %) интенсивности пиков в мультиплетах молекулярных ионов практически совпадают (таблица 3.10).

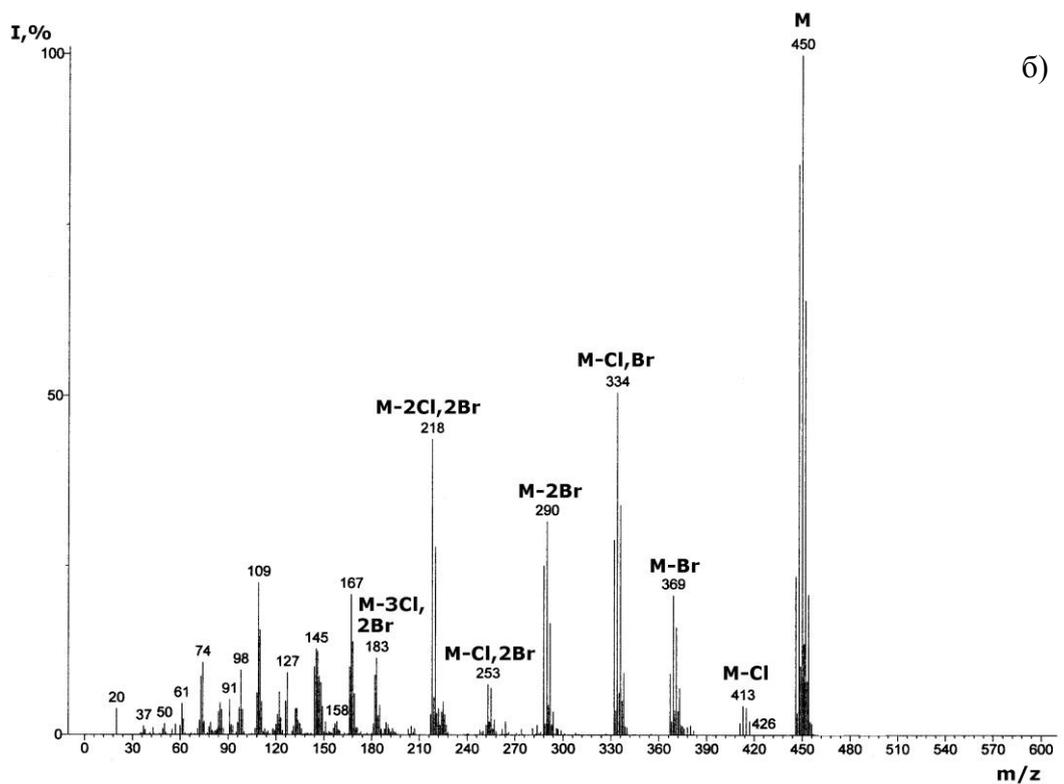
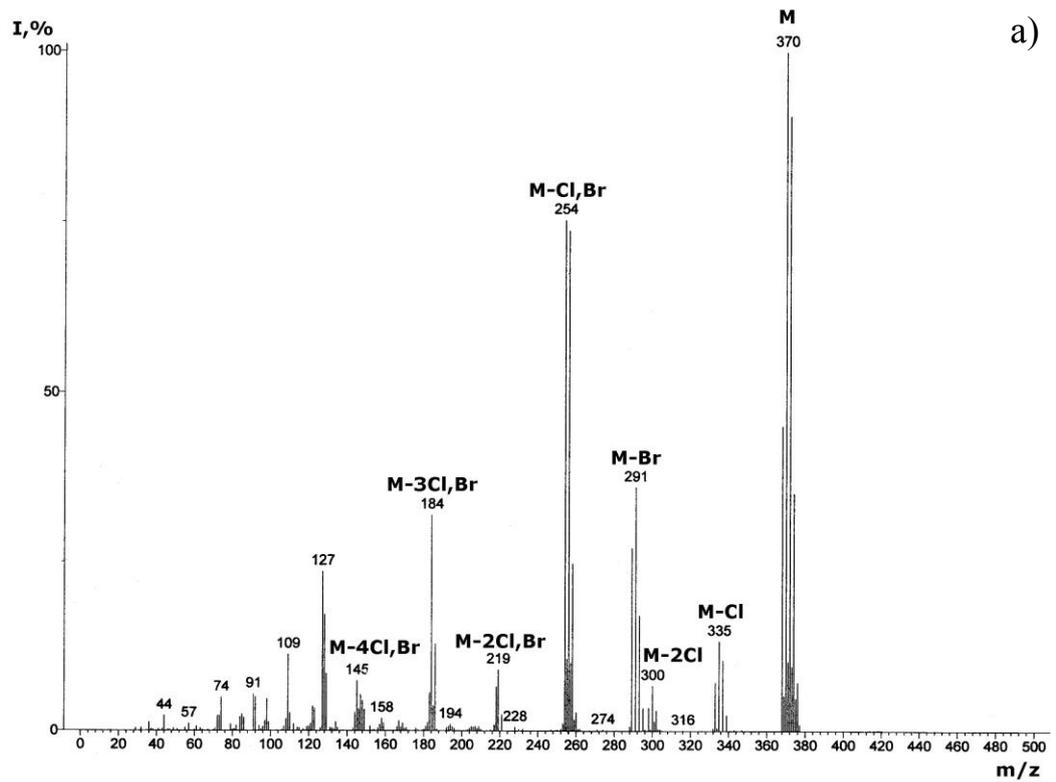


Рисунок 3.39 – Масс-спектры монобромтетрахлорбифенила **42** (а) и дибромтетрахлорбифенила **43** (б) (условия ГХ/МС-3)

Для производного **41** ( $C_{12}H_2Cl_3Br_5$ ) расчетные интенсивности не совпали с экспериментальными, что связано, по-видимому, с тем, что пики таких соединений на хроматограммах были малоинтенсивны, поэтому не удалось получить адекватный масс-спектр. Кроме того, известно, что изотопы элементов Cl и Br имеют значительный отрицательный дефект масс, и увеличение числа атомов таких элементов в молекуле полигалогенированных соединений приводит к искажению изотопной картины. Для большинства идентифицированных бромпроизводных ПХБ максимальной интенсивностью обладает пик  $[M+4]^+$  и с увеличением числа атомов хлора и брома в молекуле увеличивается число пиков в мультиплете и достигает  $[M+16]^+$ . Максимально интенсивный пик в мультиплете молекулярного иона является базовым пиком во всем масс-спектре бромпроизводного ПХБ.

Фрагментация молекулярных ионов поли(хлорбром)бифенилов происходит путем отрыва атомов хлора и/или брома в различных комбинациях независимо от их числа в структуре производного. Сначала происходит отрыв атомов галогенов, затем – распад бензольных колец. Особенности фрагментации полученных бромпроизводных ПХБ соответствуют фрагментации монобромнохлорбифенила, описанной в работе [506].

Данные масс-спектров поли(хлорбром)бифенилов представлены в таблицах В.8–В.11.

### **3.2.5 Идентификация продуктов карбоксиэтилирования поли(хлорбром)бифенилов**

Полученную смесь **Э20** (бромпроизводные ПХБ на основе смеси «Совол») использовали для 2-карбоксиэтилирования путём взаимодействия с бутилакрилатом в условиях реакции Хека [509]. В качестве катализатора использовали трифенилфосфинпалладий(II) хлорид (рисунок 3.40).

Таблица 3.10 – Распределение и интенсивности пиков в мультиплетах молекулярных ионов поли(хлорбром)бифенилов

| Брутто-формула      | $m/z / I_{\text{экспер}}, \% (I_{\text{расч}}, \%)$ |                                |                                |                                |                |                |              |                |      |
|---------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|------|
|                     | M   | M+2                            | M+4                            | M+6                            | M+8            | M+10           | M+12         | M+14           | M+16 |
| $C_{12}H_7Cl_2Br^*$ | 300*/52<br>(60)                                     | <b>302/100</b><br><b>(100)</b> | 304/48<br>(47)                 | 306/5<br>(7)                   |                |                |              |                |      |
| $C_{12}H_6Cl_2Br_2$ | 378/38<br>(38)                                      | <b>380/100</b><br><b>(100)</b> | 382/91<br>(92)                 | 384/29<br>(33)                 | 386/4<br>(4)   |                |              |                |      |
| $C_{12}H_5Cl_2Br_3$ | 456/19<br>(20)                                      | 458/74<br>(72)                 | <b>460/100</b><br><b>(100)</b> | 462/66<br>(65)                 | 464/20<br>(19) | 466/1<br>(2)   |              |                |      |
| $C_{12}H_4Cl_2Br_4$ | 534/15<br>(11)                                      | 536/57<br>(53)                 | <b>538/100</b><br><b>(100)</b> | 540/90<br>(96)                 | 542/41<br>(49) | 544/12<br>(12) | 546/1<br>(1) |                |      |
| $C_{12}H_6Cl_3Br$   | 334/53<br>(50)                                      | <b>336/100</b><br><b>(100)</b> | 338/63<br>(67)                 | 340/17<br>(10)                 | 342/2<br>(1)   |                |              |                |      |
| $C_{12}H_5Cl_3Br_2$ | 412/33<br>(30)                                      | 414/95<br>(90)                 | <b>416/100</b><br><b>(100)</b> | 418/51<br>(51)                 | 420/12<br>(12) | 422/1<br>(1)   |              |                |      |
| $C_{12}H_4Cl_3Br_3$ | 490/18<br>(16)                                      | 492/65<br>(63)                 | <b>494/100</b><br><b>(100)</b> | 496/79<br>(79)                 | 498/31<br>(33) | 500/6<br>(7)   | 502/1<br>(1) |                |      |
| $C_{12}H_3Cl_3Br_4$ | 568/10<br>(9)                                       | 570/51<br>(44)                 | 572/98<br>(91)                 | <b>574/100</b><br><b>(100)</b> | 576/57<br>(63) | 578/17<br>(22) | 580/3 (4)    | 582/1<br>(0,3) |      |

Продолжение таблицы 3.10

| Брутто-формула      | $m/z / I_{\text{экспер}}, \% (I_{\text{расч}}, \%)$ |                         |                         |                         |                |                |                 |                |                   |
|---------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|
|                     | M   | M+2                     | M+4                     | M+6                     | M+8            | M+10           | M+12            | M+14           | M+16              |
| $C_{12}H_2Cl_3Br_5$ | 646/18<br>(5)                                       | 648/64<br>(28)          | <b>650/100</b><br>(71)  | 652/56<br>(100)         | 654/32<br>(85) | 656/13<br>(45) | 658/2<br>(14)   | 660 /1<br>(2)  | 662 /0,5<br>(0,2) |
| $C_{12}H_5Cl_4Br$   | 368/44<br>(43)                                      | <b>370/100</b><br>(100) | 372/83 (86)             | 374/30<br>(35)          | 376/5 (7)      | 378/1<br>(0,5) |                 |                |                   |
| $C_{12}H_4Cl_4Br_2$ | 446/24<br>(23)                                      | 448/78<br>(77)          | <b>450/100</b><br>(100) | 452/61<br>(65)          | 454/19<br>(22) | 456/4 (4)      | 458/ 1<br>(0,3) |                |                   |
| $C_{12}H_3Cl_4Br_3$ | 524/12<br>(13)                                      | 526/69<br>(56)          | <b>528/100</b><br>(100) | 530/81<br>(93)          | 532/52<br>(49) | 534/11<br>(15) | 536/3<br>(2)    | 538/1<br>(0,2) |                   |
| $C_{12}H_2Cl_4Br_4$ | 602/9<br>(7)  | 604/32<br>(36)          | 606/72<br>(81)          | <b>608/100</b><br>(100) | 610/79<br>(74) | 612/33<br>(33) | 614/8<br>(9)    | 616/2<br>(1)   | 618/-<br>(<0,1)   |
| $C_{12}H_4Cl_5Br$   | 402/38<br>(47)                                      | 404/98<br>(95)          | <b>406/100</b><br>(100) | 408/49<br>(70)          | 410/14<br>(20) | 412/2<br>(3)   |                 |                |                   |
| $C_{12}H_3Cl_5Br_2$ | 480/21<br>(24)                                      | 482/71<br>(73)          | <b>484/100</b><br>(100) | 486/82<br>(87)          | 488/32<br>(46) | 490/9<br>(12)  | 492/1<br>(2)    |                |                   |
| $C_{12}H_2Cl_5Br_3$ | 558/13<br>(13)                                      | 560/60<br>(52)          | 562/98<br>(92)          | <b>564/100</b><br>(100) | 566/58<br>(71) | 568/25<br>(31) | 570/5<br>(7)    | 572/1<br>(1)   | 574/-<br>(<0,1)   |

Продолжение таблицы 3.10

| Брутто-формула      | $m/z / I_{\text{экспр}}, \% (I_{\text{расч}}, \%)$ |                |                                |                                |                |                |                |                 |                 |
|---------------------|--|----------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                     | M  | M+2            | M+4                            | M+6                            | M+8            | M+10           | M+12           | M+14            | M+16            |
| $C_{12}H_3Cl_6Br$   | 436/29<br>(27)                                     | 438/80<br>(82) | <b>440/100</b><br><b>(100)</b> | 442/59<br>(66)                 | 444/23<br>(25) | 446/5<br>(5)   | 448/2<br>(1)   |                 |                 |
| $C_{12}H_2Cl_6Br_2$ | 514/17<br>(15)                                     | 516/63<br>(60) | <b>518/100</b><br><b>(100)</b> | 520/90<br>(91)                 | 522/46<br>(50) | 524/17<br>(17) | 526/5<br>(3)   | 528/1<br>(<0,1) |                 |
| $C_{12}HCl_6Br_3$   | 592/13<br>(8)                                      | 594/37<br>(39) | 596/75<br>(84)                 | <b>598/100</b><br><b>(100)</b> | 600/60<br>(74) | 602/41<br>(35) | 604/10<br>(10) | 606/4<br>(2)    | 608/-<br>(<0,1) |

\*- значения  $m/z$  в мультиплете молекулярного иона рассчитаны для изотопов  $^{35}Cl$  и  $^{79}Br$

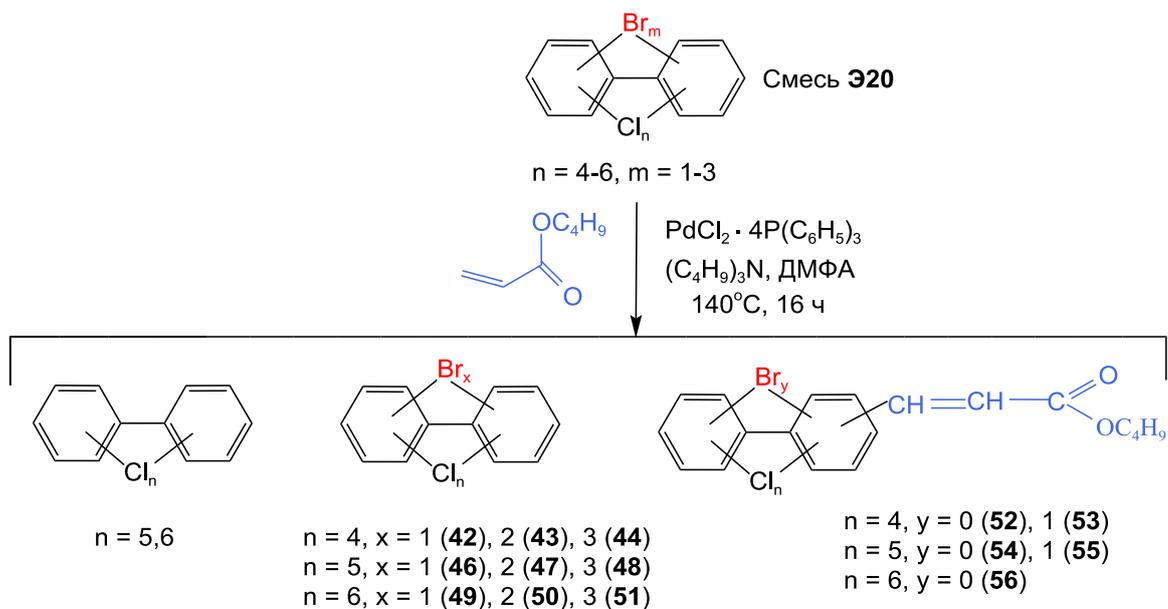


Рисунок 3.40 – Схема 2-карбоксииэтилирования поли(хлорбром)бифенилов

При анализе продуктов реакции (смеси Э21) с использованием масс-спектрометрических данных, полученных при идентификации ПХБ и бромпроизводных ПХБ, установлено, что смесь Э21 состоит из непрореагировавших пента- и гексахлорбифенилов, моно- и дибромпроизводных тетра-, пента- и гексахлорбифенилов **42-44**, **46-51**, суммарная площадь пиков которых составила 54% от общей суммы площадей пиков продуктов, а также из бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот **52-56**, суммарная площадь пиков которых составила 46% (рисунок 3.41). Максимальную долю среди полученных эфиров составляют продукты **54**.

Для масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот **52-56** характерно два типа фрагментации молекулярного иона (рисунок 3.42). В первом случае пик молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  регистрируется с относительной интенсивностью 15-20 %. Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  57  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ . Распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва ионов  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$  с относительной интенсивностью 9-10%,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}]^+$  (10-12%),  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}-\text{CO}]^+$  (25-30%),  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}-\text{CO}-\text{Cl}]^+$  (60-70%). Далее регистрируются пики ионов отрыва оставшихся атомов хлора.

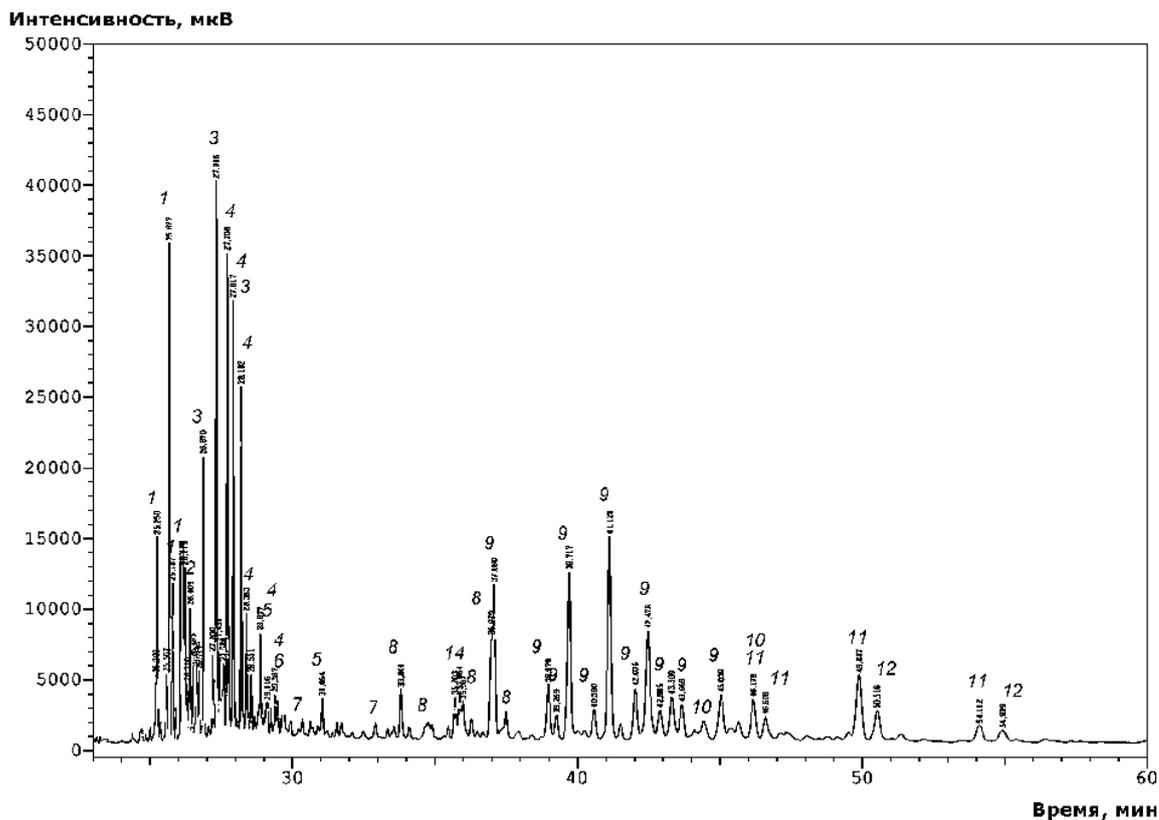


Рисунок 3.41 – Хроматограмма смеси Э21:

- 1 – пентахлорбифенилы, 2 – монобромтетрахлорбифенилы **42**,  
 3 – гексахлорбифенилы, 4 – монобромпентахлорбифенилы **46**,  
 5 – монобромгексахлорбифенилы **49**, 6 – дибромтетрахлорбифенилы **43**,  
 7 – дибромпентахлорбифенилы **47**,  
 8 – бутиловый эфир тетрахлорфенилкоричной кислоты **52**,  
 9 – бутиловый эфир пентахлорфенилкоричной кислоты **54**,  
 10 – бутиловый эфир бромтетрахлорфенилкоричной кислоты **53**,  
 11 – бутиловый эфир гексахлорфенилкоричной кислоты **56**,  
 12 – бутиловый эфир бромпентахлорфенилкоричной кислоты **55**  
 (условия ГХ-ПВД-3)

Во втором типе фрагментации пик молекулярного иона  $[M]^+$  имеет относительную интенсивность 1,3–3,5%. Базовым пиком является пик иона  $[M-Cl-C_4H_8]^+$ . Пик иона с  $m/z$  57 регистрируется с относительной интенсивностью 4–5%. Регистрируются пики ионов, образующиеся по двум направлениям распада молекулярного иона. В первом случае регистрируются пики ионов  $[M-Cl]^+$  (9–11%),  $[M-Cl-C_4H_8]^+$  (100%),  $[M-Cl-C_4H_8-CO_2]^+$  (10–12%), далее происходит последовательный отрыв оставшихся атомов хлора.

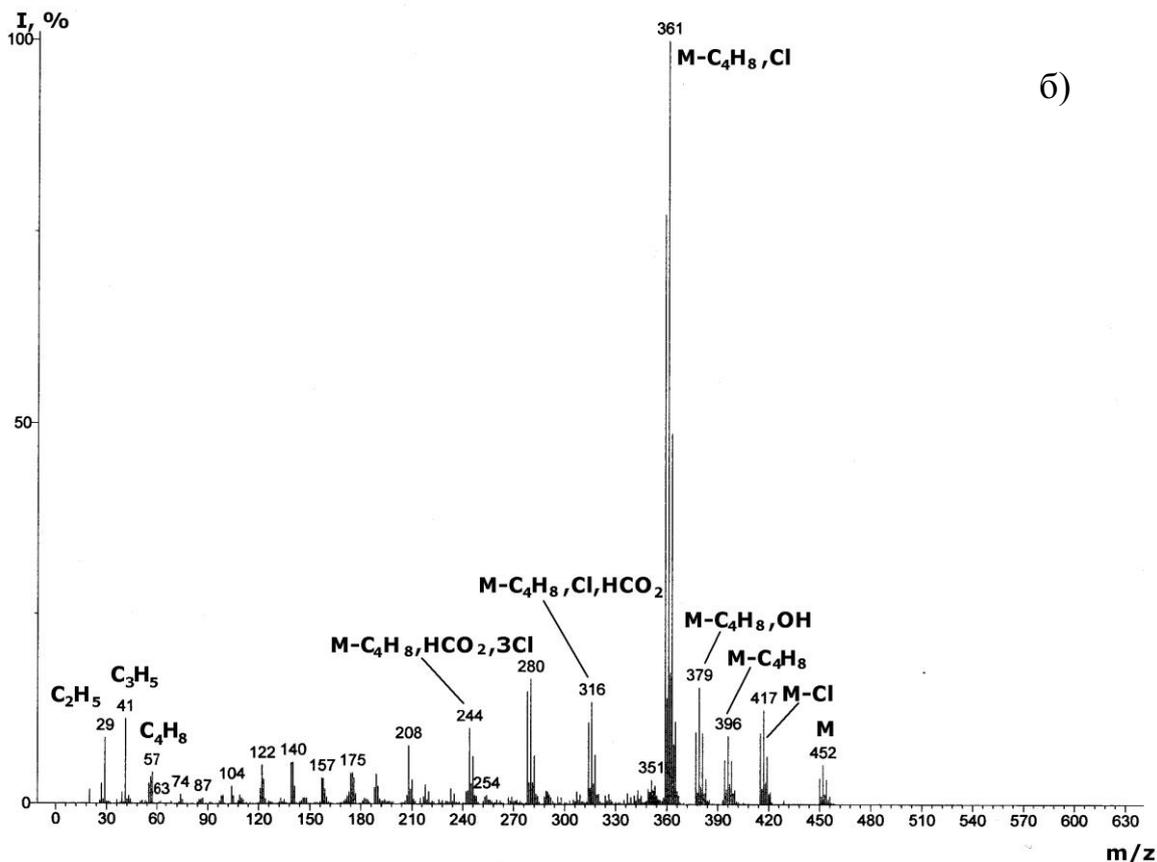
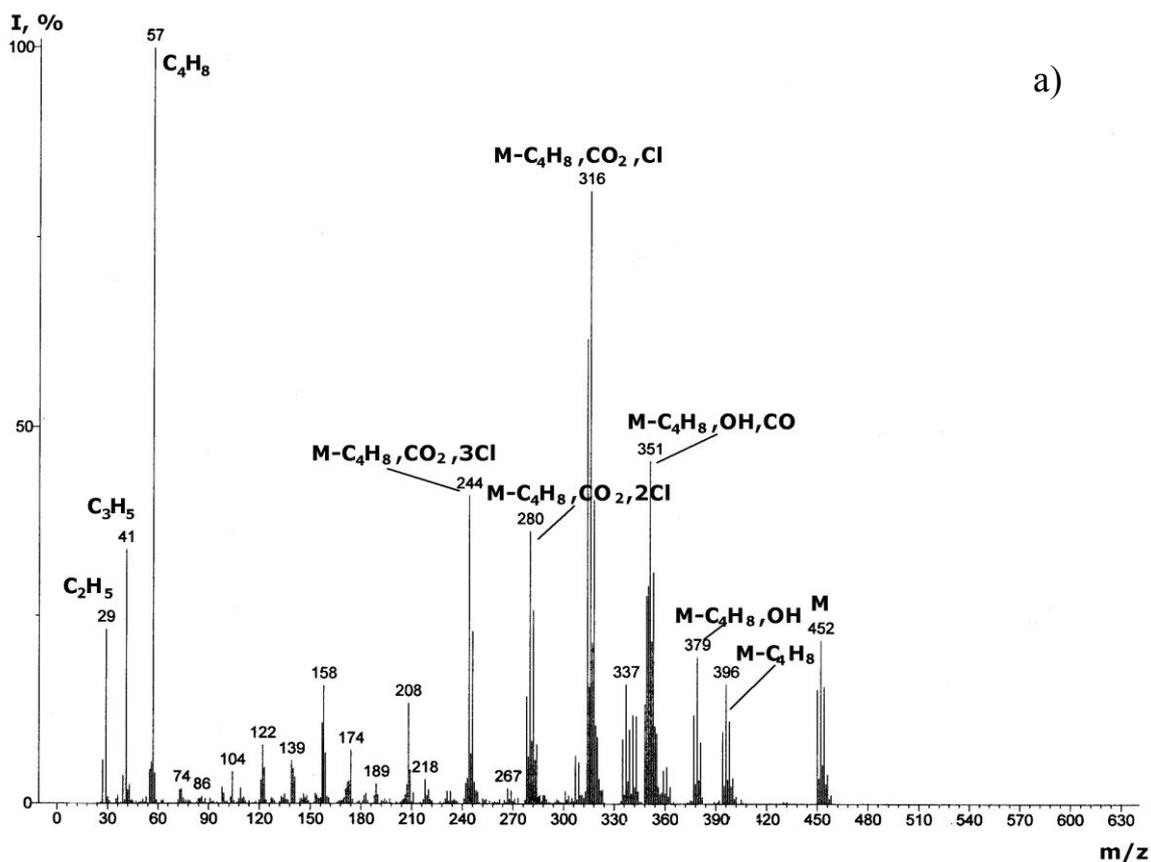


Рисунок 3.42 – Масс-спектры двух типов фрагментаций для бутилового эфира пентахлорфенилкоричной кислоты **54** (а,б) (условия ГХ/МС-3)

По второму направлению распада регистрируются пики ионов, характерные для первого типа фрагментации, но более низкой относительной интенсивности.

Данные масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот представлены в таблице В.12.

Таким образом, аналитический контроль взаимодействий ПХБ с электрофильными агентами показал, что при сульфировании конверсия ПХБ составила 18–100% в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах, при нитровании – 100% во всех случаях, при бромировании 88–93%. Показано, что при сульфировании ПХБ возможно введение только одной сульфогруппы, при нитровании - от 1 до 4 нитро-групп, при бромировании - до 5 атомов брома. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)моноссульфокислот отвечают двум типам фрагментации, нитропроизводных ПХБ - трем типам распада, бромированных ПХБ - одному типу фрагментации. Для масс-спектров аминопроизводных ПХБ характерен один тип распада, а для масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот – два типа фрагментации.

### **3.3 Оценка эффективности преобразования ПХБ нуклеофильными агентами и идентификация продуктов функционализации ПХБ**

Комплексное исследование взаимодействий ПХБ с нуклеофильными агентами проводилось методами ГХ-ПИД и ГХ/МС с учетом ранее полученных данных по идентификации качественного и количественного состава смесей «Трихлорбифенил» и «Совол», а также для пополнения библиотеки масс-спектрометрических данных по функционализированным ПХБ. При взаимодействии ПХБ с нуклеофильными агентами происходит замещение атомов хлора функциональными группами, и за счет уменьшения количества атомов хлора в структурах ПХБ потенциально снижается токсичность таких производных ПХБ. К наиболее распространённым реакциям нуклеофильного

замещения относятся гидроксидехлорирование, алкоксилирование и карбонилирование.

### 3.3.1 Исследование и идентификация продуктов гидроксилирования ПХБ

Для исследования продуктов гидроксилирования ПХБ проводили взаимодействие смеси «Совол» со щелочью в среде водного ДМСО [510]. По результатам анализа продуктов реакции установлено, что образуется смесь моно- и дигидроксипроизводных ПХБ (смесь **Н1**) (рисунок 3.43). Конверсия исходной смеси «Совол» составила 80–83% (рисунок 3.44).

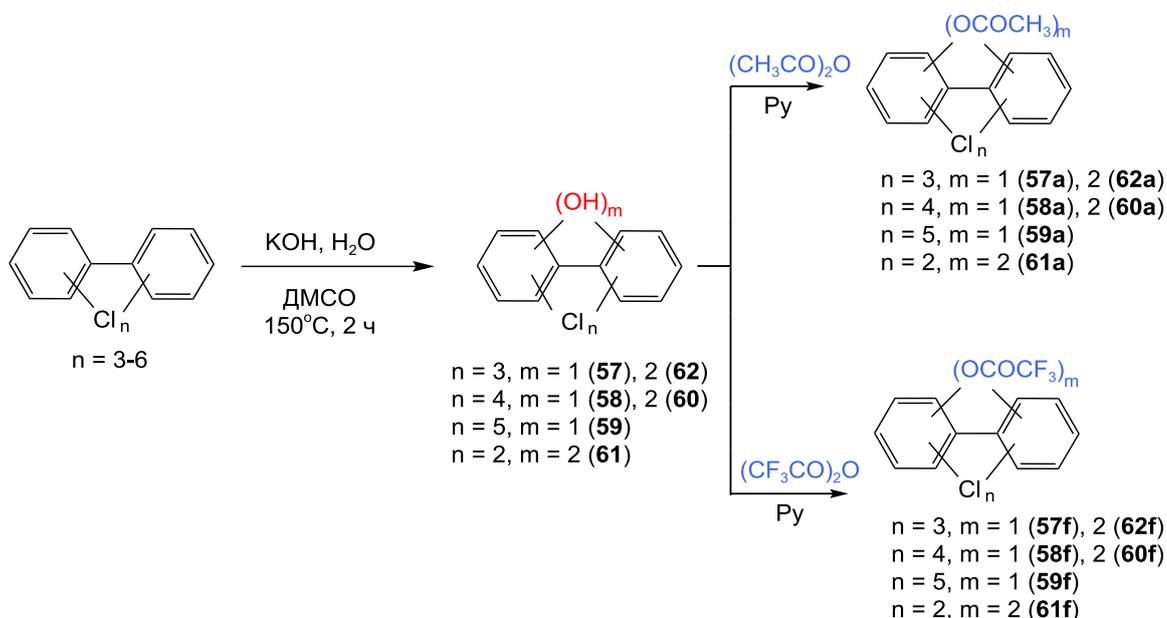


Рисунок 3.43 – Схема гидроксилирования ПХБ и ацилирования гидроксипроизводных ПХБ

В качестве продуктов реакции идентифицированы моногидрокситрихлорбифенилы **57**, моногидрокситетрахлорбифенилы **58**, моногидроксипентахлорбифенилы **59**, дигидрокситетрахлорбифенилы **60**. Отмечены следовые содержания (<1%) дигидроксидихлорбифенилов **61** и дигидрокситрихлорбифенилов **62**.

Для масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов  $[\text{M}]^+$  максимальной интенсивности.

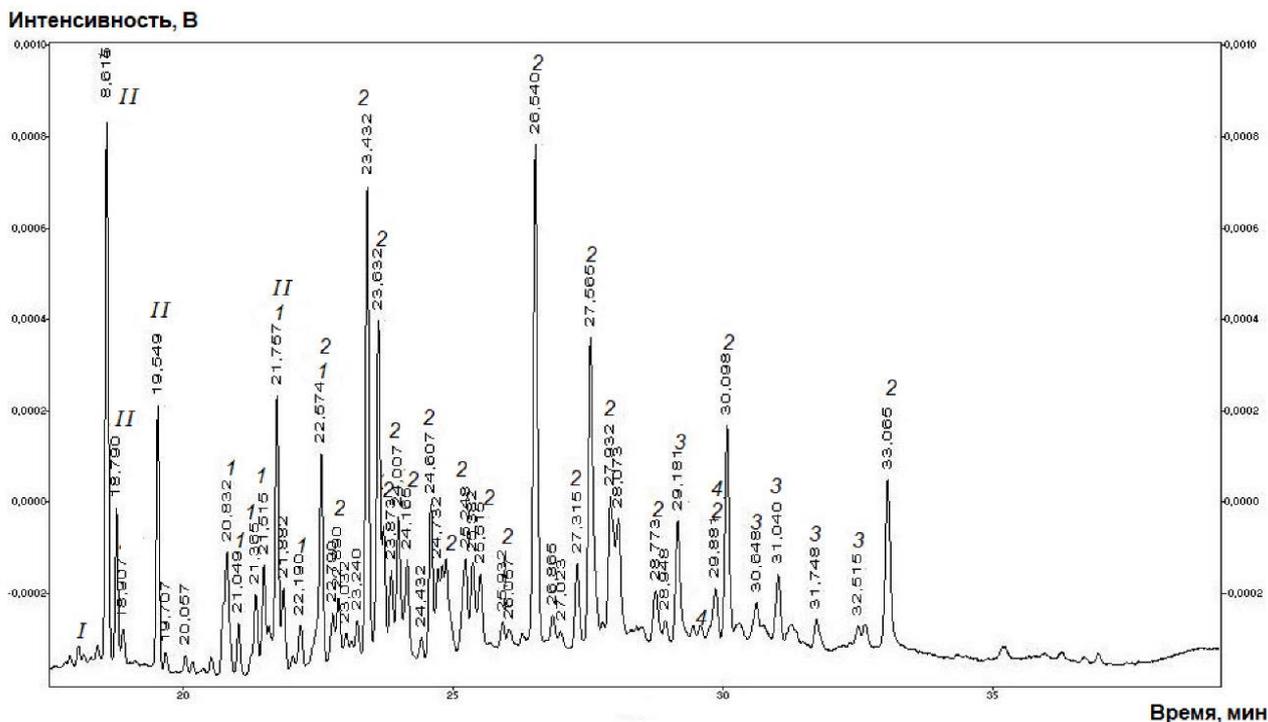


Рисунок 3.44 – Хроматограмма смеси **Н1**:  
 I – трихлорбифенилы, II – тетрахлорбифенилы,  
 1 – моногидрокситрихлорбифенилы **57**,  
 2 – моногидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
 3 – моногидроксипентахлорбифенилы **59**,  
 4 – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**  
 (условия ГХ-ПИД-2)

Распад молекулярного иона моногидроксипроизводных ПХБ происходит сначала уходом атомов хлора, затем НСО-группы с регистрацией пика иона с  $m/z$  171  $[C_{11}H_4Cl]^+$  (рисунок 3.45). Полученные данные согласуются с описанными в [364, 511].

В масс-спектрах дигидроксипроизводных ПХБ пик молекулярного иона  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность (рисунок 3.46) и его фрагментация проходит также сначала отрывом двух атомов хлора, затем последовательным уходом двух НСО-группы.

Для подтверждения образования гидроксипроизводных ПХБ проводили ацилирование смеси **Н1** уксусным и трифторуксусным ангидридами (рисунок 3.43).

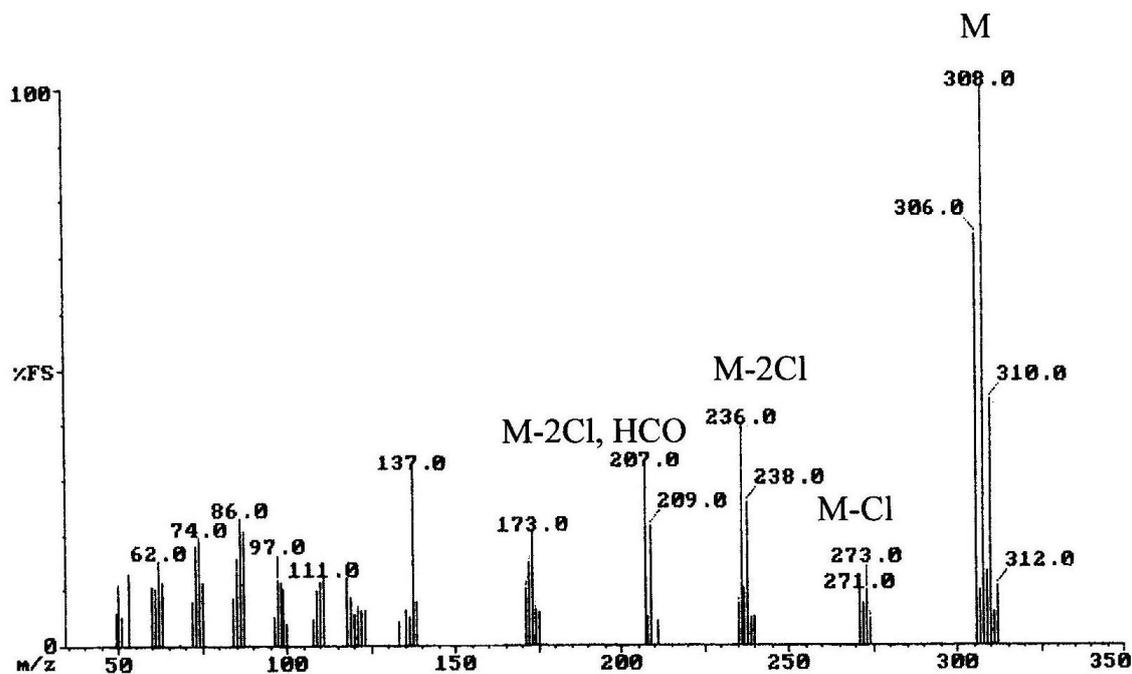


Рисунок 3.45 – Масс-спектр моногидрокситетрахлорбифенила **58**  
(условия ГХ/МС-1)

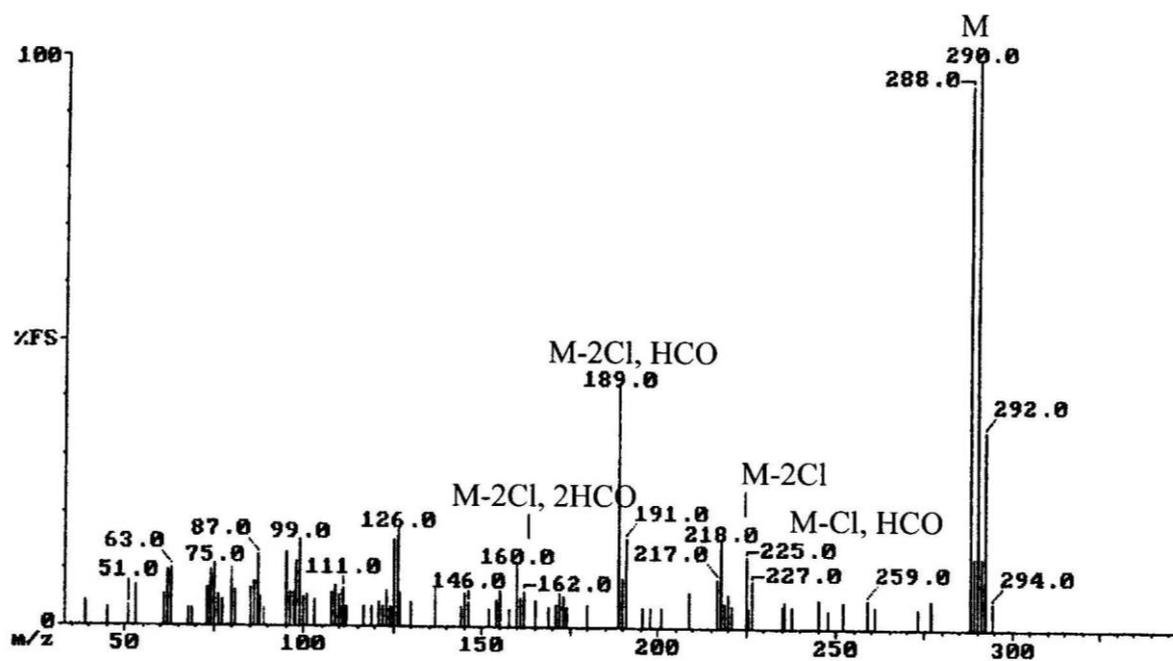


Рисунок 3.46 – Масс-спектр дигидрокситрихлорбифенила **62**  
(условия ГХ/МС-1)

В масс-спектрах всех ацилированных гидроксипроизводных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов (рисунок 3.47) и распад соответствует [362, 368, 373].

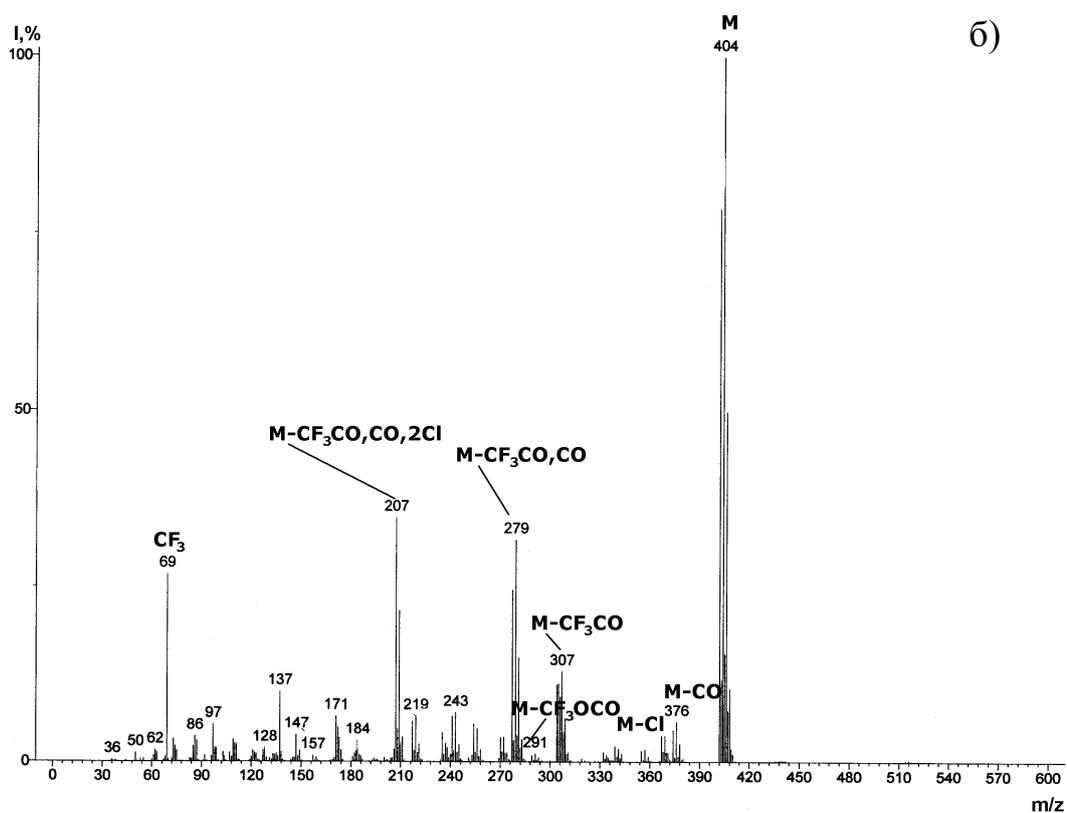
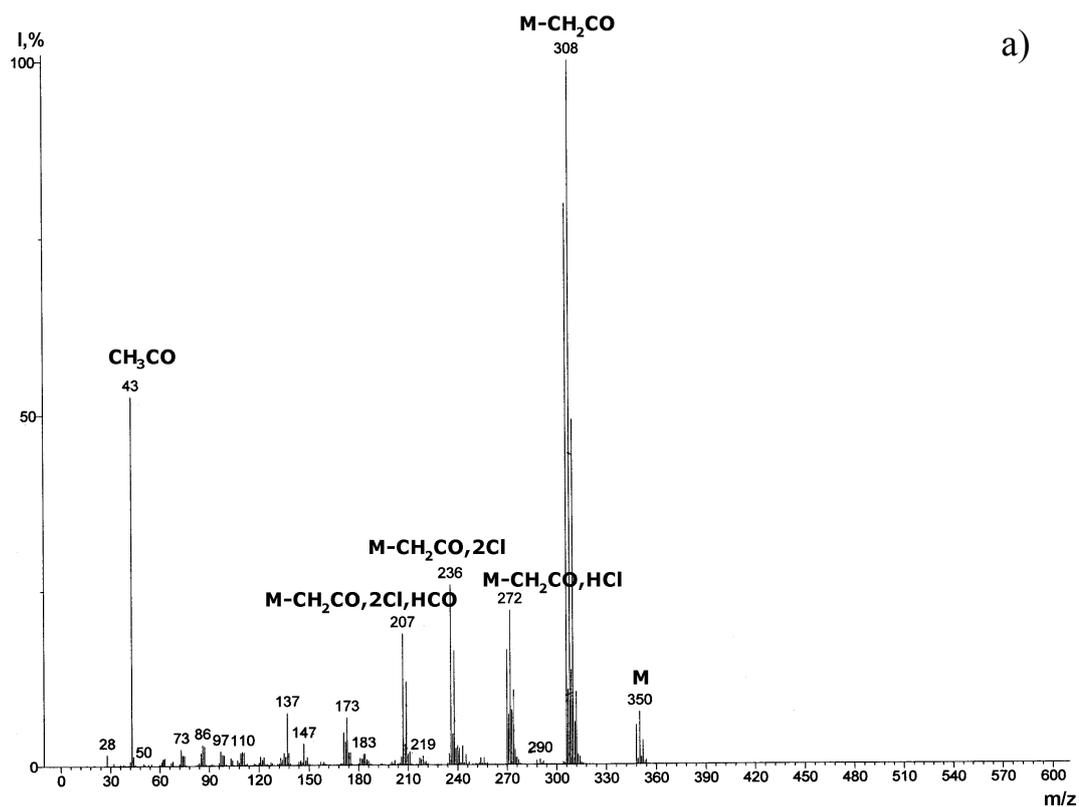


Рисунок 3.47 – Масс-спектры ацетата **58a** (а) и трифторацетата моногидрокситетрахлорбифенила **58f** (б) (условия ГХ/МС-3)

В масс-спектрах ацетатов гидроксипроизводных ПХБ **57a-62a** пики молекулярных ионов  $[M]^+$  обладают низкой интенсивностью до 8 %, а в масс-спектрах трифторацетатов **57f-62f** интенсивность пиков молекулярных ионов  $[M]^+$  является максимальной. Распад молекулярного иона происходит путём последовательного ухода  $RCO-$ ,  $RCOO-$  групп ( $R = CH_3, CF_3$ ), затем атомов хлора. Базовыми в случае ацетатов являются пики ионов с  $m/z$  43  $[CH_3CO]^+$ , в случае трифторацетатов – с  $m/z$  69  $[CF_3]^+$ .

Данные масс-спектров гидроксипроизводных, их ацетатов и трифторацетатов ПХБ представлены в таблицах В.13–В.15.

### 3.3.2. Исследование и идентификация продуктов алкоксилирования ПХБ

Наиболее простыми реагентами для реакций алкоксилирования ПХБ являются алкоксиды щелочных металлов на основе различных спиртов.

#### 3.3.2.1 Анализ продуктов взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия

Изучение продуктов метоксилирования ПХБ проводили с использованием индивидуальных тетра-, пента- и гексахлорбифенилов и смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» [512, 513]. Взаимодействие проводили с метоксидом натрия ( $CH_3ONa$ ) в среде ДМСО при температуре 170 °С (рисунок 3.48).

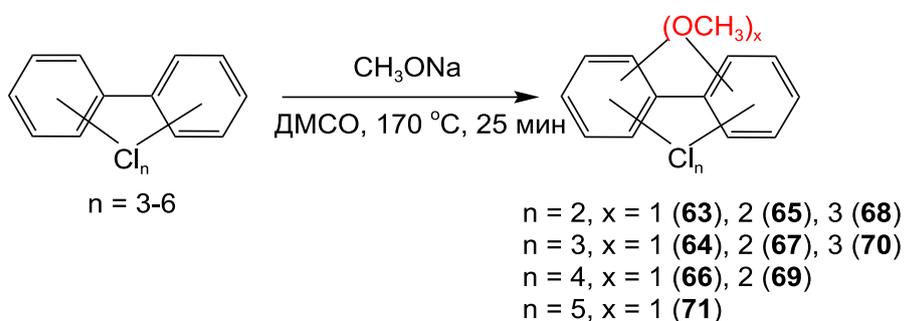


Рисунок 3.48 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в течение 25 мин

Анализ продуктов взаимодействий показал, что реакция ПХБ с метоксидом натрия протекает неселективно даже с участием индивидуальных конгенов. Во всех случаях выделены многокомпонентные смеси метоксипроизводных. На рисунках 3.49 и 3.50 в качестве примера представлены хроматограммы исходного ПХБ 70 и продуктов его взаимодействия с метоксидом натрия (смесь **Н2**), на рисунке 3.51 представлена хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с метоксидом натрия (смесь **Н10**).

Анализ продуктов при проведении реакции в мольном соотношении *ПХБ : метоксид натрия* равном 1:4 в среде ДМСО при 170°C в течение 25 мин показал, что основными продуктами для трихлорбифенилов являются монометоксипроизводные **63**, тетрахлорбифенилов - моно- **64** и диметоксипроизводные **65**, пента- и гексахлорбифенилов – моно- **66, 71**, ди- **67, 69** и триметоксипроизводные **68, 70**. Данные об образующихся типах метоксипроизводных ПХБ и их количествах представлены в таблице 3.11. Конверсия индивидуальных конгенов ПХБ составила 100%, смеси «Совол» - 90%.

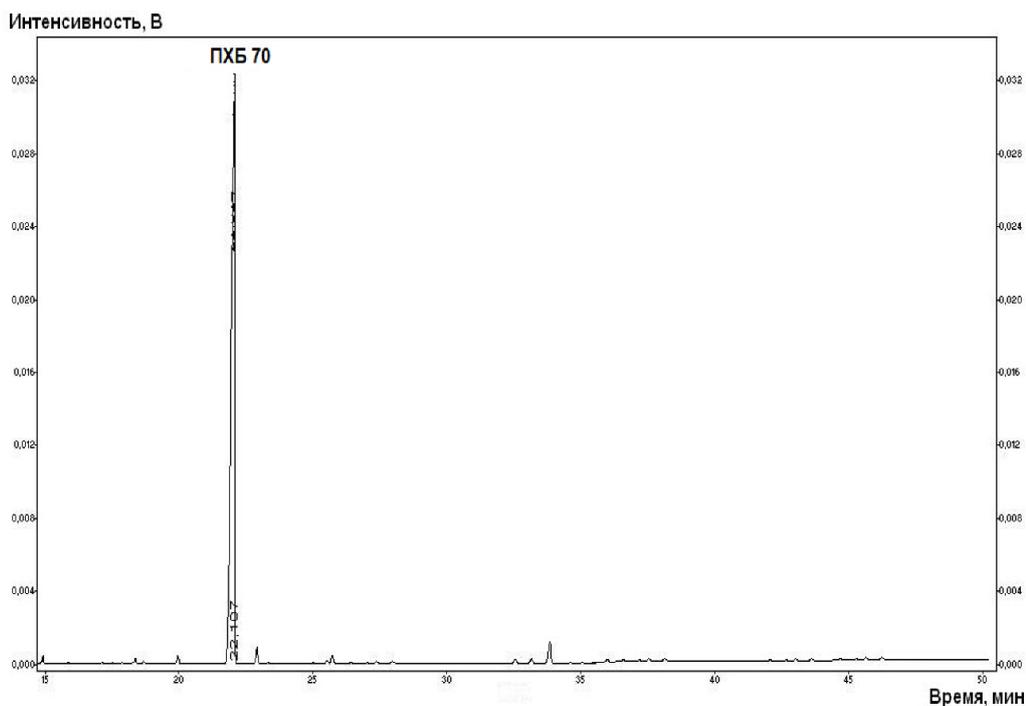


Рисунок. 3.49 – Хроматограмма ПХБ 70 (условия ГХ-ПИД-2)

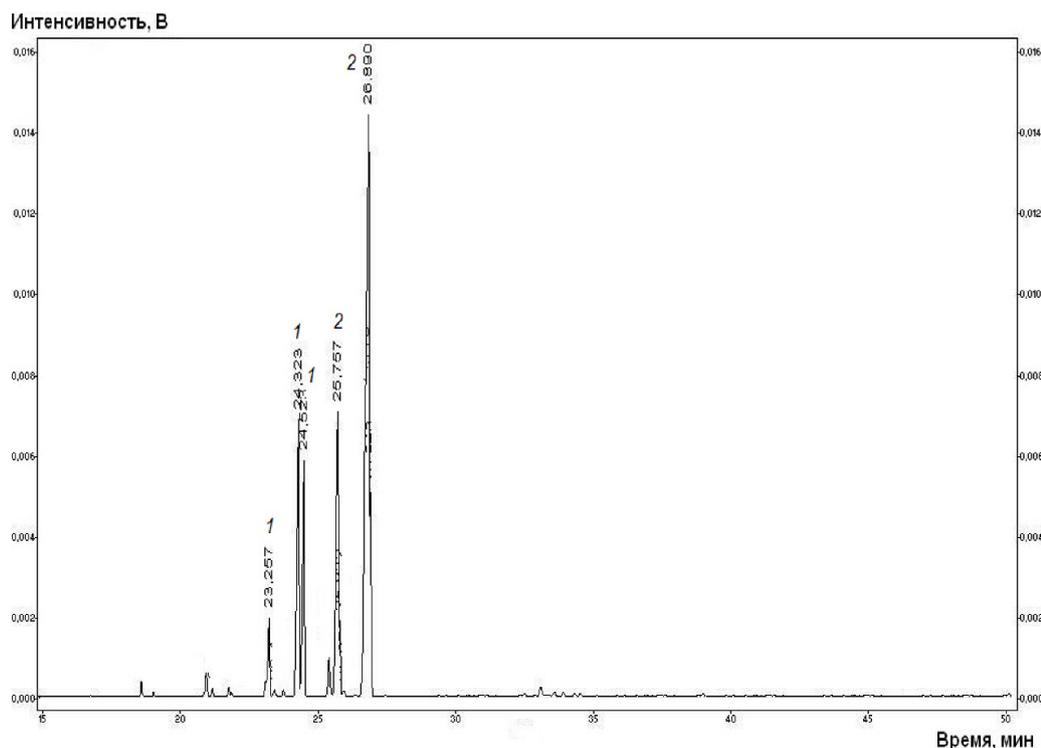


Рисунок 3.50 – Хроматограмма смеси **Н2**:

*I* – монометокситрилорбифенилы **64**, *2* - диметоксидихлорбифенилы **65**  
(условия ГХ-ПВД-2)

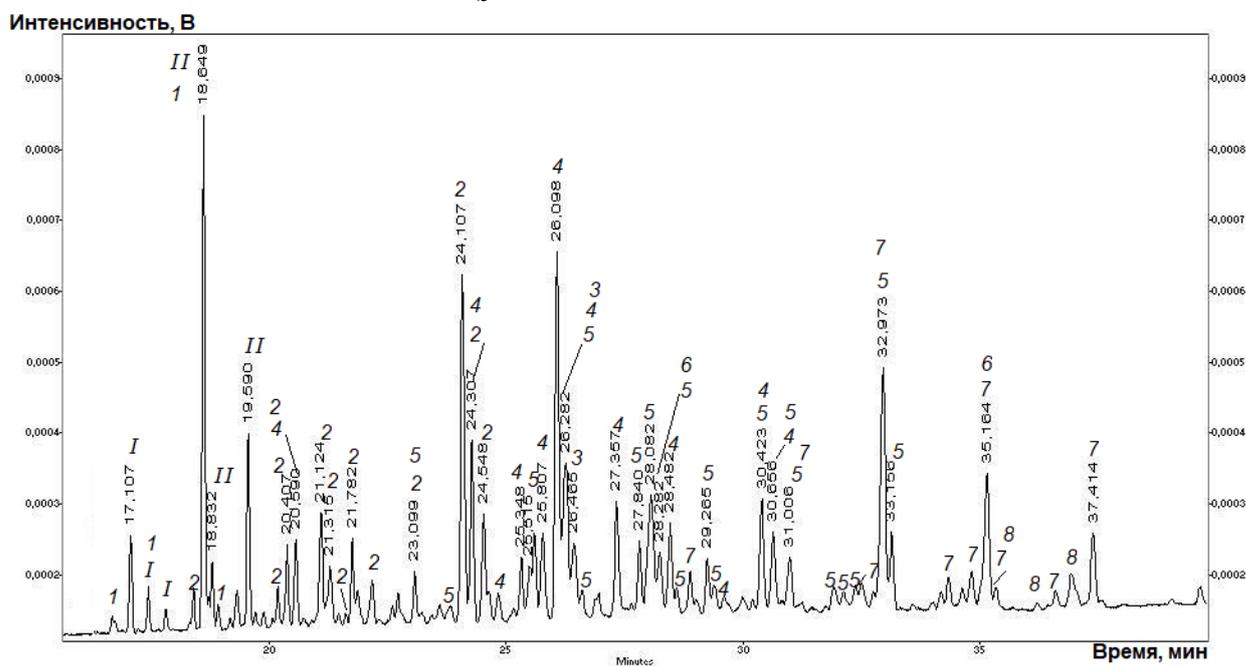


Рисунок 3.51 – Хроматограмма смеси **Н10**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *1* – метоксидихлорбифенилы **63**,  
*2* – метокситрихлорбифенилы **64**, *3* – диметоксидихлорбифенилы **65**,  
*4* – метокситетрахлорбифенилы **66**, *5* – диметокситрихлорбифенилы **67**,  
*6* – триметоксидихлорбифенилы **68**, *7* – диметокситетрахлорбифенилы **69**,  
*8* – триметокситрихлорбифенилы **70** (условия ГХ-ПВД-2)

Таблица 3.11 – Результаты взаимодействия конгенов ПХБ и смеси ПХБ с метоксидом натрия (мольное соотношением *ПХБ* : *метоксид натрия* = 1:4, ДМСО, 170 °С, 25 мин)

| Исходное соединение       | Шифр смеси продуктов | Число метокси-групп                                   |           |          |
|---------------------------|----------------------|---|-----------|----------|
|                           |                      | 1   | 2         | 3        |
|                           |                      | Содержание метоксипроизводных ПХБ, % (число изомеров) |           |          |
| ПХБ 70                    | <b>Н2</b>            | 27,9 (3)  | 72,1 (2)  | -        |
| Смесь ПХБ 60,64,63,74     | <b>Н3</b>            | 71,2 (13)   | 27,8 (6)  | -        |
| ПХБ 101                   | <b>Н4</b>            | 87,2 (3)  | 12,8 (2)  | -        |
| Смесь ПХБ 97,118          | <b>Н5</b>            | 68,0 (6)  | 32,0 (5)  | -        |
| Смесь ПХБ 105,107,110,118 | <b>Н6</b>            | -   | 88,8 (4)  | 11,2 (5) |
| ПХБ 156                   | <b>Н7</b>            | 62,9 (3)  | 15,2 (2)  | 21,9 (2) |
| ПХБ 163                   | <b>Н8</b>            | -   | 12,5 (6)  | 87,5 (6) |
| Смесь ПХБ 138,146,149,153 | <b>Н9</b>            | 25,3 (11)   | 66,3 (17) | 8,4 (7)  |
| Смесь «Совол»:            | <b>Н10</b>           |   |           |          |
| трихлорбифенилы           |                      | 5,0 (4)   | -         | -        |
| тетрахлорбифенилы         |                      | 21,0 (12)   | 4,0 (2)   | -        |
| пентахлорбифенилы         |                      | 24,0 (12)   | 19,0 (13) | 3,0 (4)  |
| гексахлорбифенилы         |                      | -   | 10,0 (10) | 5,0 (3)  |

\*конгены ПХБ в смесях указаны в порядке их элюирования с колонки типа НР-5

Характерной особенностью масс-спектров всех метоксипроизводных ПХБ является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов  $[M]^+$ , являющихся, в основном, базовыми.

Для монометоксипроизводных ПХБ **63,64,66,71** масс-спектры отвечают трём типам фрагментаций молекулярного иона (рисунки 3.52, 3.53). Так, масс-спектры, в которых интенсивными являются пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3CO]^+$ , соответствуют *para*-метоксипроизводным ПХБ, пики ионов  $[M-Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$  высокой интенсивности - *ortho*-метоксипроизводным, пики ионов  $[M-CH_3CO]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$  средней интенсивности - *meta*-метоксипроизводным ПХБ. Выводы основаны на данных, представленных в [369].

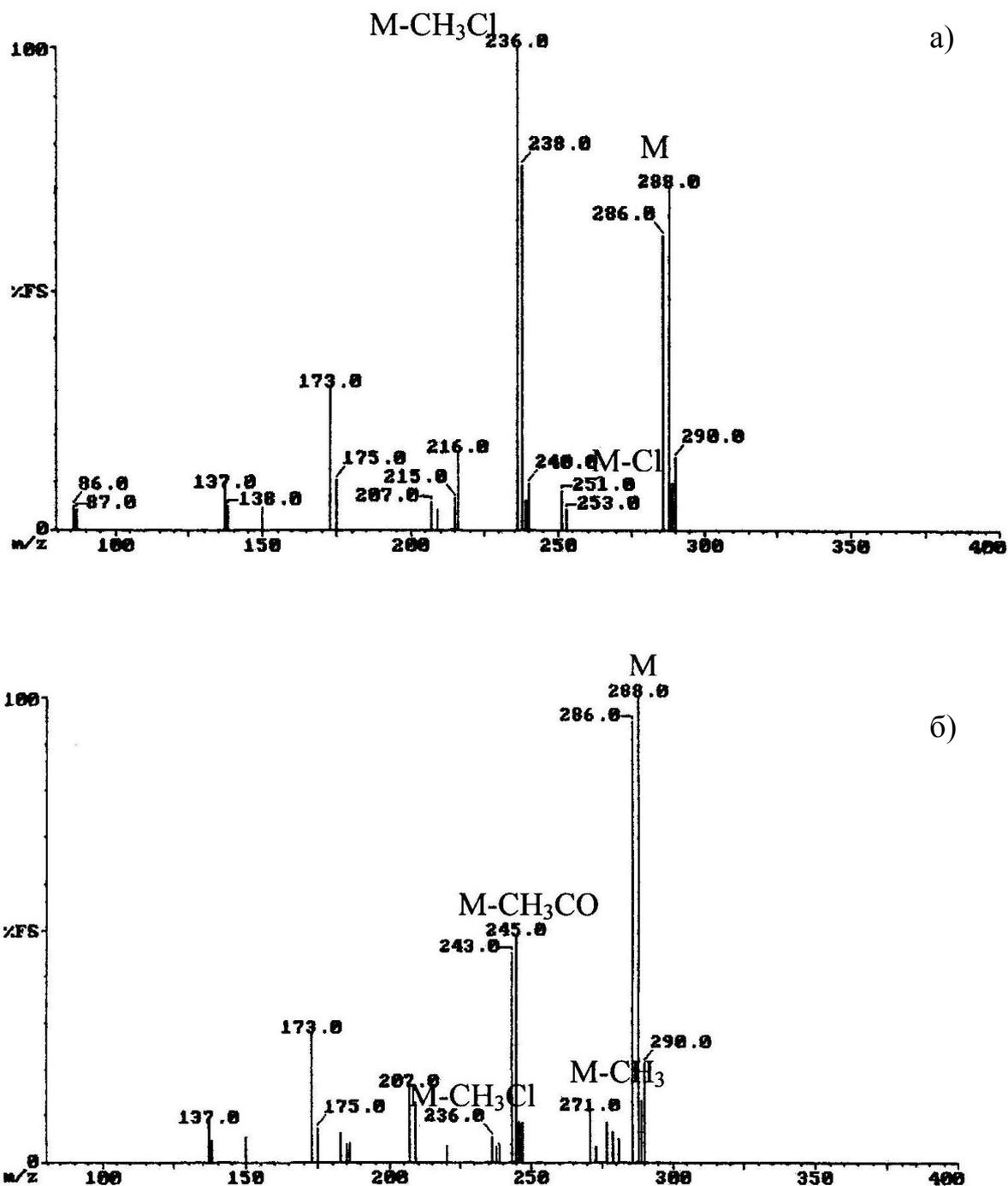


Рисунок 3.52 – Масс-спектры монометокситрихлорбифенилов **64** с расположением в *орто*- (а), *мета*-положении (б) метокси-группы (условия ГХ/МС-1)

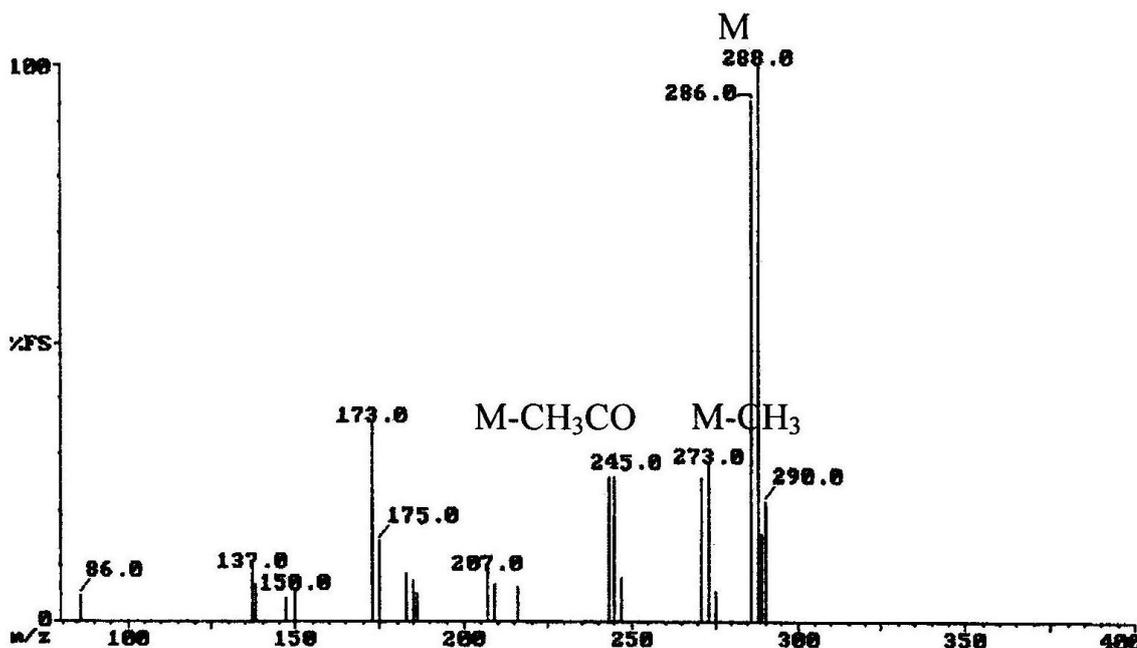


Рисунок 3.53 – Масс-спектры монометокситрихлорбифенилов **64** с расположением в *para*-положении метокси-группы (условия ГХ/МС-1)

Масс-спектры диметоксипроизводных ПХБ **65,67,69** также отвечают двум типам фрагментации: в первом случае характеристичными пиками регистрируются пики ионов  $[M-CH_3Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl-CH_3]^+$ , что, возможно, соответствует нахождению одной из метокси-групп в *ortho*-положении, во втором случае - пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3CO]^+$ , что может отвечать *para*-расположению одной из метокси-групп (рисунок 3.54).

Масс-спектры триметоксипроизводных ПХБ **68,70** отвечают одному типу фрагментации (рисунок 3.55).

Данные масс-спектров метоксипроизводных ПХБ представлены в таблицах В.16, В.17.

Анализ продуктов взаимодействий смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с метоксидом натрия в мольных соотношениях 1:3 или 1:5, соответственно, в среде ДМСО при 170 °С и времени реакции 2 ч, показал, что конверсия смеси «Трихлорбифенил» составила 63%, смеси «Совол» – 90%. В качестве продуктов взаимодействий с помощью полученных ранее масс-

спектрометрических данных производных ПХБ были идентифицированы метокси- и гидроксипроизводные ПХБ (рисунок 3.56) [514, 515].

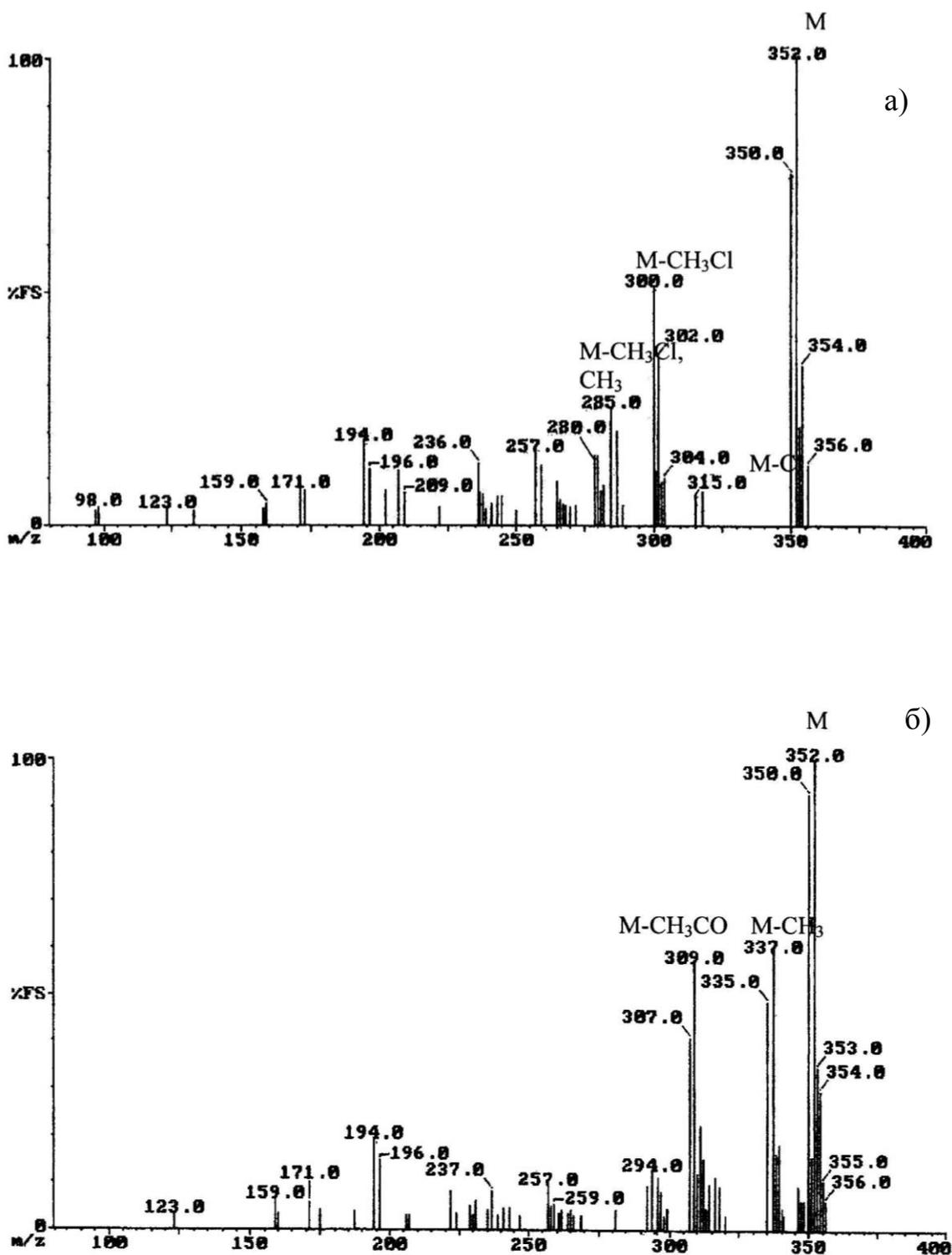


Рисунок 3.54 – Масс-спектры двух типов фрагментации диметокситетрахлорбифенила **69** (а,б) (условия ГХ/МС-1)

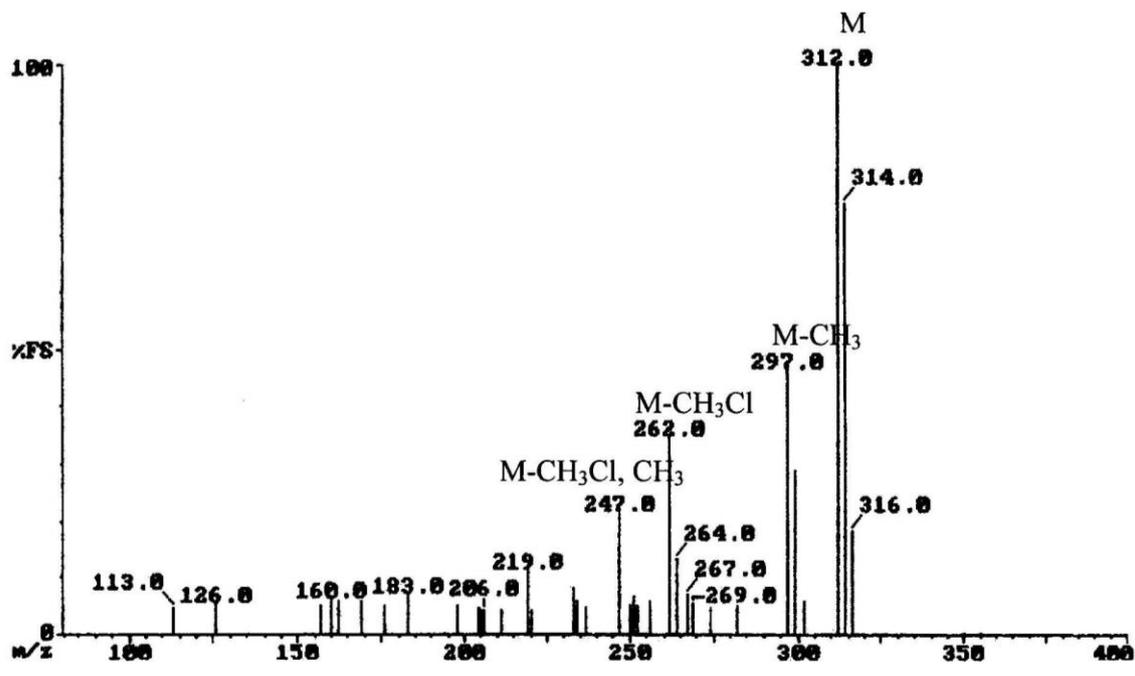


Рисунок 3.55 – Масс-спектр триметоксидихлорбифенила **68**  
(условия ГХ/МС-1)

При взаимодействии в таких условиях с метоксидом натрия смеси «Совол» образуется смесь **Н11**, в которой обнаружены не только моно- **64,66**, ди- **67,69** и триметоксипроизводные **68,70**, суммарная площадь пиков которых составила 67%, но и гидроксипроизводные ПХБ **57,58**, суммарная площадь пиков которых – 23%. При взаимодействии смеси «Трихлорбифенил» (смесь **Н12**) обнаружено 57% метокси- **63,65,72,73** и 5% гидроксипроизводных **57,74** ПХБ.

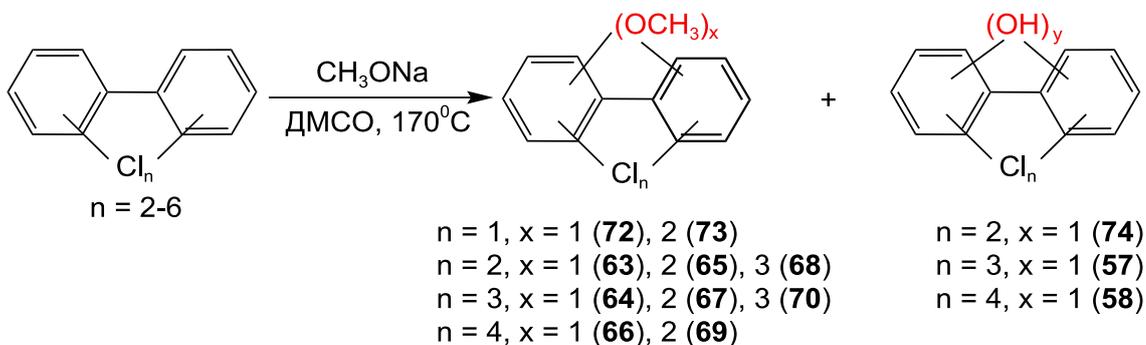


Рисунок 3.56 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия  
в течение 2 ч

Масс-спектры полученных производных совпадают с описанными выше.

Полная конверсия исходных ПХБ в смеси «Совол» была достигнута при мольном соотношении смесь «Совол»: метоксид натрия равным 1:6 в среде ДМСО, температуре 170 °С только через 10 ч проведения реакции [515]. Анализ результирующих смесей (смесь **Н13**) показал, что в качестве продуктов взаимодействия идентифицированы были не только метокси- (24%) и гидроксипроизводные (37%), но и смешанные метокси(гидрокси)производные **76-81** ПХБ с содержанием 2–4 атомов хлора (рисунок 3.57).

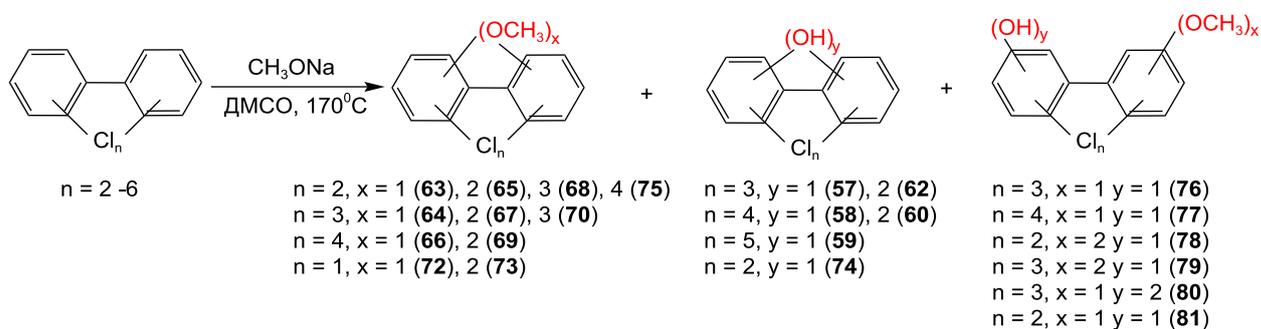


Рисунок 3.57 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в течении 4-10 ч

Кроме того, было зарегистрировано образование нежелательного дихлордibenзофурана (ДХДФ) (таблица 3.12). На рисунке 3.58 представлена хроматограмма смеси **Н13** через 4 ч проведения реакции.

Таблица 3.12 – Результаты взаимодействия смеси «Совол» с метоксидом натрия (смесь **Н13**) (мольное соотношение смесь «Совол»:метоксид натрия = 1:6, ДМСО, 170 °С)

| Номер производного | Брутто-формула       | Молекулярный ион, $m/z$ | Время реакции, ч / Содержание, % |     |     |
|--------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------|-----|-----|
|                    |                      |                         | 2                                | 4   | 10  |
| ДХДФ               | $C_{12}H_6Cl_2O$     | 236                     | -                                | -   | 0,2 |
| <b>I</b>           | $C_{12}H_7Cl_3$      | 256                     | 0,2                              | -   | -   |
| <b>II</b>          | $C_{12}H_6Cl_4$      | 290                     | 3,7                              | 1,2 | -   |
| <b>63</b>          | $C_{12}H_7Cl_2OCH_3$ | 252                     | 0,5                              | 0,2 | 0,5 |

Продолжение таблицы 3.12

| Номер<br>произ-<br>водного | Брутто-формула               | Молеку-<br>лярный<br>ион, $m/z$ | Время реакции, ч / Содержание, % |      |      |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------|------|
|                            |                              |                                 | 2                                | 4    | 10   |
| <b>64</b>                  | $C_{12}H_6Cl_3OCH_3$         | 286                             | 19,7                             | 10,6 | 5,1  |
| <b>66</b>                  | $C_{12}H_5Cl_4OCH_3$         | 320                             | 2,6                              | 0,9  | 0,1  |
| <b>65</b>                  | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$     | 282                             | 29,4                             | 6,3  | 15,6 |
| <b>67</b>                  | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$     | 316                             | 15,6                             | 12,6 | 1,7  |
| <b>69</b>                  | $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$     | 350                             | 1,2                              | 0,1  | -    |
| <b>68</b>                  | $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$     | 312                             | 16,6                             | 5,6  | 1,1  |
| <b>57</b>                  | $C_{12}H_6Cl_3OH$            | 272                             | -                                | 2,9  | 4,5  |
| <b>58</b>                  | $C_{12}H_5Cl_4OH$            | 306                             | -                                | 26,8 | 22,3 |
| <b>59</b>                  | $C_{12}H_4Cl_5OH$            | 340                             | -                                | 0,5  | 0,3  |
| <b>62</b>                  | $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$        | 288                             | -                                | 0,2  | 1,3  |
| <b>60</b>                  | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$        | 322                             | -                                | 2,5  | 9,0  |
| <b>76</b>                  | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)(OH)$   | 302                             | -                                | 17,4 | 23,5 |
| <b>77</b>                  | $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)(OH)$   | 336                             | -                                | 8,2  | 6,0  |
| <b>78</b>                  | $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2(OH)$ | 298                             | -                                | 1,2  | 4,4  |
| <b>79</b>                  | $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_2(OH)$ | 332                             | -                                | 2,8  | 1,5  |
| <b>80</b>                  | $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)(OH)_2$ | 318                             | -                                | >0,1 | 0,2  |
| <b>81</b>                  | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)(OH)$   | 268                             | -                                | -    | 2,8  |
| <b>70</b>                  | $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$     | 346                             | 10,0                             | -    | -    |
| <b>75</b>                  | $C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$     | 342                             | 0,5                              | -    | -    |
| Конверсия, %               |                              |                                 | 96                               | 99   | 100  |

При взаимодействии смеси «Трихлорбифенил» с метоксидом натрия течение 6 ч при температуре 180 °С, соотношение смесь «Трихлорбифенил» : метоксид натрия равным 1:4 в среде ДМСО показано, что максимальная конверсия исходных ПХБ составила 76% [514]. Дальнейшее увеличение времени реакции приводит к образованию ДХДФ. В качестве продуктов реакции (смесь **Н14**) идентифицированы метокси-, гидрокси- и метокси(гидрокси)производные ПХБ (таблица 3.13). На рисунке 3.59 представлена хроматограмма смеси **Н14** через 6 ч проведения реакции.

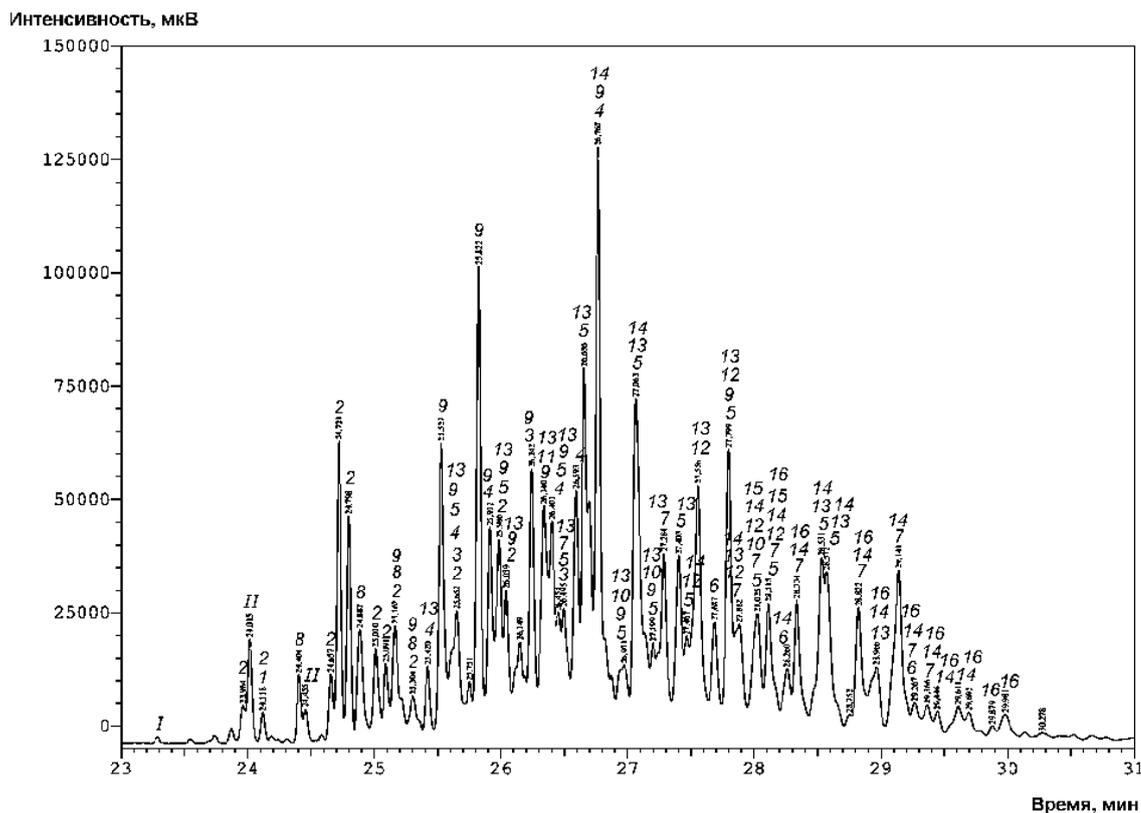


Рисунок 3.58 – Хроматограмма смеси **Н13**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *I* – метоксидихлорбифенилы  
**63**, **2** – метокситрихлорбифенилы **64**, **3** – метокситетрахлорбифенилы **66**,  
**4** – диметоксидихлорбифенилы **65**, **5** – диметокситрихлорбифенилы **67**,  
**6** – диметокситетрахлорбифенилы **69**, **7** – триметоксидихлорбифенилы **68**,  
**8** – гидрокситрихлорбифенилы **57**, **9** – гидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
**10** – гидроксипентахлорбифенилы **59**, **11** – дигидрокситрихлорбифенилы **62**,  
**12** – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**,  
**13** – метокси(гидрокси)трихлорбифенилы **76**,  
**14** – метокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **77**,  
**15** – диметокси(гидрокси)дихлорбифенилы **78**,  
**16** – диметокси(гидрокси)трихлорбифенилы **79** (условия ГХ-ПВД-3).

Для масс-спектров метокси(гидрокси)производных ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов  $[M]^+$ ; их фрагментация соответствует двум типам и проходит аналогично фрагментации метоксипроизводных (рисунок 3.60). Часть масс-спектров содержит пики ионов  $[M-CH_2Cl]^+$  высокой интенсивности или они являются базовыми, что соответствует нахождению метокси-группы в *орто*-положении. Другая часть масс-спектров содержит в

качестве базовых пики  $[M]^+$  и пики ионов  $[M-CH_3CO]^+$  средней интенсивности, что соответствует нахождению метокси-группы в *пара*-положении.

Таблица 3.13 – Результаты взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» с метоксидом натрия в среде ДМСО

| Номер производного | Брутто-формула             | Молекулярный ион, $m/z$ | Содержание, % |            |      |      |
|--------------------|----------------------------|-------------------------|---------------|------------|------|------|
|                    |                            |                         | условия 1*    | условия 2* |      |      |
|                    |                            |                         |               | 2 ч        | 4 ч  | 6 ч  |
| <b>I</b>           | $C_{12}H_8Cl_2$            | 222                     | 16,1          | 15,4       | 15,1 | 14,3 |
| <b>II</b>          | $C_{12}H_7Cl_3$            | 256                     | 20,7          | 13,2       | 11,3 | 9,8  |
| <b>III</b>         | $C_{12}H_6Cl_4$            | 290                     | 1,2           | -          | -    | -    |
| <b>63</b>          | $C_{12}H_8Cl_2OCH_3$       | 252                     | 39,2          | 44,2       | 45,2 | 45,9 |
| <b>64</b>          | $C_{12}H_8Cl_3OCH_3$       | 286                     | 9,3           | 6,9        | 6,3  | 5,3  |
| <b>65</b>          | $C_{12}H_8Cl_2(OCH_3)_2$   | 282                     | 6,6           | 6,4        | 5,5  | 6,3  |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_8Cl_3OH$          | 272                     | 3,7           | 4,9        | 4,9  | 5,2  |
| <b>58</b>          | $C_{12}H_8Cl_4OH$          | 306                     | 0,2           | 0,4        | 0,3  | 0,5  |
| <b>81</b>          | $C_{12}H_8Cl_2(OCH_3)(OH)$ | 268                     | -             | 1,5        | 2,0  | 2,1  |
| <b>72</b>          | $C_{12}H_8ClOCH_3$         | 218                     | 0,5           | 1,4        | 2,0  | 2,6  |
| <b>73</b>          | $C_{12}H_8Cl(OCH_3)_2$     | 248                     | 1,1           | 1,9        | 2,2  | 2,3  |
| <b>74</b>          | $C_{12}H_8Cl_2OH$          | 238                     | 1,4           | 3,8        | 5,2  | 5,7  |
| Конверсия, %       |                            |                         | 63,2          | 71,4       | 73,6 | 75,9 |

\*- условия 1: соотношение смесь ПХБ «Трихлорбифенил» :  $CH_3ONa$  = 1:3, 170 °С, 2 ч (смесь **Н12**);

условия 2: соотношение смесь ПХБ «Трихлорбифенил» :  $CH_3ONa$  = 1:4, 180 °С (смесь **Н14**)

Данные масс-спектров метокси(гидрокси)производных ПХБ представлены в таблице В.18.

Таким образом, при метоксилировании ПХБ в зависимости от условий проведения реакции могут образовываться смеси продуктов, содержащие или метоксипроизводные или метокси- и гидроксипроизводные или метокси-, гидрокси- и метокси(гидрокси)производные ПХБ. При этом масс-спектры метокси- или метокси(гидрокси)производных могут различаться в зависимости от расположения метокси-группы в бифенильной структуре.

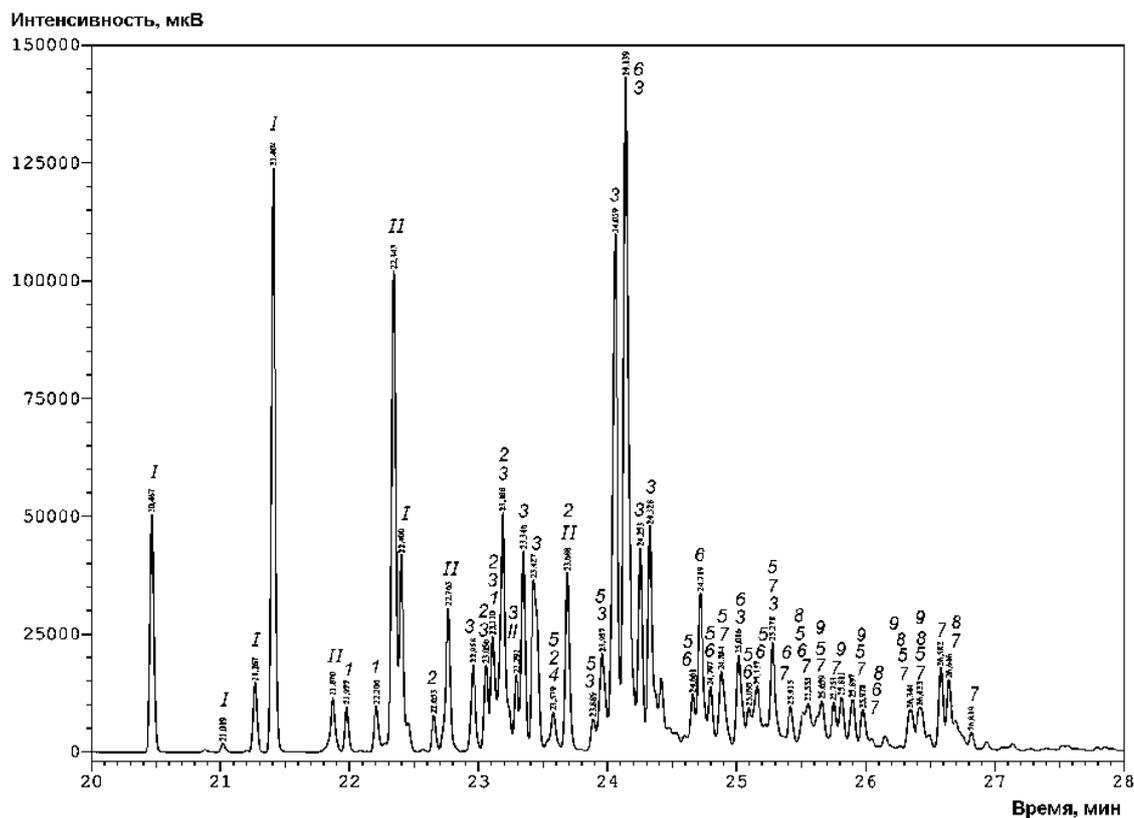


Рисунок 3.59 – Хроматограмма смеси **Н14**:

*I* – дихлорбифенилы, *II* – трихлорбифенилы, *1* – метоксихлорбифенилы **72**, *2* – гидроксидихлорбифенилы **74**, *3* – метоксидихлорбифенилы **63**, *4* – диметоксихлорбифенилы **73**, *5* – гидрокситрихлорбифенилы **57**, *6* – метокситрихлор-бифенилы **64**, *7* – диметоксидихлорбифенилы **65**, *8* – гидрокситетрахлорбифенилы **58**, *9* – метокси(гидрокси)дихлорбифенилы **81** (условия ГХ-ПИД-3)

### 3.3.2.2 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия

Для оценки эффективности трансформации ПХБ и особенностей фрагментаций молекулярных ионов других алкоксипроизводных ПХБ проведено изучение продуктов взаимодействий смеси «Совол» с алкоксидами натрия на основе этилового, *изо*-пропилового, *н*-пропилового, *трет*-бутилового, *втор*-бутилового, *н*-бутилового, аллилового, бензилового и 2,2,2-трифторэтилового спиртов.

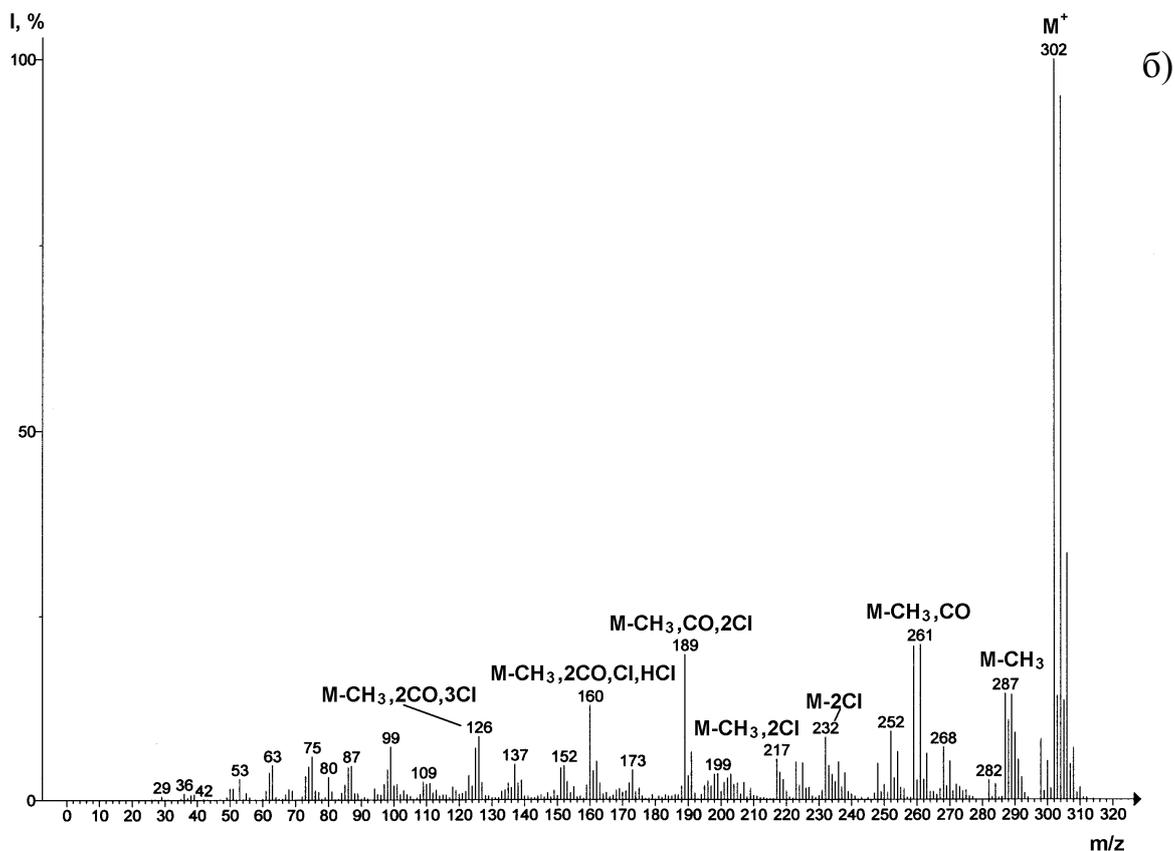
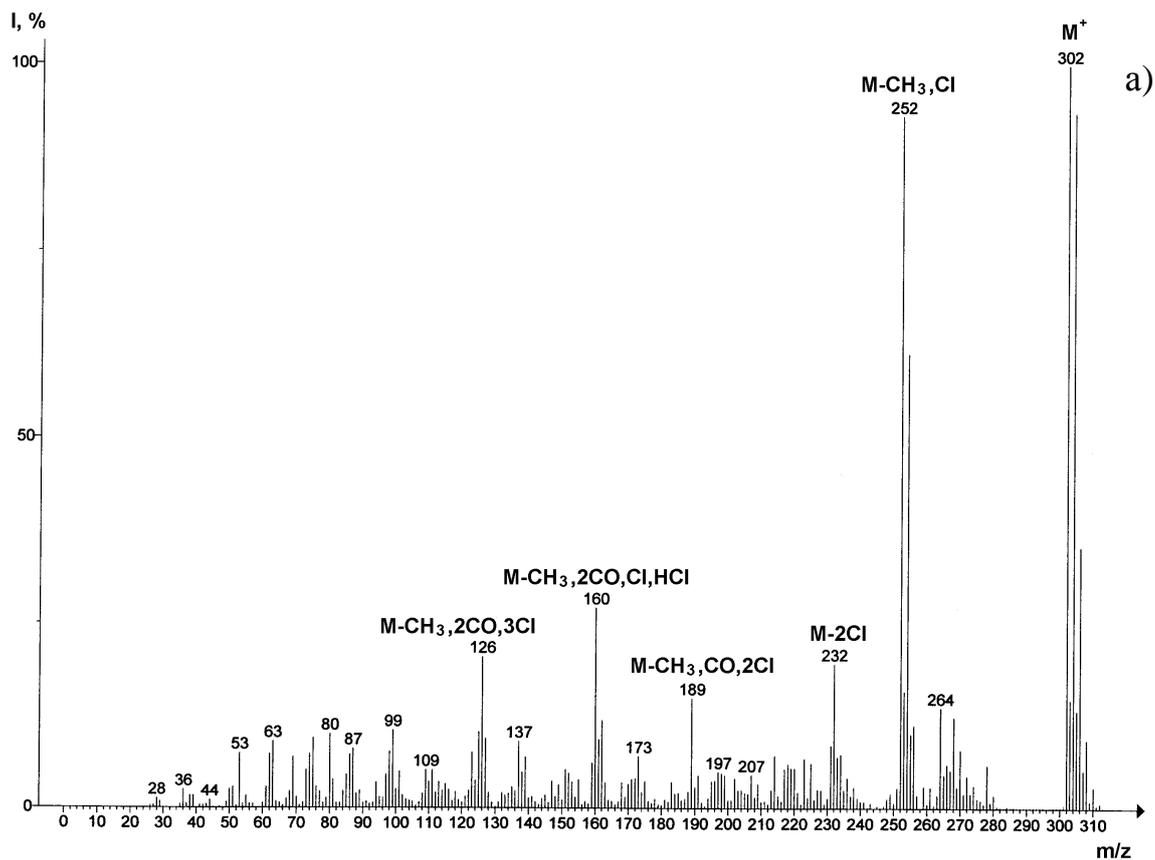


Рисунок 3.60 – Масс-спектры двух типов фрагментации метокси(гидрокси)трихлорбифенила **76** (а,б) (условия ГХ/МС-2)

Реакции проведены при мольном соотношении смесь «Совол» : алкоксид натрия равном 1:4 в среде ДМСО при 170 °С в течение 25 мин (рисунок 3.61) [503].

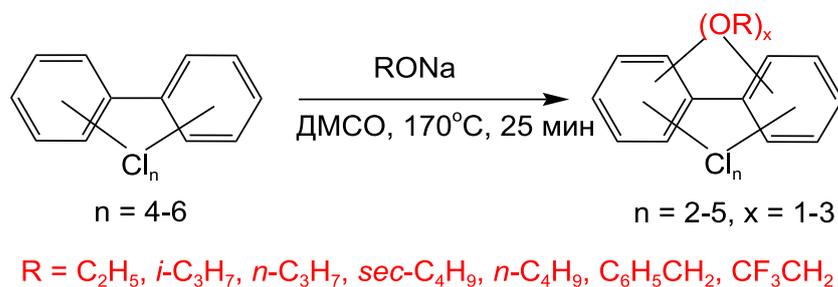


Рисунок 3.61 – Схема взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия

Результаты анализа и идентификации продуктов взаимодействий смеси «Совол» с алкоксидами натрия приведены в таблице 3.14.

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с этоксидом натрия ( $C_2H_5ONa$ ) в среде ДМСО показал, что в результирующей смеси (смесь **Н15**) остается около 5% ПХБ (три- и тетрахлорбифенилы) (рисунок 3.62).

Продуктом реакции является смесь из этоксидихлорбифенилов **82**, этокситрихлорбифенилов **83**, диэтоксидихлорбифенилов **85**, этокситетрахлорбифенилов **84**, диэтокситрихлорбифенилов **86**, триэтоксидихлорбифенилов **88**, диэтокситетрахлорбифенилов **87** и триэтокситрихлорбифенилов **89** с доминирующим содержанием производных **83,86,88,89** (таблица 3.14).

В масс-спектрах этоксипроизводных ПХБ присутствуют интенсивные пики молекулярных ионов  $[M]^+$ . Для всех масс-спектров характерно наличие пиков ионов, соответствующих моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилу, образующихся при последовательном выбросе молекул этилена ( $C_2H_4$ ). Такой тип фрагментации характерен для арилалкиловых эфиров [123].

В масс-спектрах моноэтоксипроизводных ПХБ пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$  являются базовыми (рисунок 3.63). Также регистрируются пики ионов  $[M-C_2H_4-Cl]^+$  или  $[M-C_2H_4-HCl]^+$  с относительной интенсивностью 50–60%. Дальнейший распад происходит путем выброса атомов хлора и HCO-группы.

Таблица 3.14 – Состав и содержание продуктов взаимодействий смеси «Совол» с алкоксидами натрия (RONa) (молярное соотношение смесь «Совол»:алкоксид натрия = 1:4, ДМСО, 170 °С, 25 мин)

| Соединение  | R (Шифр смеси продуктов)                |   |   |   |   |   |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|--|--|
|   | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>(H15) | O- <i>n</i> -<br>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub><br>(H16) | O- <i>i</i> -<br>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub><br>(H17) | O- <i>n</i> -<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub><br>(H18) | O- <i>sec</i> -<br>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub><br>(H19) | OCH <sub>2</sub> -<br>CH=CH <sub>2</sub><br>(H20) | OCH <sub>2</sub> -<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>(H21) | OCH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub><br>(H22) |
|   | Содержание, % (Номер производного)      |   |   |   |   |   |  |  |
| ПХБ   | 5                                       | 6   | 5   | 22  | 65  | 20  | 70   | 31   |
| C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> R                | 3<br>(82)                               | -   | 3<br>(97)   | -   | -   | -   | -  | -  |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> R                | 16<br>(83)                              | 18<br>(90)  | 16<br>(98)  | 11<br>(105)   | 4<br>(111)  | 8<br>(114)  | 3<br>(120)   | 5<br>(123)                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> R                | 6<br>(84)                               | 40<br>(91)  | 20<br>(99)  | 26<br>(106)   | 23<br>(112)   | 27<br>(115)                                       | 26<br>(121)  | 41<br>(124)                                |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> R                | -                                       | -   | -   | -   | 4<br>(113)  | -   | 4<br>(122)   | 5<br>(125)                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (R) <sub>2</sub> | 7<br>(85)                               | 6<br>(92)   | 9<br>(100)  | >1<br>(107)   | -   | 5<br>(116)  | -  | >1<br>(126)                                |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (R) <sub>2</sub> | 35<br>(86)                              | 11<br>(93)  | 25<br>(101)   | 20<br>(108)   | -   | 18<br>(117)                                       | -  | 7<br>(127)                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (R) <sub>2</sub> | 7<br>(87)                               | 15<br>(94)  | 12<br>(102)   | 14<br>(109)   | -   | 15<br>(118)                                       | -  | 8<br>(128)                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (R) <sub>3</sub> | 11<br>(88)                              | >1<br>(95)  | 2<br>(103)  | -   | -   | 2<br>(119)  | -  | 1<br>(129)                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (R) <sub>3</sub> | 11<br>(89)                              | 3<br>(96)   | 6<br>(104)  | 3<br>(110)  | -   | -   | -  | 1<br>(130)                                 |

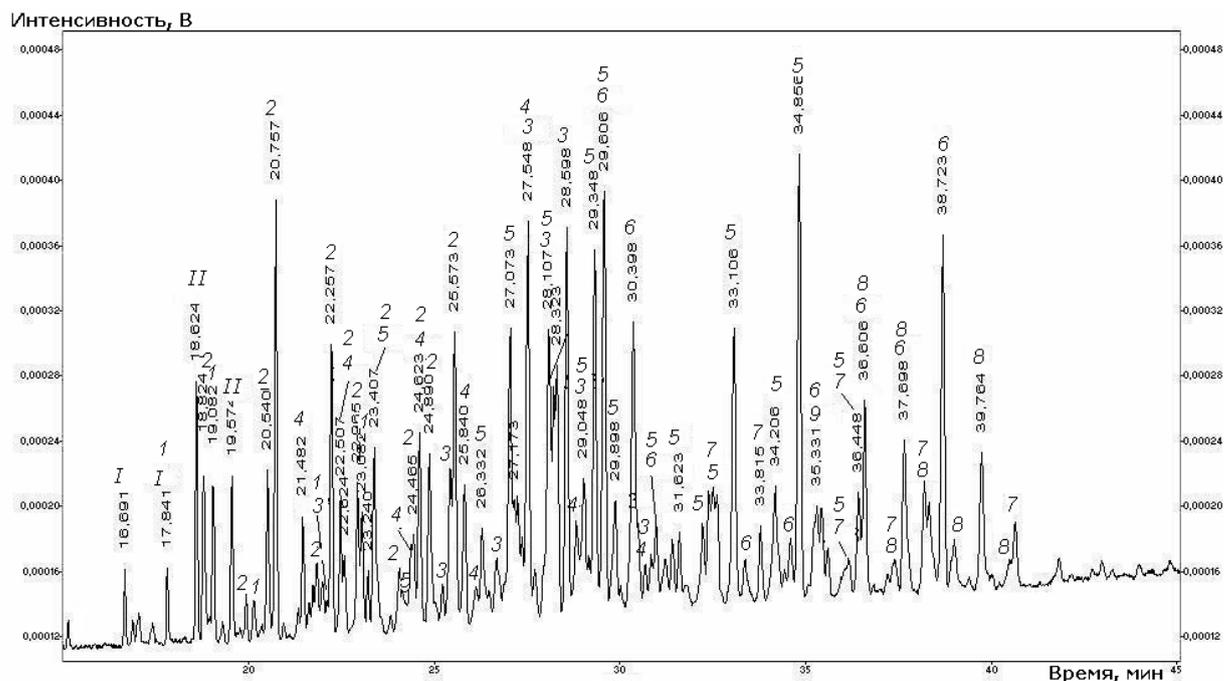


Рисунок 3.62 – Хроматограмма смеси **N15**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы,  
*1* – моноэтоксидихлорбифенилы **82**, *2* – моноэтокситрихлорбифенилы **83**,  
*3* – диэтоксидихлорбифенилы **85**,  
*4* – моноэтокситетрахлорбифенилы **84**, *5* – диэтокситрихлорбифенилы **86**,  
*6* – триэтоксидихлорбифенилы **88**, *7* – диэтокситетрахлорбифенилы **87**,  
*8* – триэтокситри-хлорбифенилы **89** (условия ГХ-ПИД-2)

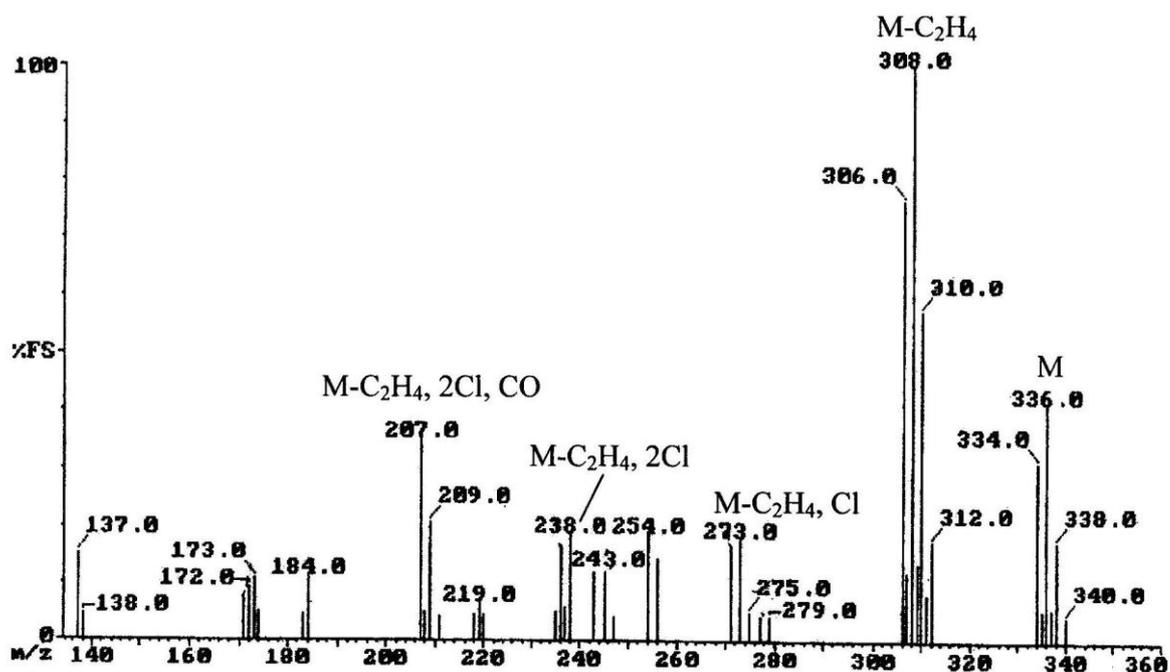


Рисунок 3.63 – Масс-спектр моноэтокситетрахлорбифенила **84**  
(условия ГХ/МС-1)

Для диэтоксипроизводных базовыми являются пики ионов, образующихся при отрыве двух молекул этилена  $[M-2C_2H_4]^+$  (рисунок 3.64). Характерным для всех масс-спектров является присутствие пика иона  $[M-2C_2H_4-2Cl-2HCO]^+$ .

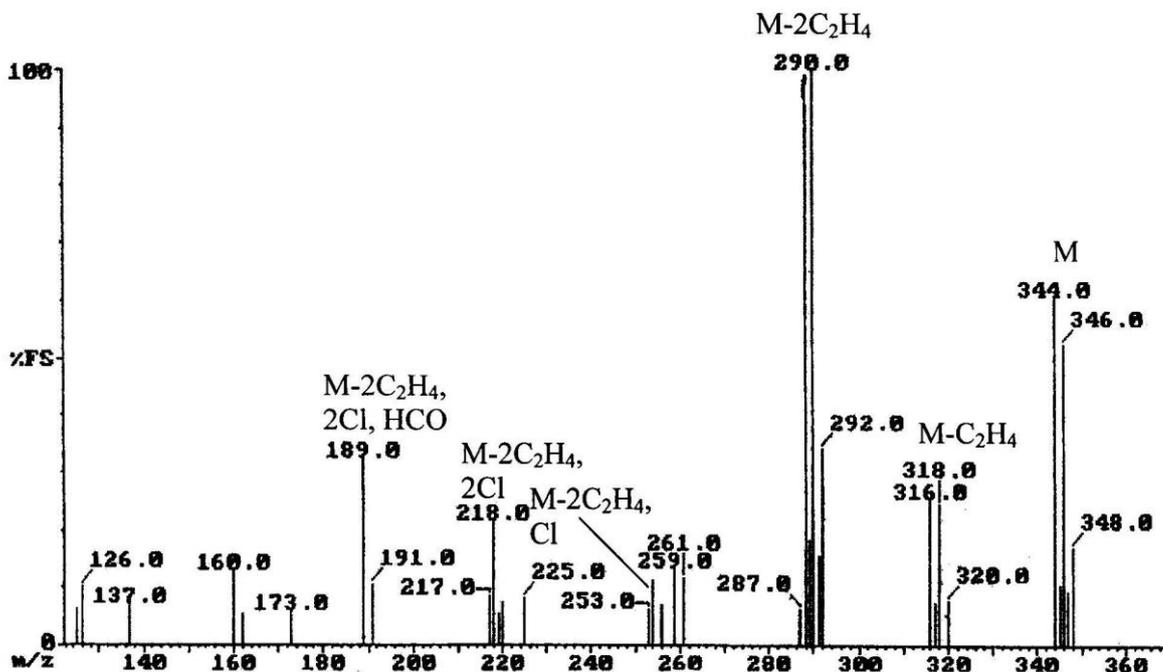


Рисунок 3.64 – Масс-спектры диэтокситрихлорбифенила **86**  
(условия ГХ/МС-1)

В масс-спектрах триэтоксипроизводных ПХБ пики молекулярных ионов практически всегда являются базовыми (рисунок 3.65). Распад происходит путём последовательного отрыва молекул этилена.

Данные масс-спектров этоксипроизводных ПХБ представлены в таблице В.19.

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с *n*-пропоксидом натрия (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONa) установлено, что реакция проходит с образованием, в основном, моно- и дизамещённых производных ПХБ (смесь **Н16**) (рисунок 3.66). В полученной смеси продуктов остаётся суммарно 6% три- и тетрахлорбифенилов (таблица 3.14).

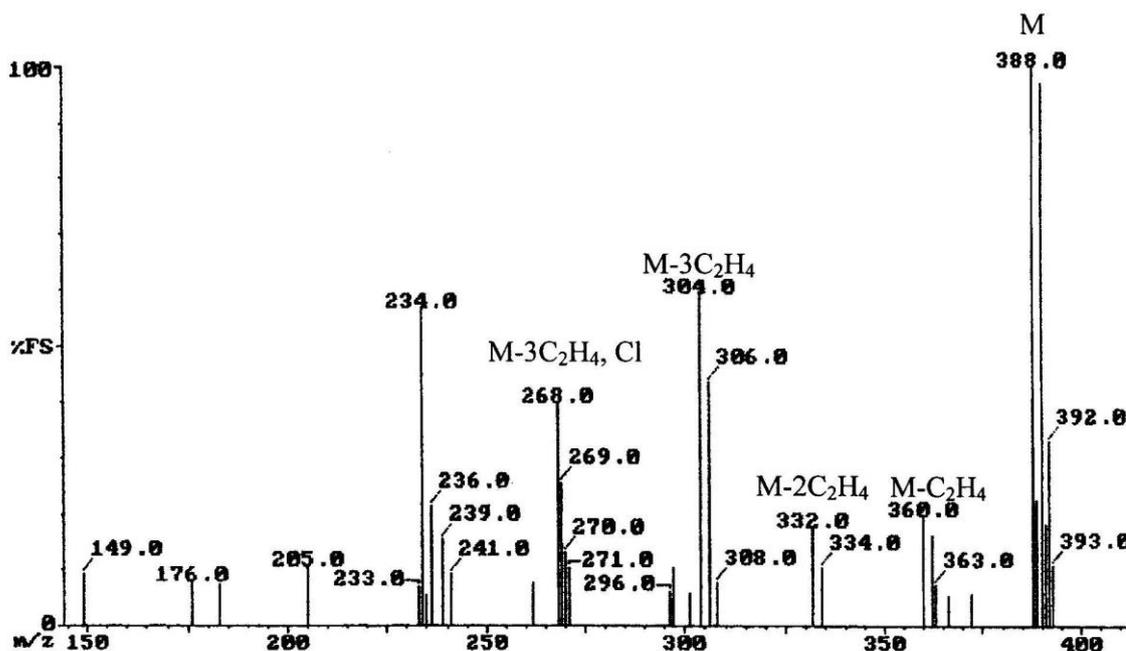


Рисунок 3.65 – Масс-спектр триэтокситрихлорбифенила **89**  
(условия ГХ/МС-1)

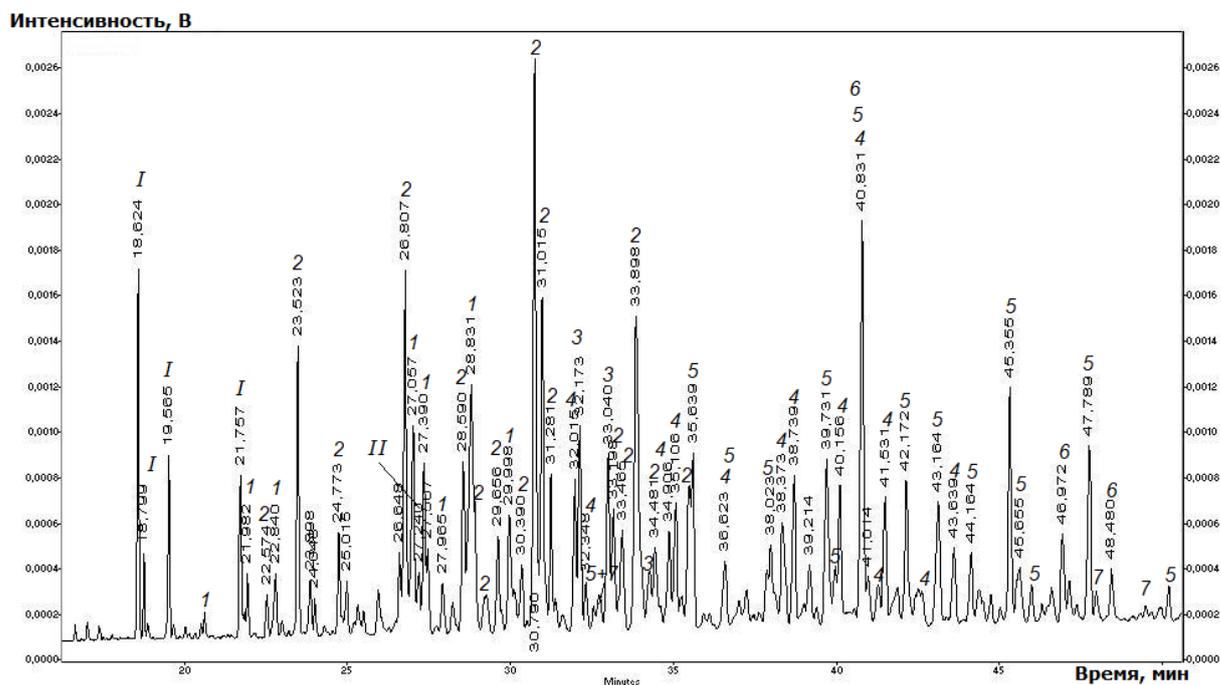


Рисунок 3.66 – Хроматограмма смеси **N16**:

*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы, *I* – моно-*n*-пропокситрихлорбифенилы **90**, *2* – моно-*n*-пропокситетрахлорбифенилы **91**, *3* – ди-*n*-пропоксидихлорбифенилы **92**, *4* – ди-*n*-пропокситрихлорбифенилы **93**, *5* – ди-*n*-пропокситетрахлорбифенилы **94**; *6* – три-*n*-пропокситрихлорбифенилы **96**, *7* – три-*n*-пропоксидихлорбифенилы **95** (условия ГХ-ПИД-2).

При этом тетрахлорбифенилы дают *n*-пропокситрихлорбифенилы **90**, пентахлорбифенилы – *n*-пропокситетрахлор-бифенилы **91**, ди-*n*-пропокситрихлорбифенилы **93** и три-*n*-пропокси-дихлорбифенилы **95**, а гексахлорбифенилы – ди-*n*-пропокситетрахлорбифенилы **94** и три-*n*-пропокситрихлорбифенилы **96**.

При взаимодействии смеси «Совол» с *изо*-пропоксидом натрия (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONa) в реакционной смеси (смесь **Н17**) остаётся менее 5% исходных три- и тетрахлорбифенилов (рисунок 3.67).

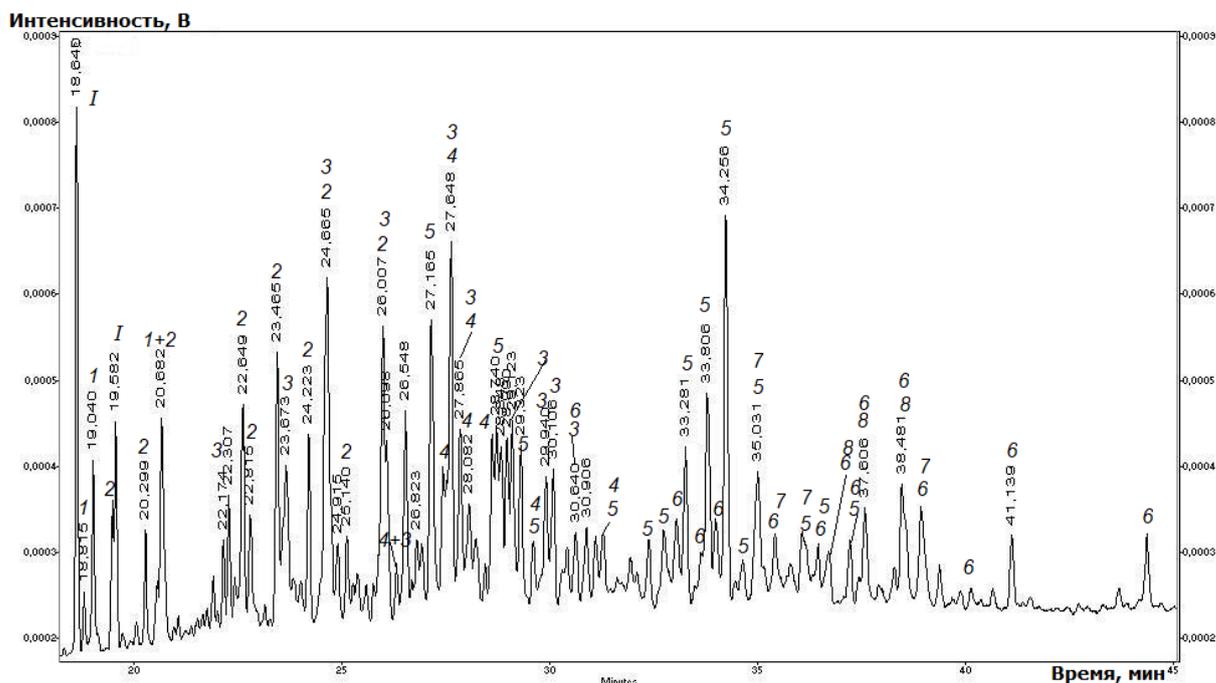


Рисунок 3.67 – Хроматограмма смеси **Н17**:

- I* – тетрахлорбифенилы, *I* – моно-*изо*-пропоксидихлорбифенилы **97**,
- 2 – моно-*изо*-пропокситрихлорбифенилы **98**,
- 3 – моно-*изо*-пропокситетрахлорбифенилы **99**,
- 4 – ди-*изо*-пропоксидихлорбифенилы **100**,
- 5 – ди-*изо*-пропокситрихлорбифенилы **101**,
- 6 – ди-*изо*-пропокситетрахлорбифенилы **102**,
- 7 – три-*изо*-пропокситрихлорбифенилы **104**,
- 8 – три-*изо*-пропоксидихлорбифенилы **103** (условия ГХ-ПИД-2).

В этом случае образуется смесь из *изо*-пропоксидихлорбифенилов **97**, *изо*-пропокситрихлорбифенилов **98**, *изо*-пропокситетрахлорбифенилов **99**, ди-

*изо*-пропоксидихлорбифенилов **100**, ди-*изо*-пропокситрихлорбифенилов **101**, ди-*изо*-пропокситетрахлорбифенилов **102**, три-*изо*-пропоксидихлорбифенилов **103** и три-*изо*-пропокситрихлорбифенилов **104** (таблица 3.14) с наибольшим содержанием производных **98, 99, 101, 102**.

Распады молекулярных ионов  $[M]^+$  *n*-пропокси- и *изо*-пропоксипроизводных ПХБ не отличаются друг от друга (рисунки 3.68–3.71).

Фрагментация молекулярных ионов монопропоксизамещенных ПХБ как нормального, так и *изо*-строения, проходит подобно фрагментации моноэтоксипроизводных. Сначала происходит отщепление пропена, затем атомов хлора и  $HSO^{\bullet}$ -группы (рисунки 3.68а, 3.70).

Аналогично проходит фрагментация молекулярных ионов ди- и трипропоксипроизводных ПХБ (рисунки 3.68б, 3.69, 3.71а,б). Базовыми являются пики ионов, образующиеся при последовательном отрыве пропенов в зависимости от числа внедренных пропокси-групп.

Данные масс-спектров *n*- и *изо*-пропоксипроизводных ПХБ представлены в таблицах В.20, В.21.

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с *n*-бутоксидом (*n*- $C_4H_9ONa$ ), *втор*-бутоксидом (*sec*- $C_4H_9ONa$ ) и *трет*-бутоксидом натрия (*tert*- $C_4H_9ONa$ ) в среде ДМСО показал, что бутоксипроизводные обнаружены только в реакциях с *n*- и *втор*-бутоксидом натрия. Производных, образующихся при взаимодействии с *трет*-бутоксидом натрия, обнаружено не было.

При взаимодействии с *n*-бутоксидом натрия в продуктах реакции (смесь **Н18**) остаётся около 20% три- и тетрахлорбифенилов (рисунок 3.72). В качестве продуктов обнаружены *n*-бутокситрихлорбифенилы **105**, ди-*n*-бутоксидихлорбифенилы **107**, *n*-бутокситетрахлорбифенилы **106**, ди-*n*-бутокситрихлорбифенилы **108**, ди-*n*-бутокситетрахлорбифенилы **109** и три-*n*-бутокситрихлорбифенилы **110** (таблица 3.14).

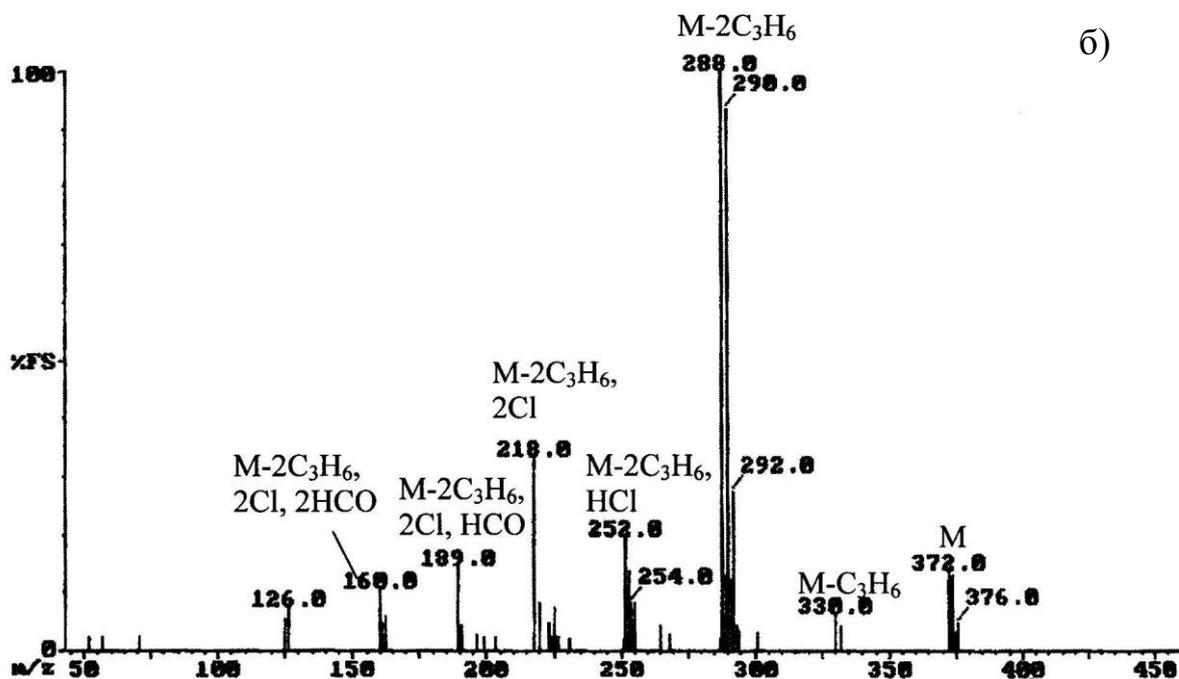
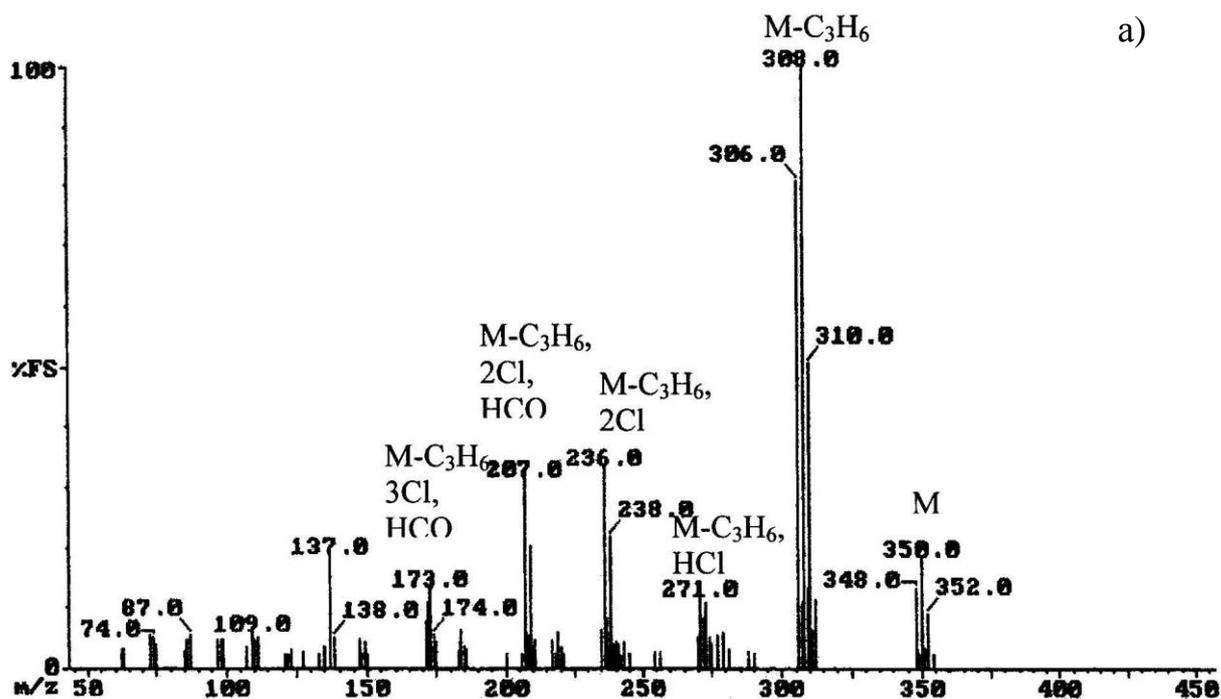


Рисунок 3.68 – Масс-спектры моно-*n*-пропокситетрахлорбифенила **91** (а), ди-*n*-пропокситрихлорбифенила **93** (б) (условия ГХ/МС-1)

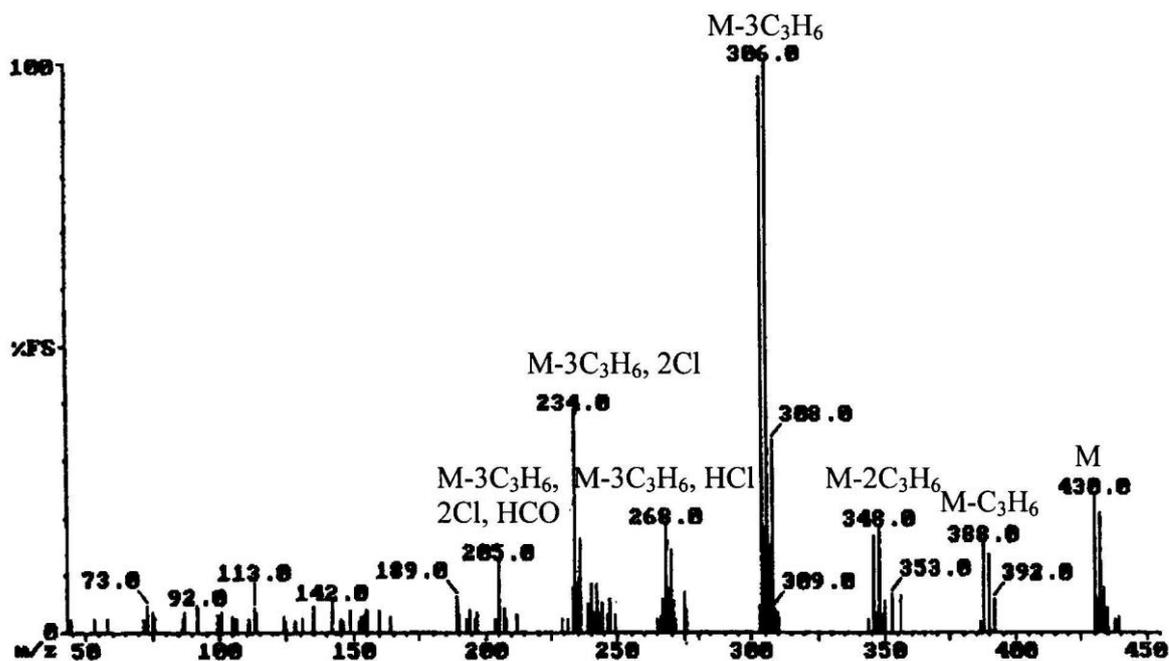


Рисунок 3.69 – Масс-спектр три-*n*-пропокситрихлорбифенила 96 (условия ГХ/МС-1)

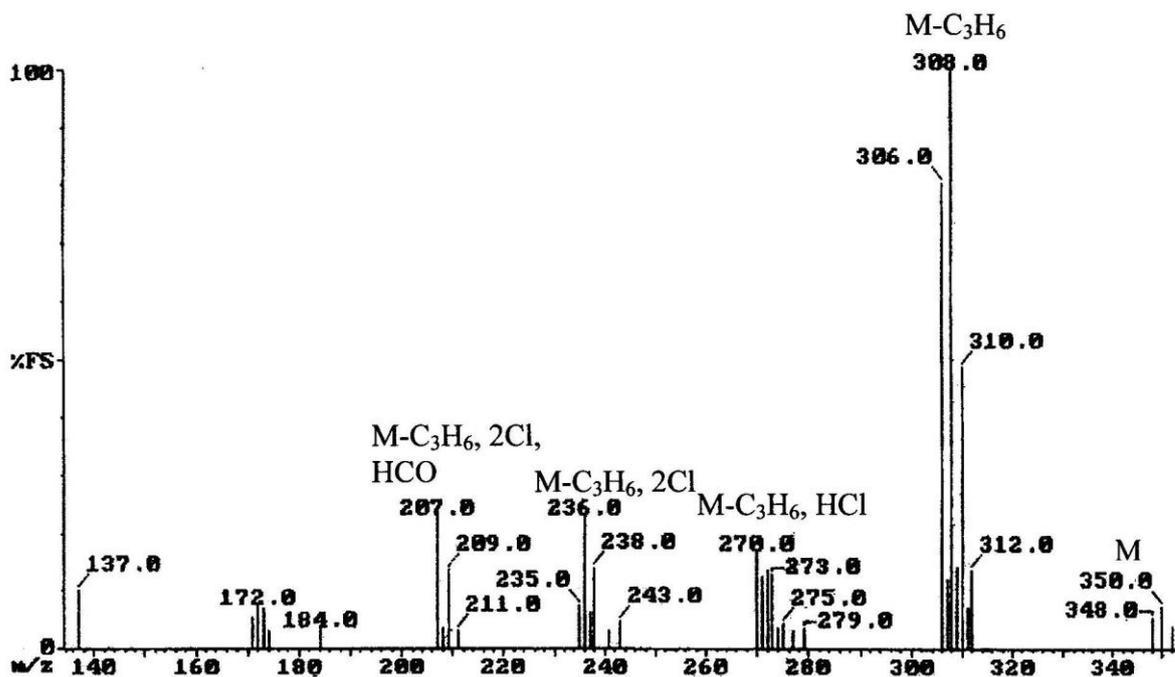


Рисунок 3.70 – Масс-спектр моно-*изо*-пропокситетрахлорбифенила 99 (условия ГХ/МС-1)

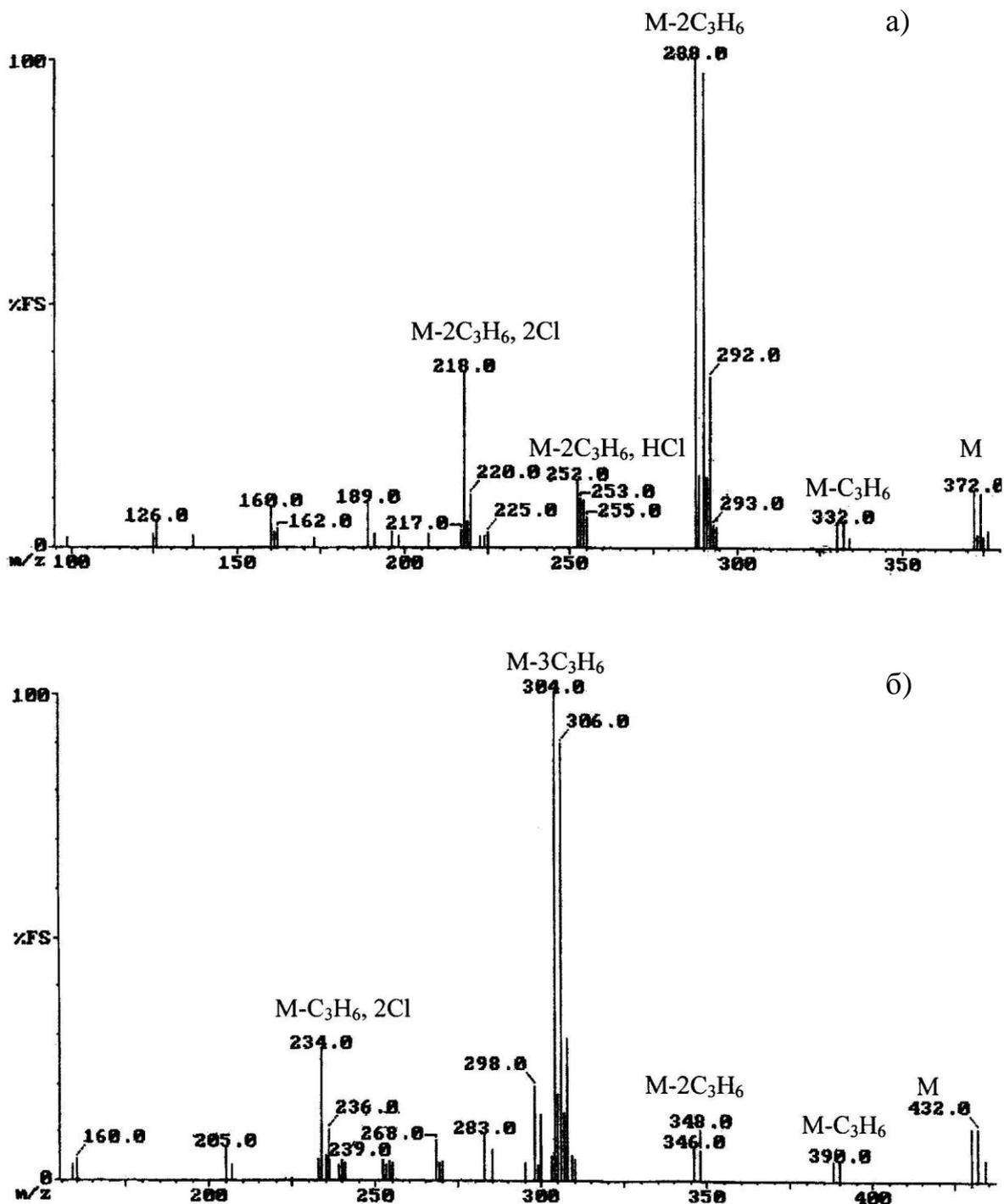


Рисунок 3.71 – Масс-спектры ди-*изо*-пропокситрихлорбифенила **101** (а) и три-*изо*-пропокситрихлорбифенила **104** (б) (условия ГХ/МС-1)

При взаимодействии с *втор*-бутоксидом натрия в результирующей смеси (смесь **Н19**) остаётся около 65% ПХБ, а в качестве продуктов зарегистрированы только монозамещенные производные: *втор*-бутокситрихлорбифенилы **111**,

втор-бутокситетрахлорбифенилы **112** и втор-бутоксипентахлорбифенилы **113** (рисунок 3.73).

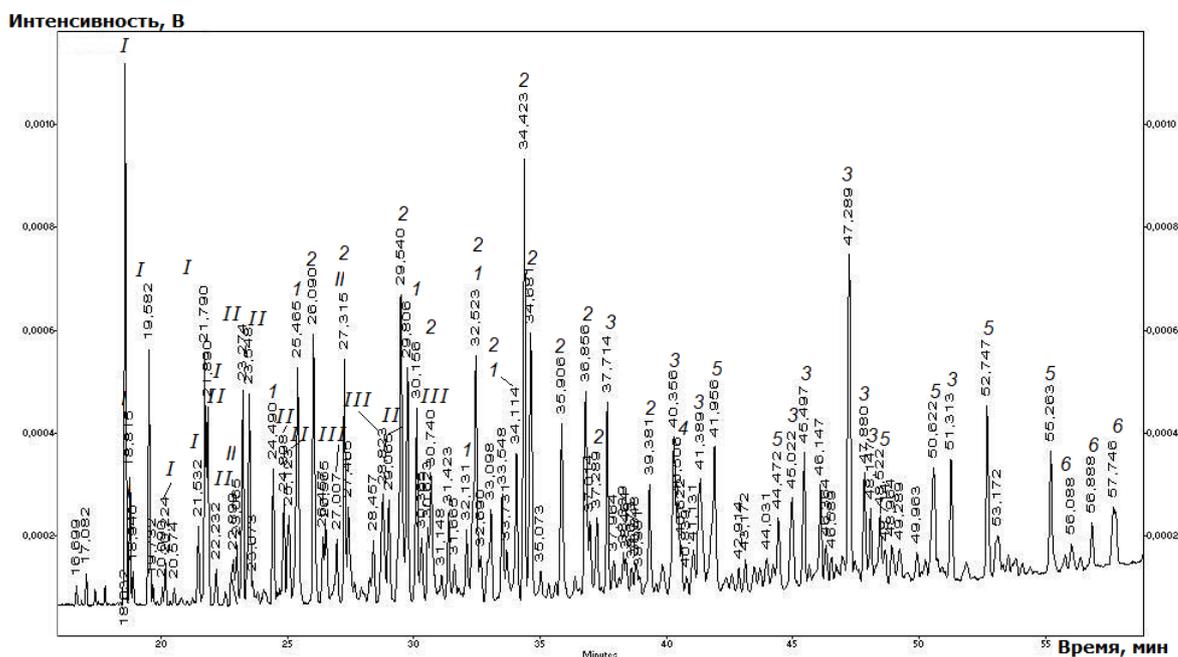


Рисунок 3.72 – Хроматограмма смеси **N18**:

*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы,  
*III* – гексахлорбифенилы, *1* – моно-*n*-бутокситрихлорбифенилы **105**,  
*2* – моно-*n*-бутокситетрахлорбифенилы **106**,  
*3* – ди-*n*-бутокситрихлорбифенилы **108**,  
*4* – ди-*n*-бутоксидихлорбифенилы **107**,  
*5* – ди-*n*-бутокситетрахлорбифенилы **109**,  
*6* – три-*n*-бутокситрихлорбифенилы **110** (условия ГХ-ПИД-2).

Распад молекулярных ионов  $[M]^+$  бутоксипроизводных ПХБ подобен распаду, описанному для этоки- и пропоксипроизводных ПХБ (рисунки 3.74–3.76). Основная особенность масс-спектров бутоксипроизводных ПХБ: наличие базовых пиков, образующихся при последовательном отрыве бутиленов, и очень низкая интенсивность пиков других ионов в масс-спектрах.

Данные масс-спектров *n*- и втор-бутоксипроизводных ПХБ представлены в таблицах В.22, В.23.

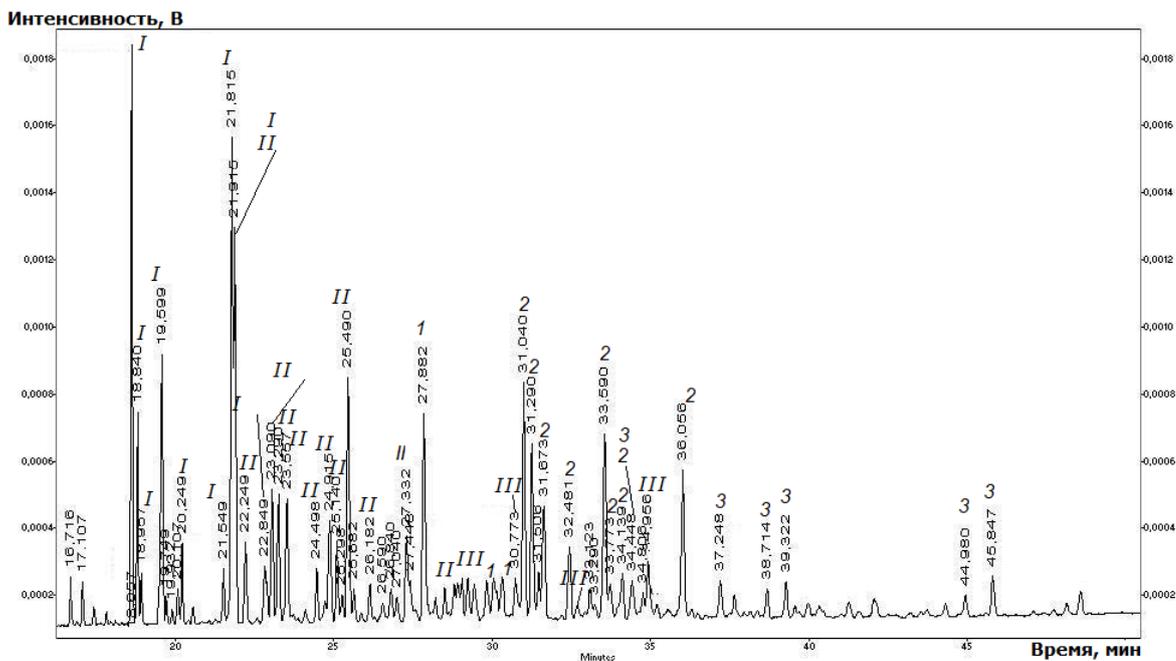


Рисунок 3.73 – Хроматограмма смеси **Н19**:

*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы, *III* – гексахлорбифенилы,  
*1* – моно-втор-бутокситрихлорбифенилы **111**,  
*2* – моно-втор-бутокситетрахлорбифенилы **112**,  
*3* – моно-втор-бутоксипентахлорбифенилы **113** (условия ГХ-ПВД-2)

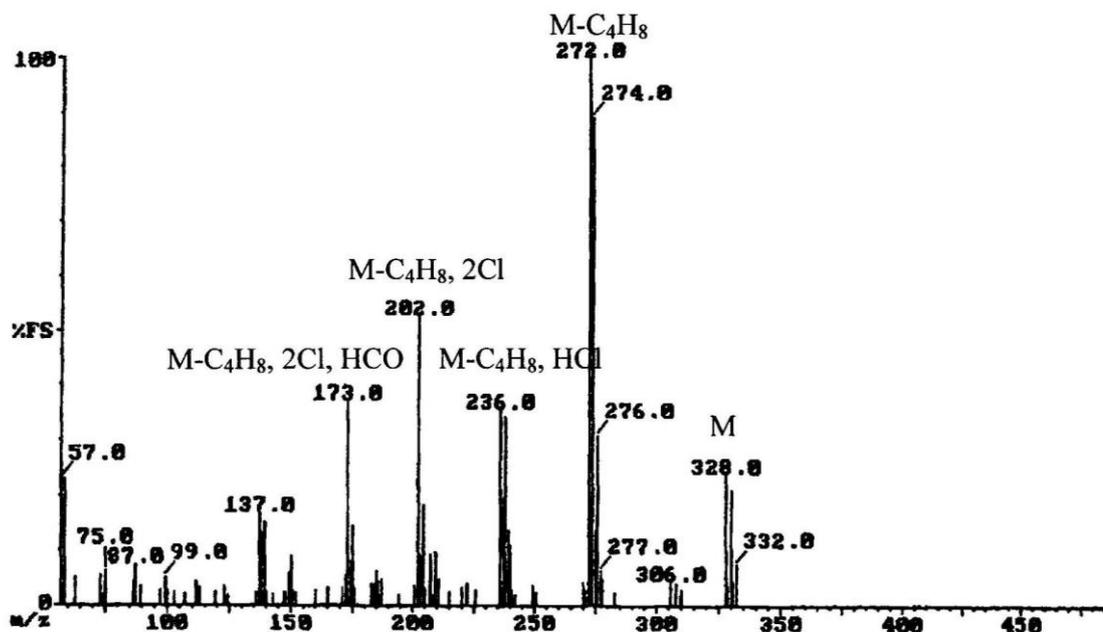
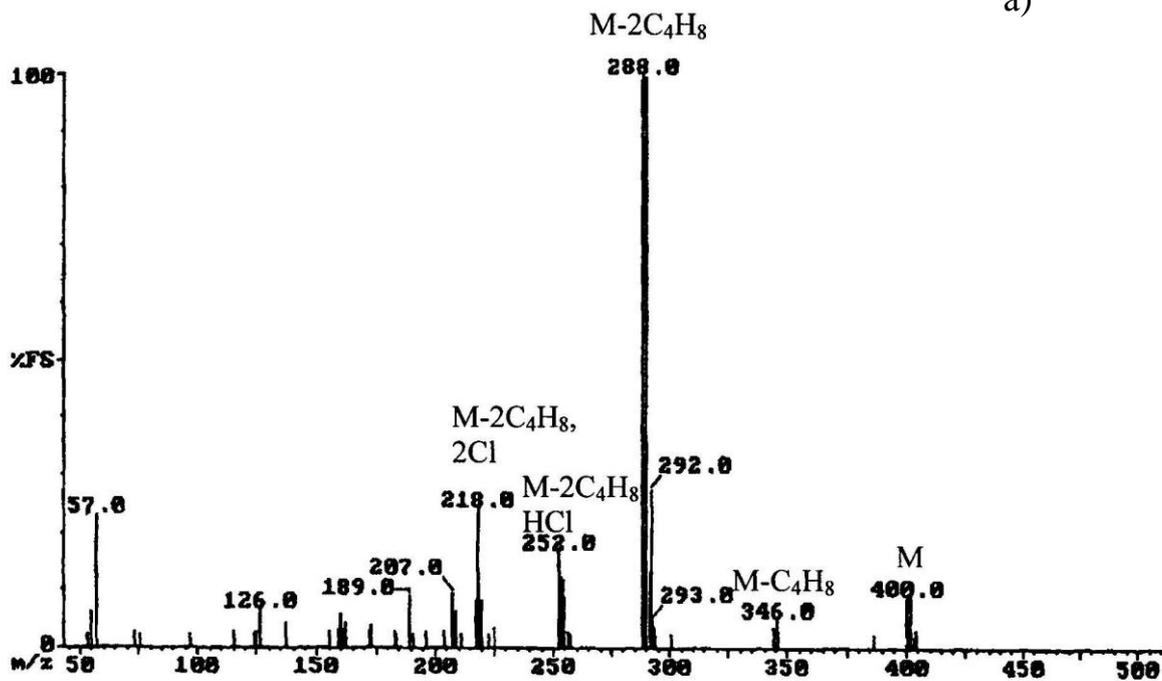


Рисунок 3.74 – Масс-спектры моно-*n*-бутокситрихлорбифенила **105**  
(условия ГХ/МС-1)

a)



б)

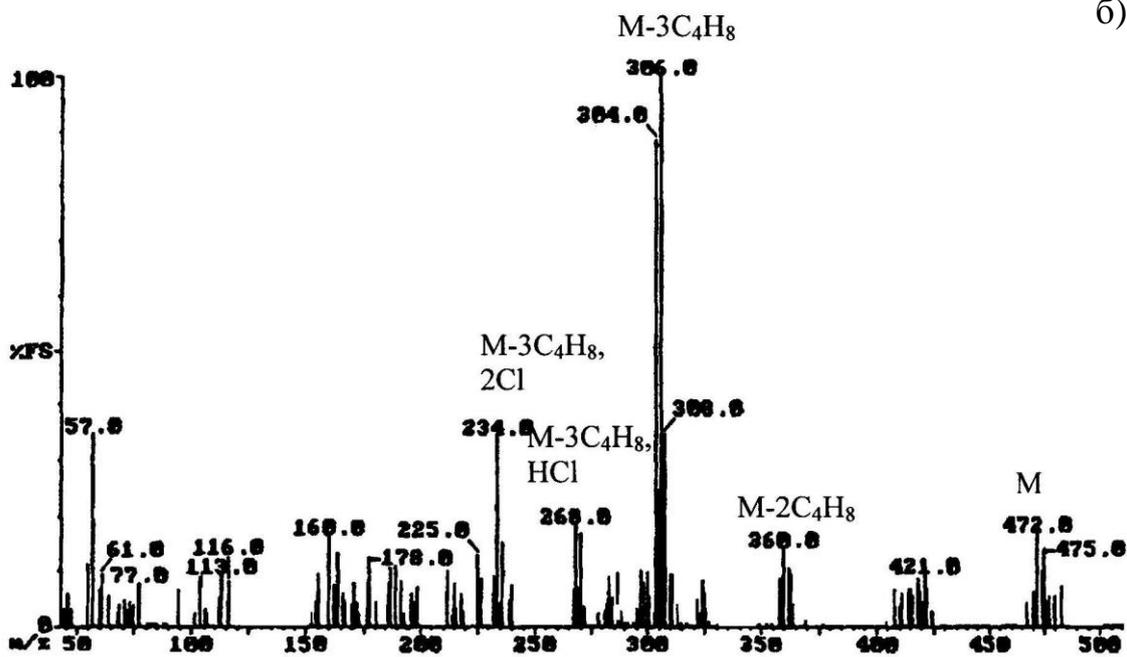


Рисунок 3.75 – Масс-спектры ди-*n*-бутокситрихлорбифенила **108** (а) и три-*n*-бутокситрихлорбифенила **110** (б) (условия ГХ/МС-1)

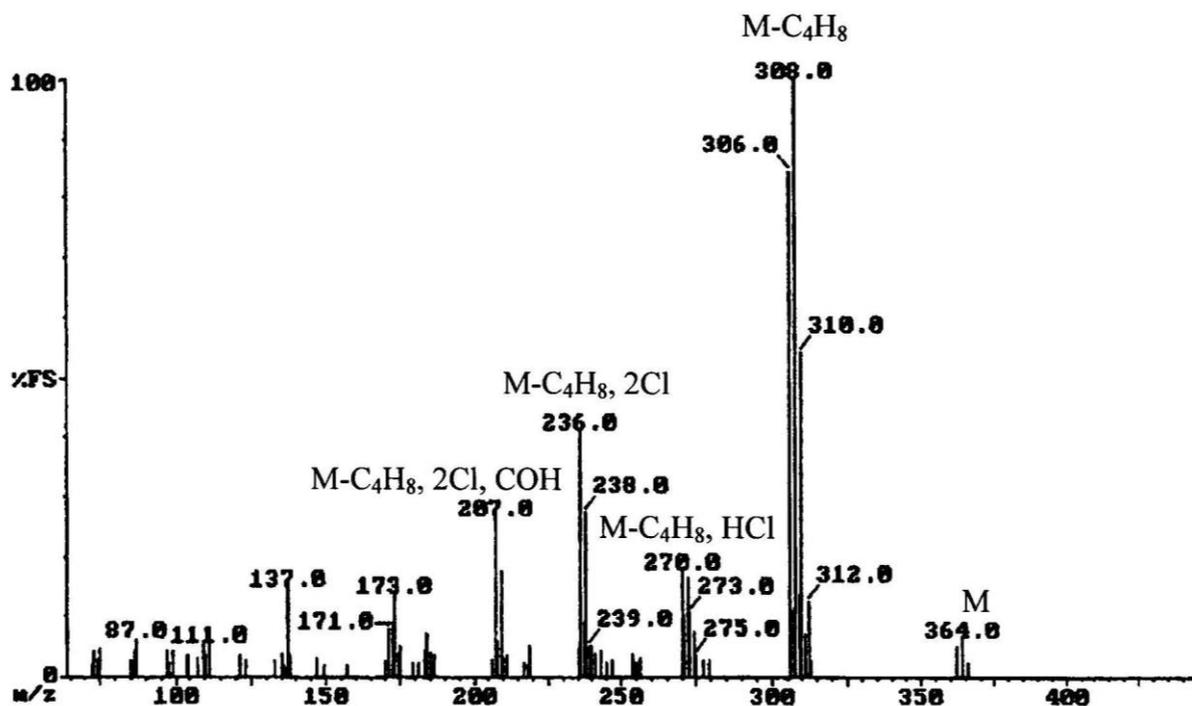


Рисунок 3.76 – Масс-спектр моно-*втор*-бутокситетрахлорбифенила **112** (условия ГХ/МС-1)

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с аллоксидом натрия ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ONa}$ ) (смесь **H20**) показал, что остаётся примерно 20% непрореагировавших ПХБ и происходит образование, в основном, аллилокситрихлорбифенилов **114**, диаллилоксидихлорбифенилов **116**, аллилокситетрахлорбифенилов **115**, диаллилокситрихлорбифенилов **117**, триаллилоксидихлорбифенилов **119** и диаллилокситетрахлорбифенилов **118** (таблица 3.14, рисунок 3.77).

Для масс-спектров аллилоксипроизводных ПХБ характерным является наличие пиков молекулярных ионов  $[\text{M}]^+$  в качестве базовых (рисунок 3.78). Основными регистрируются пики ионов, образующиеся при отрыве аллена и дальнейший распад подобен распаду этоксипроизводных. Менее интенсивными регистрируются пики ионов, образующиеся при уходе  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ -группы, и пики ионов, характерные для фрагментации фенилаллиловых эфиров [516, 517] и образующиеся при последовательном отрыве  $\text{HCO}$ - и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ -групп.

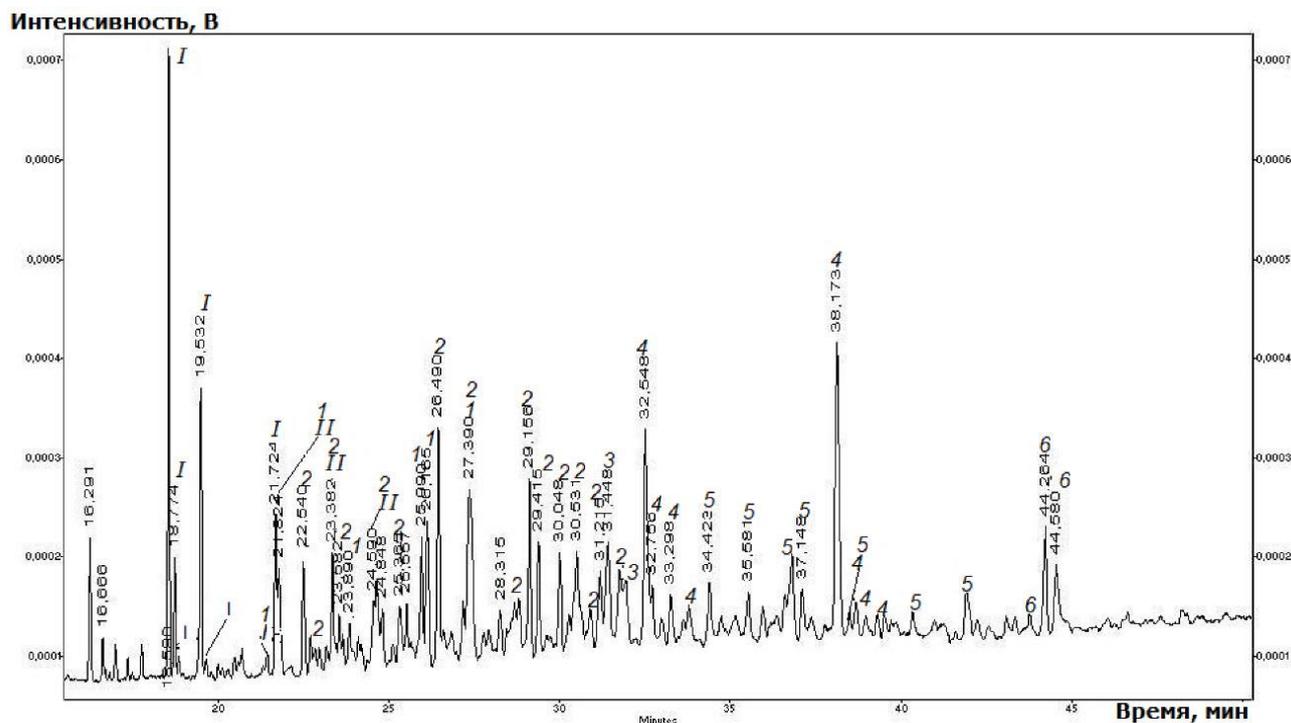


Рисунок 3.77 – Хроматограмма смеси **N20**:  
*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы,  
 1 – моноаллилокситрихлорбифенилы **114**,  
 2 – моноаллилокситетрахлорбифенилы **115**,  
 3 – диаллилоксидихлорбифенилы **116**,  
 4 – диаллилокситрихлорбифенилы **117**,  
 5 – диаллилокситетрахлорбифенилы **118**,  
 6 – триаллилоксидихлорбифенилы **119**  
 (условия ГХ-ПИД-2)

Данные масс-спектров аллилоксипроизводных ПХБ представлены в таблице В.24.

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с бензоксидом натрия ( $C_6H_5CH_2ONa$ ) (смесь **N21**) показал, что в этом случае образуется смесь бензилоксипроизводных ПХБ, но в смеси остаётся примерно 70% непрореагировавших ПХБ (рисунок 3.79).

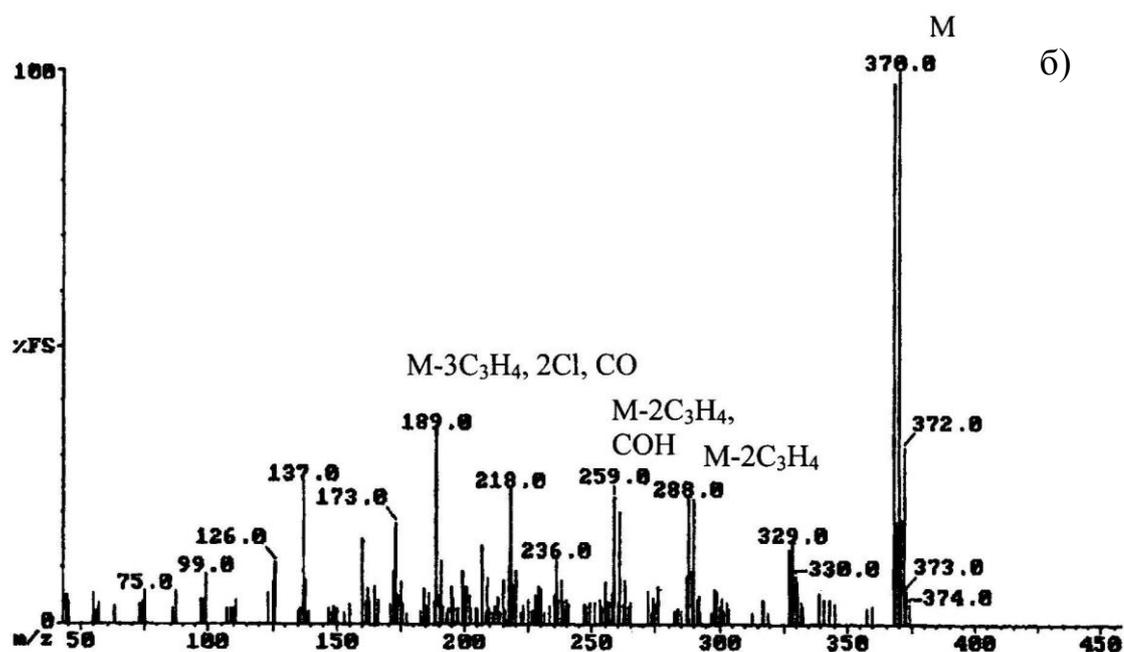
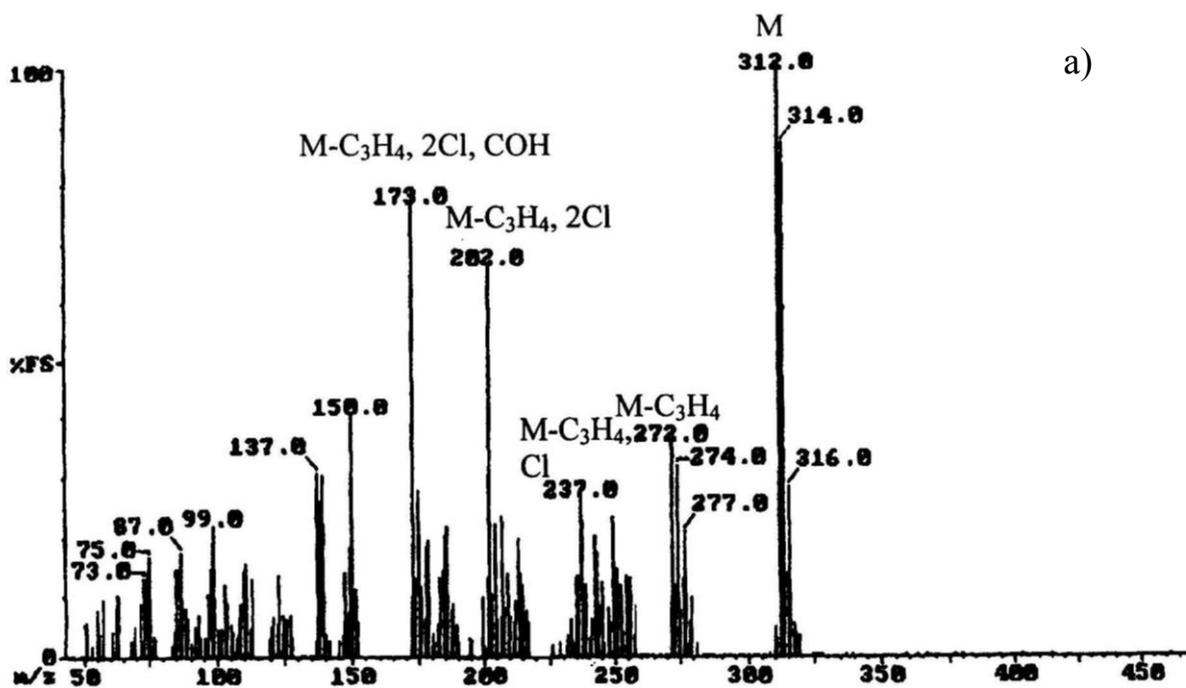


Рисунок 3.78 – Масс-спектры моноаллилокситрихлорбифенила **114** (а), диаллилокситрихлорбифенила **115** (б) (условия ГХ/МС-1)

Трихлорбифенилы не вступают во взаимодействие с бензоксидом натрия, а из тетра-, пента- и гексахлорбифенилы образуются только монобензилоксипроизводные: бензилокситрихлорбифенилы **120**,

бензилокситетрахлорбифенилы **121** и бензилоксипентахлорбифенилы **122** (таблица 3.14).

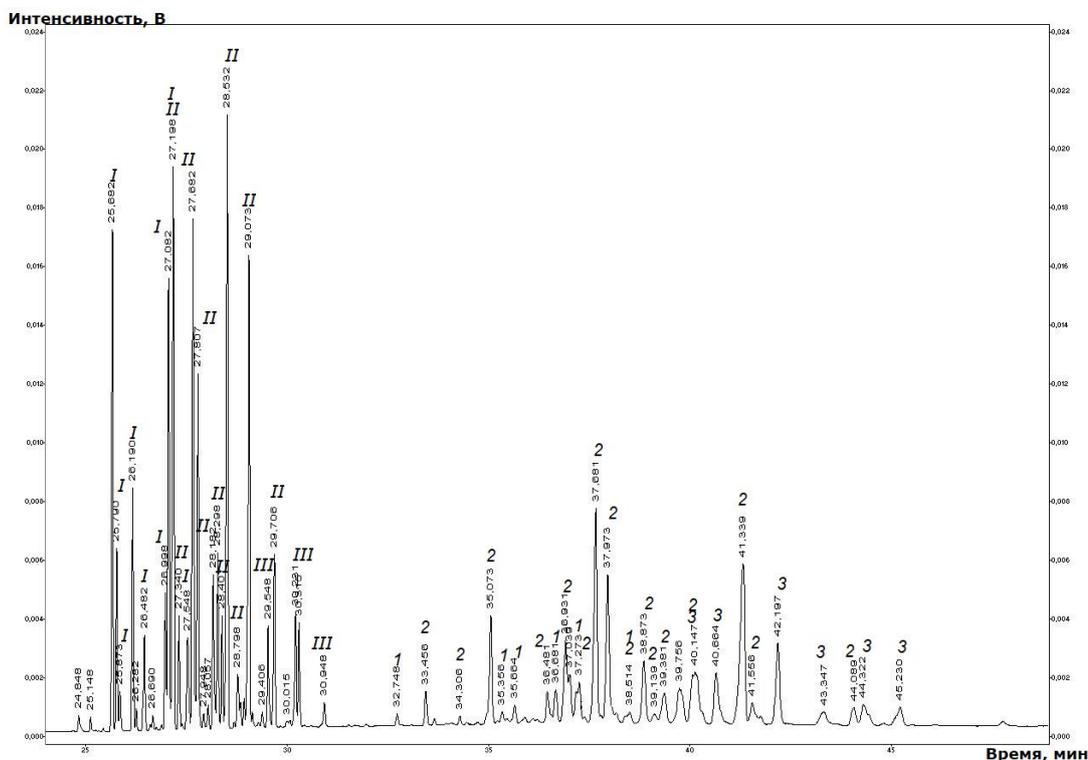


Рисунок 3.79 – Хроматограмма смеси **H21**:  
 I – тетрахлорбифенилы, II – пентахлорбифенилы,  
 III – гексахлорбифенилы, 1 – монобензилокситрихлорбифенилы **120**,  
 2 – монобензилокситетрахлорбифенилы **121**,  
 3 – монобензилоксипентахлорбифенилы **122** (условия ГХ-ПВД-3)

В масс-спектрах монобензилоксипроизводных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с интенсивностью до 6% и их распад проходит путём отрыва фрагментов  $[M-C_6H_5CH_2]^+$ ,  $[M-C_6H_5CH_2Cl]^+$ ,  $[M-C_6H_5CH_2CO]^+$ . Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  91  $[C_6H_5CH_2]^+$  (рисунок 3.80).

Данные масс-спектров бензилоксипроизводных ПХБ представлены в таблице В.25.

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии щелочи в среде ДМСО (смесь **H22**) показано, что конверсия исходной смеси ПХБ составила 70% (рисунок 3.81).

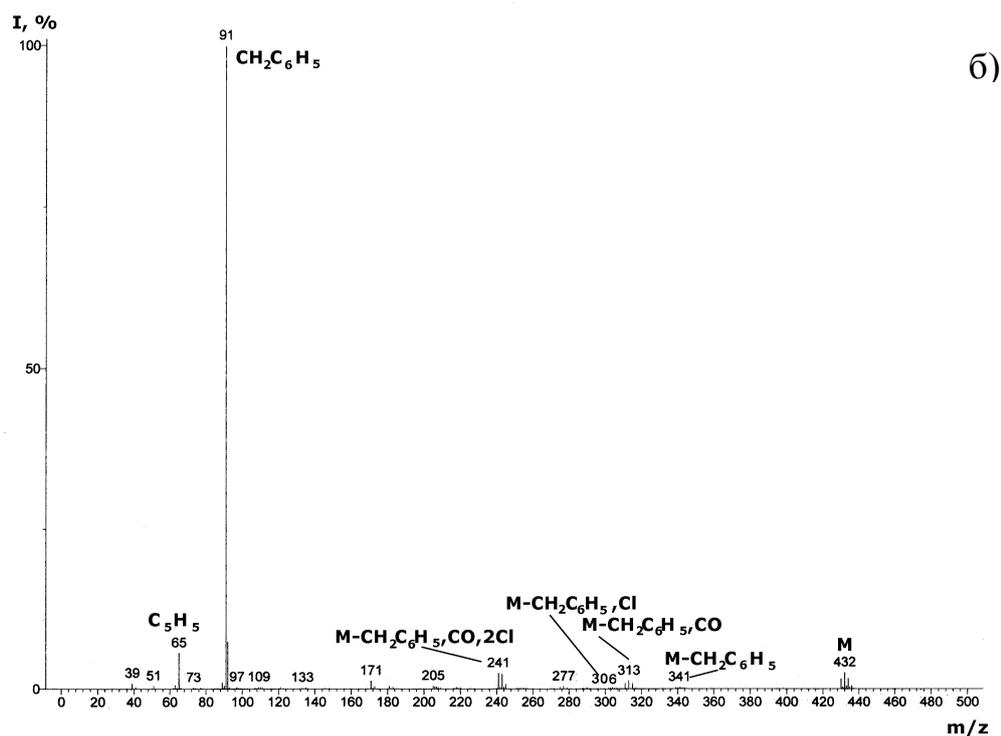
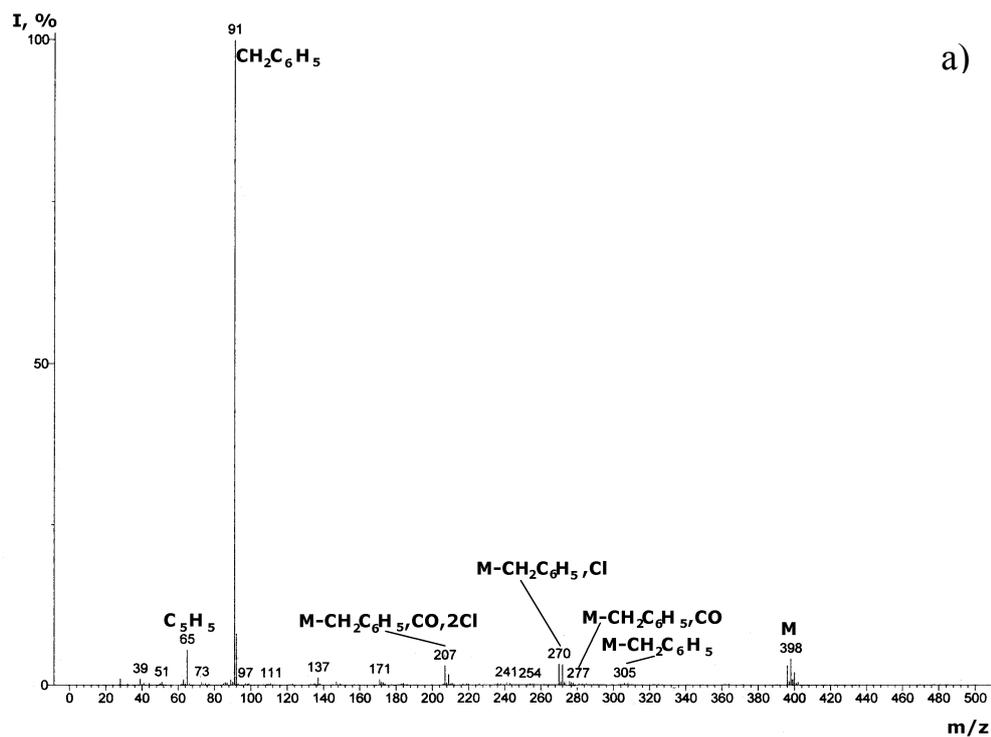


Рисунок 3.80 – Масс-спектры монобензилокситетрахлорбифенила **121** (а) и монобензилоксипентахлорбифенила **122** (б) (условия ГХ/МС-2)

Анализ смеси **H22** показал, что в продуктах реакции обнаружены частично прореагировавшие тетра- и пентахлорбифенилы (таблица 3.14).

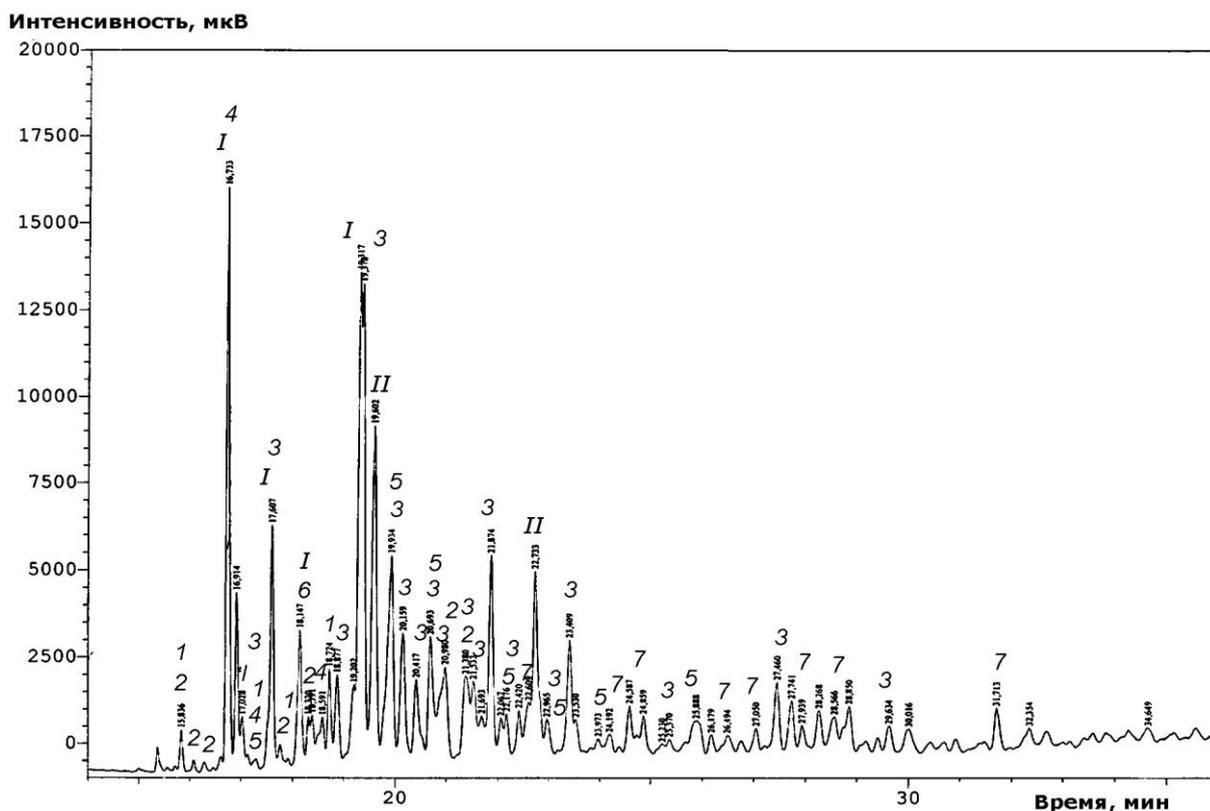


Рисунок 3.81 – Хроматограмма смеси **N22**:

*I* – тетрахлорбифенилы, *II* – пентахлорбифенилы,

*I* – (2,2,2-трифторэтокс)трихлорбифенилы **123**,

*2* - ди(2,2,2-трифторэтокс)трихлорбифенилы **127**,

*3* – (2,2,2-трифторэтокс)тетрахлорбифенилы **124**,

*4* - три(2,2,2-трифторэтокс)дихлорбифенилы **129**,

*5* - ди(2,2,2-трифторэтокс)тетрахлор-бифенилы **128**,

*6* - три(2,2,2-трифторэтокс)трихлорбифенилы **130**,

*7* - (2,2,2-трифторэтокс)пентахлорбифенилы **125** (условия ГХ-ПИД-3)

При этом тетрахлорбифенилы образуют преимущественно моно(2,2,2-трифторэтокс)производные **123**; пентахлорбифенилы - моно- **124** и ди(2,2,2-трифтоэтокс)производные **127**, присутствуют также следовые содержания три(2,2,2-трифторэтокс)производные **129**; гексахлорбифенилы - моно- **125**, ди- **128** и три(2,2,2-трифторэтокс)производные **130**, с преимущественным содержанием дизамещённых производных.

Характерной особенностью масс-спектров всех 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов  $[M]^+$ , являющихся, в основном, базовыми. Анализ масс-

спектров всех производных показал, что фрагментация молекулярных ионов 2,2,2-трифторэтоксипроизводных схожа с фрагментацией метоксипроизводных.

Масс-спектры моно(2,2,2-трифторэтокси)производных отвечают двум путям фрагментации (рисунки 3.82, 3.83). В одном случае регистрируются пики ионов, образующихся при отрыве  $\text{CF}_3\text{CH}_2-$  и  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO-}$  групп, аналогично отрыву  $\text{CH}_3-$  и  $\text{CH}_3\text{CO-}$  групп, характерных для *para*-метоксипроизводных. Следовательно, можно утверждать, что в этом случае  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O-}$  группа также находится в *para*-положении. В другом случае регистрируются пики ионов  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ , аналогично пикам ионов  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}]^+$ , характерным для *ortho*-замещенных метоксипроизводных. Следовательно, такой путь фрагментации характерен для *ortho*-замещенных трифторэтоксипроизводных.

Характеристичными для масс-спектров ди- и три(2,2,2-трифторэтокси)производных ПХБ являются пики ионов, образующихся при отрыве  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CF}_3]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CF}_3, \text{Cl}]^+$ .

Данные масс-спектров 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ представлены в таблице В.26.

Таким образом, показано, что масс-спектрометрический распад в условиях электронной ионизации алкоксипроизводных ПХБ мало зависит от строения алкокси-группы. В масс-спектрах всех алкоксипроизводных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов, но их интенсивность понижается с увеличением длины алкильного заместителя. Только для метокси-, метокси(гидрокси)- и (2,2,2-трифторэтокси)производных ПХБ характерны различия в фрагментации молекулярных ионов в зависимости от расположения алкокси-группы. С увеличением длины алкильного заместителя основное направление при масс-спектрометрическом распаде - это последовательный выброс алкена с регистрацией пиков ионов, обладающих максимальной интенсивностью и соответствующих моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилу в зависимости от числа внедренных алкокси-групп.

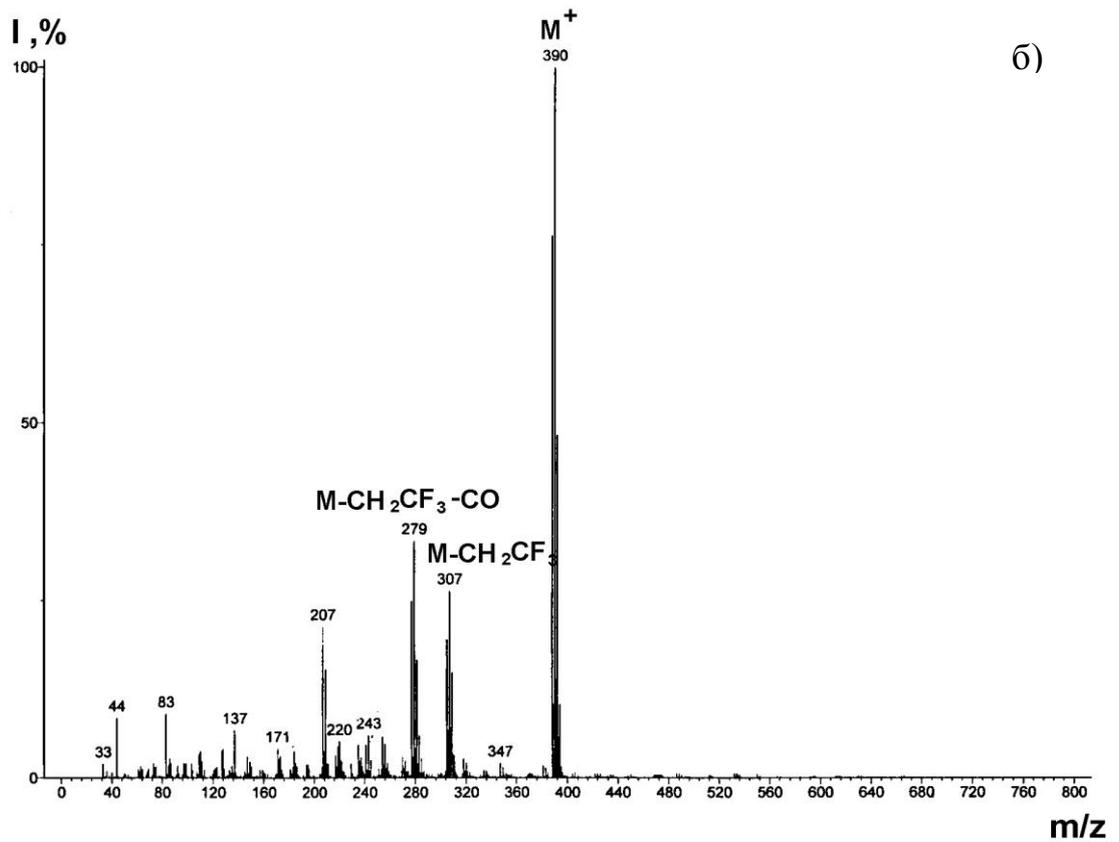
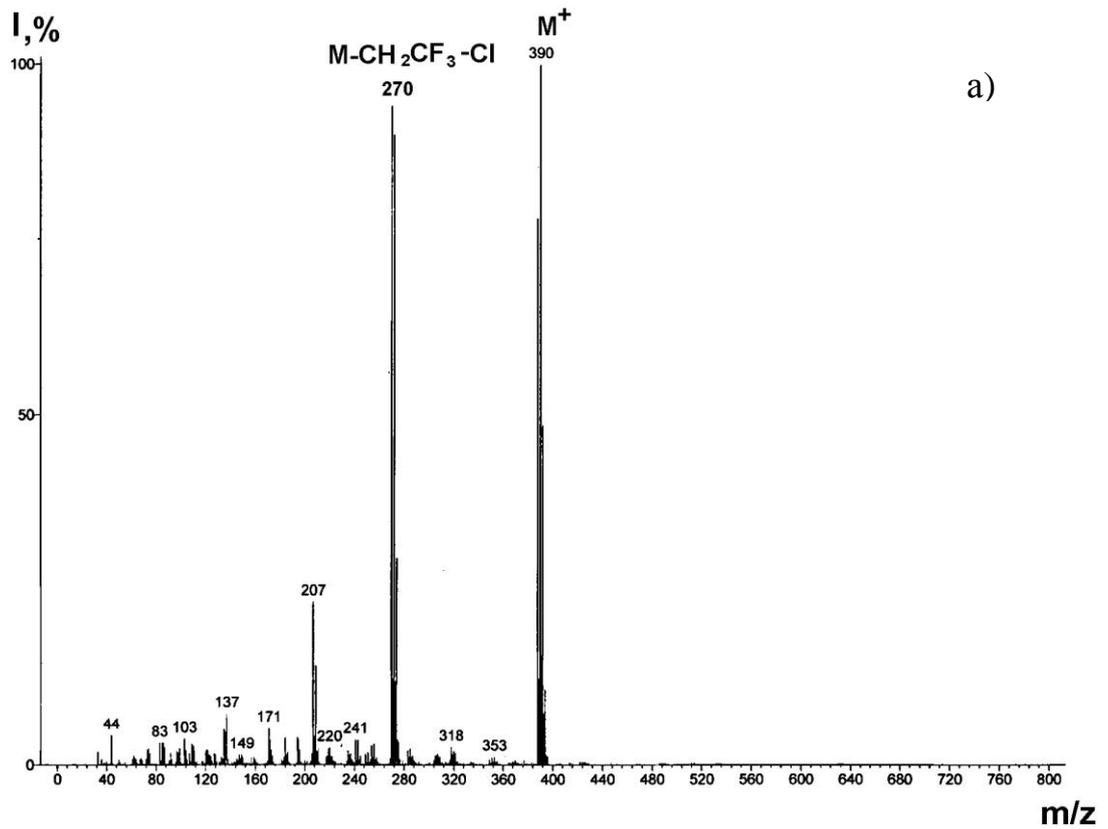


Рисунок 3.82 – Масс-спектры двух типов фрагментации моно(2,2,2-трифторэтокси)тетрахлорбифенилов **124** (условия ГХ/МС-2)

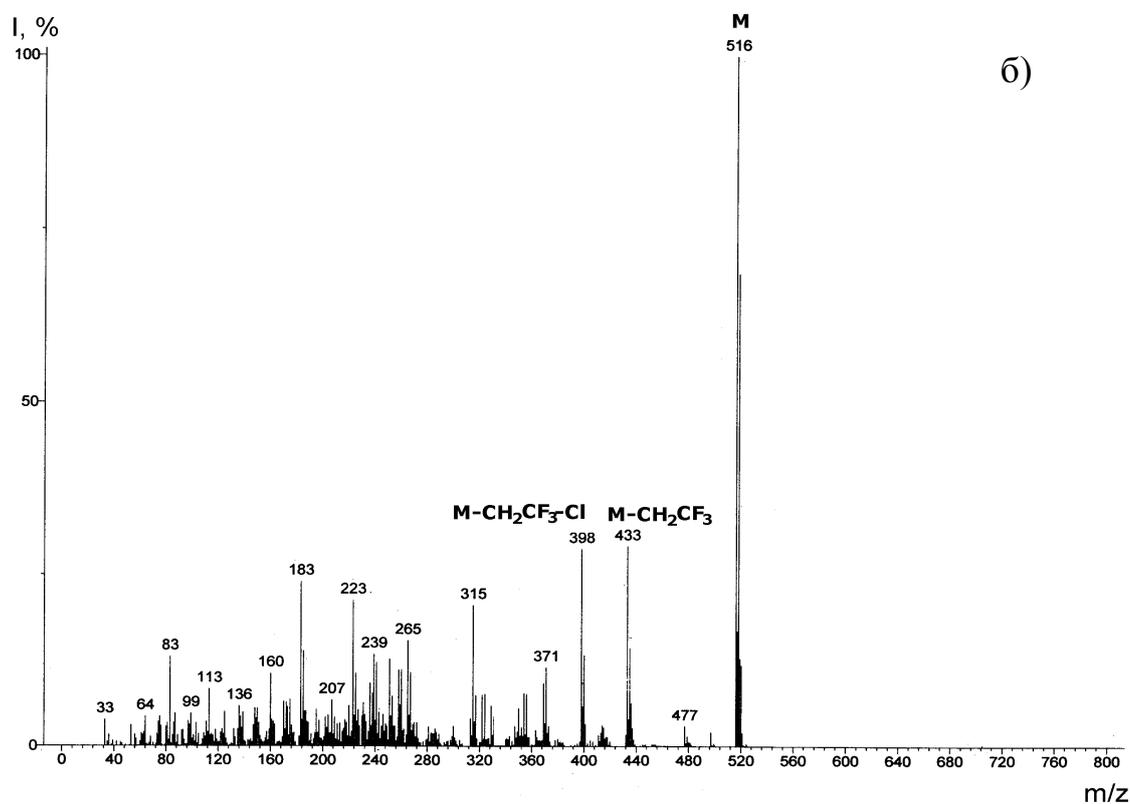
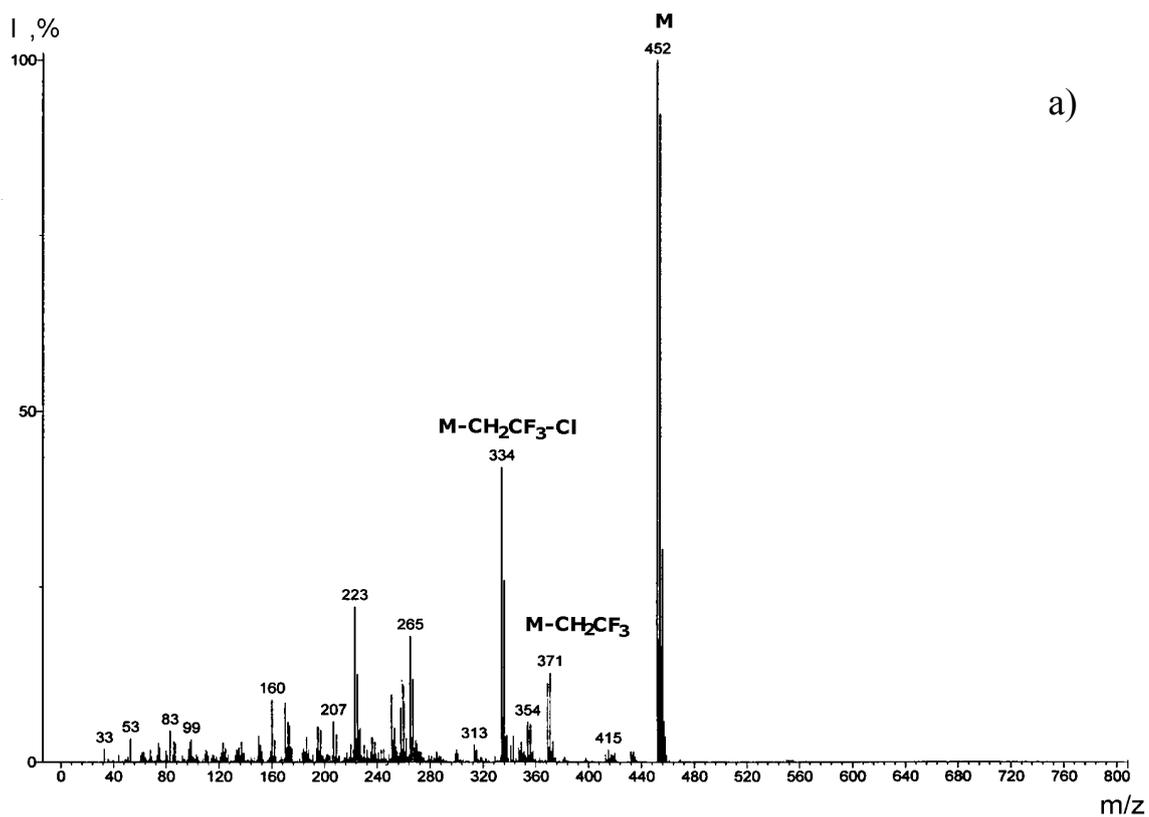


Рисунок 3.83 – Масс-спектры ди(2,2,2-трифторэтокс)трихлорбифенила **127** (а) и три(2,2,2-трифторэтокс)дихлорбифенила **129** (б) (условия ГХ/МС-2)

### 3.3.3 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в среде ДМСО и соразтворителя

Проведена идентификация производных ПХБ, образующихся в условиях добавления соразтворителя в зону реакции с алкоксидами натрия. Введение соразтворителя (спирта) приводит к упрощению процессов обезвреживания ПХБ, позволяет повысить растворимость реагентов и понизить температуру процесса.

Для проведения взаимодействия смеси «Совол» с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанола рассчитывали количество метанола необходимого для образования *in situ* метоксида натрия и оставшегося в реакторе. Исходя из полученных данных, определяли необходимый для реакции объем ДМСО. Оптимальное массовое соотношение *метанол* : *ДМСО* составило 1:8 (объемное соотношение 1:5). Температура кипения реакционной массы при загрузке всех реагентов составляла 114-115 °С [518].

Анализ результирующей смеси показал, что через 8 ч в выбранных условиях конверсия исходной смеси «Совол» составила 100%, а продуктом взаимодействия являлась смесь **Н23**, составляющими которой идентифицированы метокси-, гидрокси- и метокси(гидрокси)производные ПХБ (рисунок 3.84, таблица 3.15).

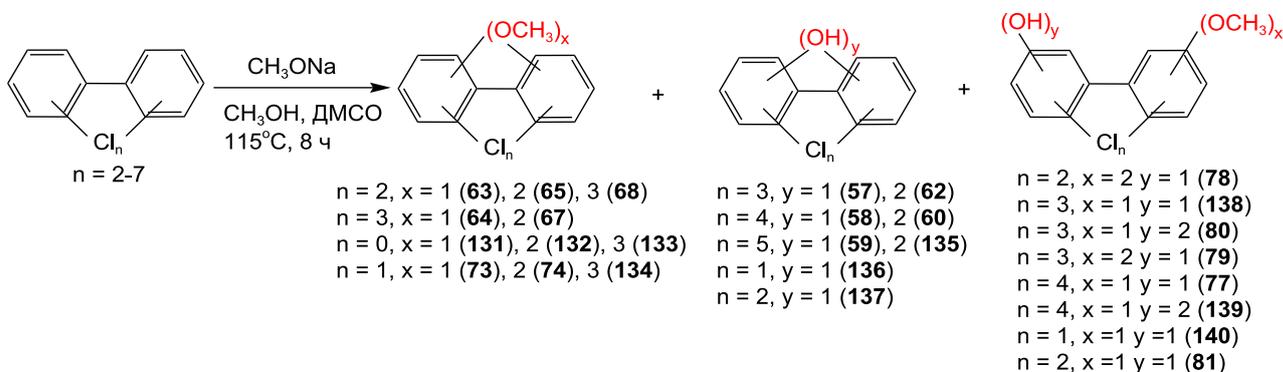


Рисунок 3.84 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол

Таблица 3.15 – Результаты взаимодействия смеси «Совол» с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол (смесь **Н23**) (массовое соотношение смесь «Совол» : метоксид натрия = 1:5, метанол-ДМСО 1:5 (об), 8 ч)

| Номер производного | Брутто-формула               | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|------------------------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>63</b>          | $C_{12}H_7Cl_2OCH_3$         | 252                     | 2              | 1,50          |
| <b>65</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$     | 282                     | 11             | 12,04         |
| <b>64</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OCH_3$         | 286                     | 7              | 5,79          |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OH$            | 272                     | 4              | 4,85          |
| <b>68</b>          | $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$     | 312                     | 5              | 1,69          |
| <b>67</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$     | 316                     | 2              | 0,50          |
| <b>62</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$        | 288                     | 5              | 0,86          |
| <b>58</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OH$            | 306                     | 15             | 31,14         |
| <b>78</b>          | $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2OH$   | 298                     | 6              | 2,56          |
| <b>138</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)OH$     | 302                     | 17             | 19,99         |
| <b>60</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$        | 322                     | 11             | 11,22         |
| <b>59</b>          | $C_{12}H_4Cl_5OH$            | 340                     | 3              | 0,70          |
| <b>80</b>          | $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)(OH)_2$ | 318                     | 1              | 0,08          |
| <b>79</b>          | $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_2(OH)$ | 332                     | 5              | 1,49          |
| <b>77</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)(OH)$   | 336                     | 10             | 3,37          |
| <b>139</b>         | $C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)(OH)_2$ | 352                     | 1              | 2,13          |
| <b>135</b>         | $C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$        | 356                     | 1              | 0,09          |

Суммарная площадь пиков метоксипроизводных составила 21,5%, метокси(гидрокси)производных 29,7%, гидроксипроизводных ПХБ 49,8% от общей площади пиков всех продуктов (таблица 3.15). На рисунке 3.85 представлена хроматограмма смеси **Н23**. Масс-спектры образованных производных ПХБ соответствуют масс-спектрам подобных соединений, описанных ранее.

При проведении взаимодействия с меньшим мольным соотношением реагентов смесь «Совол» : метоксид натрия равном 1:4 и метанол : ДМСО

равном 1:3 полная конверсия исходной смеси ПХБ достигается в течение 10 ч при температуре 115 °С [519].

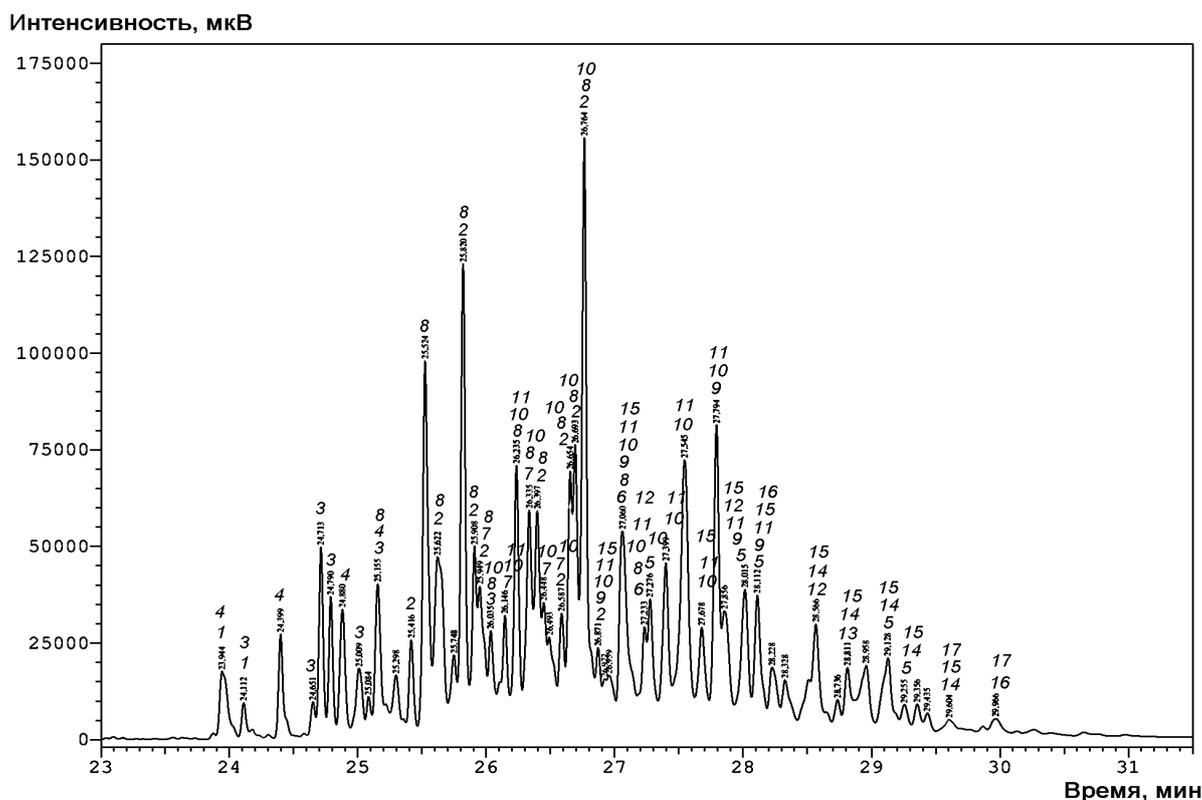


Рисунок 3.85 – Хроматограмма смеси **N23**:

- 1 – метоксидихлорбифенилы **63**, 2 – диметоксидихлорбифенилы **65**,  
 3 – метокситрихлорбифенилы **64**, 4 – гидрокситрихлорбифенил **57**,  
 5 – триметоксидихлорбифенилы **68**, 6 – диметокситрихлорбифенилы **67**,  
 7 – дигидрокситрихлор-бифенилы **62**, 8 – гидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
 9 – диметокси(гидроксидихлорбифенилы **78**,  
 10 – метокси(гидрокси)-трихлорбифенилы **138**,  
 11 – гигидрокситетра-хлорбифенилы **60**, 12 – гидроксипентахлорбифенилы **59**,  
 13 – метокси(дигидрокси)трихлорбифенилы **80**,  
 14 – диметокси(гидрокси)три-хлорбифенилы **79**,  
 15 – метокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **77**,  
 16 – метокси(дигидрокси)тетрахлорбифенилы **139**,  
 17 – дигидроксипентахлорбифенилы **135** (условия ГХ-ПВД-3)

Продуктом реакции является смесь **Н24**, качественный и количественный состав которой аналогичен описанному выше для смеси **Н23**.

При применении аналогичного подхода для смеси «Трихлорбифенил» установлено, что максимальная конверсия этой смеси ПХБ составила 92% [518] при взаимодействии с метоксидом натрия при соотношении смесь «Трихлорбифенил» : метоксид натрия равном 1:12 при прочих равных условиях (объемное соотношение метанол : ДМСО равное 1:5, 114-115 °С, 8 ч). Основными продуктами реакции (смесь **Н25**) так же идентифицированы гидрокси- (32,4%), метокси- (44,6%), метокси(гидрокси)производные (9,5%) (таблица 3.16, рисунок 3.86).

Таблица 3.16 – Результаты взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол (смесь **Н25**) (соотношение смесь «Трихлорбифенил» : метоксид натрия = 1:12, метанол-ДМСО 1:5 (об), 8 ч)

| Номер производного | Брутто-формула             | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|----------------------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>63</b>          | $C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$     | 252                     | 11             | 20,67         |
| <b>65</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$   | 282                     | 11             | 2,23          |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_6Cl_3(OH)$        | 272                     | 15             | 6,43          |
| <b>58</b>          | $C_{12}H_5Cl_4(OH)$        | 306                     | 3              | 0,47          |
| <b>138</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)(OH)$ | 302                     | 5              | 0,27          |
| <b>131</b>         | $C_{12}H_9OCH_3$           | 184                     | 3              | 0,78          |
| <b>132</b>         | $C_{12}H_8(OCH_3)_2$       | 214                     | 1              | 0,33          |
| <b>73</b>          | $C_{12}H_8Cl(OCH_3)$       | 218                     | 8              | 12,67         |
| <b>136</b>         | $C_{12}H_8Cl(OH)$          | 204                     | 1              | 0,68          |
| <b>133</b>         | $C_{12}H_7(OCH_3)_3$       | 244                     | 1              | 0,48          |
| <b>74</b>          | $C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$     | 248                     | 5              | 6,94          |
| <b>137</b>         | $C_{12}H_7Cl_2(OH)$        | 238                     | 18             | 24,80         |
| <b>140</b>         | $C_{12}H_7Cl(OCH_3)(OH)$   | 234                     | 3              | 1,24          |
| <b>134</b>         | $C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$     | 278                     | 2              | 0,51          |
| <b>81</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)(OH)$ | 268                     | 19             | 8,04          |

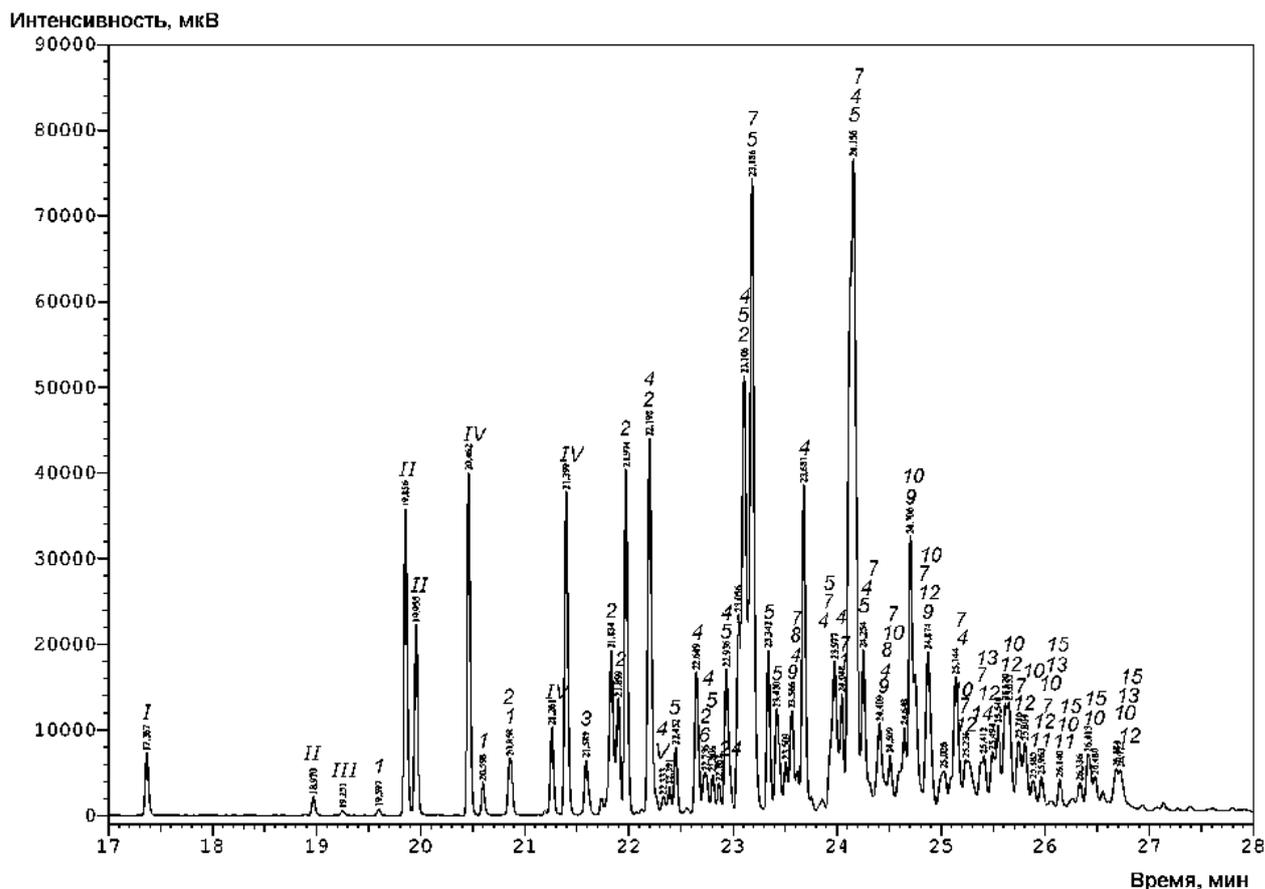


Рисунок 3.86 – Хроматограмма смеси **N25**:

*I* – бифенил, *II* – хлорбифенилы, *III* – дибензофуран, *IV* – дихлорбифенилы, *V* – трихлорбифенилы, *1* – метоксибифенилы **131**, *2* – метоксихлорбифенилы **73**,  
*3* – гидроксихлорбифенил **136**, *4* – гидроксидихлорбифенилы **137**,  
*5* – метоксидихлорбифенилы **63**, *6* – диметоксибифенилы **132**,  
*7* – гидрокситрихлорбифенил **57**, *8* – метокси(гидрокси)хлорбифенилы **140**,  
*9* – диметоксихлорбифенилы **74**, *10* – метокси-(гидрокси)дихлорбифенилы **81**,  
*11* – триметоксихлорбифенилы **134**, *12* – диметоксидихлор-бифенилы **65**,  
*13* – гидрокситетрахлорбифенилы **58**, *14* – триметоксибифенилы **133**,  
*15* – метокси(гидрокси)трихлорбифенилы **138** (условия ГХ-ПИД-3)

Масс-спектры обнаруженных гидрокси-, метокси-, метокси(гидрокси)-производных ПХБ соответствуют масс-спектрам подобных соединений, описанных выше.

Подобные результаты получены при проведении взаимодействия смеси «Совол» с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол при мольном соотношении смесь «Совол» : гидроксид калия : этанол : ДМСО равном 1:4:8:20, температуре 150 °С и времени реакции 2 ч (рисунок 3.87) [520].

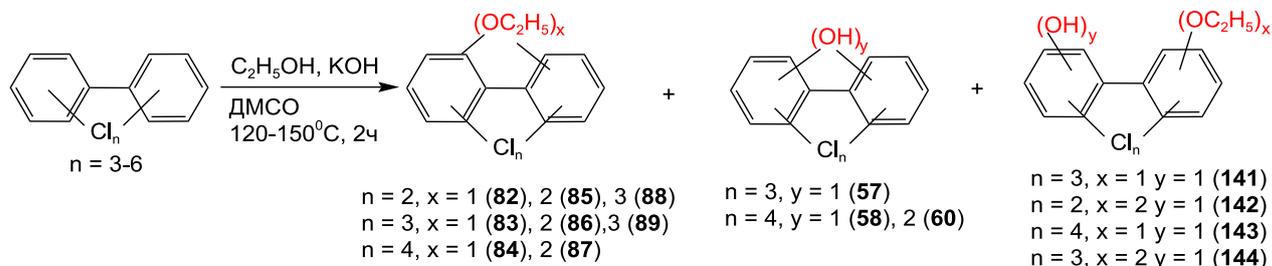


Рисунок 3.87 – Схема взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол

Анализ продуктов такого взаимодействия (смесь **Н26**) показал, что в результирующей смеси остается менее 1% исходных тетрахлорбифенилов, а основными продуктами идентифицированы с использованием полученной библиотеки масс-спектров этокси-, гидрокси- и этокси(гидрокси)производные ПХБ, суммарная площадь пиков которых составила 42,3, 31,1 и 25,1%, соответственно (таблица 3.17, рисунок 3.88).

Таблица 3.17 – Результаты взаимодействия смеси «Совол» с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол (смесь **Н26**) (соотношение смесь «Совол» : гидроксид калия : этанол : ДМСО = 1:4:8:20, 2 ч, 150 °С)

| Номер производного | Брутто-формула             | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|----------------------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>82</b>          | $C_{12}H_7Cl_2OC_2H_5$     | 266                     | 5              | 1,8           |
| <b>85</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OC_2H_5$     | 310                     | 16             | 7,9           |
| <b>88</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OC_2H_5$     | 354                     | 13             | 7,1           |
| <b>83</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$ | 300                     | 14             | 12,4          |
| <b>86</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$ | 344                     | 17             | 9,2           |
| <b>89</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)_2$ | 388                     | 1              | 0,9           |
| <b>84</b>          | $C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_3$ | 334                     | 5              | 1,8           |

Продолжение таблицы 3.17

| Номер производного | Брутто-формула               | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|------------------------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>87</b>          | $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_3$   | 378                     | 2              | 1,2           |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OH$            | 272                     | 7              | 4,4           |
| <b>58</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OH$            | 306                     | 16             | 25,8          |
| <b>60</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$        | 322                     | 3              | 0,9           |
| <b>141</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)OH$   | 316                     | 15             | 15,0          |
| <b>142</b>         | $C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_2OH$ | 326                     | 4              | 2,3           |
| <b>143</b>         | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)OH$   | 350                     | 14             | 6,7           |
| <b>144</b>         | $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_2OH$ | 360                     | 1              | 1,1           |

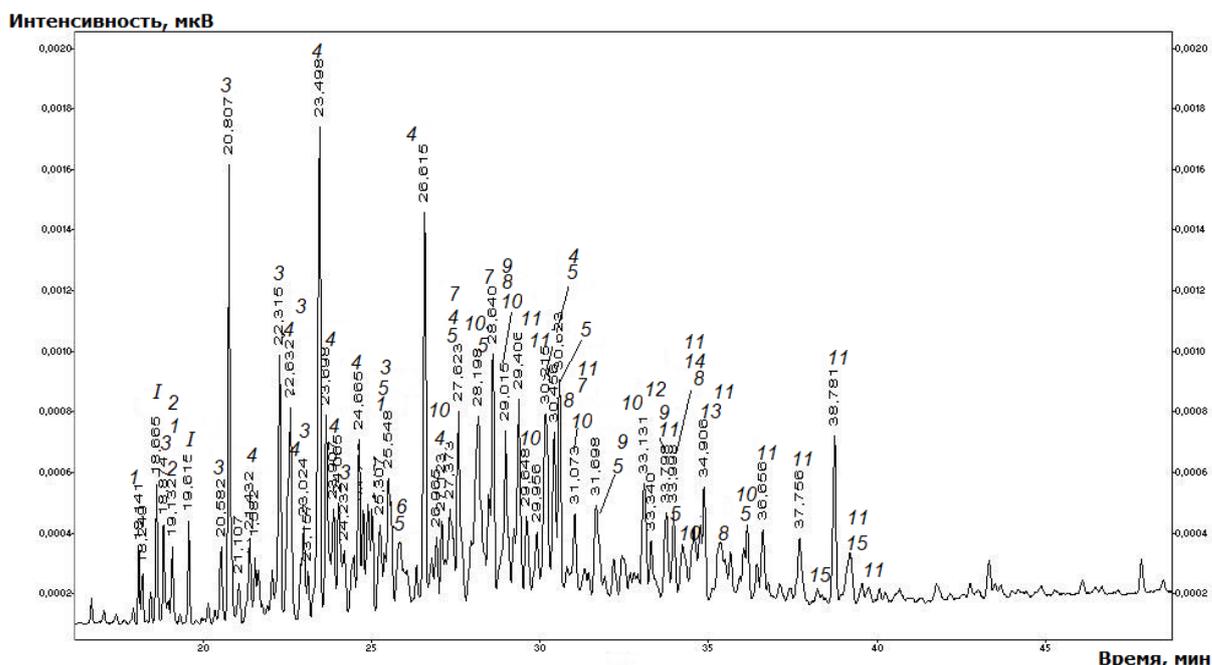


Рисунок 3.88 – Хроматограмма смеси Н26:

- 1 – тетрахлорбифенилы, 1 – гидрокситрихлорбифенилы **57**,  
 2 – этоксидихлорбифенилы **82**, 3 – этокситрихлорбифенилы **83**,  
 4 – гидрокситетрахлорбифенилы **58**, 5 – этокси(гидрокси)трихлорбифенилы **141**,  
 6 – этокситетрахлорбифенилы **84**, 7 – диэтоксидихлорбифенилы **85**,  
 8 – этокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **143**,  
 9 – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**, 10 – диэтокситрихлорбифенилы **86**,  
 11 – триэтоксидихлорбифенилы **88**, 12 – диэтокси(гидрокси)дихлорбифенилы **142**,  
 13 – диэтокси(гидрокси)трихлорбифенилы **144**,  
 14 – диэтокситетрахлорбифенилы **87**, 15 – триэтокситрихлорбифенилы **89**  
 (условия ГХ-ПВД-2)

Масс-спектры этокси- и гидроксипроизводных ПХБ соответствуют масс-спектрам подобных соединений описанных ранее. Для масс-спектров этокси(гидрокси)производных ПХБ характерно наличие молекулярных ионов  $[M]^+$ , которые не являются базовыми (рисунок 3.89).

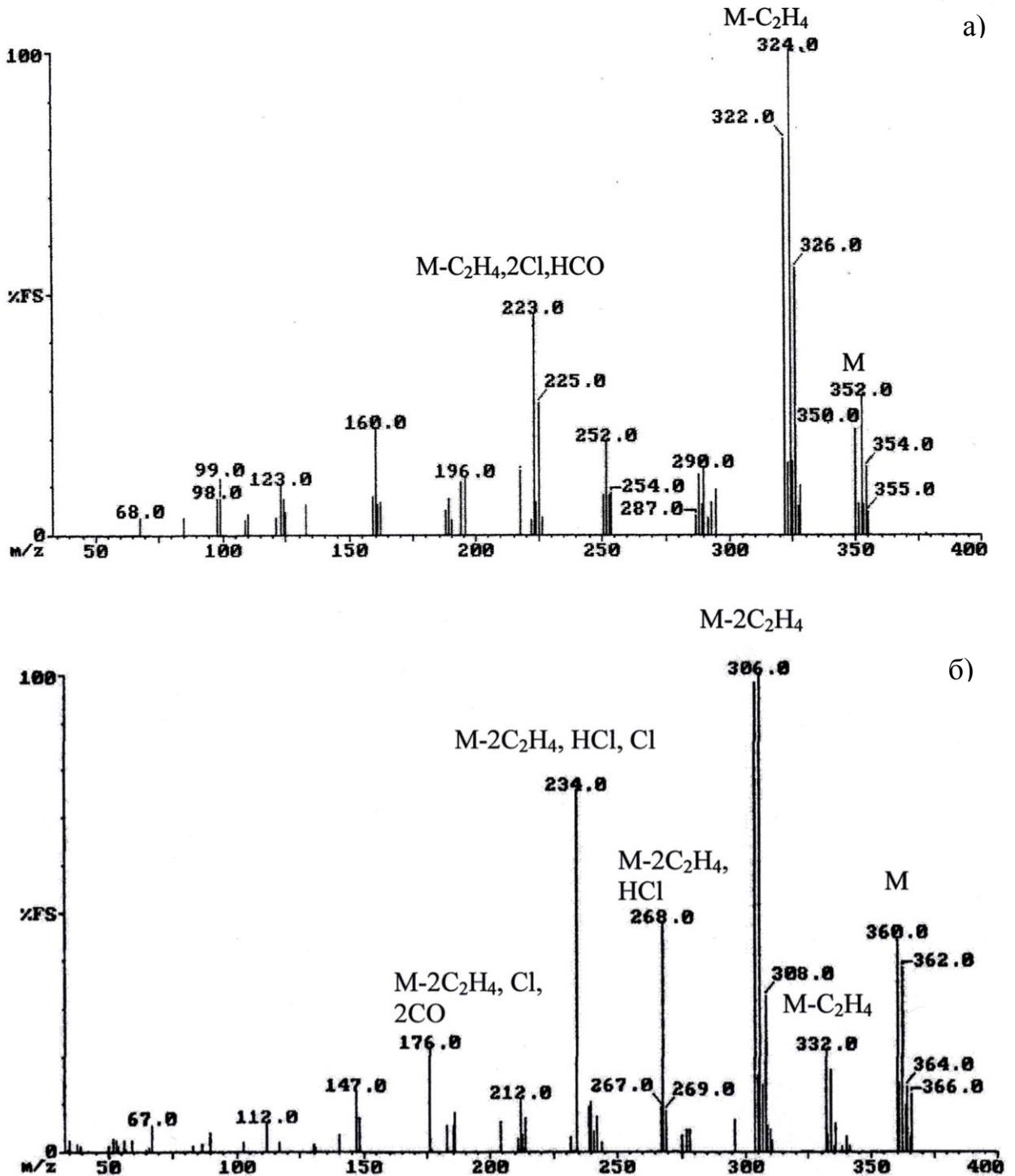


Рисунок 3.89 – Масс-спектры этокси(гидрокси)тетрахлорбифенила **143** (а).  
 диэтокси(гидрокси)трихлорбифенила **144** (б) (условия ГХ/МС-1)

Сравнение масс-спектров моно- и диэтокси(гидрокси)производных ПХБ с масс-спектрами этоксипроизводных показывает, что характер фрагментации молекулярных ионов таких производных подобен. Базовыми являются пики ионов, образующиеся при последовательном отрыве этилена в зависимости от числа внедренных этокси-групп.

Данные масс-спектров этокси(гидрокси)производных ПХБ представлены в таблице В.27.

При исследовании продуктов взаимодействия при мольном соотношении смесь ПХБ «Совол» : метоксид натрия равном 1:4 и этанол : ДМСО равном 1:3, температуре 145 °С (рисунок 3.90) [521], показано, что после 10 ч взаимодействия конверсия смеси «Совол» составила 99,7% и продуктами реакции (смесь **Н27**), кроме гидрокси- (29,4%), метокси- (2,4%) и метокси(гидрокси)производных (0,3%) ПХБ, идентифицированы этокси- (50,4%), этокси(гидрокси)- (6,5%) и метокси(этокси)производные (10,5%) ПХБ (таблица 3.18, рисунок 3.91).

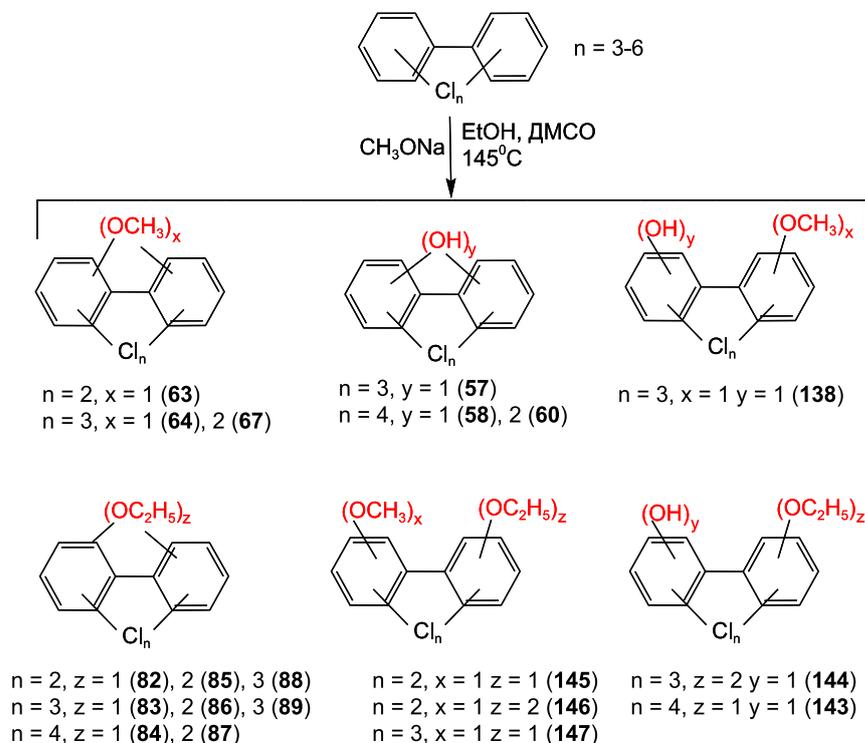


Рисунок 3.90 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол

Обнаружение в продуктах реакции этоксипроизводных ПХБ связано с протеканием процесса сольволиза, когда растворитель этанол выступает одновременно нуклеофильным агентом.

Таблица 3.18 – Данные продуктов взаимодействия смеси ПХБ «Совол» с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол (смесь **Н27**) (соотношение смесь «Совол» : метоксид натрия = 1:4 и этанол : ДМСО 1:3, 145 °С, 10 ч)

| Номер производного | Брутто-формула                    | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>63</b>          | $C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$            | 252                     | 1              | 0,11          |
| <b>64</b>          | $C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$            | 286                     | 2              | 1,34          |
| <b>67</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$          | 316                     | 2              | 0,97          |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_6Cl_3(OH)$               | 272                     | 4              | 1,43          |
| <b>58</b>          | $C_{12}H_5Cl_4(OH)$               | 306                     | 10             | 26,65         |
| <b>60</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$             | 322                     | 2              | 1,31          |
| <b>138</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)(OH)$        | 302                     | 1              | 0,27          |
| <b>82</b>          | $C_{12}H_7Cl_2(OC_2H_5)$          | 266                     | 2              | 0,48          |
| <b>85</b>          | $C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$        | 310                     | 3              | 3,49          |
| <b>88</b>          | $C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_3$        | 354                     | 5              | 6,01          |
| <b>83</b>          | $C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_5)$          | 300                     | 7              | 9,88          |
| <b>86</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$        | 344                     | 14             | 19,16         |
| <b>84</b>          | $C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_5)$          | 334                     | 7              | 11,24         |
| <b>87</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)_2$        | 378                     | 2              | 0,16          |
| <b>89</b>          | $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_3$        | 388                     | 3              | 0,21          |
| <b>145</b>         | $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)(OC_2H_5)$   | 296                     | 3              | 2,82          |
| <b>146</b>         | $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)(OC_2H_5)_2$ | 340                     | 2              | 1,30          |
| <b>147</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)(OC_2H_5)$   | 330                     | 5              | 4,21          |
| <b>144</b>         | $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_2(OH)$    | 360                     | 2              | 2,13          |
| <b>143</b>         | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)(OH)$      | 350                     | 7              | 6,55          |
| Конверсия:         |                                   |                         |                | 99,72         |

Масс-спектры гидрокси-, метокси-, метокси(гидрокси)-, этокси-, этокси(гидрокси)производных ПХБ аналогичны описанным выше. В масс-спектрах метокси(этокси)производных ПХБ присутствуют пики  $[M]^+$  с

интенсивностью 70–100% и распад  $[M]^+$  проходит путем отрыва сначала этиленовых фрагментов, а затем, в основном,  $CH_2Cl$ -групп (рисунки 3.92, 3.93).

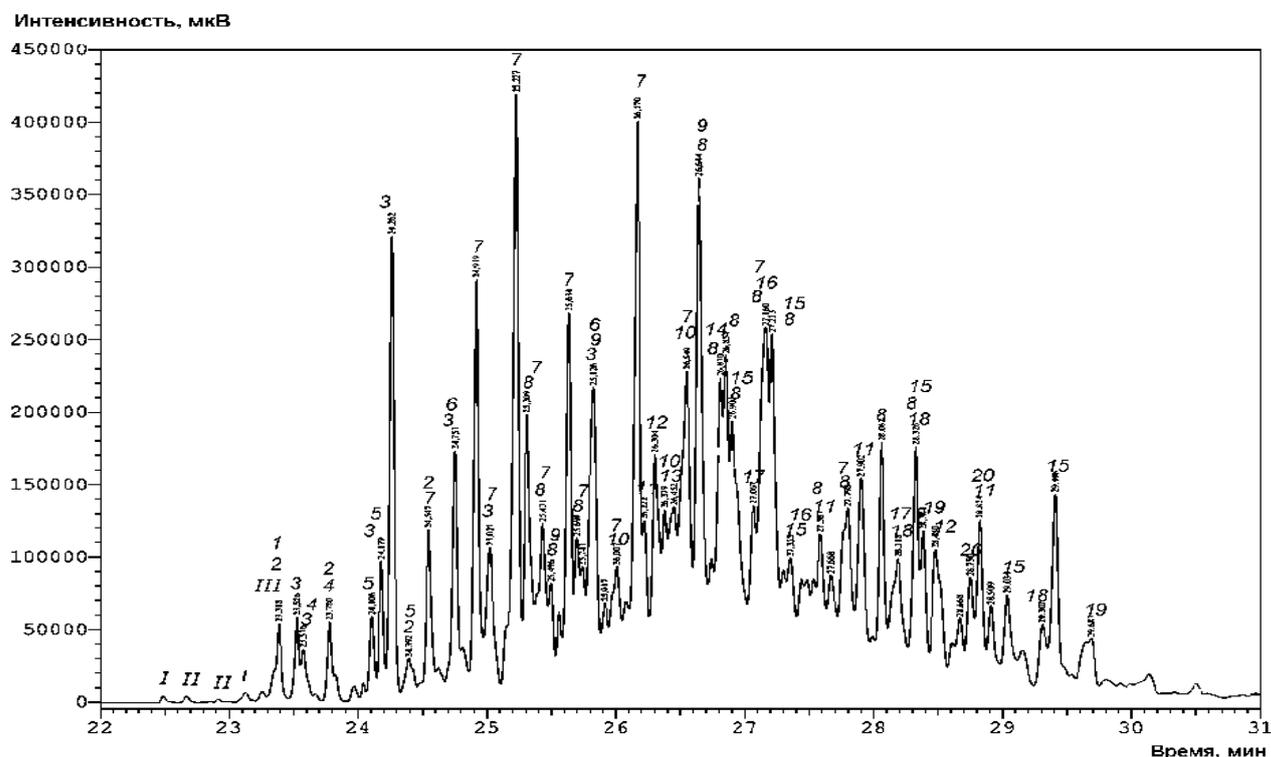


Рисунок 3.91 – Хроматограмма смеси **N27**:

- I* – дихлорбифенилы, *II* – трихлорбифенилы, *III* – тетрахлорбифенилы,  
*1* – метоксидихлорбифенилы **63**, *2* – гидрокситрихлорбифенилы **57**,  
*3* – этокситрихлорбифенилы **83**, *4* – этокси-дихлорбифенилы **82**,  
*5* – метокситрихлорбифенилы **64**, *6* – диметокситрихлор-бифенилы **67**,  
*7* – гидрокситетрахлорбифенилы **58**, *8* – диэтокситрихлорбифенилы **86**,  
*9* – диэтоксидихлорбифенилы **85**, *10* – этокситетрахлорбифенилы **84**,  
*11* – этокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **143**,  
*12* – метокси(этокси)дихлорбифенилы **145**,  
*13* – метокси(этокси)трихлорбифенилы **147**,  
*14* – метокси(гидрокси)трихлорбифенилы **138**,  
*15* – триэтоксидихлорбифенилы **88**, *16* – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**,  
*17* – метокси(диэтокси)дихлорбифенилы **146**,  
*18* – диэтокси(гидрокси)трихлорбифенилы **144**,  
*19* – триэтокситрихлорбифенилы **89**, *20* – диэтокситетрахлорбифенилы **87**  
(условия ГХ-ПВД-3)

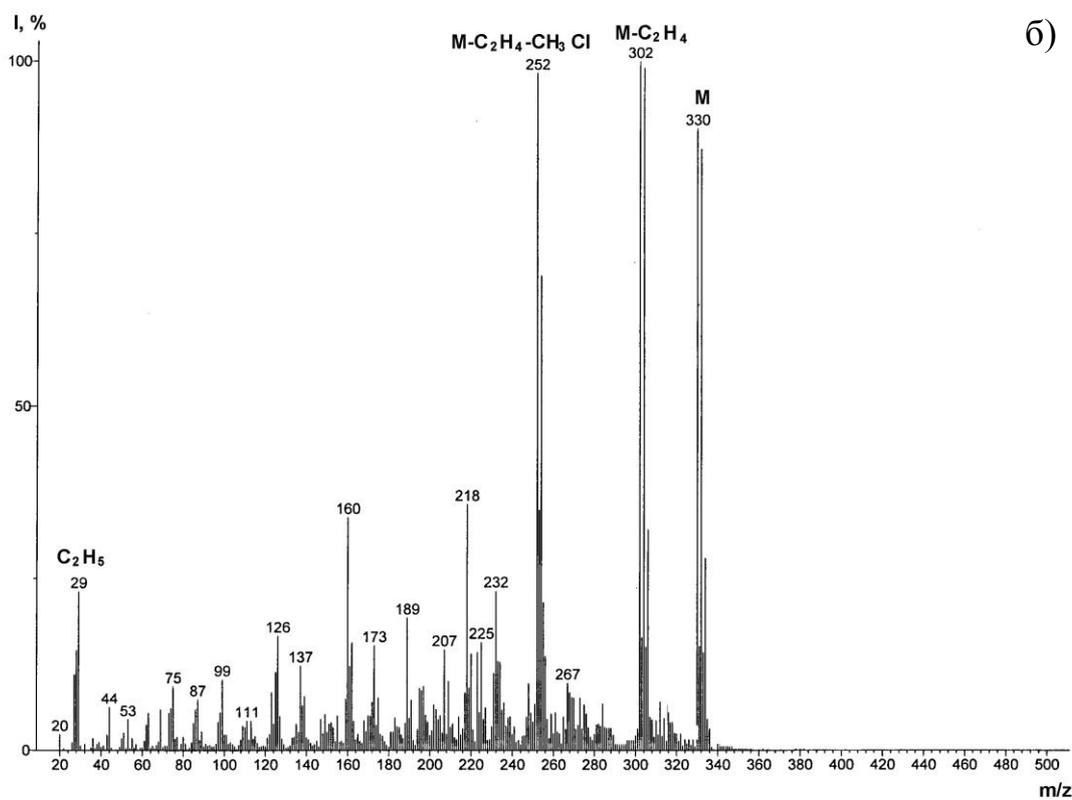
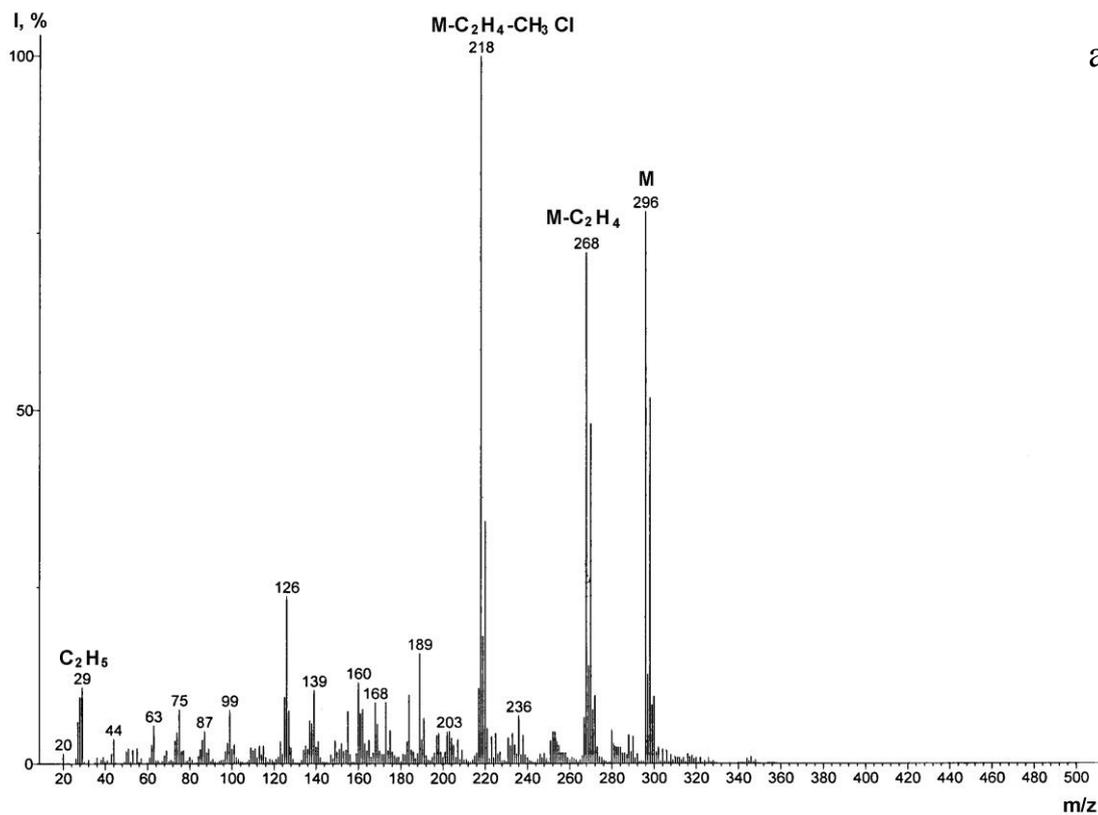


Рисунок 3.92 – Масс-спектры метокси(этокси)дихлорбифенила **145** (а), метокси(этокси)трихлорбифенила **147** (б) (условия ГХ/МС-2)

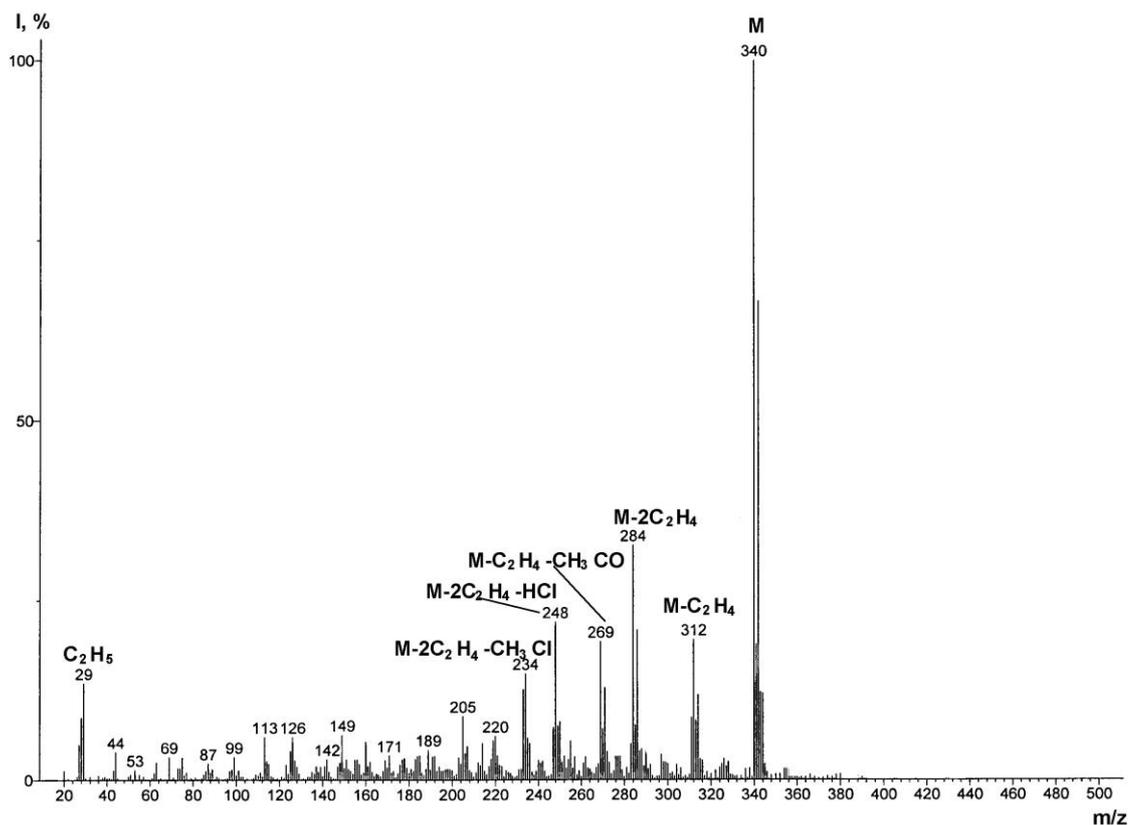


Рисунок 3.93 – Масс-спектр метокси(диэтокси)дихлорбифенила **146**  
(условия ГХ/МС-2)

Данные масс-спектров метокси(этокси)производных ПХБ представлены в таблице В.28.

Таким образом, введение соразтворителя (метилового или этилового спирта) в зону реакции ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в среде ДМСО приводит к снижению температуры реакционной массы и к 100%-ной конверсии исходных смесей ПХБ с образованием сложной смеси продуктов с доминирующим содержанием производных с гидроксигруппой.

### 3.3.4 Идентификация продуктов взаимодействий ПХБ с полиолами в присутствии щелочи

В литературе имеется несколько примеров взаимодействия конгенов ПХБ с полиолами [404–408], но идентификация результирующих продуктов не проводилась.

### 3.3.4.1 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с этиленгликолем или диэтиленгликолем

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ЭГ или ДЭГ и щелочью в среде ДМСО (120-130 °С, 3–6 ч) показал, что продуктами реакций являются, в основном, гидроксипроизводные ПХБ (рисунок 3.94) [503].

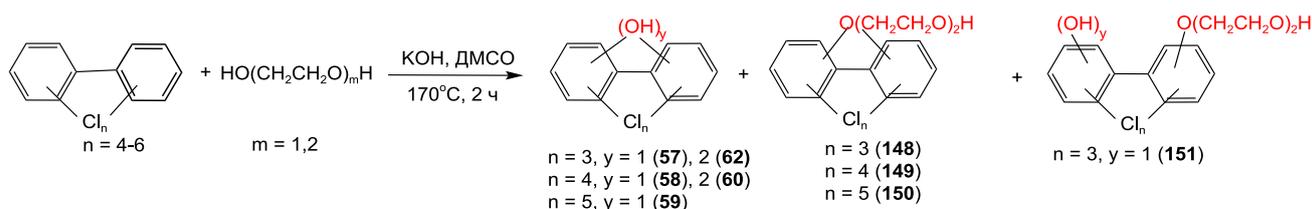


Рисунок 3.94 – Схема взаимодействия ПХБ в ЭГ (ДЭГ) и щелочью в среде ДМСО

Установлено, что при взаимодействии смеси «Совол» с ЭГ конверсия исходной смеси ПХБ составила 96%, а продуктами зарегистрированы (смесь **Н28**) тетрахлорбифенилы (4%), моно- **57–59** (91%) и дигидроксипроизводные **62, 60** (5%) ПХБ с 3–5 атомами хлора (рисунок 3.95), масс-спектры которых соответствуют описанным ранее для подобных производных.

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ДЭГ (смесь **Н29**) показано, что реакция проходит с 98%-ой конверсией исходной смеси ПХБ (остаются частично прореагировавшие тетрахлорбифенилы). В реакции образуются моно- **57–59** (81%) и дигидроксипроизводные **60, 62** ПХБ (12%), с наибольшим содержанием моногидрокситетрахлорбифенилов **58**. Также регистрировались соединения, элюирующиеся с большими временами удерживания, чем гидроксипроизводные ПХБ, и соответствующие (диэтиленгликокси)-трихлорбифенилам **148**, (диэтиленгликокси)тетрахлорбифенилам **149**, (диэтиленгликокси)пентахлорбифенилам **150** и диэтиленгликокси(гидрокси)-трихлорбифенилам **151** (суммарно 5%) (рисунок 3.96).

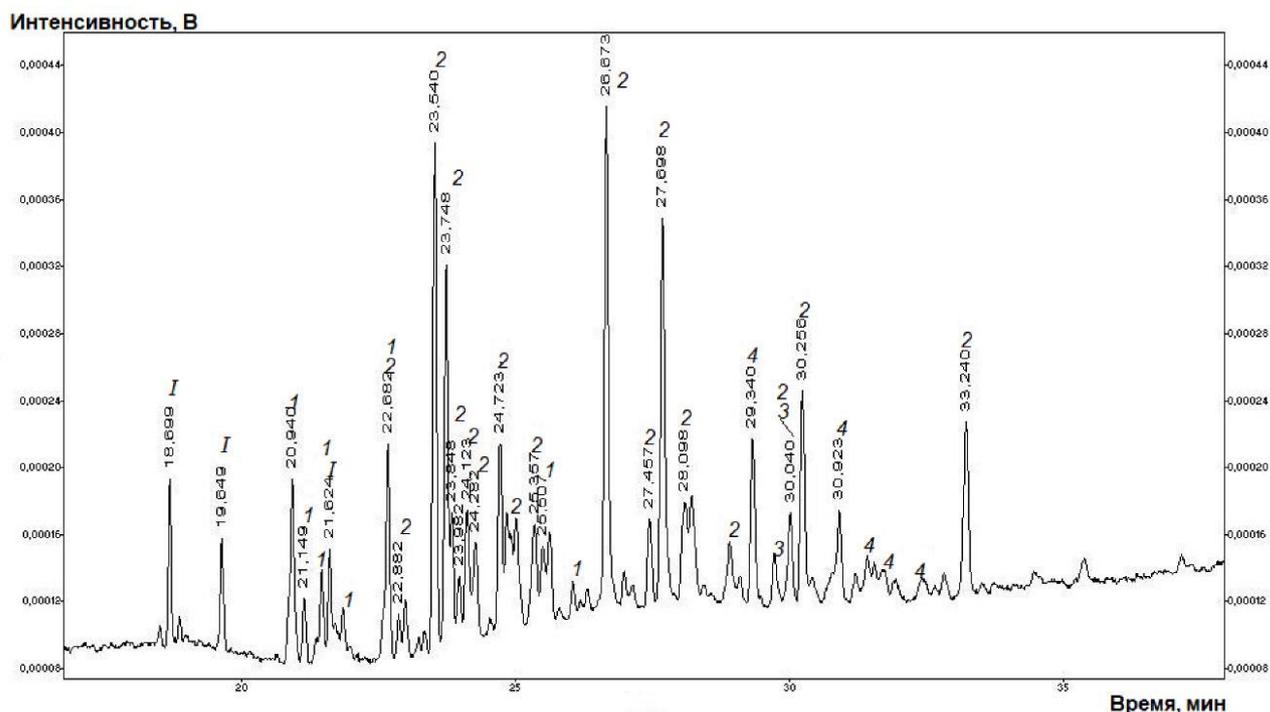


Рисунок 3.95 – Хроматограмма смеси **H28**:

*I* – тетрахлорбифенилы, *1* – моногидрокситрихлорбифенилы **57**,  
*2* – моногидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
*3* – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**,  
*4* – моногидроксипентахлорбифенилы **59** (условия ГХ-ПВД-2)

Масс-спектры зарегистрированных гидроксипроизводных ПХБ соответствуют масс-спектрам подобных соединений, представленным ранее.

Масс-спектры (диэтиленгликокси)три-, -тетра- и -пентахлорбифенилов характеризуются наличием пиков  $[M]^+$  низкой интенсивности (рисунок 3.97). Характеристичными пиками являются пики ионов с  $m/z$  89  $[CH_2CH_2OCH_2CH_2OH]^+$  и  $m/z$  45  $[CH_2CH_2OH]^+$ , последние являются базовыми. Фрагментация молекулярного иона проходит путем отрыва  $CH_2CHOCH_2CH_2O$ -группы от  $[M]^+$  с образованием пиков ионов гидрокситри- или -тетрахлорбифенилов, соответственно.

В масс-спектрах диэтиленгликокси(гидрокси)трихлорбифенилов (рисунок 3.98) регистрируются пики молекулярных ионов  $[M]^+$ , от которых первоначально происходит характерный отрыв  $CH_2CHOCH_2CH_2O$ -группы с регистрацией пик иона  $[HOC_{12}H_5Cl_3OH]^+$  средней интенсивности.

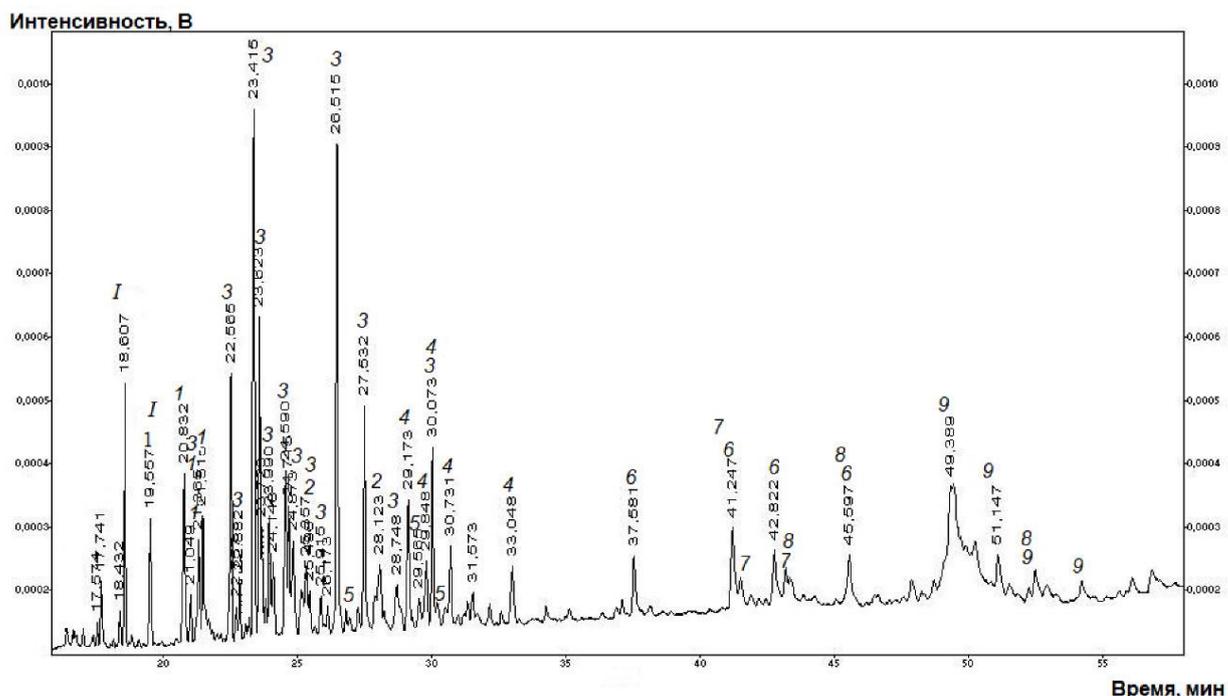


Рисунок 3.96 – Хроматограмма смеси **H29**:

- I* – тетрахлорбифенилы, *1* – моногидрокситрихлорбифенилы **57**,  
 2 – дигидрокситрихлорбифенилы **62**, 3 – моногидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
 4 – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**,  
 5 – моногидроксипентахлорбифенилы **59**,  
 6 – (диэтиленгликоокси)трихлорбифенилы **148**,  
 7 – (диэтиленгликоокси)тетрахлорбифенилы **149**,  
 8 – (диэтиленгликоокси)пентахлорбифенилы **150**,  
 9 – диэтиленгликоокси(гидрокси)трихлорбифенилы **151** (условия ГХ-ПИД-2)

Данные масс-спектров диэтиленгликокси- и диэтиленгликокси(гидрокси)-производных ПХБ представлены в таблице В.29.

### 3.3.4.2 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с неопентилгликолем

В продолжение исследований продуктов взаимодействия ПХБ с полиатомными спиртами изучено взаимодействие смеси «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО [522, 523].

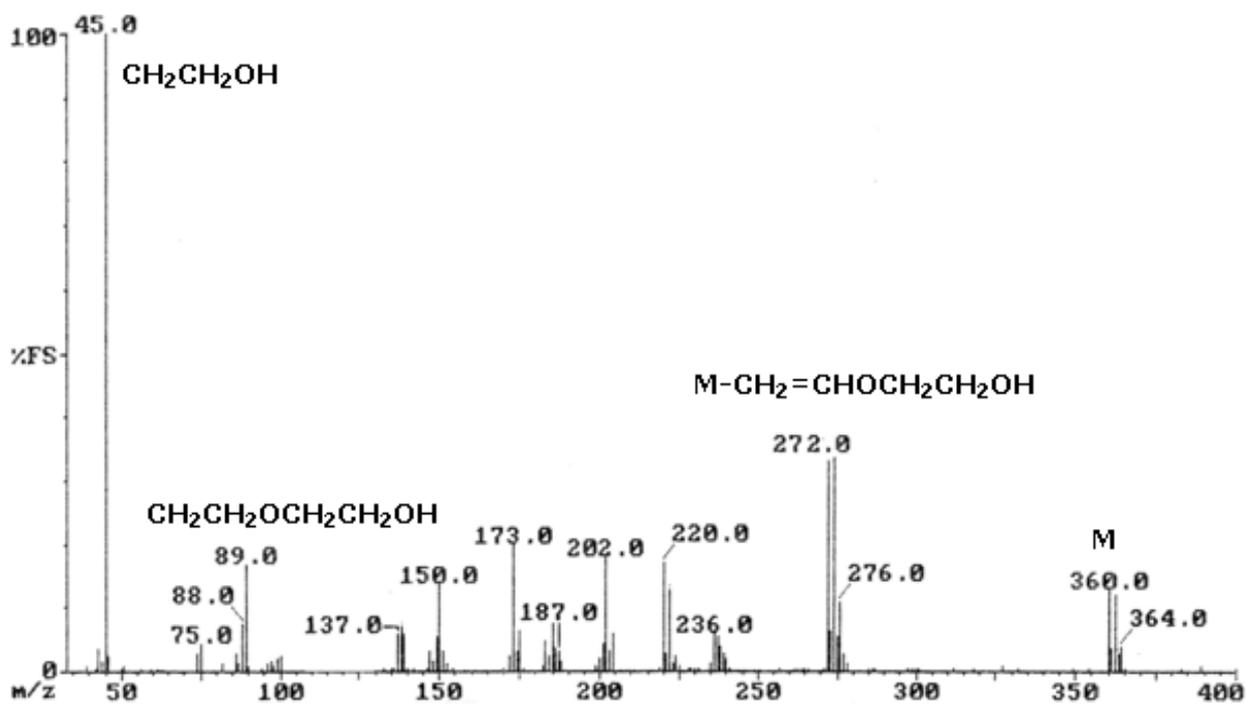


Рисунок 3.97 – Масс-спектр (диэтиленгликокси)трихлорбифенила **148**  
(условия ГХ/МС-1)

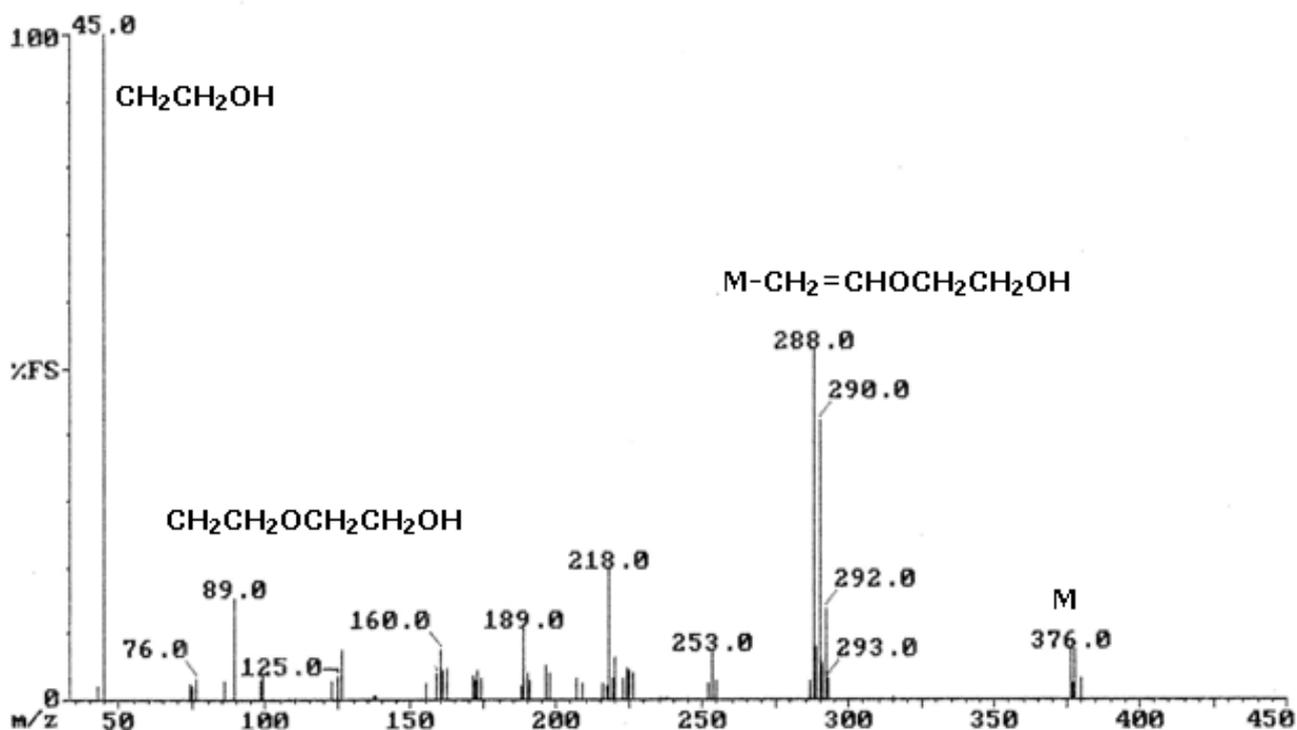


Рисунок 3.98 – Масс-спектр диэтиленгликокси(гидрокси)трихлорбифенила **151**  
(условия ГХ/МС-1)

Показано, что НПГ в течение 2 ч при температуре 150 °С в присутствии гидроксида натрия в среде ДМСО подвергается диспропорционированию, образуя метанол, *изо*-бутанол и 2-метил-1,3-бутадиен.

Идентификацию провели с привлечением базы масс-спектров NIST14 и анализа индивидуальных соединений.

Взаимодействие смеси «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия проводили при мольном соотношении *смесь «Совол»* : *НПГ* : *гидроксид натрия* равном 1:3:3 в среде ДМСО и температуре 150 °С (рисунок 3.99).

Оптимальная температура и время реакции определены анализом проб, которые отбирали из реакционной смеси через каждые 30 мин. Установлено, что за 11 ч достигается 100%-ная конверсия исходной смеси ПХБ (рисунок 3.100).

Анализ продуктов взаимодействия (смесь **Н30**) показывает, что состав полученных смесей сложен, число пиков на хроматограммах значительно увеличилось по сравнению с хроматограммой исходной смеси ПХБ «Совол» (рисунок 3.100). Во многих случаях отмечено совместное элюирование нескольких соединений. Получено более 30 новых типов производных ПХБ, различающихся как количеством оставшихся атомов хлора, так и природой замещающей группы.

Основное направление такого взаимодействия – замещение одного атома хлора в конгенерах ПХБ на неопентилгликолокси-группу. Конкурирующим процессом является образование гидроксипроизводных ПХБ. Кроме того, образуются производные на основе продуктов диспропорционирования НПГ (метанола и *изо*-бутанола). Установлено, что трихлорбифенилы дают только монозамещенные производные; тетрахлорбифенилы претерпевают как моно-, так и дизамещение; пентахлорбифенилы в условиях реакции трансформируются в продукты моно-, ди- и тризамещения; гексахлорбифенилы подвергаются еще более глубокому замещению, образуя продукты от ди- до тетразамещения (рисунок 3.99).

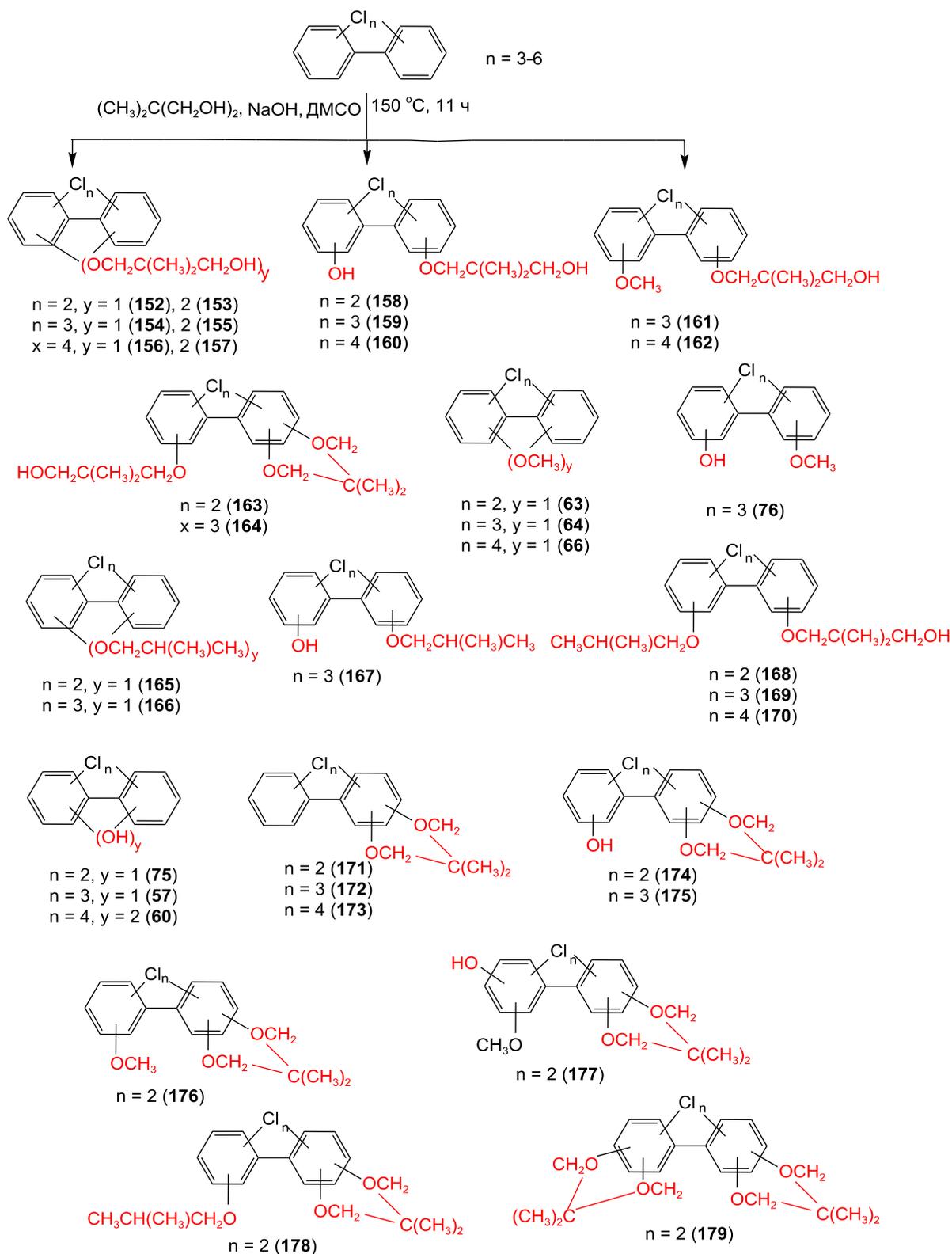


Рисунок 3.99 – Схема взаимодействия ПХБ с НПГ и щелочью в среде ДМСО

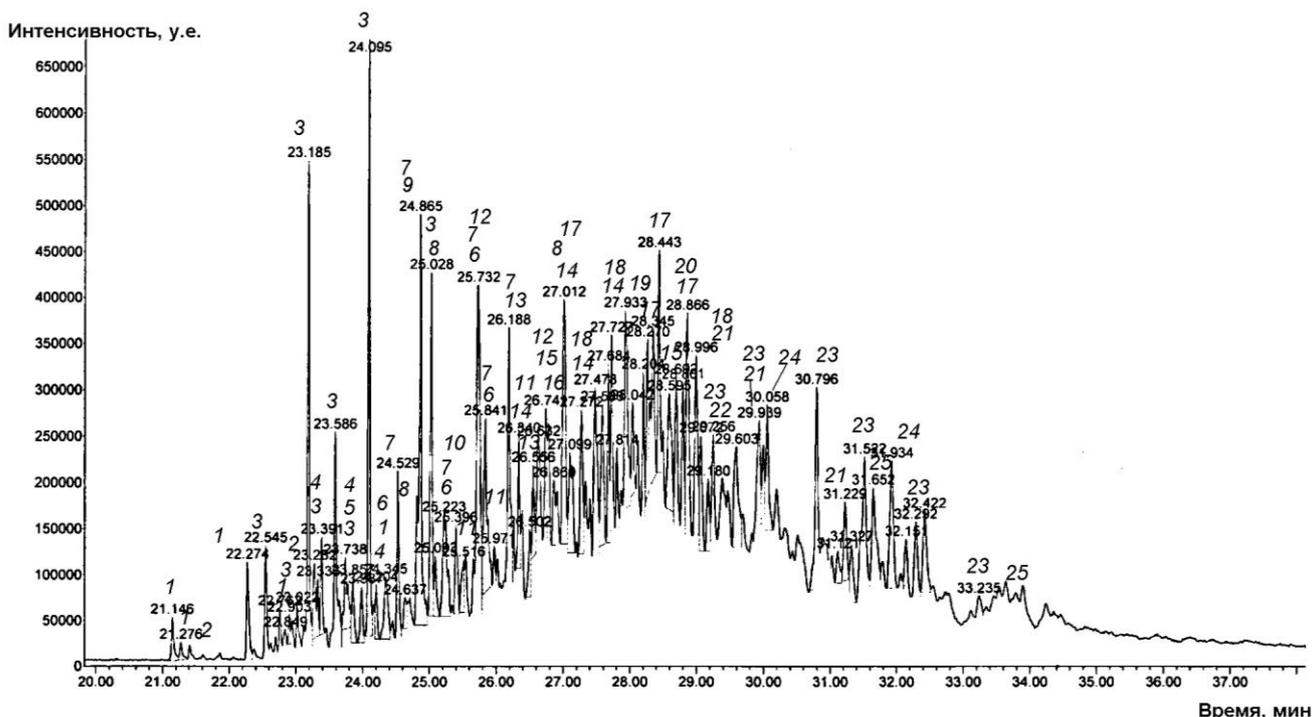


Рисунок 3.100 – Хроматограмма смеси Н30:

- 1 – гидрокситрихлорбифенилы **75**, 2 – метоксидихлорбифенилы **63**,  
 3 – гидрокситетрахлорбифенилы **57**, 4 – *изо*-бутокситрихлорбифенилы **166**,  
 5 – метокси(гидрокси)трихлорбифенилы **76**,  
 6 – *изо*-бутоксигидрокси)трихлорбифенилы **167**, 7 – производное **171**,  
 8 – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**, 9 – производное **172**,  
 10 – производное **177**, 11 – неопентилгликолоксидихлорбифенилы **152**,  
 12 – неопентилгликолокситрихлорбифенилы **154**, 13 – производное **174**,  
 14 – производное **175**, 15 – *изо*-бутоксигидрокси)неопентилгликолоксидихлорбифенилы **168**,  
 16 – неопентилгликолокси(гидрокси)дихлорбифенилы **158**,  
 17 – неопентилгликолокси(гидрокси)трихлорбифенилы **159**,  
 18 – производное **178**, 19 – метокси(неопентилгликолокси)трихлорбифенилы **161**,  
 20 – *изо*-бутоксигидрокси)неопентилгликолокси)трихлорбифенилы **169**,  
 21 – производное **179**, 22 – неопентилгликолокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **160**,  
 23 – производное **163**, 24 – динеопентилгликолоксидихлорбифенилы **153**,  
 25 – динеопентилгликолокситрихлорбифенилы **155** (условия ГХ/МС-2)

Наибольший вклад в смесь продуктов вносят гидроксипроизводные ПХБ (52,1%), примерно половина из них является продуктами обмена атомов хлора только на гидроксигруппы **57,60,75** (31,9%), другая часть (20,2%) представляет собой производные смешанного типа с гидроксигидрокси)заместителями **158-160,76,167,174,175,177**. В качестве алкоксипроизводных зарегистрированы

соединения с метокси- **63,64,66**, изо-бутокси- **165,166** и неопентилгликолоксигруппами **152-157**. Кроме того, имеются производные, образованные при замещении одной молекулой неопентилгликоля двух вицинальных атомов хлора в одном **171-173** или двух **179** ядрах ПХБ. Результаты анализа смеси **Н30** приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Результаты взаимодействия смеси «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (смесь **Н30**) (соотношение смесь «Совол» : НПГ : гидроксид натрия = 1:3:3, 150 °С, 11 ч)

| Номер производного | Структурная формула                       | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|---|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>152</b>         | $C_{12}H_7Cl_2OC_5H_{10}OH$               | 324                     | 2              | 0,1           |
| <b>153</b>         | $C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)_2$           | 426                     | 5              | 4,7           |
| <b>154</b>         | $C_{12}H_6Cl_3OC_5H_{10}OH$               | 358                     | 4              | 3,2           |
| <b>155</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)_2$           | 460                     | 2              | 0,4           |
| <b>158</b>         | $C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OH$           | 340                     | 3              | 1,2           |
| <b>159</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OH$           | 374                     | 7              | 11,2          |
| <b>160</b>         | $C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OH$           | 408                     | 2              | 1,5           |
| <b>161</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OCH_3$        | 388                     | 4              | 1,6           |
| <b>163</b>         | $C_{12}H_5Cl_2(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$ | 424                     | 6              | 10,7          |
| <b>63</b>          | $C_{12}H_7Cl_2OCH_3$                      | 252                     | 2              | 1,9           |
| <b>63</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OCH_3$                      | 286                     | 1              | <0,1          |
| <b>66</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OCH_3$                      | 320                     | 1              | 0,1           |
| <b>76</b>          | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)OH$                  | 302                     | 2              | 1,7           |
| <b>165</b>         | $C_{12}H_7Cl_2O-i-C_4H_9$                 | 294                     | 1              | <0,1          |
| <b>166</b>         | $C_{12}H_6Cl_3O-i-C_4H_9$                 | 328                     | 3              | 1,5           |
| <b>167</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(O-i-C_4H_9)OH$             | 344                     | 4              | 4,7           |
| <b>168</b>         | $C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)O-i-C_4H_9$   | 396                     | 3              | 1,9           |
| <b>169</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)O-i-C_4H_9$   | 430                     | 4              | 3,5           |
| <b>75</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OH$                         | 272                     | 3              | 2,6           |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OH$                         | 306                     | 12             | 19,5          |
| <b>60</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$                     | 322                     | 4              | 4,9           |
| <b>171</b>         | $C_{12}H_6Cl_2O_2C_5H_{10}$               | 322                     | 10             | 5,2           |

## Продолжение таблицы 3.19

| Номер производного | Структурная формула                     | Молекулярный ион, $m/z$ | Число изомеров | Содержание, % |
|--------------------|---|-------------------------|----------------|---------------|
| <b>172</b>         | $C_{12}H_5Cl_3O_2C_5H_{10}$             | 356                     | 4              | 3,5           |
| <b>174</b>         | $C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OH$         | 338                     | 1              | 0,6           |
| <b>175</b>         | $C_{12}H_4Cl_3(O_2C_5H_{10})OH$         | 372                     | 5              | 6,0           |
| <b>177</b>         | $C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})(OCH_3)OH$  | 368                     | 2              | 2,8           |
| <b>178</b>         | $C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})O-i-C_4H_9$ | 394                     | 3              | 2,6           |
| <b>179</b>         | $C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})_2$         | 422                     | 2              | 2,4           |

Масс-спектры гидрокси- **57,75,60**, метокси- **63,64,66** совпадают с масс-спектрами аналогичных производных, представленных выше. В масс-спектрах *изо*-бутоксипроизводных ПХБ **165,166** фрагментация молекулярных ионов проходит аналогично распаду *н*-бутоксипроизводных ПХБ **105,106**: регистрируются пики молекулярных ионов с интенсивностью 10–15%, базовыми являются пики ионов  $[C_{12}H_5Cl_2OH]^+$  для **165** и  $[C_{12}H_5Cl_3OH]^+$  для **166**, образующиеся при отрыве *изо*-бутилена ( $C_4H_8$ ). Для масс-спектров *изо*-бутокси(гидрокси)производного ПХБ **167** характерно наличие пика молекулярного иона интенсивностью 24%. Базовым является пик отвечающий уходу бутилена с образованием иона  $[C_{12}H_5Cl_3(OH)_2]^+$ . Затем происходит последовательный отрыв двух атомов хлора, далее отрываются две НСО-группы. Таким образом, фрагментация *изо*-бутокси(гидрокси)производных происходит так же как описано для этокси(гидрокси)производных ПХБ.

Фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и динеопентилгликолоксипроизводных ПХБ **152-157** (рисунок 3.101a) является аналогичной фрагментации, описанной для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 10–25%. Базовыми являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксиполихлорбифенилам, образованные при отщеплении пентенола  $[M-C_5H_9OH]^+$ . Затем идет последовательный отрыв атома хлора или

НСI и НСО-группы. Во всех масс-спектрах присутствует пик иона с  $m/z$  86  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}]^+$  с интенсивностью до 2–8%.

Для масс-спектров соединений, одновременно содержащих метокси- и неопентилгликолоксигруппы **161,162**, *изо*-бутоксигруппы и неопентилгликолоксигруппы **168-170**, гидроксигруппы и неопентилгликолоксигруппы **158-160**, характерно наличие пика молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  интенсивностью 20–25% (рисунок 3.101б). Базовыми являются пики ионов, соответствующие дигидроксипроизводным ПХБ. Во всех случаях происходит сначала отрыв пентенола ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ ). При фрагментации *изо*-бутоксигруппы (неопентилгликолоксигруппы) производных **168-170** затем происходит уход *изо*-бутилена ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ), при фрагментации метокси(неопентилгликолоксигруппы) производных **161-162** – уход  $\text{CH}_3$ -группы. Далее происходит распад, характерный для метокси-, *изо*-бутоксигруппы или гидроксипроизводных ПХБ.

Для масс-спектров соединений **171-173**, полученных при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НППГ, характерно наличие высокоинтенсивного пика молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  (рисунок 3.102). Далее происходит последовательный отрыв двух  $\text{CH}_3$ -групп, причём интенсивность пиков ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  и  $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$  очень низкая (1–2%). Дальнейший распад идет по двум направлениям.

В первом случае регистрируются пики ионов, образованные при уходе  $\text{C}_4\text{H}_9$ -группы (M-57), с интенсивностью до 80%. По второму направлению регистрируются пики ионов соответствующих полихлоргидроксибифенилов, которые образуются при уходе  $\text{C}_5\text{H}_8$ -группы (M-68), с интенсивностью (40–70%). Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва атомов хлора и НСО-группы до распада бензольного кольца. Характерной особенностью масс-спектров таких производных является наличие пиков ионов с  $m/z$  69  $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$  и  $m/z$  41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  с интенсивностью 40–70%. Также присутствует пик иона с  $m/z$  57  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$  с интенсивностью 20–30%.

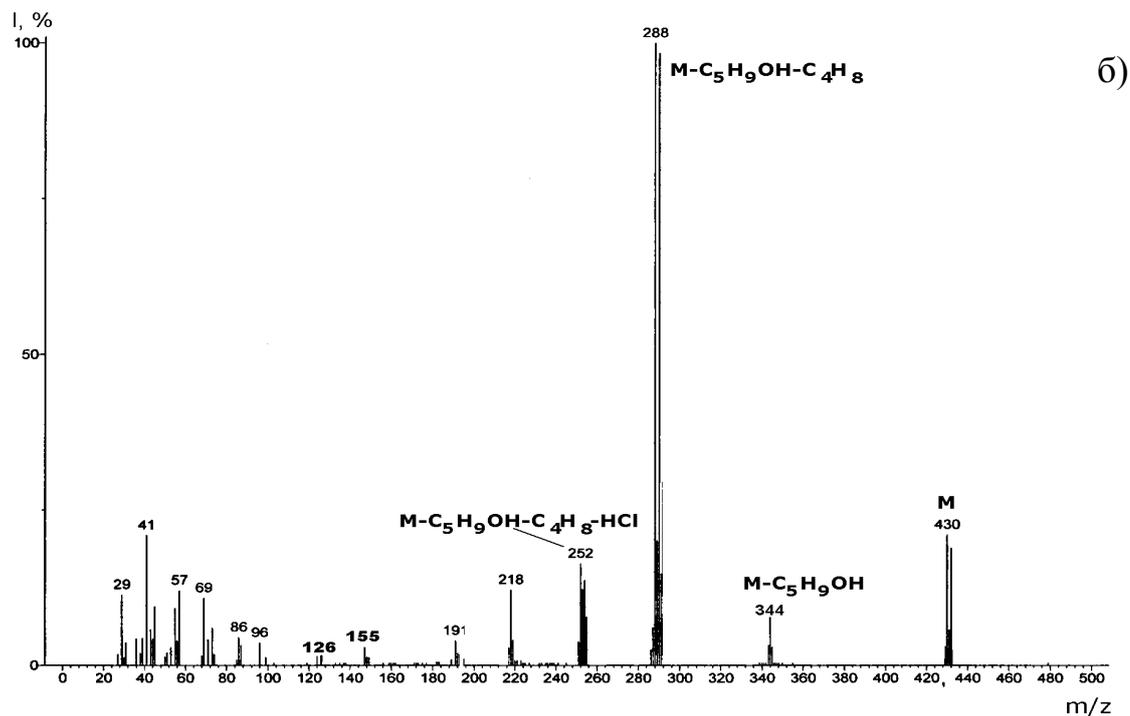
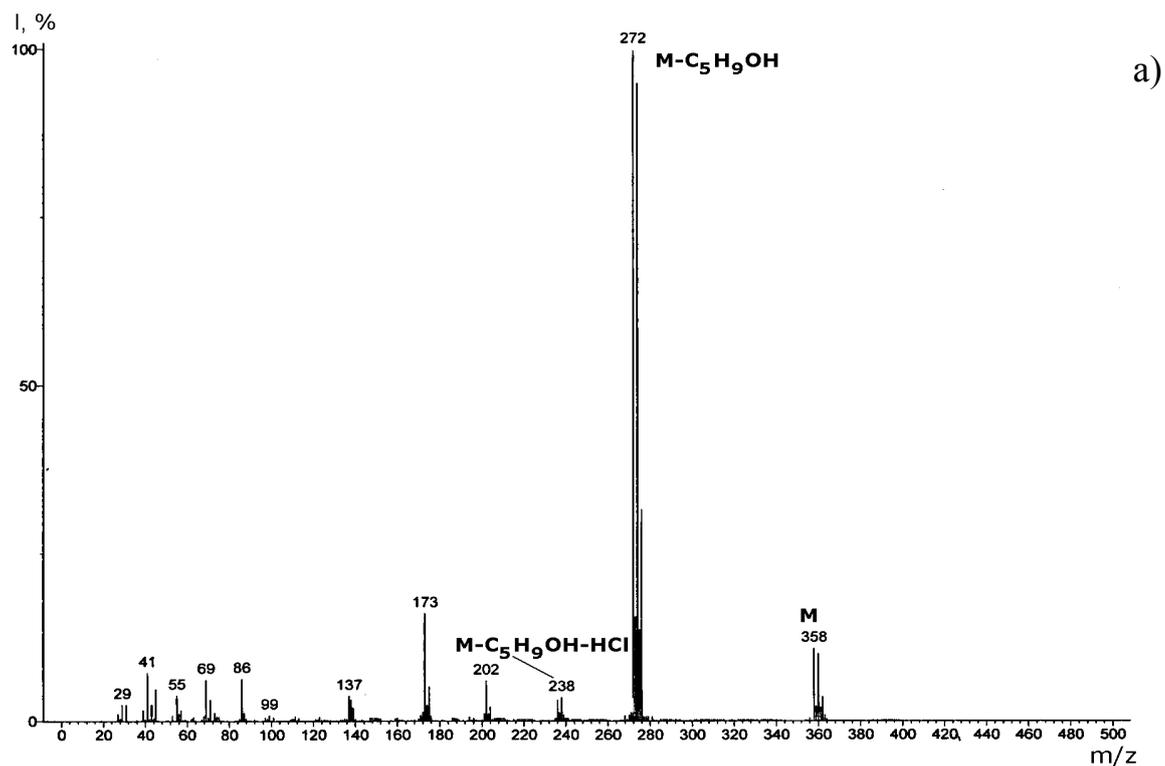


Рисунок 3.101 – Масс-спектры неопентилгликолокситрихлорбифенила **154** (а), *изо*-бутоксинеопентилгликолокситрихлорбифенила **169** (б) (условия ГХ/МС-2)

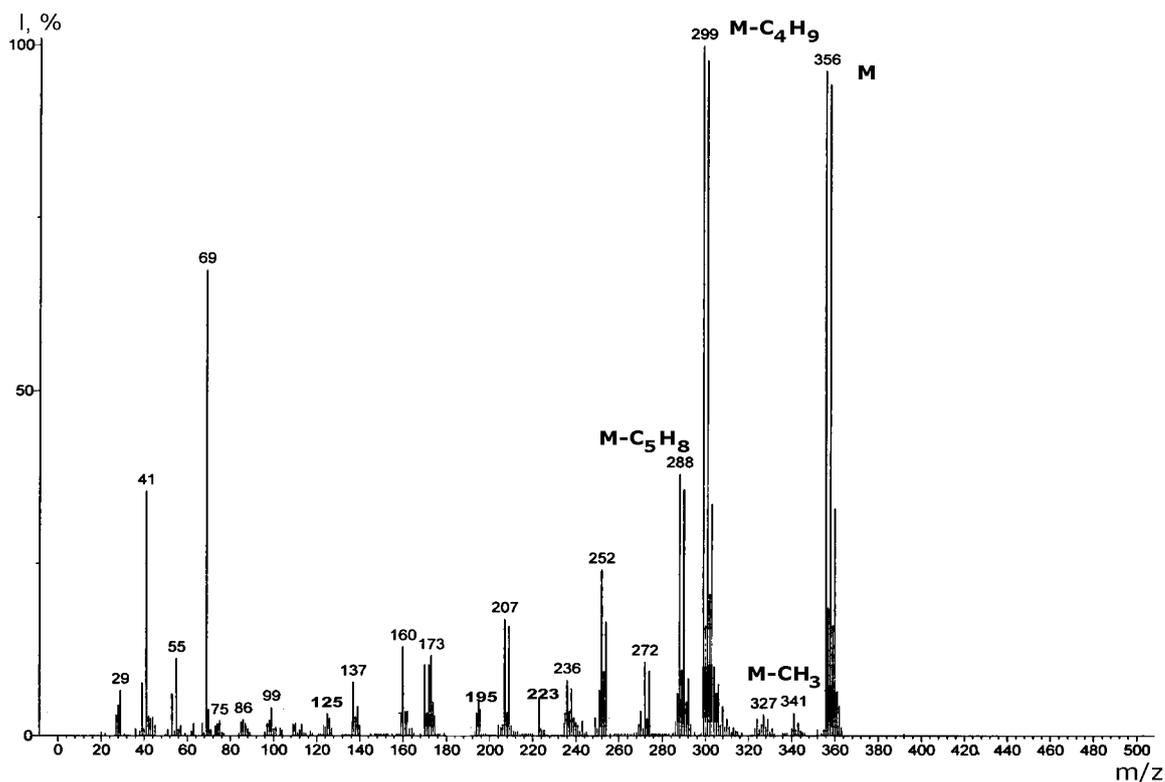


Рисунок 3.102 – Масс-спектр производного **172** (условия ГХ/МС-2)

В масс-спектрах соединений **163,164,174,175,178** присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  средней интенсивности ( $\sim 50\%$ ). В масс-спектрах производных **174,175** этот пик является базовым. При распаде производных **163,164** первоначально происходит уход пентенола  $[M-C_5H_9OH]^+$ , производного **178** - *изо*-бутилена  $[M-C_4H_8]^+$ , производных **174,175** -  $CH_3$ -группы, с образованием соответствующего гидроксипроизводного, обладающего максимальной интенсивностью. Затем распад происходит по схеме, описанной выше, характерной для производных **171-173**.

Данные масс-спектров производных, полученных при взаимодействии смеси «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО, представлены в таблицах В.30–В.35.

Таким образом, при взаимодействии смеси «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО достигается 100% конверсия смеси ПХБ и образуется большое число производных (более 30 типов), содержащих в различных комбинациях алкокси- и гидрокси-заместители.

### 3.3.4.3 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ с триметилпропаном

ТМП относится к классу полиатомных спиртов и, как НПГ, не имеет в своей структуре  $\beta$ -водородных атомов. Взаимодействие смеси «Совол» с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО проведено при мольном соотношении смесь «Совол» : ТМП : гидроксид натрия равном 1:3:3, температуре 150 °С и в течение 11 ч (рисунок 3.103) [524]. Предварительные опыты показали, что ТМП при взаимодействии с гидроксидом натрия в среде ДМСО не подвергается диспропорционированию.

При ГХ-анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО (смесь **Н31**) установлено, что часть три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ в реакционных условиях не подвергаются химической трансформации (рисунок 3.104). Перечень соединений, образовавшихся в данной реакции, представлен в таблице 3.20.

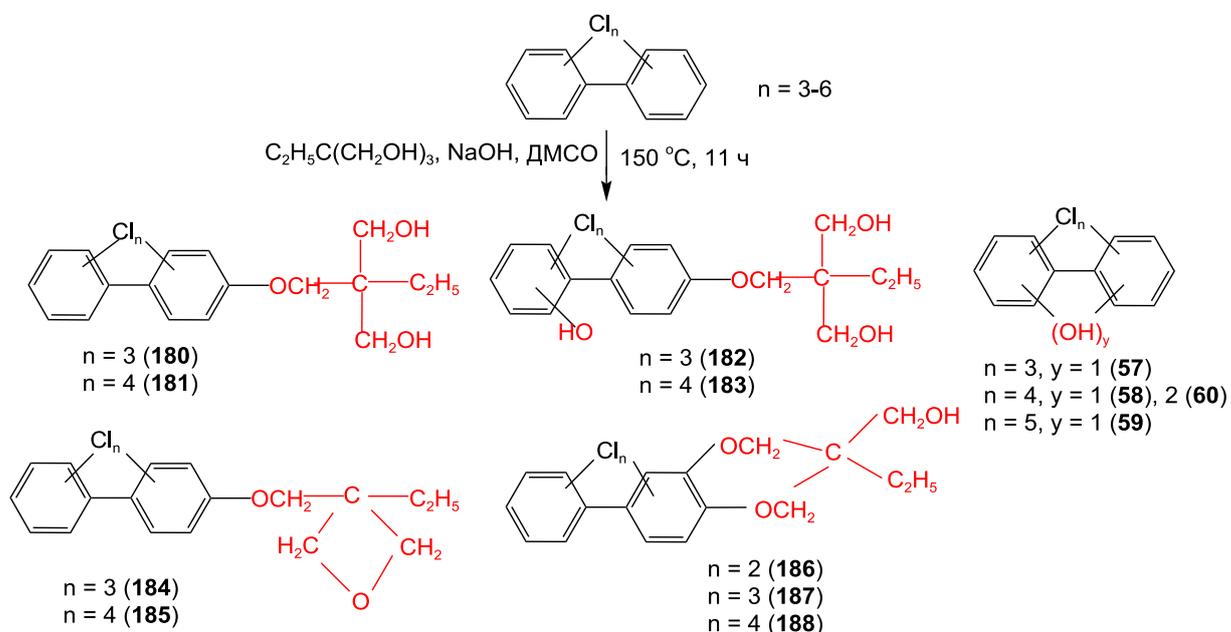
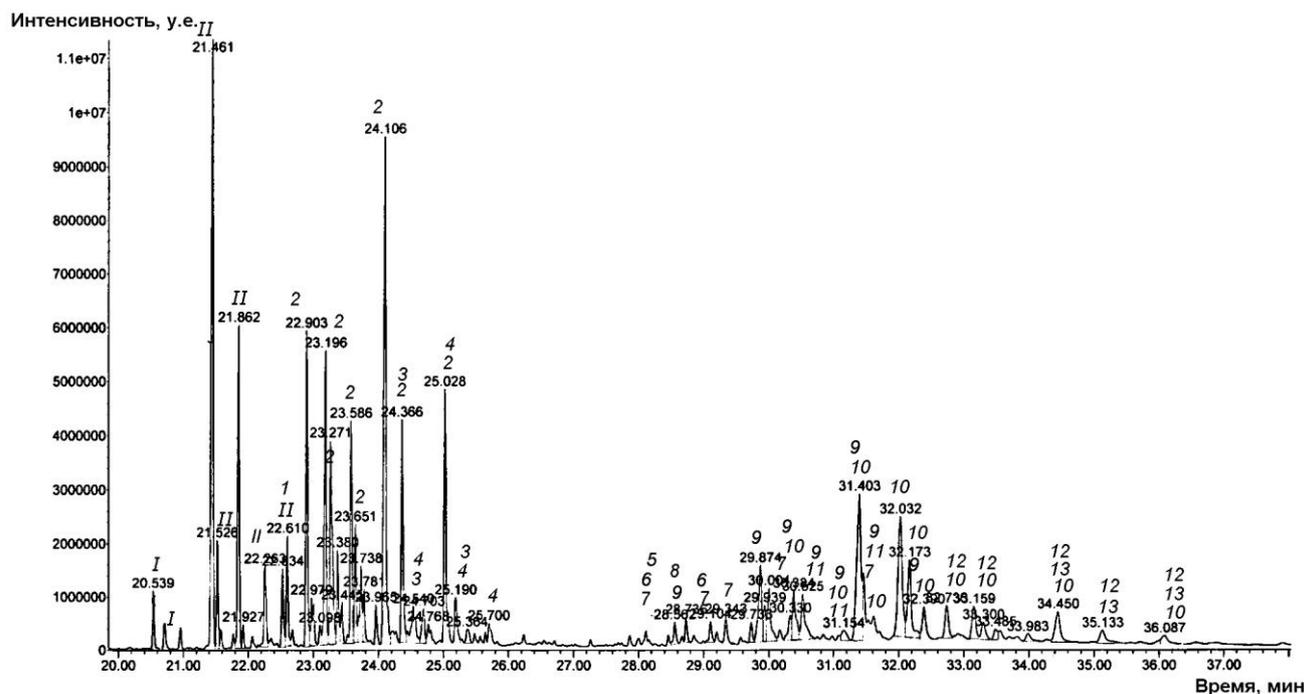


Рисунок 3.103 – Схема взаимодействия ПХБ с ТМП и щелочью в среде ДМСО

Рисунок 3.104 – Хроматограмма смеси **Н31**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы,  
*1* – гидрокситрихлорбифенилы **57**, *2* – гидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
*3* – гидроксипентахлорбифенилы **59**,  
*4* – дигидрокситетрахлорбифенилы **60**, *5* – производные **184**,  
*6* – производные **185**, *7* – производные **187**, *8* – производные **186**,  
*9* – диметилпропанметилокситрихлорбифенилы **180**,  
*10* – диметилпропанметилокситетрахлорбифенилы **181**, *11* – производное **188**,  
*12* – диметилпропанметилокси(гидрокси)трихлорбифенилы **182**,  
*13* – диметилпропанметилокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы **183**  
(условия ГХ/МС-2)

Таблица 3.20 – Данные продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО (смесь **Н31**)

| Номер производного | Брутто-формула                            | Число изомеров | Молекулярный ион, $m/z$ |
|--------------------|---|----------------|-------------------------|
| <b>180</b>         | $C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$   | 8              | 388                     |
| <b>181</b>         | $C_{12}H_5Cl_4OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$   | 9              | 422                     |
| <b>182</b>         | $C_{12}H_5Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH$ | 5              | 404                     |
| <b>183</b>         | $C_{12}H_4Cl_4OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH$ | 3              | 438                     |
| <b>57</b>          | $C_{12}H_6Cl_3OH$                         | 2              | 272                     |

## Продолжение таблицы 3.20

| Номер производного | Брутто-формула                          | Число изомеров | Молекулярный ион, $m/z$ |
|--------------------|---|----------------|-------------------------|
| <b>58</b>          | $C_{12}H_5Cl_4OH$                       | 10             | 306                     |
| <b>60</b>          | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$                   | 7              | 322                     |
| <b>59</b>          | $C_{12}H_4Cl_5OH$                       | 5              | 340                     |
| <b>184</b>         | $C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_4O)$  | 1              | 370                     |
| <b>185</b>         | $C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_4O)$  | 2              | 404                     |
| <b>186</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$ | 2              | 352                     |
| <b>187</b>         | $C_{12}H_5Cl_3(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$ | 5              | 386                     |
| <b>188</b>         | $C_{12}H_4Cl_4(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$ | 4              | 420                     |

Основными продуктами взаимодействия ПХБ с ТМП являются гидроксипроизводные ПХБ **57–60** и продукты замещения одного атома хлора в тетра- и пентахлорбифенилах на диметилпропанметилокси-группу **180,181**. Также регистрируются производные, образовавшиеся при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой ТМП **186–188**, а также продукт замещения одного атома хлора с последующей внутренней циклизацией фрагмента ТМП **184,185**.

Масс-спектры гидроксипроизводных **57–60** соответствуют масс-спектрам подобных производных, описанных выше.

Для масс-спектров всех продуктов реакции характерно наличие пиков молекулярных ионов. Для масс-спектров соединений **180** и **181** характерно наличие пиков молекулярных ионов  $[M]^+$  с интенсивностью 8–9% (рисунок 3.105а).

Базовым является пик иона, отвечающий уходу  $C_6H_{12}O_2$ -группы. При этом образуется ион, соответствующий  $[C_{12}H_5Cl_4OH]^+$  в случае производного **181** или  $[C_{12}H_6Cl_3OH]^+$  в случае соединения **180**. Далее происходит последовательный отрыв двух атомов хлора, а затем НСО-группы.

В масс-спектрах соединений **182,183** присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с интенсивностью до 10% (рисунок 3.105б). Распад молекулярных

ионов происходит путем отрыва  $C_6H_{12}O_2$ -группы с регистрацией пика иона  $[C_{12}H_4Cl_4(OH)_2]^+$ , затем идет последовательный отрыв двух атомов хлора и НСО-группы.

В масс-спектрах продуктов **184** и **185** регистрируются пики молекулярных ионов  $[M]^{+}$  с интенсивностью 20–25% и его фрагментация проходит путем ухода  $C_6H_{10}O$ -группы с регистрацией пиков ионов соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

В масс-спектрах соединений **186-188** пики молекулярных ионов  $[M]^{+}$  являются базовыми, и распад проходит по двум направлениям: в первом случае происходит уход  $C_5H_{11}O$ -группы (M-87), во втором -  $C_6H_{10}O$ -группы (M-98) (рисунок 3.106).

Данные масс-спектров производных, полученных при взаимодействии смеси «Совол» с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО, представлены в таблицах В.36–В.38.

Достоверную количественную оценку вклада каждого продукта взаимодействия смеси «Совол» с ТМП в результирующую смесь с применением метода внутренней нормализации при анализе методом ГХ осуществить не удалось, так как есть вероятность образования продуктов с большими массами и не обнаруживаемых в ГХ-условиях.

Для подтверждения образования продуктов с большей молекулярной массой, проводили анализ смеси **Н31** в условиях ВЭЖХ/МС с фиксированием масс-спектров в режиме электроспрей-ионизации с регистрацией отрицательных ионов. В масс-спектрах регистрируются пики депротонированных молекулярных ионов.

Хроматограмма смеси **Н31** представляла собой плохо разделенные пики (рисунок 3.107), в масс-спектрах которых наиболее интенсивными были пики ионов с  $m/z$  553 (рисунок 3.108).

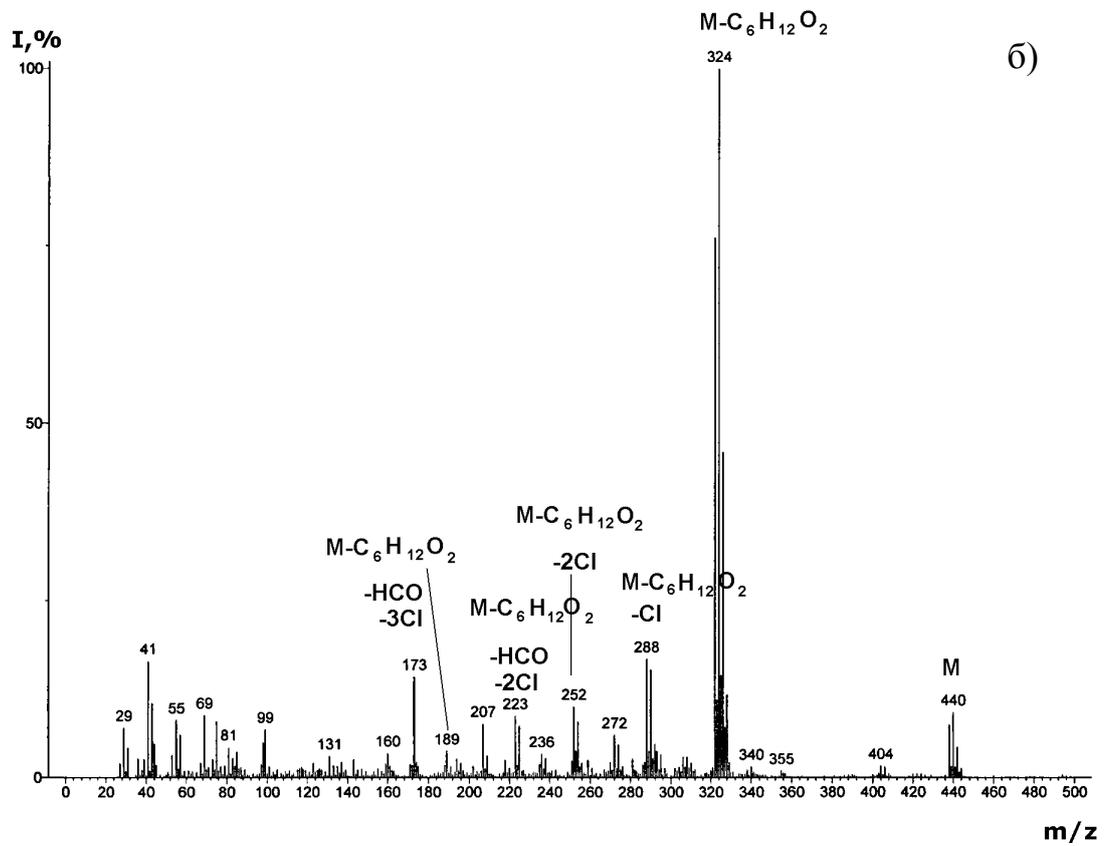
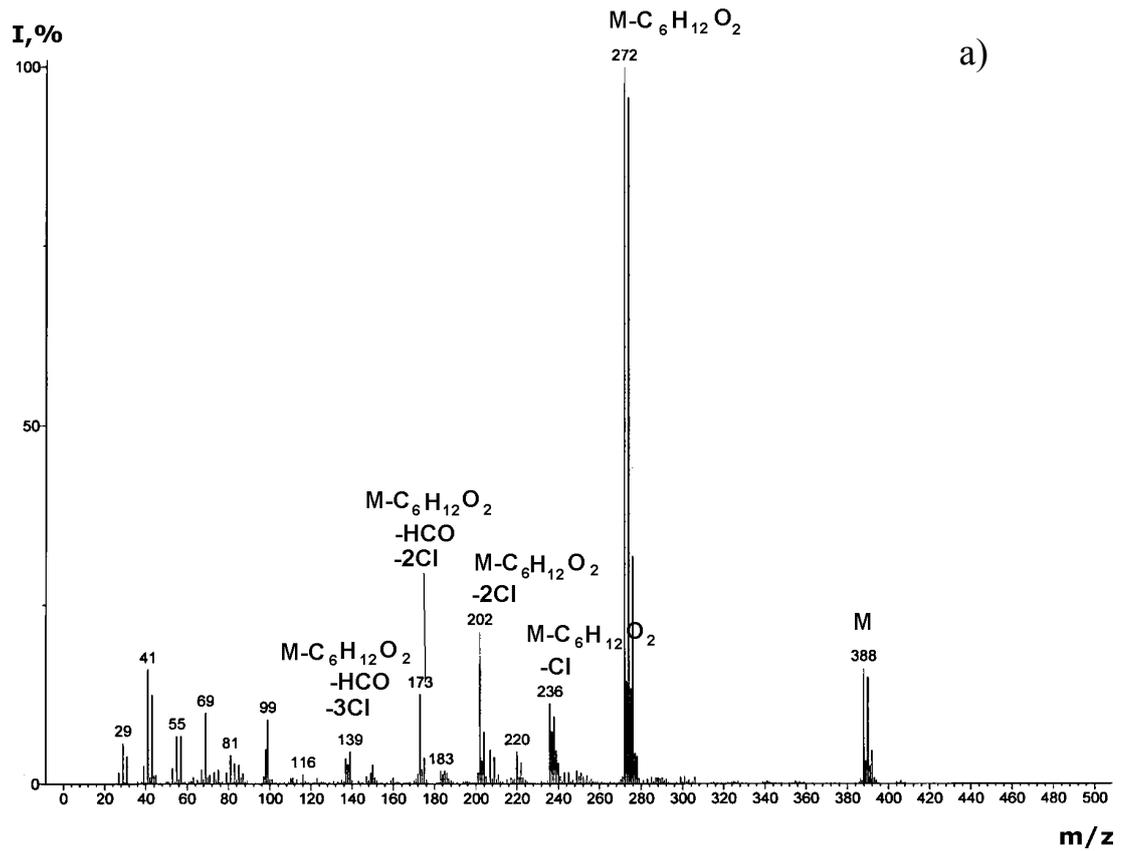
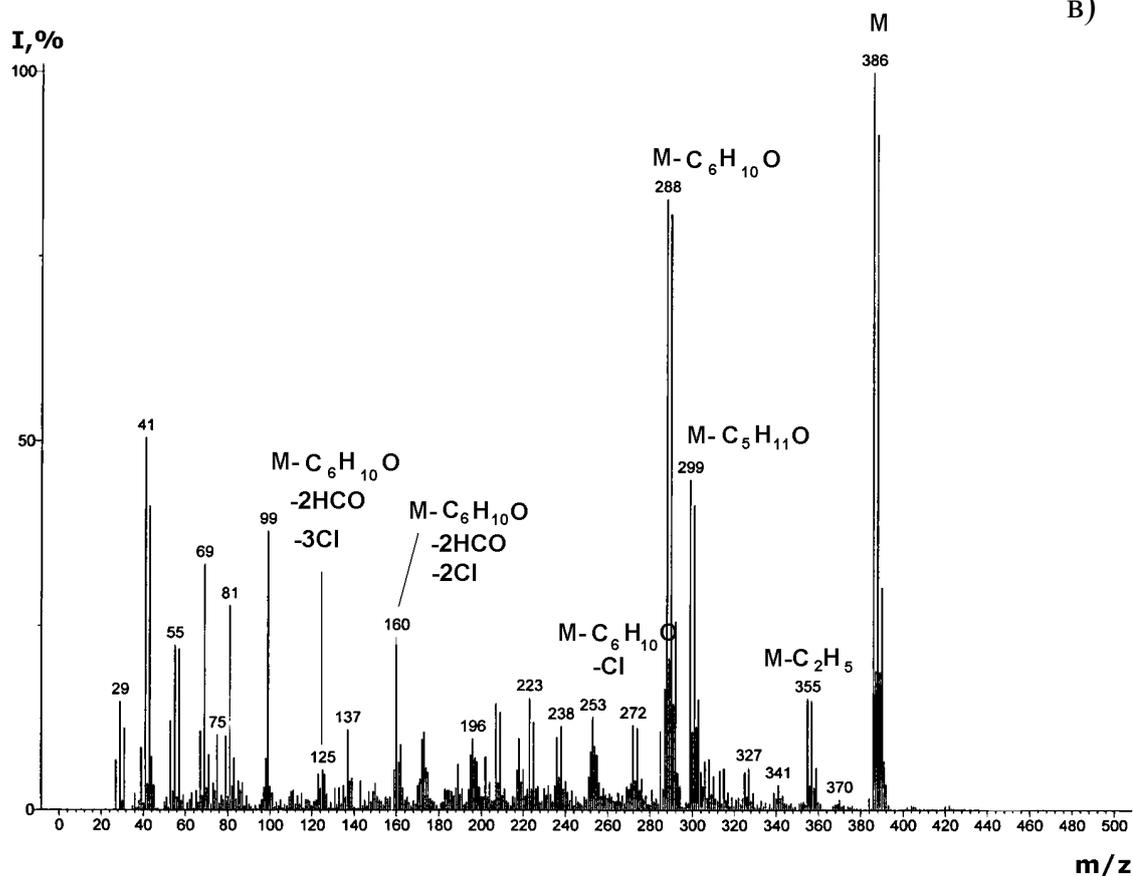
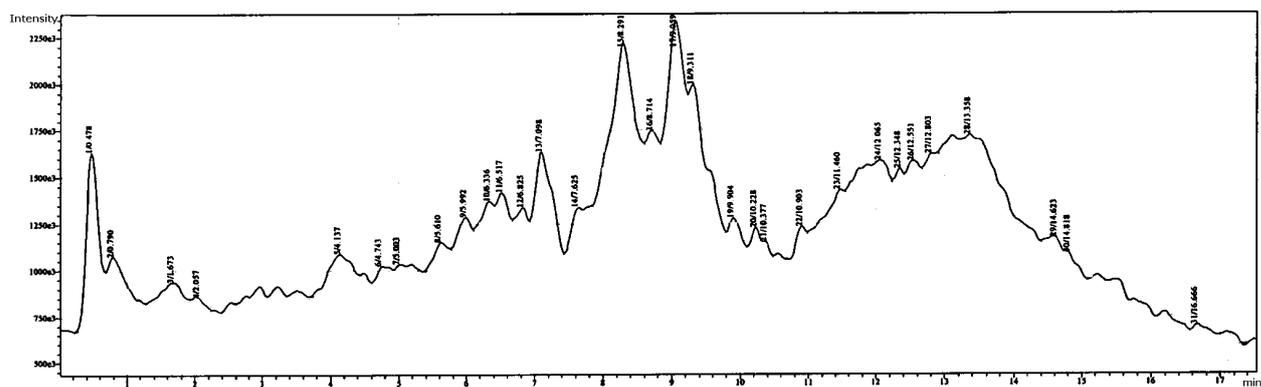


Рисунок 3.105 – Масс-спектры производных **180** (а), **183** (б) (условия ГХ/МС-2)

B)

Рисунок 3.106 – Масс-спектр производного **187** (условия ГХ/МС-2)Рисунок 3.107 – Хроматограмма смеси **Н31** (условия ВЭЖХ/МС)

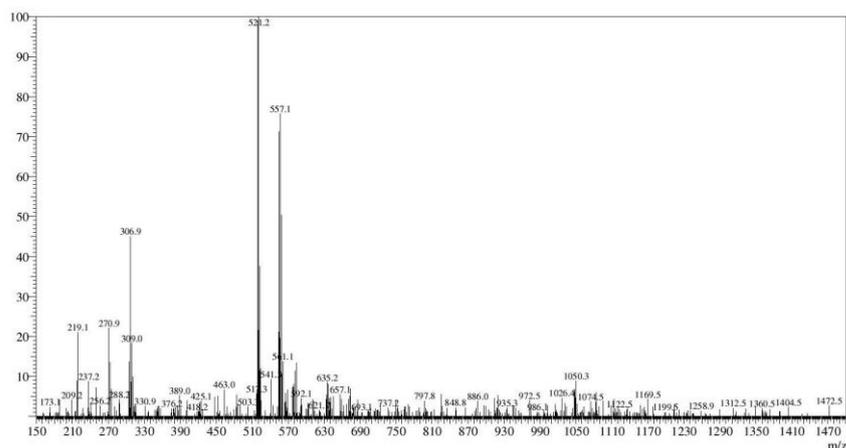
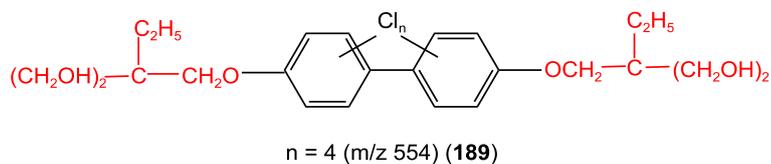


Рисунок 3.108 – Масс-спектр продуктов из смеси **Н31** при сканировании по полному ионному току в условиях ВЭЖХ/МС в диапазоне времен удерживания 8-10 мин

Предположительно, ионы с такими  $m/z$  могут соответствовать молекулярным ионам соединений со структурой:



По результатам исследований продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ТМП можно заключить, что в условиях реакции, кроме соединений, аналогичных по строению веществам, полученным в реакции с НПГ, наблюдается образование олигомеров.

#### 3.3.4.4 Исследование продуктов взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиэтиленгликолей

Исследование и идентификация продуктов взаимодействия смеси «Совол» с избытком ПЭГ-4 ( $M = 200$  а.е.м.) или ПЭГ-22 ( $M = 1000$  а.е.м.) в присутствии щелочи (рисунок 3.109) показало образование, в основном, гидроксипроизводных ПХБ [525].

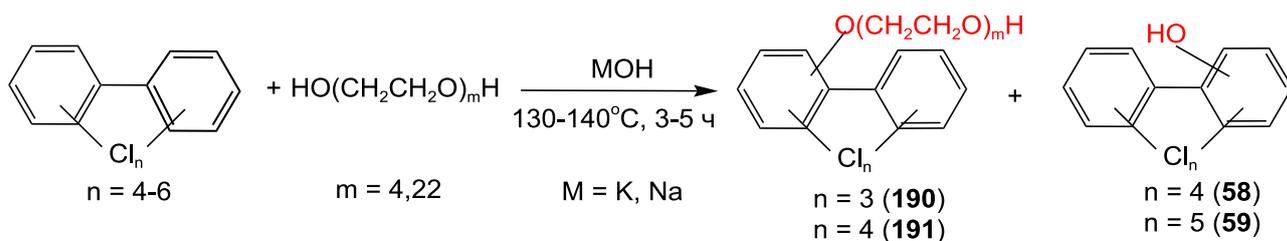


Рисунок 3.109 – Схема взаимодействия ПХБ со щелочью в среде ПЭГ

Анализ результирующей смеси (смеси **Н32**) показал, что конверсия смеси «Совол» со щелочью в среде ПЭГ-4 составляет около 70% (рисунок 3.110). Основными продуктами реакции являются моногидроксиполихлорбифенилы **58,59** (42%) и моно[тетра(этиленгликолокси)]полихлорбифенилы **190** и **191** (28%).

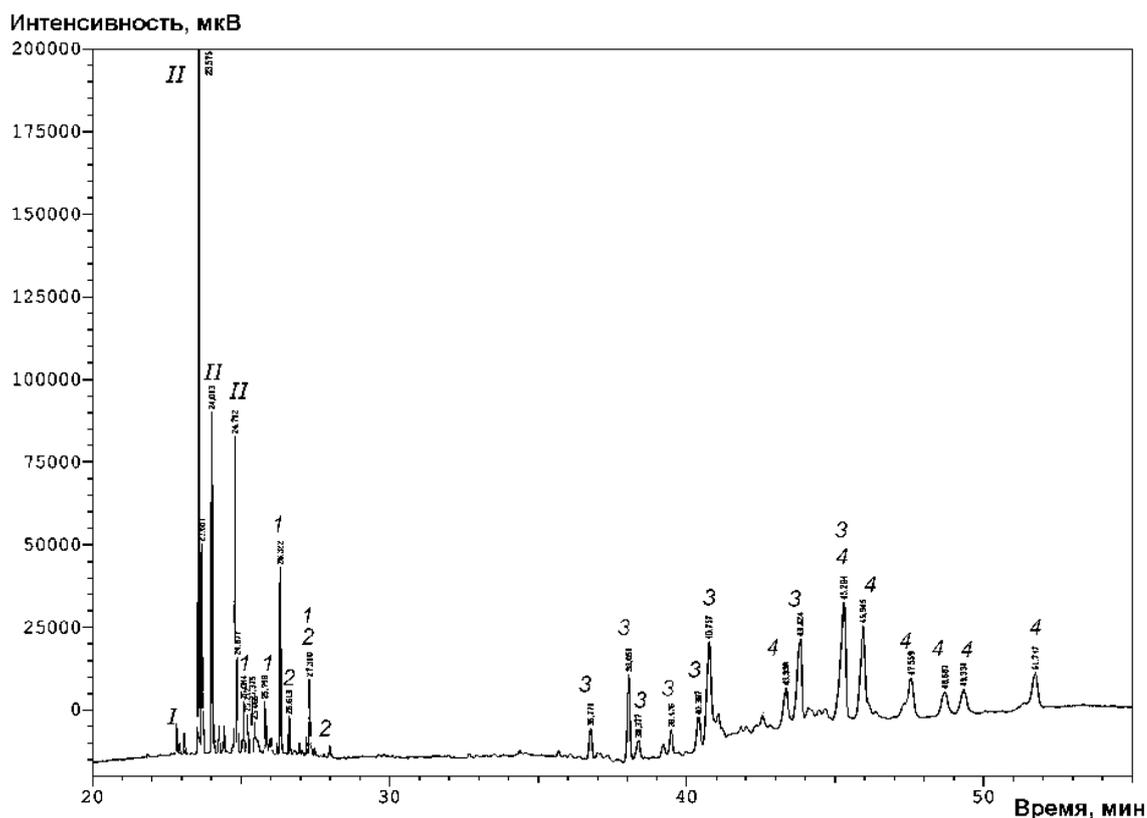


Рисунок 3.110 – Хроматограмма смеси **Н32**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы,  
*1* – моногидрохситетрахлорбифенилы **58**, *2* – моногидрохсипентахлорбифенилы **59**, *3* – [тетра(этиленгликолокси)]трихлорбифенилы **190**,  
*4* – [тетра(этиленгликолокси)]тетрахлорбифенилы **191** (условия ГХ-ПИД-3)

Зарегистрированные масс-спектры гидроксипроизводных ПХБ **58,59** соответствуют представленным ранее. В масс-спектрах [тетра(этиленгликолокси)]трихлорбифенилов **190** и [(тетра(этиленгликолокси)]-тетрахлорбифенилов **191** присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 2% (рисунок 3.111).

Основным направлением фрагментации молекулярных ионов этих соединений является последовательный отрыв  $CH_2CH_2O$ -фрагментов. При отрыве  $(CH_2CH_2O)_4H$ -группы регистрируются пики ионов, соответствующие моногидроксипроизводным ПХБ:  $[C_{12}H_6Cl_3OH]^+$  с  $m/z$  272 для производного **190** или  $[C_{12}H_6Cl_4OH]^+$  с  $m/z$  306 для производного **191**. Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  45, соответствующий структуре  $[CH_2CH_2OH]^+$ .

Данные масс-спектров [тетра(этиленгликолокси)]производных ПХБ представлены в таблице В.39.

Конверсия смеси «Совол» в реакции со щелочью в среде ПЭГ-22 составляет 90% (смесь **Н33**). При ГХ-анализе результирующих смесей на хроматограммах регистрируется только небольшое количество тетра- и пентахлорбифениолов **58,59** (рисунок 3.112), так как из-за большого молекулярного веса и низкой летучести (полиэтиленгликолокси)производные ПХБ, полученные на основе конгенов ПХБ из смеси «Совол» и ПЭГ-22, методом ГХ не регистрируются.

В Федеральном государственном учреждении здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области» (г. Екатеринбург) было проведено определение острой токсичности смеси **Н33** на крысах при пероральном введении смеси. По результатам двух опытов (протоколы №№ 971, 980 от 29.09.2009 г.) установлено, что  $LD_{50}$  смеси **Н33** составляет  $> 5200$  мг/кг и согласно ГОСТ 12.1.007-76 такая смесь относится к 4 (малоопасный) классу опасности (Приложения Г, Д).

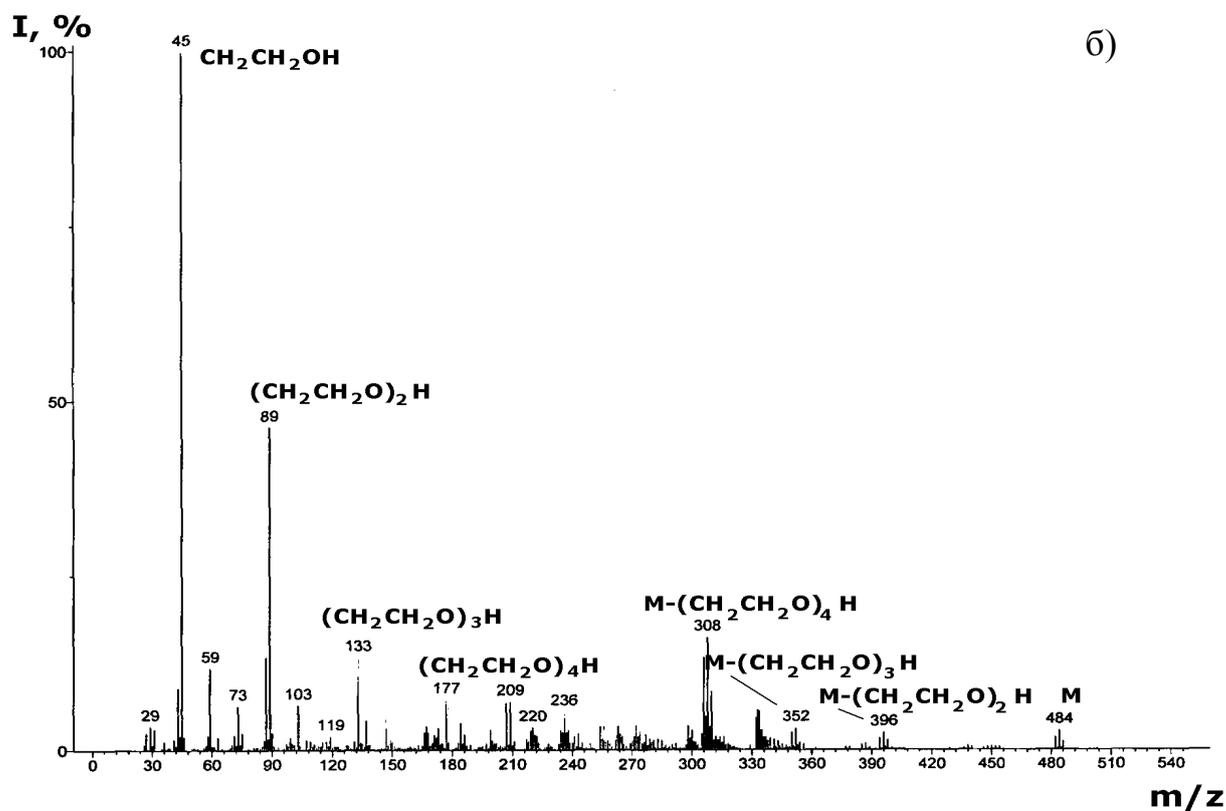
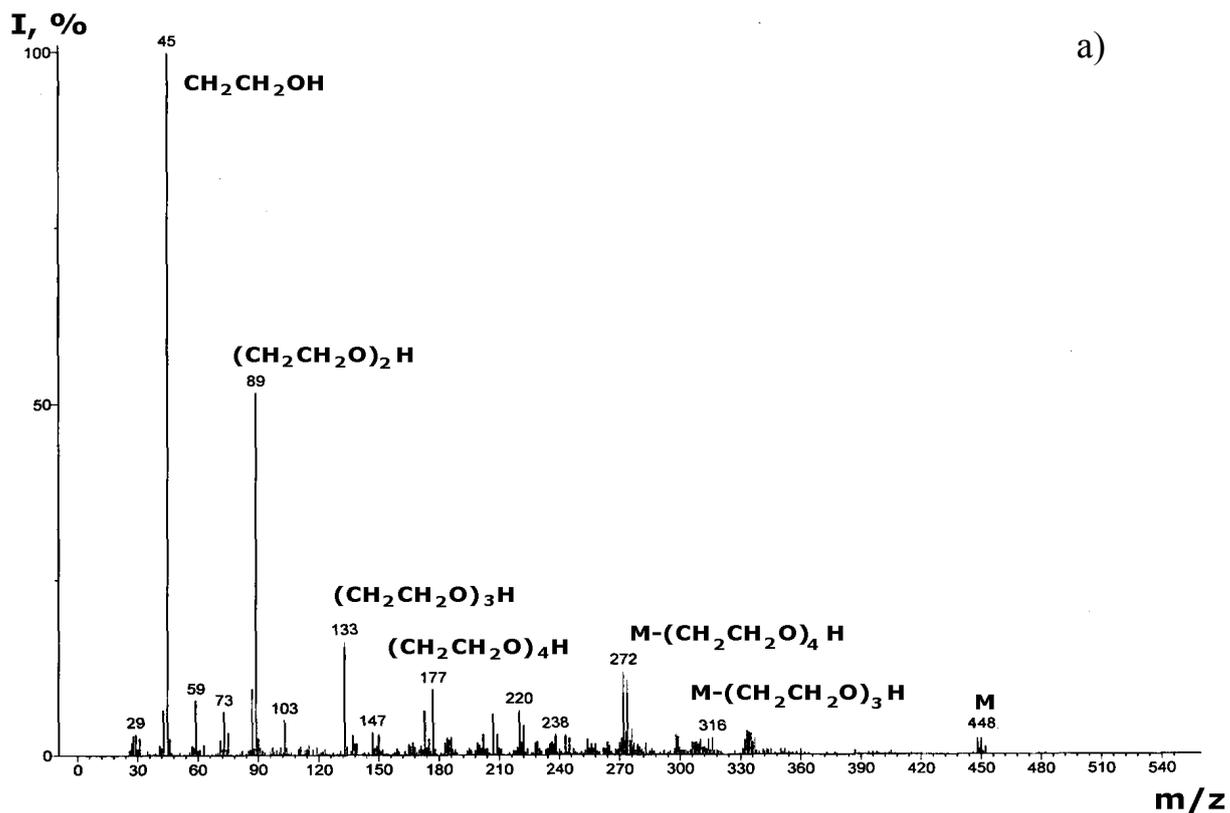


Рисунок 3.111 – Масс-спектры [тетра(этиленгликолокси)]трихлорбифенила **190** (а) и [тетра(этиленгликолокси)]тетрахлорбифенила **191** (б) (условия ГХ/МС-2)

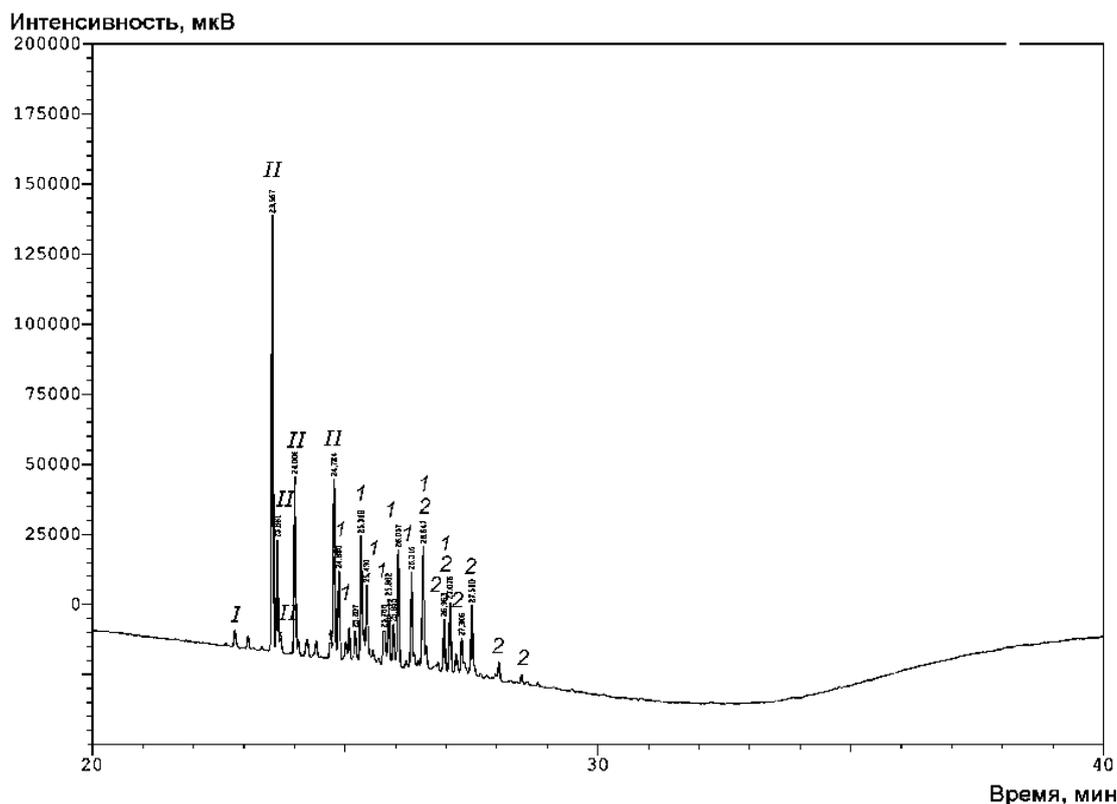


Рисунок 3.112 – Хроматограмма смеси **НЗЗ**:  
 I – трихлорбифенилы, II – тетрахлорбифенилы,  
 I – моногидрокситетрахлорбифенилы **58**, 2 – моногидроксипентахлорбифенилы  
**59** (условия ГХ-ПИД-3)

Таким образом, с помощью метода ГХ/МС показано, что при взаимодействии ПХБ с полиолами образуется большой набор алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ в зависимости от строения полиола, при этом часть производных подобны друг другу и могут быть идентифицированы на основании сформированной автором библиотеки масс-спектров.

### 3.3.5 Исследование и идентификация продуктов взаимодействия ПХБ с 2-аминоэтанолом

Поскольку в литературе отсутствуют данные по идентификации продуктов, образующихся в реакциях ПХБ с бинуклеофилами, проведено изучение продуктов взаимодействия ПХБ с 2-АЭ в присутствии щелочи.

Для исследования продуктов взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ проводили реакцию при мольном соотношении смесь «Совол»:2-АЭ : гидроксид калия равном 1:3:3, температуре 110 или 140 °С, времени реакции 2-7,5 ч (рисунок 3.113) [526, 527].

Анализ продуктов реакции показал, что через 2 ч при 140 °С конверсия исходной смеси «Совол» составила 38–40% и результирующими продуктами являются моно- **192-194** и ди(2-аминоэтокси)полихлорбифенилы **195,196** (смесь **НЗ4**) (таблица 3.21).

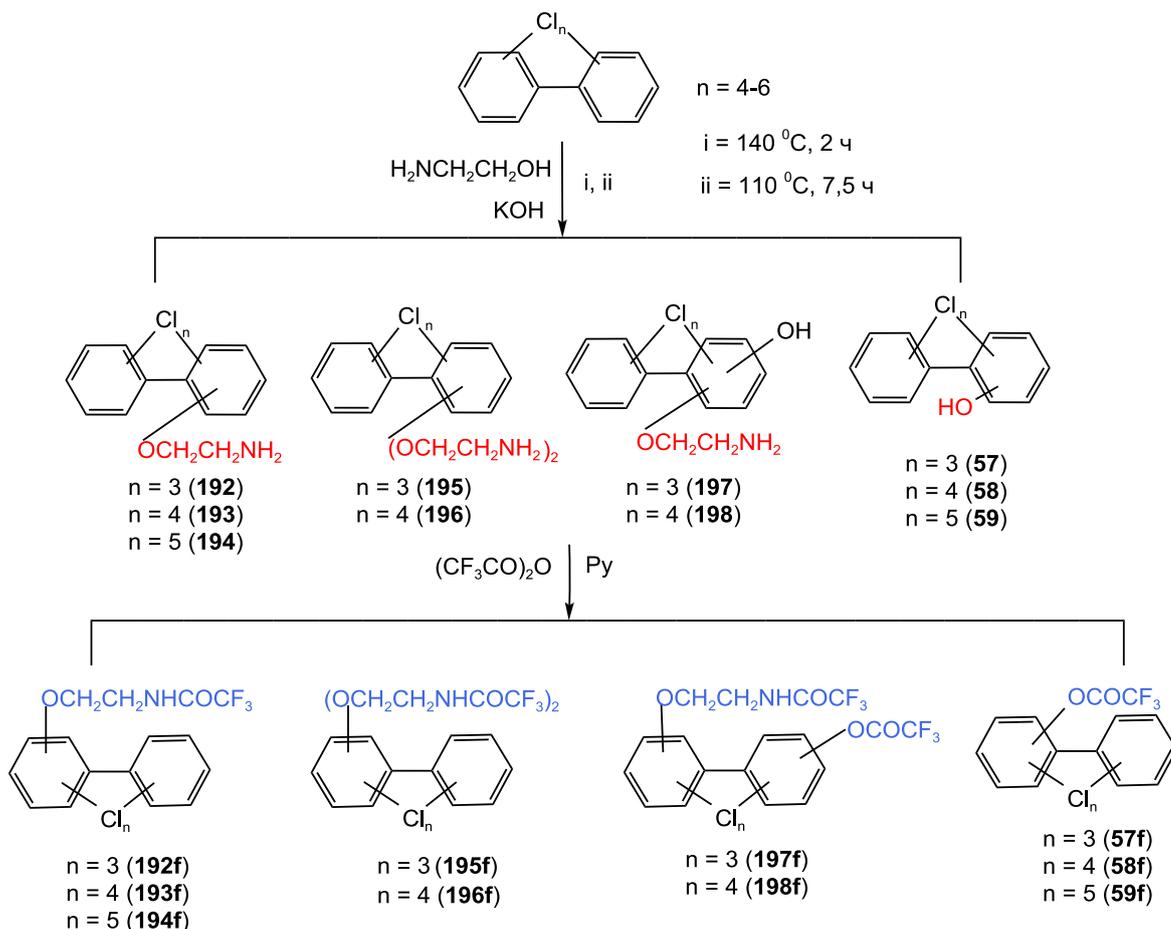


Рисунок 3.113 – Схема взаимодействия ПХБ с 2-АЭ в присутствии щелочи

Понижение температуры реакции до 110 °С и увеличение времени взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ до 7,5 ч приводит к относительному снижению содержания моно(2-аминоэтокси)полихлорбифенилов **192–194** и к одновременному появлению в реакционной массе гидроксипроизводных **57–59** и производных смешанного типа – гидрокси(2-аминоэтокси)производные

**197,198**, суммарные площади пиков которых в конце процесса составляют 63 и 4%, соответственно, от общей площади всех пиков продуктов (смесь **Н35**) (рисунок 3.114, таблица 3.21). Конверсия исходной смеси «Совол» составила 82%.

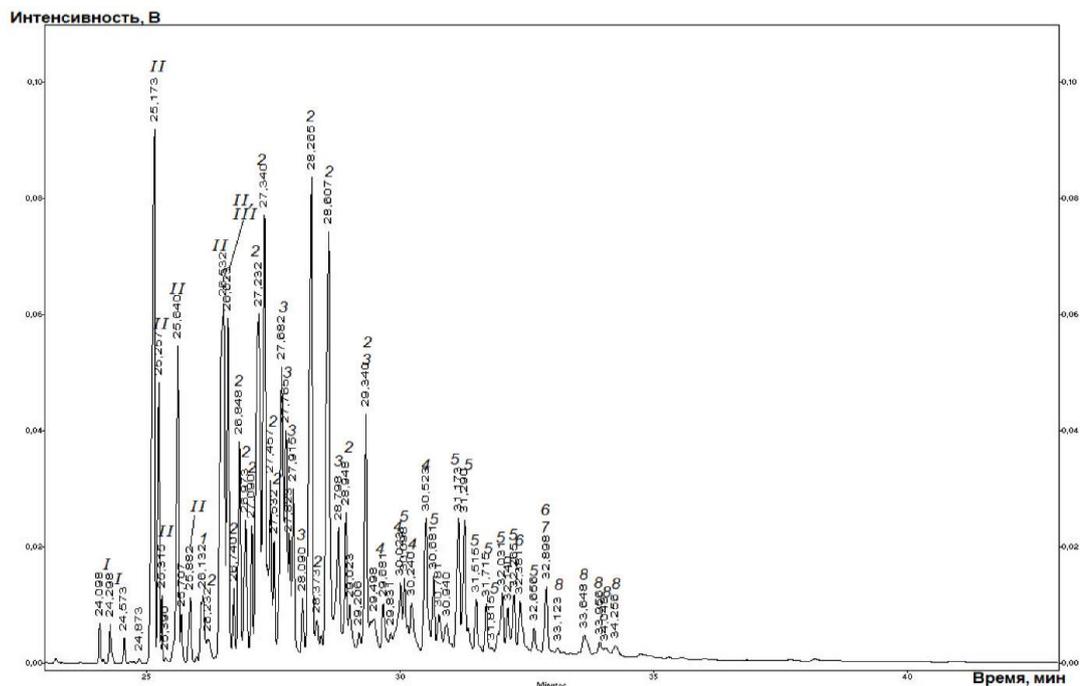


Рисунок 3.114 – Хроматограмма смеси **Н35**:

- I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы,  
*1* – гидрокситрихлорбифенилы **57**, *2* – гидрокситетрахлор-бифенилы **58**,  
*3* – гидроксипентахлорбифенилы **59**,  
*4* – моно(2-аминоэтокс)трихлорбифенилы **192**,  
*5* – моно(2-аминоэтокс)тетрахлорбифенилы **193**,  
*6* – гидроксид(2-амино-этокс)трихлорбифенилы **197**,  
*7* – моно(2-аминоэтокс)пентахлорбифенилы **194**,  
*8* – гидроксид(2-аминоэтокс)тетрахлорбифенилы **198**  
 (условия ГХ-ПИД-2)

Масс-спектры полученных гидроксипроизводных ПХБ совпадают с масс-спектрами подобных соединений, описанных ранее.

В масс-спектрах (2-аминоэтокс)- и гидроксид(2-аминоэтокс)-производных ПХБ пики молекулярных ионов  $[M]^+$  отсутствуют (рисунки 3.115, 3.116).

Таблица 3.21 – Результаты взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ в присутствии щелочи

| Номер        | Брутто-формула                   | Молекулярный ион, $m/z$ | Содержание, % |            |                              |      |      |      |
|--------------|----------------------------------|-------------------------|---------------|------------|------------------------------|------|------|------|
|              |                                  |                         | условия 1*    | условия 2* | условия 3* /время реакции, ч |      |      |      |
|              |                                  |                         |               |            | 2                            | 11   | 13   | 16   |
|              | ПХБ                              |                         | 60,4          | 18,9       | 21,2                         | 10,0 | 4,2  | 3,7  |
| <b>192</b>   | $C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NH_2)$     | 315                     | 2,0           | 4,3        | -                            | -    | -    | -    |
| <b>193</b>   | $C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_4NH_2)$     | 349                     | 15,3          | 10,4       | -                            | -    | -    | -    |
| <b>194</b>   | $C_{12}H_4Cl_5OC_2H_4NH_2$       | 383                     | 12,0          | -          | -                            | -    | -    | -    |
| <b>195</b>   | $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_4NH_2)_2$   | 374                     | 4,7           | -          | -                            | -    | -    | -    |
| <b>196</b>   | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_4NH_2)_2$   | 408                     | 5,6           | -          | -                            | -    | -    | -    |
| <b>198</b>   | $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_4NH_2)(OH)$ | 365                     | -             | 0,7        | -                            | -    | -    | -    |
| <b>197</b>   | $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_4NH_2)(OH)$ | 331                     | -             | 2,7        | -                            | -    | -    | -    |
| <b>57</b>    | $C_{12}H_6Cl_3OH$                | 272                     | -             | 2,9        | 7,6                          | 9,7  | 16,8 | 18,5 |
| <b>58</b>    | $C_{12}H_5Cl_4OH$                | 306                     | -             | 56,0       | 65,4                         | 58,0 | 46,4 | 47,0 |
| <b>59</b>    | $C_{12}H_4Cl_5OH$                | 340                     | -             | 4,1        | 2,2                          | 1,7  | 0,6  | 0,3  |
| <b>62</b>    | $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$            | 288                     | -             | -          | 1,2                          | 5,3  | 14,4 | 14,6 |
| <b>60</b>    | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$            | 322                     | -             | -          | 2,4                          | 15,2 | 14,6 | 14,9 |
| Конверсия, % |                                  |                         | 40            | 82         | 80                           | 90   | 96   | 96   |

\*- условия 1: соотношение смесь «Совол» : 2-АЭ : гидроксид калия = 1:3:3, 140°C, 2 ч (смесь **Н34**);

условия 2: соотношение смесь «Совол» : 2-АЭ : гидроксид калия = 1:3:3, 110°C, 7.5 ч (смесь **Н35**);

условия 3: соотношение смесь «Совол» : 2-АЭ : гидроксид калия = 1:8:6, 170°C (смесь **Н36**).

Базовым является пик иона с  $m/z$  44  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ . С максимальным значением  $m/z$  регистрируется пик иона  $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ . В результате этого возникают характеристичные пики ионов с  $m/z$  279 для производных **192**,  $m/z$  313 - **193**,  $m/z$  347 - **194**,  $m/z$  295 - **197**,  $m/z$  329 - **198**,  $m/z$  338 - **195**,  $m/z$  372 - **196**. Кроме того регистрируются пики ионов с  $m/z$  272, 306, 340, 288, 322, 314, 331, и 365 отвечающие  $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OH}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OH}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{OH}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{OH}]^+$  соответственно, образующиеся при отрыве 2-аминоэтилена ( $\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$ ).

Данные масс-спектров (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ представлены в таблице В.40.

Так как в масс-спектрах (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ пики молекулярных ионов не регистрировались, то для подтверждения образования этих производных проведено ацилирование смеси **Н35** трифторуксусным ангидридом (рисунок 3.113). Анализ ацилированной смеси показал, что при взаимодействии гидрокси-, (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ с ангидридом образуются соответствующие ацилированные продукты (рисунок 3.117).

Масс-спектрометрические данные ацилированных трифторуксусным ангидридом гидроксипроизводных ПХБ соответствуют описанным ранее.

В масс-спектрах продуктов ацилирования трифторуксусным ангидридом (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ имеются пики молекулярных ионов  $[\text{M}]^+$  с интенсивностью 0,4–1,4% (рисунок 3.118). Базовым является пик иона с  $m/z$  140  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{NHCOCF}_3]^+$ , а вторым по интенсивности (30–60%) является пик иона с  $m/z$  69  $[\text{CF}_3]^+$ . При фрагментации молекулярного иона ацилированных производных, образованных из (2-аминоэтокси)производных ПХБ, первоначально происходит отрыв  $\text{CH}_2=\text{CHNHCOCF}_3$ -группы, а в случае ацилированных производных на основе гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ происходит последовательный уход  $\text{CH}_2=\text{CHNHCOCF}_3$ -группы, а затем  $\text{COCF}_3$ -группы, в результате чего

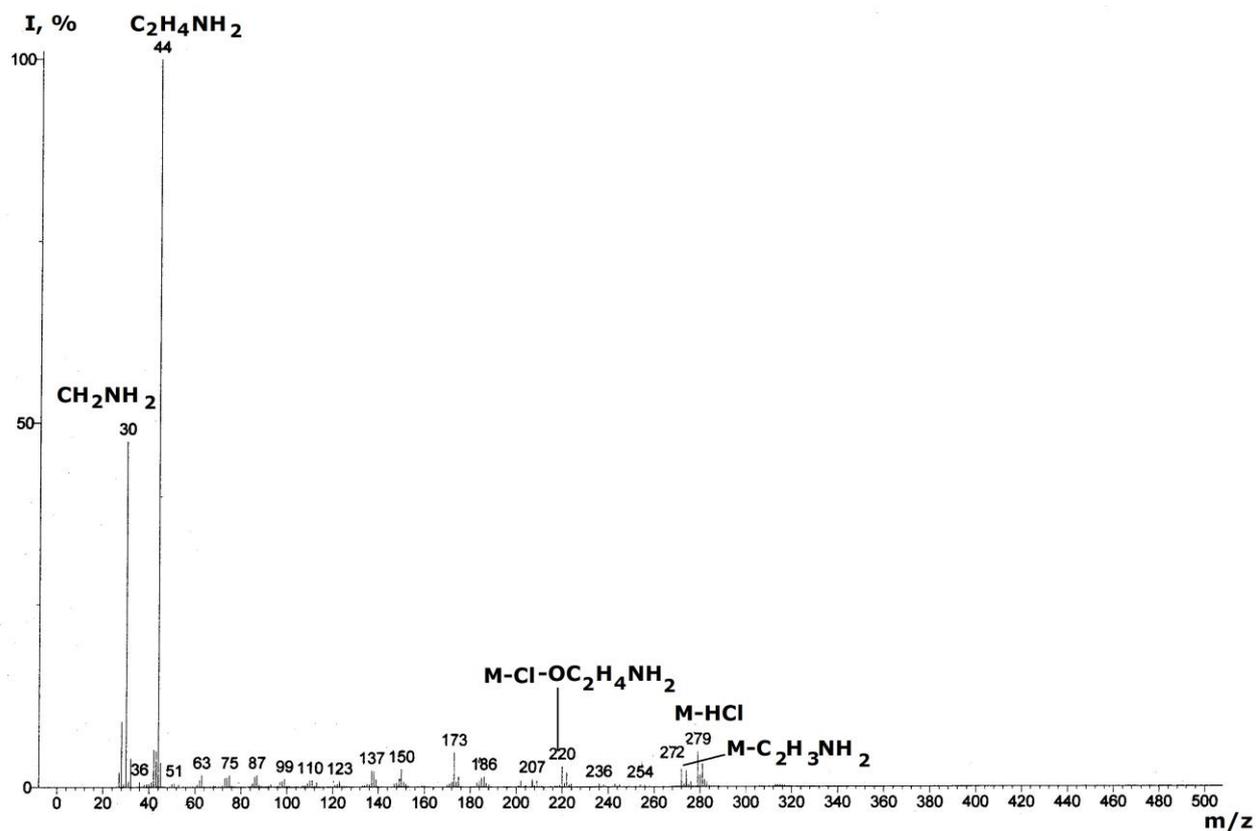


Рисунок 3.115 – Масс-спектр (2-аминоэтокси)трихлорбифенила **192**  
(условия ГХ/МС-3)

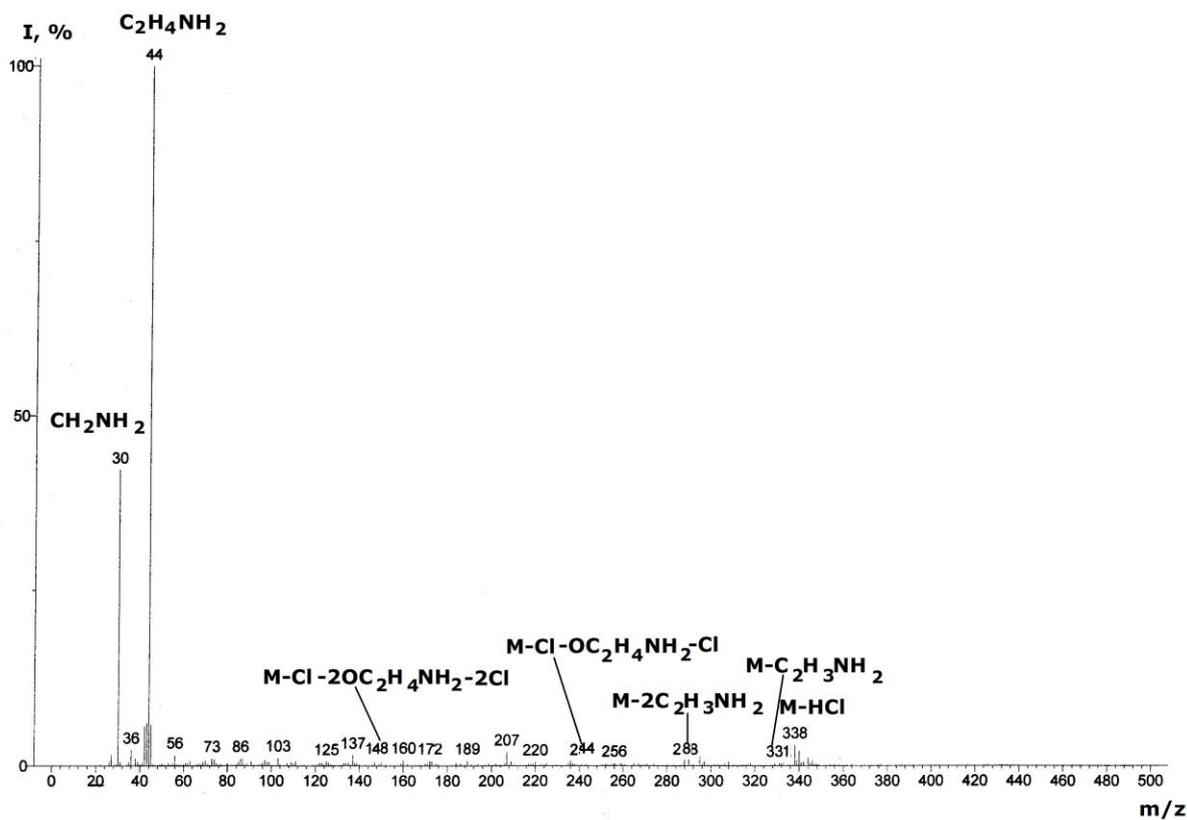


Рисунок 3.116 – Масс-спектр ди(2-аминоэтокси)трихлорбифенила **195**  
(условия ГХ/МС-3)

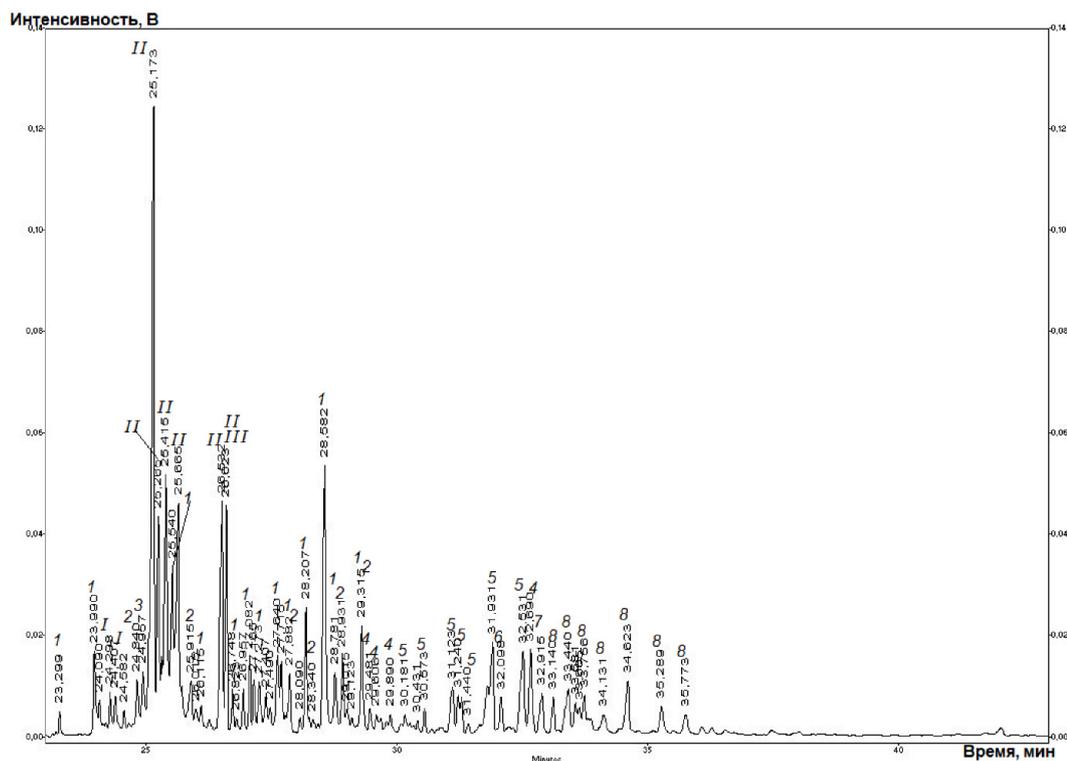


Рисунок 3.117 – Хроматограмма ацилированной трифторуксусным ангидридом смеси **Н35**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы, трифторацетаты *I* – гидрокситетрахлорбифенилов **58f**, *2* – гидроксипентахлорбифенилов **59f**, *3* – гидрокситрихлорбифенилов **57f**, *4* – моно(2-аминоэтокс)трихлорбифенилов **192f**, *5* – моно(2-аминоэтокс)тетрахлорбифенилов **193f**, *6* – гидрокси(2-амино-этокс)трихлорбифенилов **197f**, *7* – моно(2-аминоэтокс)пентахлорбифенилов **194f**, *8* – гидрокси(2-аминоэтокс)тетрахлорбифенилов **198f**  
(условия ГХ-ПВД-2)

возникают пики характеристичных ионов, соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

Данные масс-спектров трифторацелированных производных (2-аминоэтокс)- и гидрокси(2-аминоэтокс)производных ПХБ представлены в таблице В.41.

Анализ продуктов смеси **Н36**, образующейся при проведении реакции при мольном соотношении смесь «Совол» : 2-АЭ : гидроксид калия равном 1:8:6 и температуре 170 °С, показал, что за 13 ч происходит увеличение конверсии

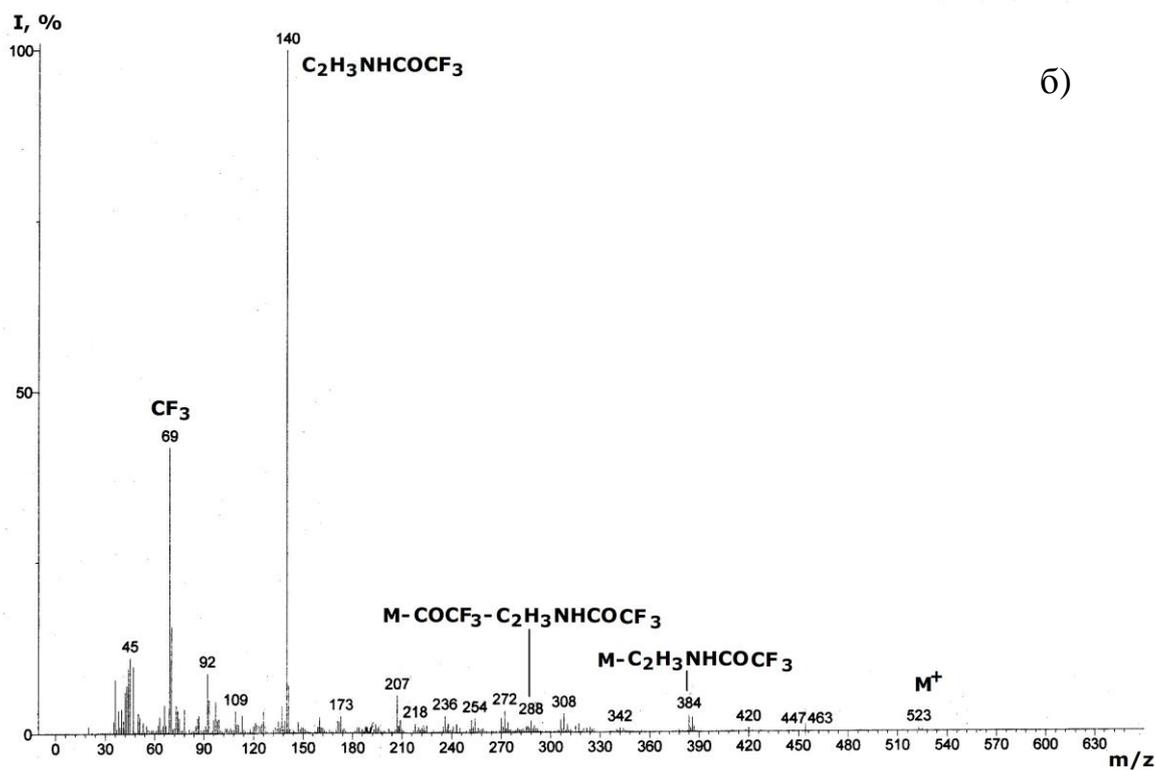
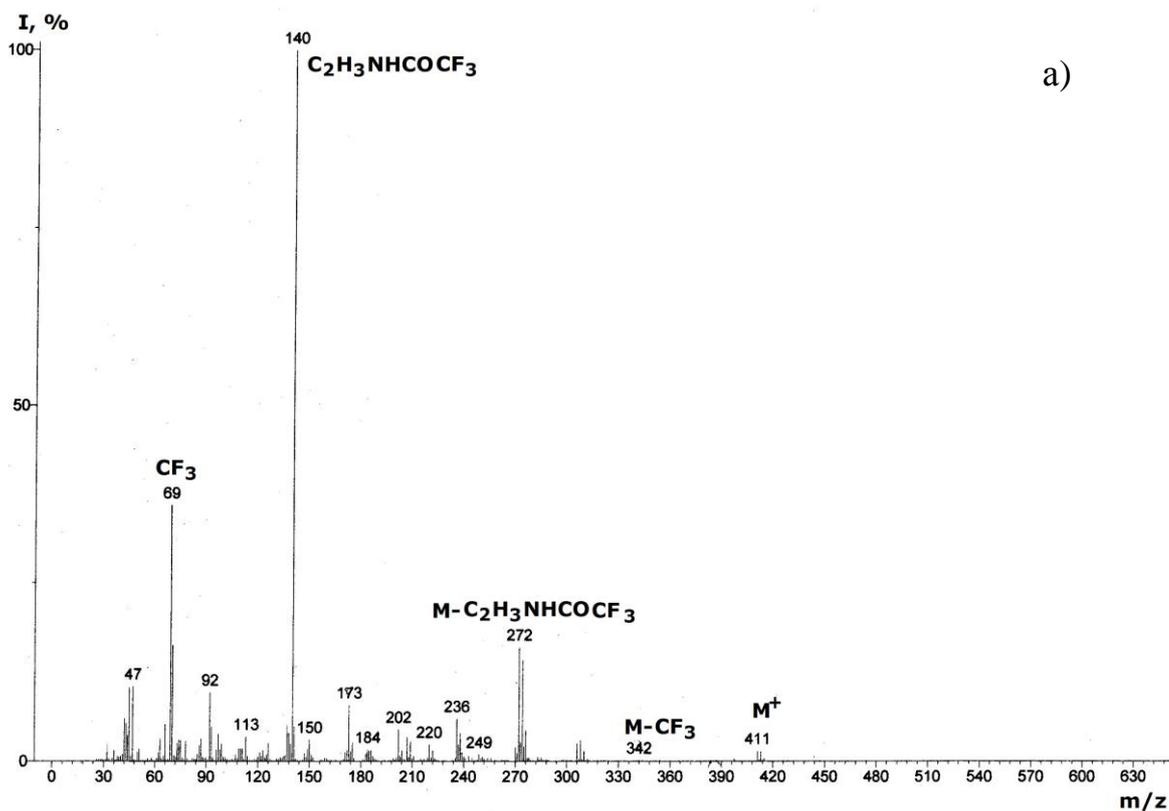


Рисунок 3.118 – Мас с-спектр ацилированных трифторуксустым ангидридом производных (2-аминоэтокси)трихлорбифенила **192f** (а) и гидрокси(2-аминоэтокси)трихлорбифенила **197f** (б) (условия ГХ/МС-3)

исходной смеси «Совол» до 96%, а основными продуктами реакции идентифицированы моно- (63,8%) и дигидроксипроизводные (29,0%) ПХБ (таблица 3.21, рисунок 3.119) [527]. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия (до 16 ч) не приводит к изменению результатов.

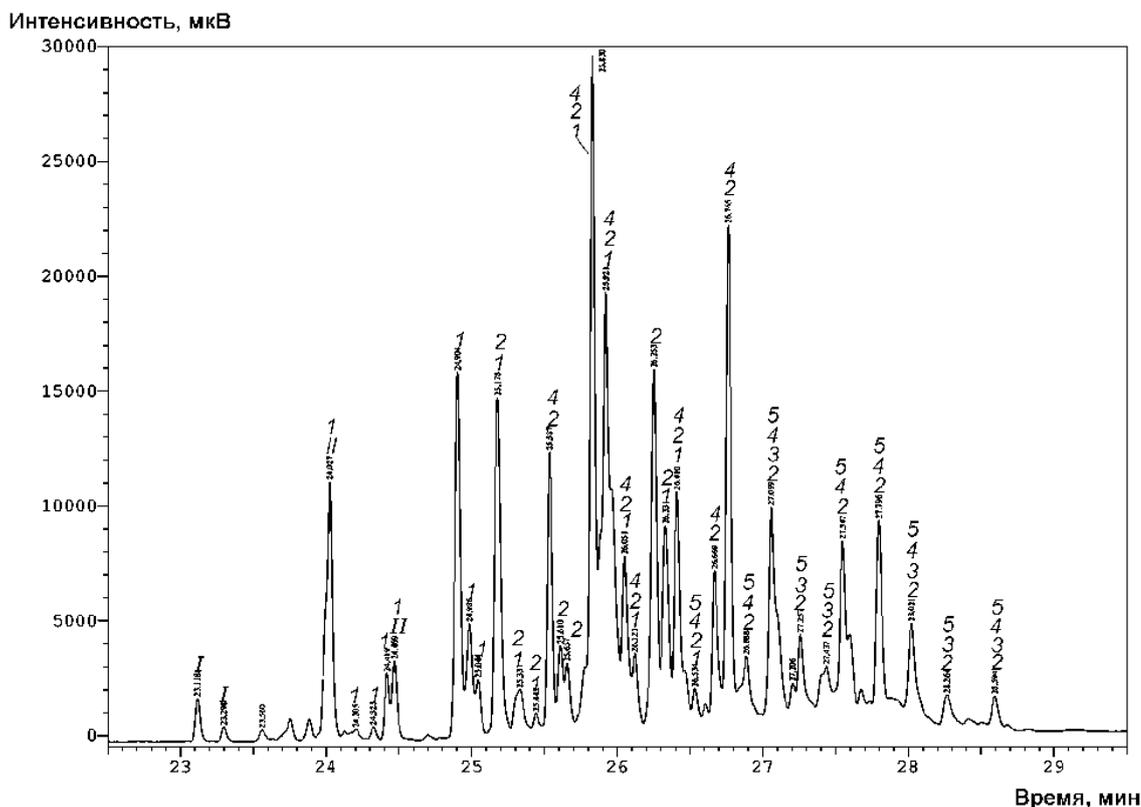


Рисунок 3.119 – Хроматограмма смеси **Н36**:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы,

*1* – гидрокситрихлорбифенилы **57**, *2* – гидрокситетрахлорбифенилы **58**,  
*3* – гидроксипентахлорбифенилы **59**, *4* – дигидрокситрихлорбифенилы **62**,  
*5* – дигидрокситетрахлорбифенилы **60** (условия ГХ-ПИД-3)

В этих же условиях (мольное соотношение ПХБ : 2-АЭ : гидроксид калия равное 1:8:6, 170 °С, 13 ч) были проведены взаимодействия с 2-АЭ конгенов дихлорбифенилов (ПХБ 12, смеси ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15), трихлорбифенилов (ПХБ 29, ПХБ 30), тетрахлорбифенилов (ПХБ 70, ПХБ 76) и пентахлорбифенила (ПХБ 101) [528, 529]. Анализ результирующих смесей (смеси **Н37–Н44**) показал, что во всех случаях достигается 100% конверсия исходных соединений и основными продуктами являлись смеси моно- и

дигидроксипроизводных ПХБ с доминирующим содержанием моногидроксиполихлорбифенилов. Кроме того, в случае ди- и тетрахлорбифенилов зарегистрированы продукты гидродеchlorирования (таблица 3.22).

Таблица 3.22 – Результаты взаимодействий конгенов ПХБ или смеси «Трихлорбифенил» с гидроксидом калия в среде 2-АЭ (мольное соотношение ПХБ : 2-АЭ : гидроксид калия = 1:8:6, 170 °С, 13 ч)

| Исходное соединение    | Число атомов хлора в конгенах | Шифр смеси продуктов | Производные ПХБ |         | Содержание, % (число изомеров) | Конверсия, % |
|------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|---------|--------------------------------|--------------|
|                        |                               |                      | $n(Cl)$         | $y(OH)$ |                                |              |
| ПХБ 12                 | 2                             | <b>H37</b>           | 1               | 1       | 82,3 (2)                       | 100          |
|                        |                               |                      | 1               | 0       | 17,7 (2)                       |              |
| Смесь ПХБ 8,13,15      | 2                             | <b>H38</b>           | 1               | 1       | 48,0 (4)                       | 53           |
|                        |                               |                      | 1               | 0       | 5,0 (2)                        |              |
| ПХБ 29                 | 3                             | <b>H39</b>           | 2               | 1       | 100 (3)                        | 100          |
| ПХБ 30                 | 3                             | <b>H40</b>           | 2               | 1       | 100 (2)                        | 100          |
| ПХБ 31                 | 3                             | <b>H41</b>           | 2               | 1       | 95,7 (4)                       | 100          |
|                        |                               |                      | 1               | 2       | 4,3 (2)                        |              |
| ПХБ 70                 | 4                             | <b>H42</b>           | 2               | 1       | 3,1 (1)                        | 100          |
|                        |                               |                      | 3               | 1       | 64,4 (3)                       |              |
|                        |                               |                      | 2               | 2       | 32,5 (3)                       |              |
| ПХБ 76                 | 4                             | <b>H43</b>           | 2               | 1       | 1,2 (3)                        | 100          |
|                        |                               |                      | 3               | 1       | 96,8 (2)                       |              |
|                        |                               |                      | 2               | 2       | 2,0 (2)                        |              |
| ПХБ 101                | 5                             | <b>H44</b>           | 4               | 1       | 92,8 (3)                       | 100          |
|                        |                               |                      | 3               | 2       | 7,2 (3)                        |              |
| Смесь «Трихлорбифенил» | 2                             | <b>H45</b>           | 2               | 1       | 46,1 (12)                      | 64           |
|                        | 3                             |                      | 3               | 1       | 16,3 (9)                       |              |
|                        | 4                             |                      | 4               | 1       | 0,4 (1)                        |              |
|                        | 5                             |                      | 2               | 2       | 0,7 (2)                        |              |
|                        |                               |                      | 3               | 2       | 0,3 (1)                        |              |

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» (смесь **H45**) со щелочью в среде 2-АЭ в этих условиях показал, что конверсия исходной смеси ПХБ составила 64%, продуктами реакции также была смесь гидроксипроизводных ПХБ (таблица 3.22) [530].

Масс-спектры гидроксипроизводных ПХБ из смесей **H36-H45** совпадают с описанными выше.

### 3.3.6 Исследование и идентификация продуктов взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов

Взаимодействие смесей «Трихлорбифенил» или «Совол» со щелочью в среде таких ПАА, как ДЭА, ТЭА, ДМАЭ, ДМАП и МДЭА проводили при мольном соотношении *смесь ПХБ : ПАА : гидроксид калия* равном 1:12:6 и температуре в случае ДЭА, ТЭА и МДЭА 170 °С, в случае ДМАЭ и ДМАП при температуре кипения реакционной массы (134 °С или 164°С, соответственно), в течение 13 ч (рисунок 3.120) [530, 531].

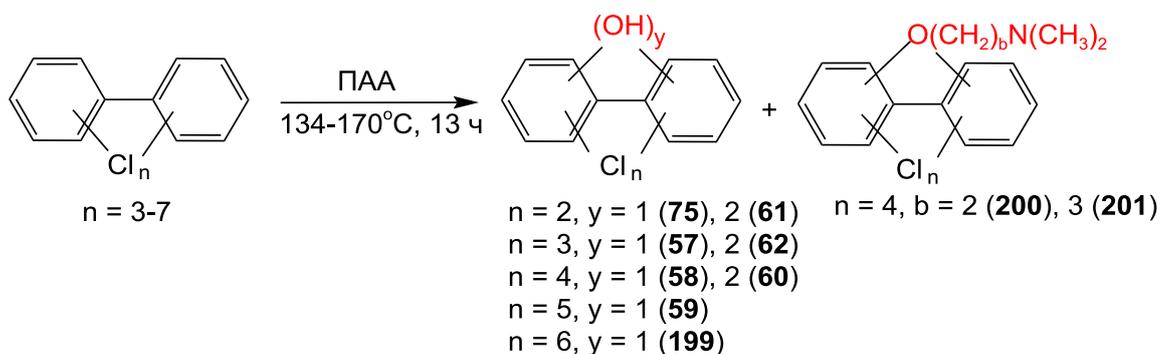


Рисунок 3.120 – Схема взаимодействия ПХБ со щелочью в среде ПАА

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» со щелочью в среде ДЭА (смесь **H46** или **H47**), ТЭА (смесь **H48** или **H49**), ДМАЭ (смесь **H50** или **H51**), ДМАП (смесь **H52** или **H53**), МДЭА (смесь **H54** или **H55**) показал, что наивысшая конверсия для смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» зарегистрирована при использовании в качестве

растворителя ТЭА (50 и 90%, соответственно), низшая - при использовании ДМАЭ и ДМАП (5-40%). Основными продуктами таких взаимодействий являются гидроксипроизводные ПХБ **57-62,75,199** (таблица 3.23).

Так как реакции смеси «Совол» со щелочью в среде ДМАЭ или ДМАП проводили при более низких температурах, чем в случае других ПАА, кроме основных продуктов моно- и дигидроксипроизводных ПХБ, в смесях **H51** и **H53** были обнаружены соответствующие алкоксипроизводные ПХБ **200** и **201**. В масс-спектрах таких алкоксипроизводных ПХБ присутствовали пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с интенсивностью менее 1% и при их фрагментации регистрировались пики ионов  $[M-Cl]^+$ ,  $[M-Cl-N(CH_3)_2]^+$ ,  $[M-Cl-(CH_2)_bN(CH_3)_2]^+$ , где  $b = 2,3$ . Базовым является пик иона с  $m/z$  58, соответствующий  $[CH_2N(CH_3)_2]^+$  (рисунок 3.121).

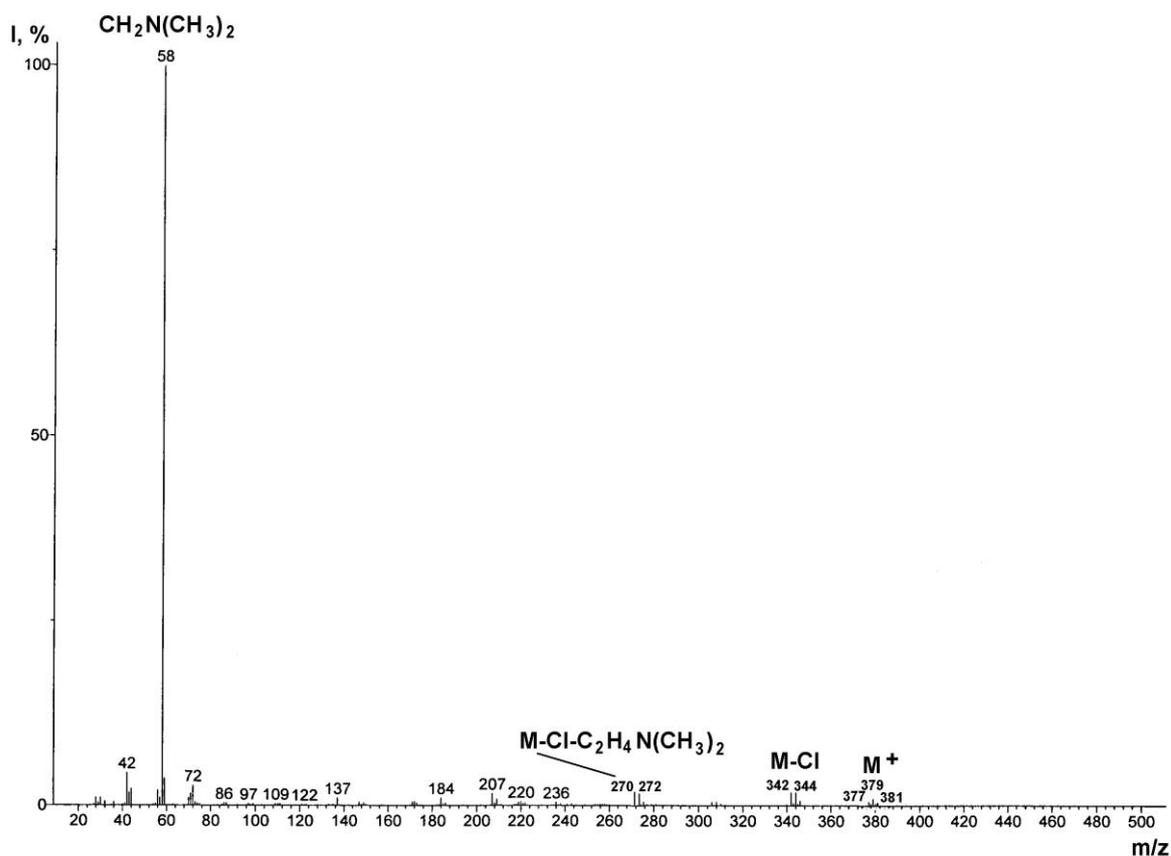


Рисунок 3.121 – Масс-спектр производного **200** (условия ГХ/МС-2)

Таблица 3.23 – Результаты взаимодействия смесей ПХБ с гидроксидом калия в среде ПАА (мольное соотношение *смесь ПХБ : ПАА : гидроксид калия* = 1:12:6, 13 ч).

| Номер<br>произ-<br>водно-<br>го | Брутто-формула                    | Смесь ПХБ                  |              |               |               |               |              |              |               |               |               |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
|                                 |                                   | «Трихлорбифенил»           |              |               |               |               | «Совол»      |              |               |               |               |
|                                 |                                   | ПАА (Шифр смеси продуктов) |              |               |               |               |              |              |               |               |               |
|                                 |                                   | ДЭА<br>(Н46)               | ТЭА<br>(Н48) | ДМАЭ<br>(Н50) | ДМАП<br>(Н52) | МДЭА<br>(Н54) | ДЭА<br>(Н47) | ТЭА<br>(Н49) | ДМАЭ<br>(Н51) | ДМАП<br>(Н53) | МДЭА<br>(Н55) |
|                                 |                                   | Содержание, %              |              |               |               |               |              |              |               |               |               |
| <b>75</b>                       | $C_{12}H_7Cl_2OH$                 | 4,3                        | 22,3         | -             | -             | 1,1           | -            | -            | -             | -             |               |
| <b>57</b>                       | $C_{12}H_6Cl_3OH$                 | 9,3                        | 20,4         | -             | 0,6           | 8,5           | 4,7          | 7,1          | 0,9           | 1,1           | 8,4           |
| <b>58</b>                       | $C_{12}H_5Cl_4OH$                 | 0,7                        | 1,4          | -             | 0,1           | 1,0           | 57,3         | 60,0         | 45,1          | 46,0          | 64,0          |
| <b>59</b>                       | $C_{12}H_4Cl_5OH$                 | -                          | -            | -             | -             | -             | 11,7         | 10,6         | 2,6           | 3,1           | 5,9           |
| <b>62</b>                       | $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$             | -                          | 0,1          | -             | -             | -             | 0,7          | 2,3          | -             | -             | 1,0           |
| <b>60</b>                       | $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$             | -                          | -            | -             | -             | -             | 8,7          | 7,2          | -             | 0,2           | 9,5           |
| <b>200</b>                      | $C_{12}H_5Cl_4O(CH_2)_2N(CH_3)_2$ | -                          | -            | -             | -             | -             |              |              | 10,4          |               |               |
| <b>201</b>                      | $C_{12}H_5Cl_4O(CH_2)_3N(CH_3)_2$ | -                          | -            | -             | -             | -             |              |              |               | 2,9           |               |
|                                 | Конверсия, %                      | 14                         | 44           | 0             | 1             | 11            | 83           | 87           | 59            | 53            | 89            |

Таким образом, на основании масс-спектрометрических данных установлено, что продуктами взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов являются аминоалкокси- и гидроксипроизводные ПХБ

### 3.3.7 Идентификация смеси карбонилированных ПХБ

В представленной работе дополнительно установлены и введены в библиотеку масс-спектров данные исследования карбонилированной смеси ПХБ (смесь **H56**), полученной по способу, разработанному в Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ) [412–414]. Продуктом карбонилирования ПХБ является смесь ПХБК. Наличие свободной карбоксильной группы в карбоновых кислотах придает им повышенную полярность, в связи с чем их прямое определение методом ГХ представляет определенные трудности, и поэтому карбоновые кислоты принято определять в виде производных, чаще всего в виде сложных эфиров [532]. Наиболее распространённым способом получения сложных эфиров является этерификация карбоновых кислот спиртами в присутствии соляной, серной кислот или трехфтористого бора или алкилированием диметилсульфатом, йодистым метилом [533]. Карбоксилирование смеси «Совол» проводили в СПбГУ при использовании каталитической системы на основе карбонила кобальта, модифицированного эпоксипроизводными (рисунок 3.122). Для исследования образующихся продуктов полученная карбонилированная смесь была передана в ИОС УрО РАН (смесь **H56**).

Анализ смеси **H56** показал, что конверсия исходной смеси «Совол» составила 96% [534].

При прямом ГХ/МС анализе смеси **H56** на хроматограмме зарегистрированы пики оставшихся частично непрореагировавших ПХБ (три, тетра- и пентахлорбифенилов) и пики соединений, которые элюировались с чуть большими временами удерживания, чем исходные ПХБ (рисунок 3.123).

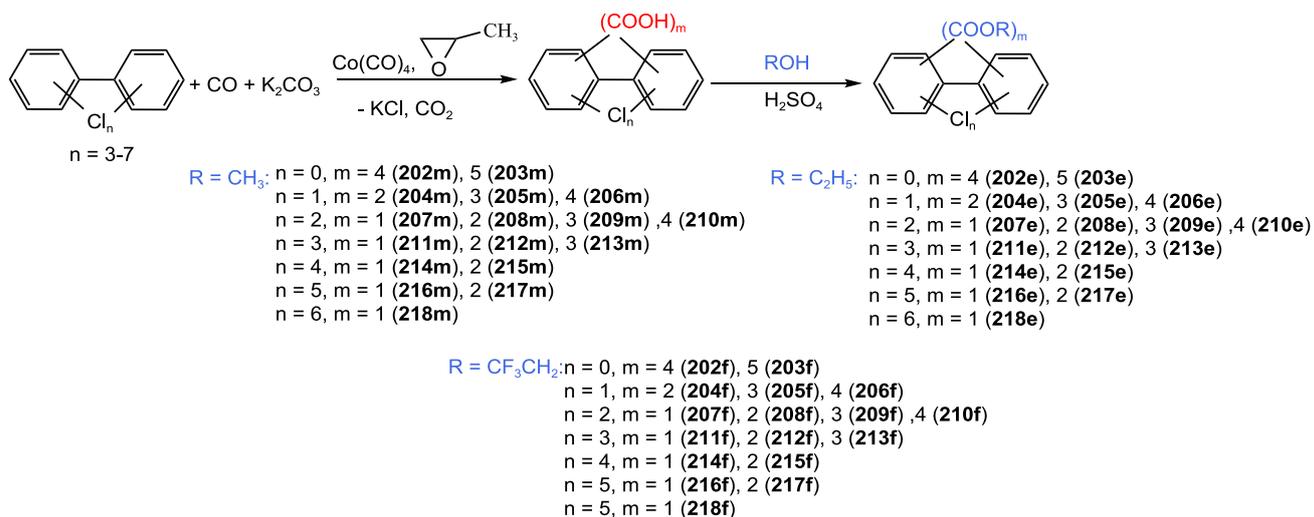


Рисунок 3.122 – Схема карбонилирования ПХБ и последующей этерификации ПХБК

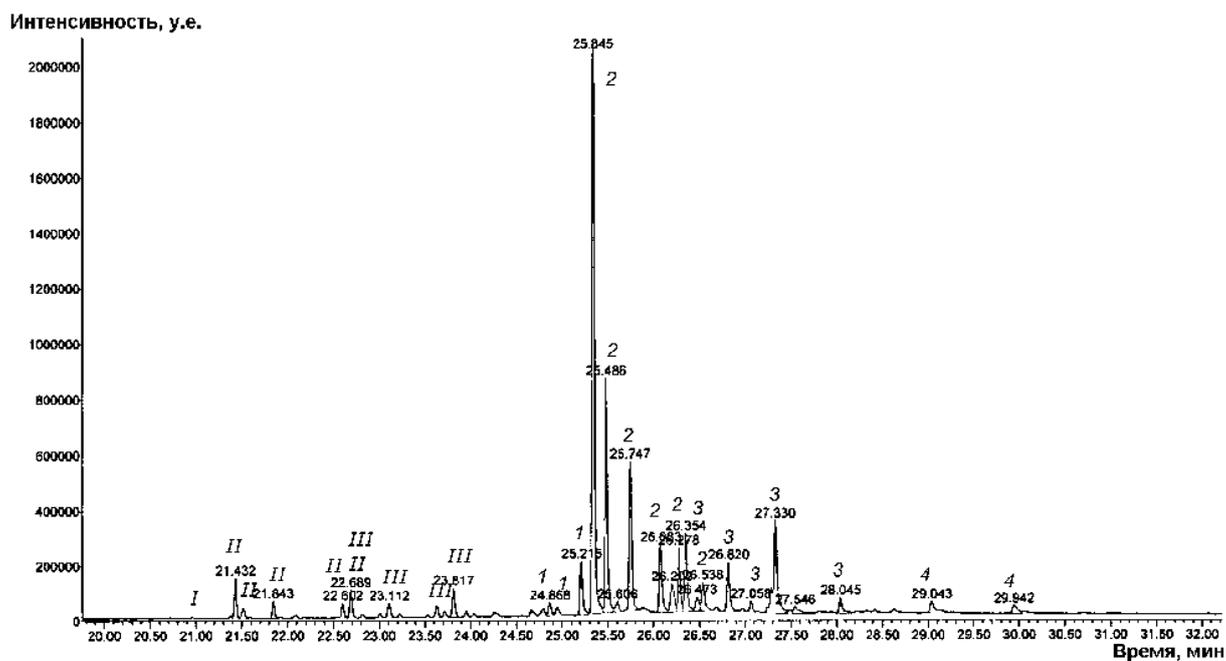


Рисунок 3.123 – Хроматограмма прямого анализа смеси **H56**:  
*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы,  
*1* - ангидрид (дихлорбифенил)дикарбоновой кислоты,  
*2* - ангидрид (трихлорбифенил)дикарбоновой кислоты,  
*3* - ангидрид (тетрахлорбифенил)дикарбоновой кислоты,  
*4* - диангидрид (дихлорбифенил)тетракарбоновой кислоты (условия ГХ/МС-2)

Масс-спектры полученных производных были подобны друг другу (рисунок 3.124).

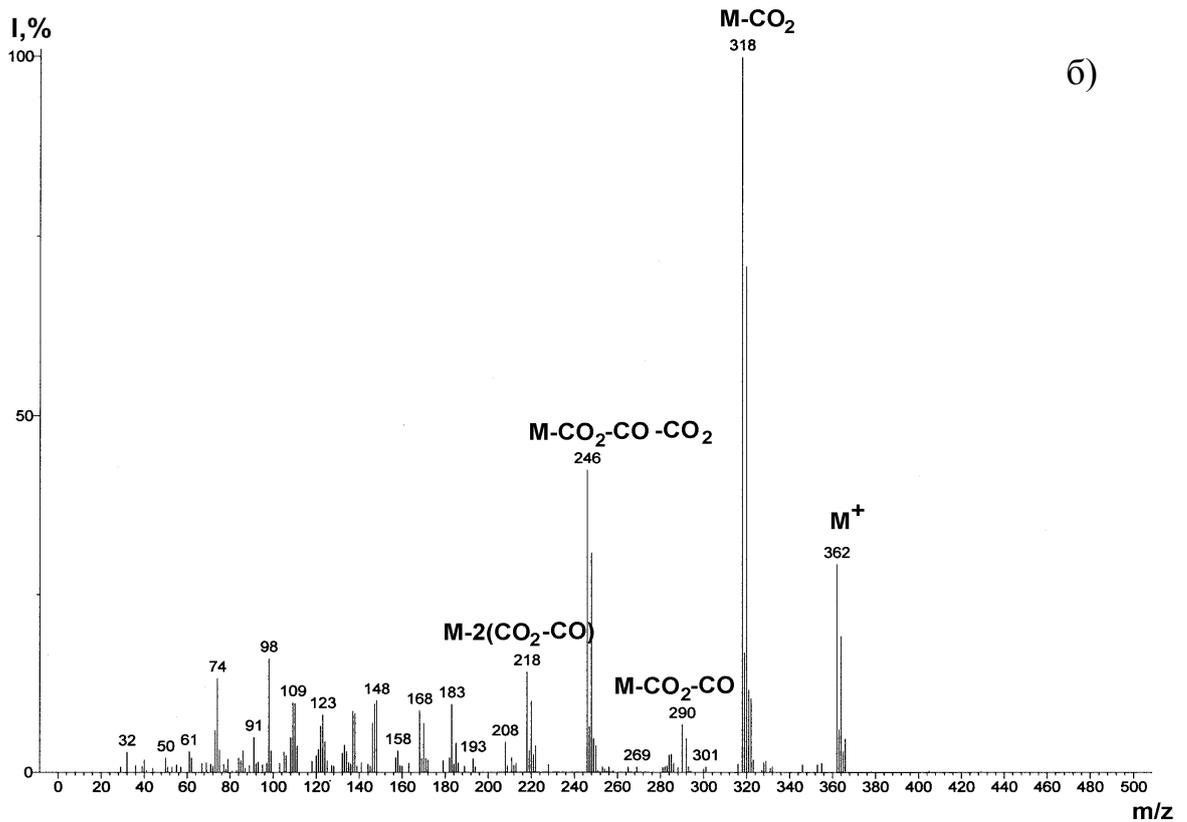
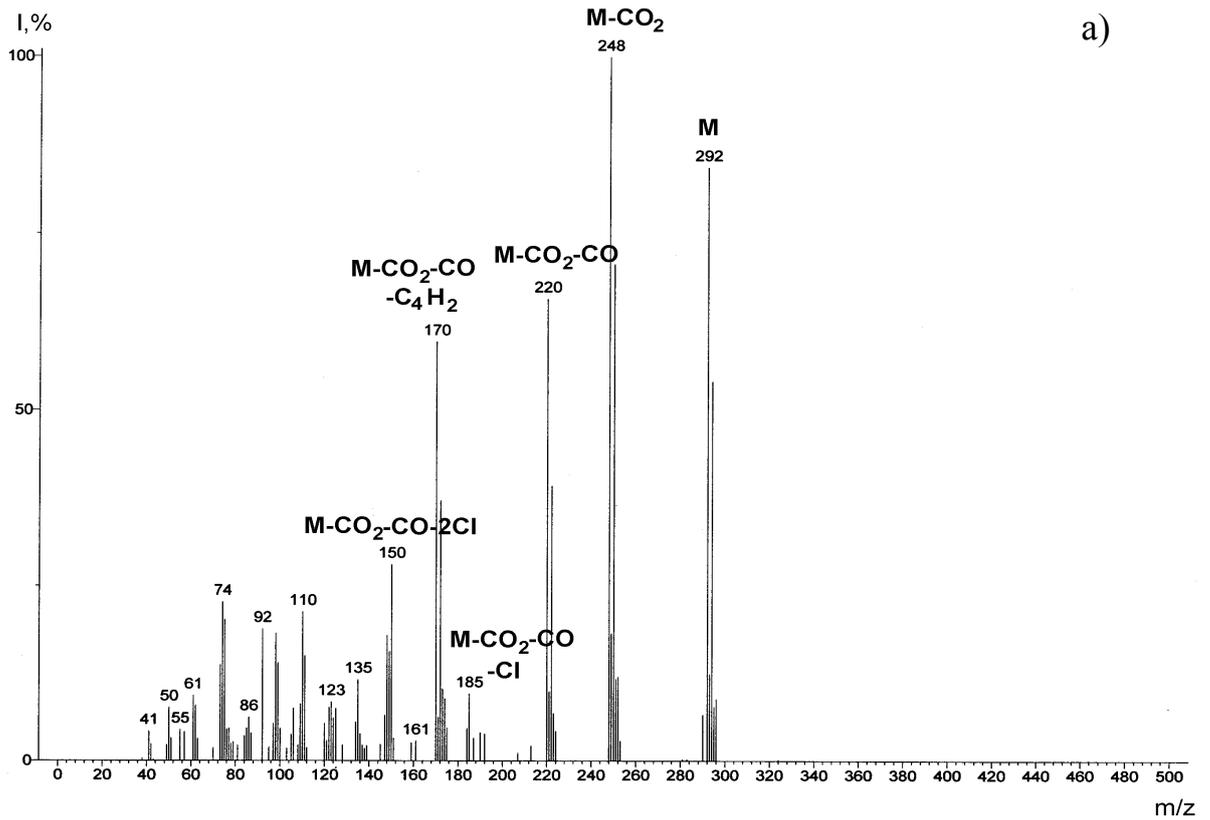


Рисунок 3.124 – Масс-спектры ангидрида (дихлорбифенил)дикарбоновой кислоты (C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CO) (а) и диангидрида (дихлорбифенил)тетракарбоновой кислоты (C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>) (б) (условия ГХ/МС-2)

Максимальной массе/заряду отвечали пики ионов с  $m/z$  292,  $m/z$  326,  $m/z$  360 или  $m/z$  362 с относительной интенсивностью 85–90%. Основным направлением фрагментации является последовательный выброс  $\text{CO}_2$  (базовый пик) и  $\text{CO}$ . Такой распад характерен для фрагментации молекулярных ионов ангидридов дикарбоновых кислот [123, 508].

Следовательно, при прямом ГХ/МС анализе смеси **H56** регистрируются ди- и тетракарбоновые кислоты на основе ПХБ в виде их ангидридов. Для уточнения полученных данных проведена этерификация смеси **H56** различными спиртами (рисунок 3.122), а структуры полученных ПХБК уточнены на основе соответствующих сложных эфиров [534].

Реакция этерификации смеси **H56** проведена с использованием метанола, этанола и 2,2,2-трифторэтанола в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Во всех трех случаях при анализе этерифицированной смеси **H56** на хроматограммах зарегистрировано множество пиков: непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы (остаточное содержание 4%) и пики сложных эфиров ПХБК (рисунки 3.125–3.127).

Установлено, что независимо от этерифицирующего агента продуктами этерификации являются сложные эфиры ПХБК, содержащие 1 сложноэфирную группировку и 2–6 атомов хлора; 2 сложноэфирных группировок и 1–5 атомов хлора; 3 сложноэфирных группировок и 1–3 атома хлора; 4 сложноэфирных группировок и 0–2 атома хлора; 5 сложноэфирных группировок и 0 атомов хлора (таблица 3.24). Порядок элюирования сложных эфиров ПХБК одинаков и зависит от числа сложноэфирных группировок: сначала элюируются эфиры кислот с одной карбоксильной группой, затем с двумя и т. д.

В наибольшем количестве в смеси содержатся моноалкиловые эфиры полихлорбифенилмонокарбоновых кислот (около 50%), 35% составляют диалкиловые эфиры полихлорбифенилдикарбоновых кислот, около 12% – триалкиловые эфиры полихлорбифенилтрикарбоновых кислот, 1% – тетраалкиловые эфиры полихлорбифенилтетракарбоновых кислот (таблица 3.24).

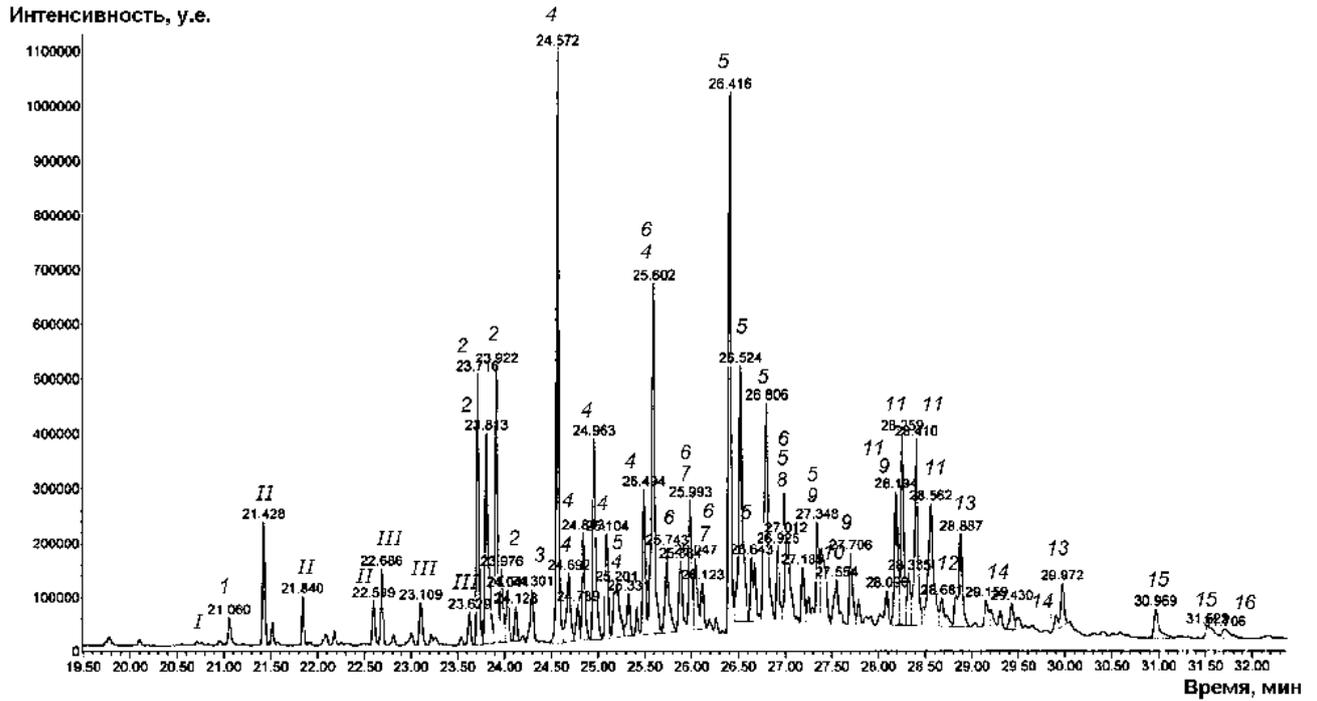


Рисунок 3.125 – Хроматограмма смеси **H56**, этерифицированной метанолом:

- I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы,  
 1 – метиловые эфиры дихлорбифенилкарбоновой кислоты **207m**,  
 2 – метиловые эфиры трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211m**,  
 3 – диметиловые эфиры хлорбифенилдикарбоновой кислоты **204m**,  
 4 – метиловые эфиры тетрахлорбифенилкарбоновой кислоты **214m**,  
 5 – диметиловые эфиры трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212m**,  
 6 – метиловые эфиры пентахлорбифенилкарбоновой кислоты **216m**,  
 7 – диметиловые эфиры дихлорбифенилдикарбоновой кислоты **208m**,  
 8 – триметиловые эфиры хлорбифенилтрикарбоновой кислоты **205m**,  
 9 – диметиловые эфиры тетрахлорбифенилдикарбоновой кислоты **215m**,  
 10 – метиловые эфиры гексахлорбифенилкарбоновой кислоты **218m**,  
 11 – триметиловые эфиры дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209m**,  
 12 – тетраметиловые эфиры бифенилтетракарбоновой кислоты **202m**,  
 13 – триметиловые эфиры трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **213m**,  
 14 – тетраметиловые эфиры хлорбифенилтetraкарбоновой кислоты **206m**,  
 15 – тетраметиловые эфиры дихлорбифенилтetraкарбоновой кислоты **210m**,  
 16 – пентаметиловые эфиры бифенилпентакарбоновой кислоты **203m**  
 (условия ГХ/МС-2)

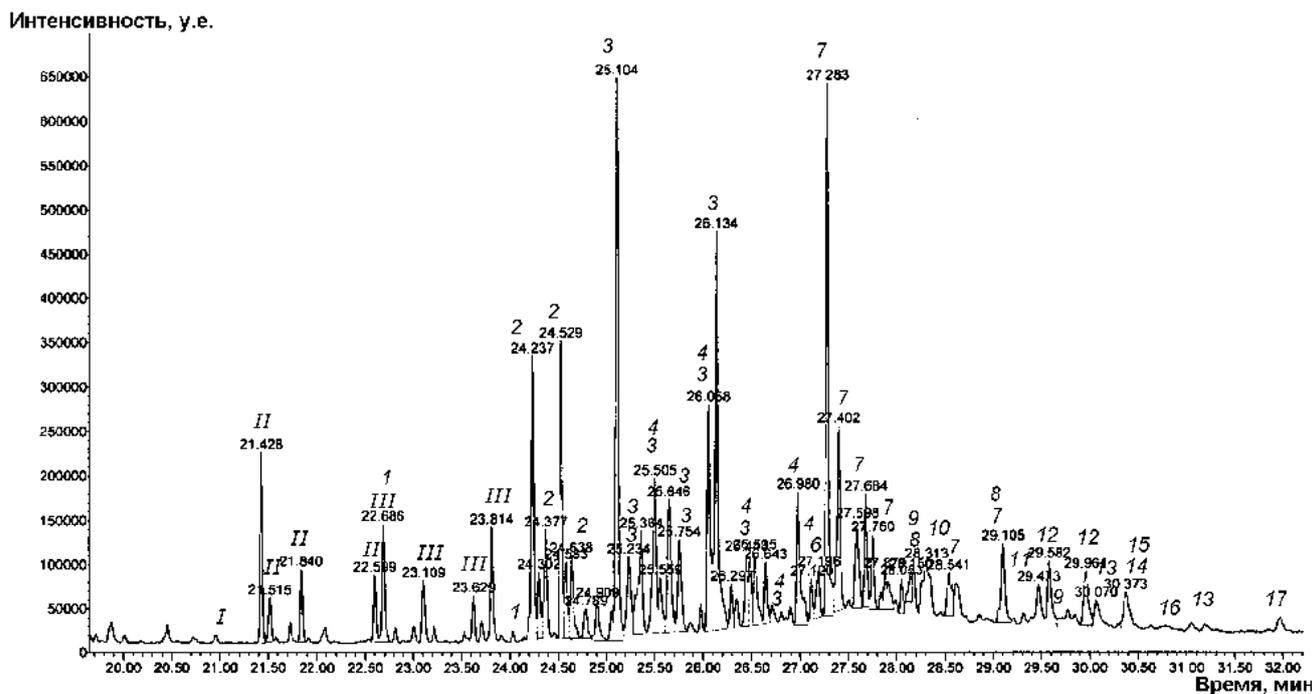


Рисунок 3.126– Хроматограмма смеси **N56**, этерифицированной этанолом:

- I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы,  
 1 – этиловые эфиры дихлорбифенилкарбоновой кислоты **207e**,  
 2 – этиловые эфиры трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211e**,  
 3 – этиловые эфиры тетрахлорбифенилкарбоновой кислоты **214e**,  
 4 – этиловые эфиры пентахлорбифенилкарбоновой кислоты **216e**,  
 5 – этиловые эфиры гексахлорбифенилкарбоновой кислоты **218e**,  
 6 – диэтиловые эфиры хлорбифенилдикарбоновой кислоты **204e**,  
 7 – диэтиловые эфиры трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212e**,  
 8 – диэтиловый эфир тетрахлорбифенилдикарбоновой кислоты **215e**,  
 9 – диэтиловый эфир пентахлорбифенилдикарбоновой кислоты **217e**,  
 10 – триэтиловый эфир хлорбифенилтрикарбоновой кислоты **205e**,  
 11 – диэтиловый эфир дихлорбифенилдикарбоновой кислоты **208e**,  
 12 – триэтиловый эфир дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209e**,  
 13 – тетраэтиловый эфир дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты **210e**,  
 14 – триэтиловый эфир трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **213e**,  
 15 – тетраэтиловый эфир бифенилтетракарбоновой кислоты **202e**,  
 16 – тетраэтиловый эфир хлорбифенилтетракарбоновой кислоты **206e**,  
 17 – пентаэтиловый эфир бифенилпентакарбоновой кислоты **203e**  
 (условия ГХ/МС-2)

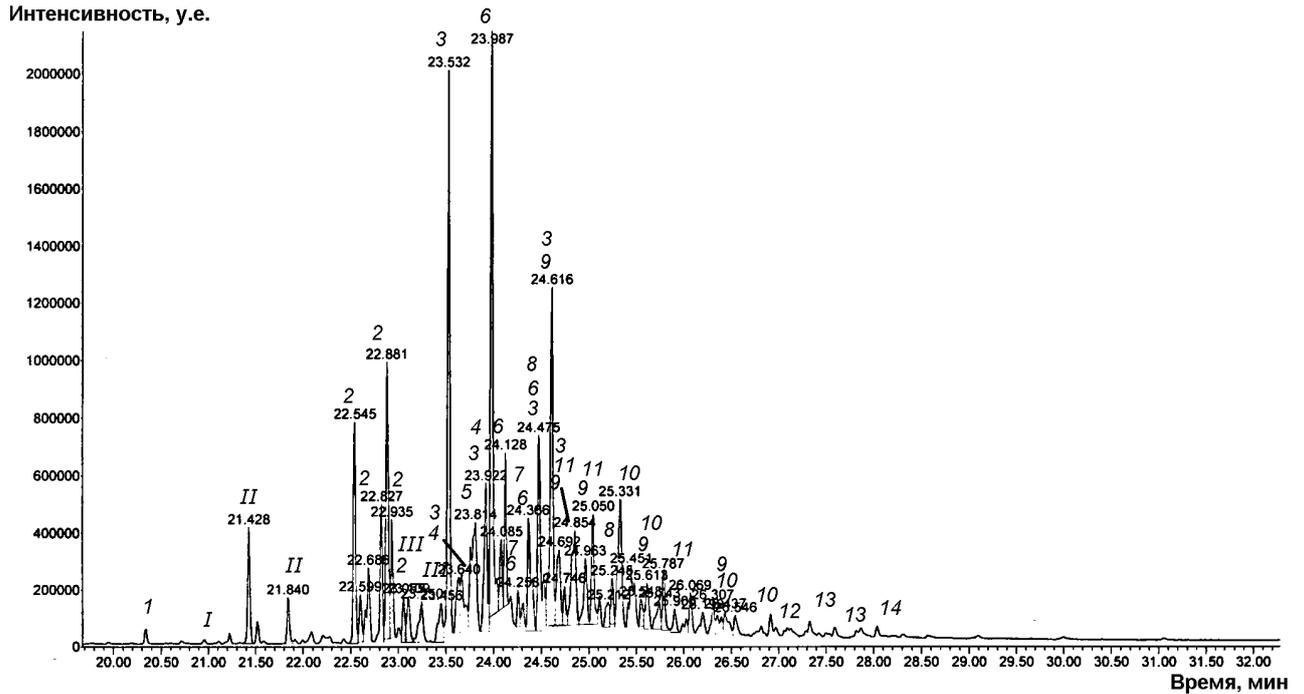


Рисунок 3.127 – Хроматограмма смеси **H56**, этерифицированной 2,2,2-трифторэтанолом:

*I* – трихлорбифенилы, *II* – тетрахлорбифенилы, *III* – пентахлорбифенилы,  
 1 – 2,2,2-трифторэтиловые эфиры дихлорбифенилкарбоновой кислоты **207f**,  
 2 – 2,2,2-трифторэтиловые эфиры трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211f**,  
 3 – 2,2,2-трифторэтиловые эфиры тетрахлорбифенилкарбоновой кислоты **214f**,  
 4 – три(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры хлорбифенилтрикарбоновой кислоты  
**205f**, 5 – ди(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры дихлорбифенилдикарбоновой  
 кислоты **208f**, 6 – три(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры  
 трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **212f**, 7 – тетра(2,2,2-трифторэтил)овые  
 эфиры бифенилтетракарбоновой кислоты **202f**, 8 – 2,2,2-трифторэтиловые эфиры  
 пентахлорбифенилкарбоновой кислоты **216f**, 9 – три(2,2,2-трифторэтил)овые  
 эфиры дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209f**, 10 – три(2,2,2-  
 трифторэтил)овые эфиры трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **213f**,  
 11 – ди(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры тетрахлорбифенилдикарбоновой кислоты  
**215f**, 12 – тетра(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры хлорбифенилтетракарбоновой  
 кислоты **206f**, 13 – тетра(2,2,2-трифторэтил)овые эфиры  
 дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты **210f**, 14 – пента(2,2,2-  
 трифторэтил)овые эфиры бифенилпентакарбоновой кислоты **203f**  
 (условия ГХ/МС-2)

Также присутствует 0,1% пентаалкилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты.

Таблица 3.24 – Относительное содержание продуктов в этерифицированной смеси **H56**

| Брутто-формула   | R  |                               |                                 |
|--|--|-------------------------------|---------------------------------|
|  | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |
|  | молекулярный ион <i>m/z</i> (содержание, %)/<br>номер производного |                               |                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (COOR) <sub>4</sub>                 | 386 (0,20)<br><b>202m</b>  | 442 (0,26)<br><b>202e</b>     | 658 (0,24)<br><b>202f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> (COOR) <sub>5</sub>                 | 444 (0,14)<br><b>203m</b>  | 514 (0,15)<br><b>203e</b>     | 784 (0,10)<br><b>203f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl(COOR) <sub>2</sub>               | 304 (0,34)<br><b>204m</b>  | 332 (0,31)<br><b>204e</b>     | 440 (0,34)<br><b>204f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl(COOR) <sub>3</sub>               | 362 (0,73)<br><b>205m</b>  | 404 (0,87)<br><b>205e</b>     | 566 (0,84)<br><b>205f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl(COOR) <sub>4</sub>               | 420 (0,45)<br><b>206m</b>  | 476 (0,43)<br><b>206e</b>     | 692 (0,45)<br><b>206f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> COOR                | 280 (0,82)<br><b>207m</b>  | 294 (0,85)<br><b>207e</b>     | 348 (0,80)<br><b>207f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub> | 338 (5,21)<br><b>208m</b>  | 366 (5,22)<br><b>208e</b>     | 474 (5,11)<br><b>208f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>3</sub> | 396 (7,33)<br><b>209m</b>  | 438 (6,92)<br><b>209e</b>     | 600 (7,26)<br><b>209f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>4</sub> | 454 (0,26)<br><b>210m</b>  | 510 (0,24)<br><b>210e</b>     | 726 (0,25)<br><b>210f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> COOR                | 314 (12,64)<br><b>211m</b>   | 328 (12,46)<br><b>211e</b>    | 382 (12,57)<br><b>211f</b>      |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (COOR) <sub>2</sub> | 372 (19,34)<br><b>212m</b>   | 400 (19,56)<br><b>212e</b>    | 508 (19,64)<br><b>212f</b>      |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (COOR) <sub>3</sub> | 430 (3,12)<br><b>213m</b>  | 472 (3,16)<br><b>213e</b>     | 634 (3,29)<br><b>213f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> COOR                | 348 (27,60)<br><b>214m</b>   | 362 (27,88)<br><b>214e</b>    | 416 (27,33)<br><b>214f</b>      |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (COOR) <sub>2</sub> | 406 (9,68)<br><b>215m</b>  | 434 (9,53)<br><b>215e</b>     | 542 (9,77)<br><b>215f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> COOR                | 382 (6,08)<br><b>216m</b>  | 396 (6,14)<br><b>216e</b>     | 450 (5,97)<br><b>216f</b>       |

## Продолжение таблицы 3.24

| Брутто-формула   | R  |                               |                                 |
|--|--|-------------------------------|---------------------------------|
|  | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |
|  | молекулярный ион <i>m/z</i> (содержание, %)/<br>номер производного |                               |                                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (COOR) <sub>2</sub> | 440 (0,20)<br><b>217m</b>  | 468 (0,25)<br><b>217e</b>     | 576 (0,22)<br><b>217f</b>       |
| C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> COOR                | 416 (1,85)<br><b>218m</b>  | 430 (1,79)<br><b>218e</b>     | 484 (1,83)<br><b>218f</b>       |

В масс-спектрах всех сложных эфиров ПХБК присутствуют пики молекулярных ионов [M]<sup>+</sup>.

Для масс-спектров метиловых эфиров ПХБК, имеющих одну CH<sub>3</sub>ОСО-группу характерны пики молекулярных ионов [M]<sup>+</sup> высокой интенсивности (60–75%) (рисунок 3.128а). Базовым является пик иона, образующийся при отрыве CH<sub>3</sub>О-группы. Подобный распад характерен для метиловых эфиров карбоновых кислот [123, 508]. Затем происходит последовательный отрыв СО-группы и атомов хлора.

В масс-спектрах диметиловых эфиров ПХБК присутствуют пики молекулярных ионов [M]<sup>+</sup> с интенсивностью 35–60%. Базовым также является пик иона, образующийся при отрыве одной CH<sub>3</sub>О-группы. Дальнейший распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва СО-группы, второй CH<sub>3</sub>О-группы и второй СО-группы. Далее происходит последовательный отрыв всех атомов хлора (рисунок 3.128б).

В масс-спектрах три- и тетраметиловых эфиров ПХБК интенсивность пиков молекулярных ионов [M]<sup>+</sup> уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле ПХБК и составляет 20–62%. Пик иона, образующегося при отрыве одной CH<sub>3</sub>О-группы, также является базовым. Распад молекулярного иона происходит аналогично как в случае диметиловых эфиров: последовательный отрыв всех CH<sub>3</sub>ОСО-групп, затем атомов хлора (рисунки 3.129, 3.130а).

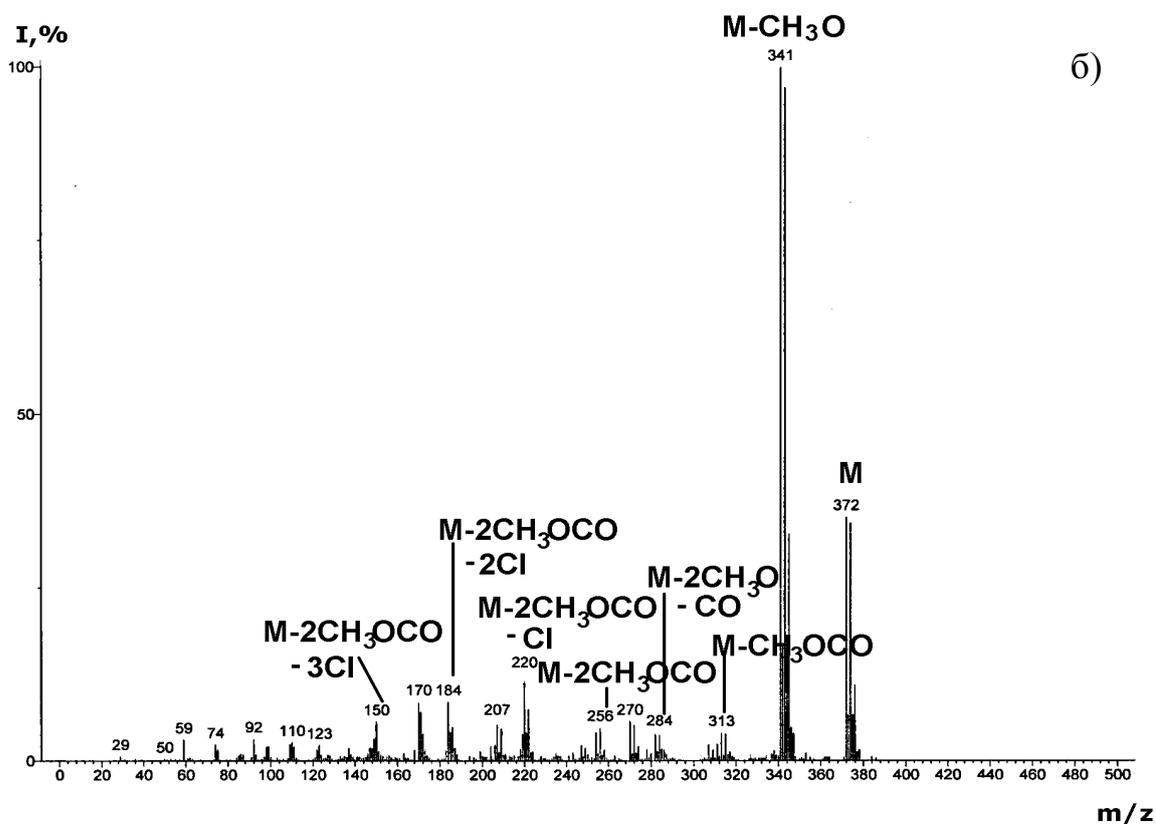
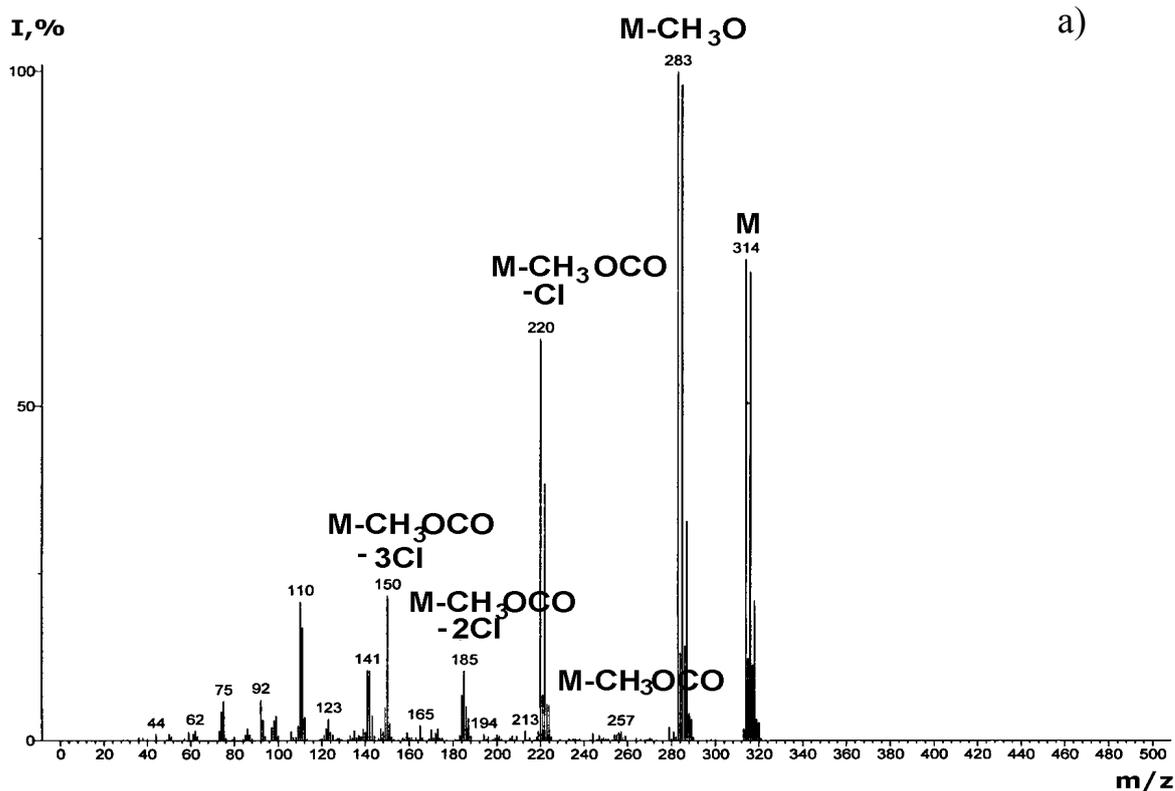


Рисунок 3.128 – Масс-спектры метилового эфира трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211m** (а) и диметилового эфира трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212m** (б) (условия ГХ/МС-2)

Для эфира, содержащего пять  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -групп (зарегистрирован 1 пик), в масс-спектре присутствовал пик молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  с  $m/z$  444 и интенсивностью 28%. Базовым также является пик иона, образующийся при отрыве одной  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. Фрагментация молекулярного иона также происходит путем последовательного отрыва всех пяти  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -групп (рисунок 3.130б).

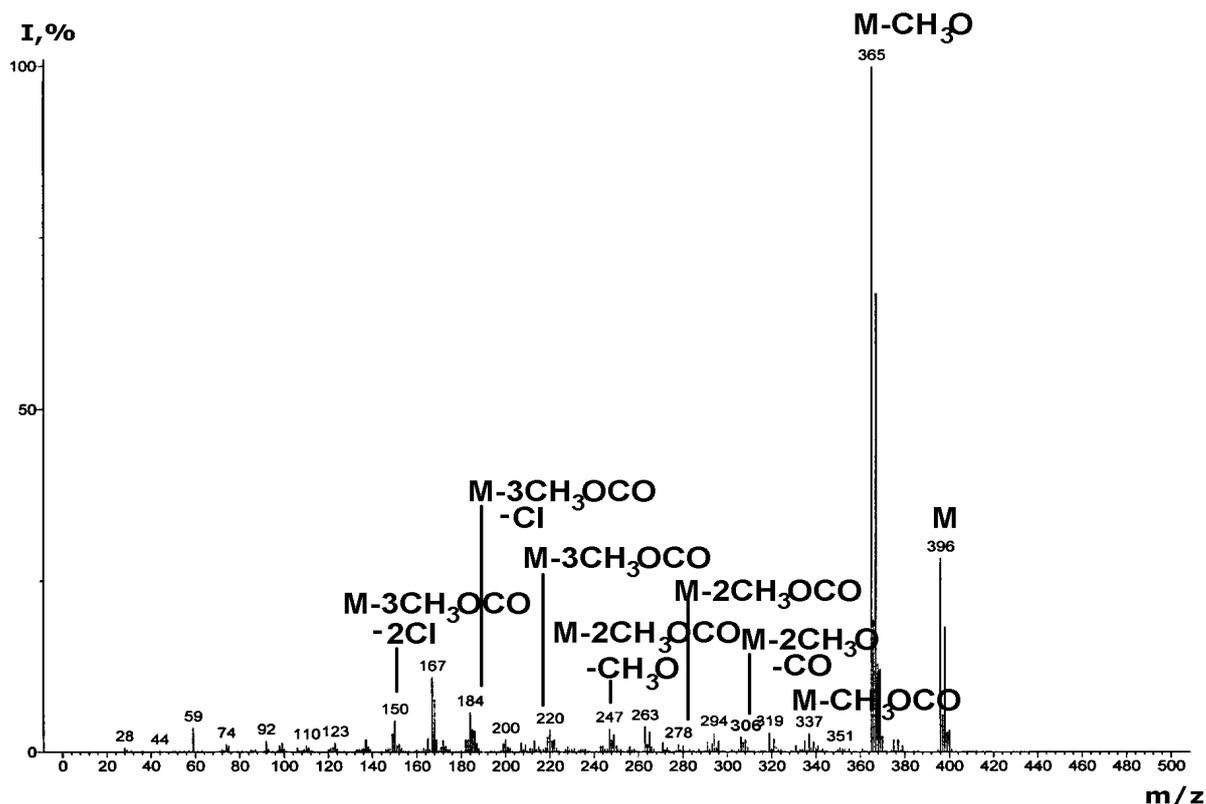


Рисунок 3.129 – Масс-спектр триметилового эфира дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209m** (условия ГХ/МС-2)

В масс-спектрах моноэтиловых эфиров ПХБК присутствуют пики молекулярных ионов  $[\text{M}]^+$  средней относительной интенсивности (40–50%). Характеристичным пиком является пик иона, образующийся при отрыве этилена  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$  и интенсивностью 30–50%. Максимальной интенсивностью обладает пик иона, образующийся при отрыве  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -группы. Дальнейший распад происходит путем последовательного отрыва  $\text{CO}$ -группы и атомов хлора (рисунок 3.131).

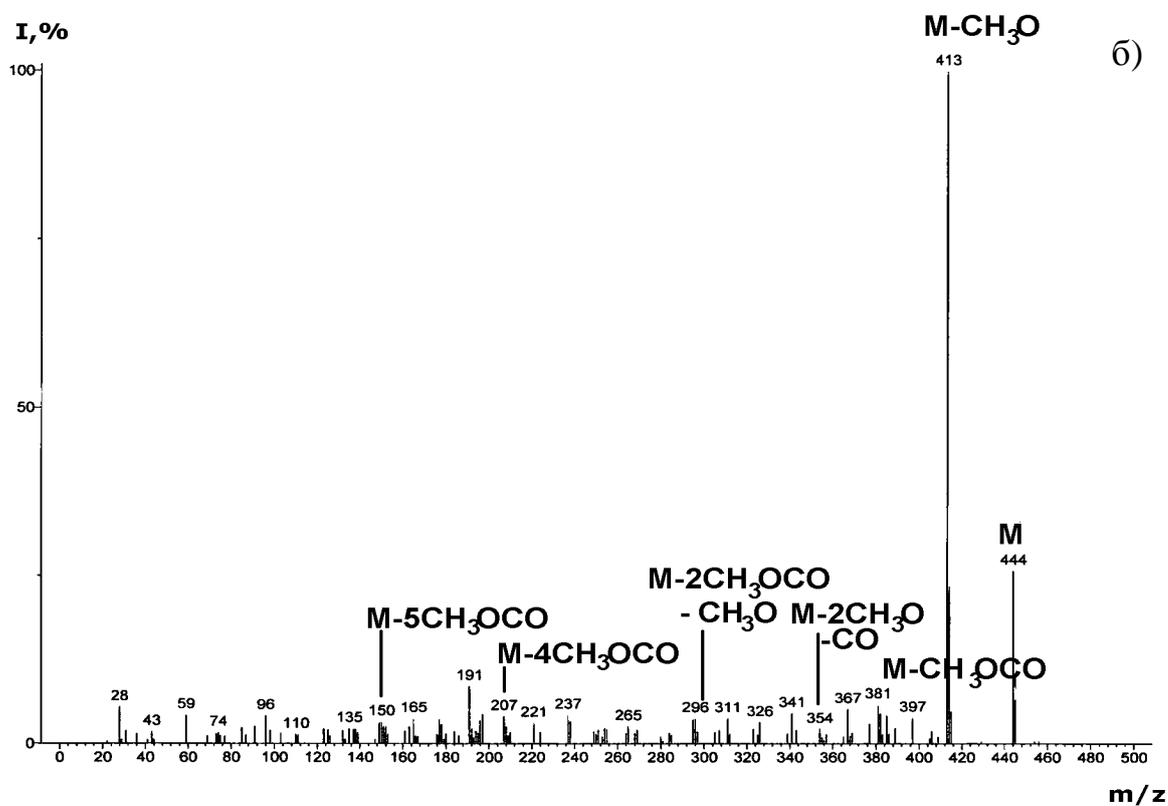
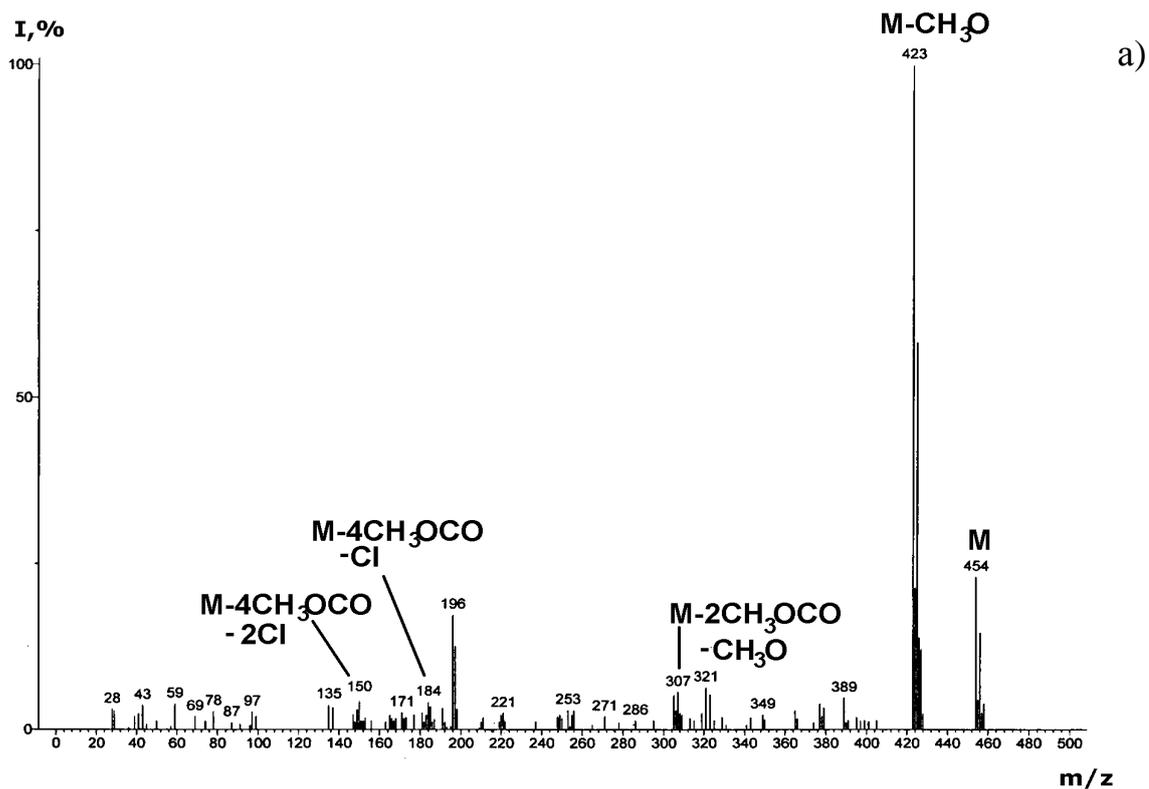


Рисунок 3.130 – Масс-спектры тетраметилового эфира дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты **210m** (а) и пентаметилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты **203m** (б) (условия ГХ/МС-2)

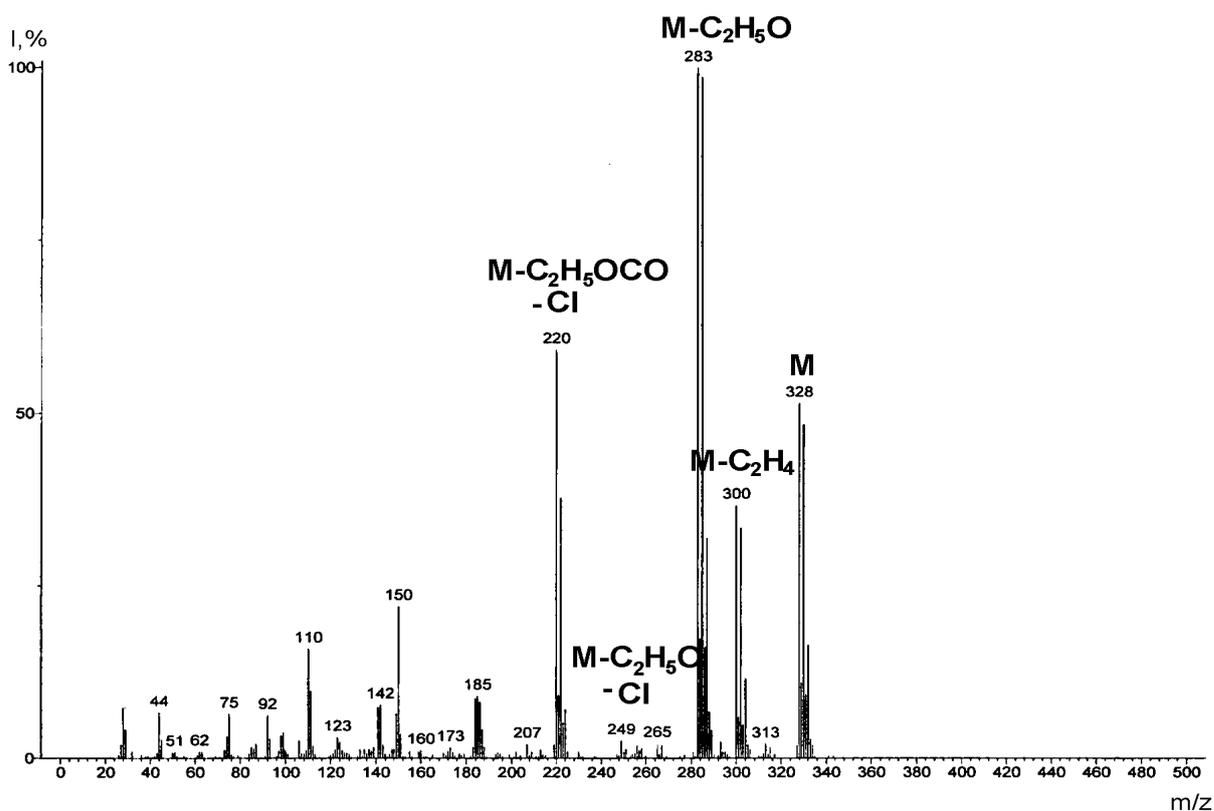


Рисунок 3.131 – Масс-спектр этилового эфира трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211** (условия ГХ/МС-2)

В масс-спектрах эфиров ПХБК, содержащих две  $C_2H_5OCO$ -группы, интенсивность пиков молекулярных ионов  $[M]^+$  уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле эфира ПХБК и составляет 10–40% (рисунок 3.132). Также присутствуют пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$  и  $[M-C_2H_5O]^+$ .

В случае диэтилового эфира дихлорбифенилдикарбоновых кислот базовым пиком в масс-спектре является пик иона  $[M-C_2H_5O]^+$ , для диэтиловых эфиров три- и тетрахлорбифенилдикарбоновых кислот - пик иона  $[M-C_2H_5OCO]^+$ , для диэтилового эфира пентахлорбифенилдикарбоновой кислоты - пик иона  $[M-C_2H_5OCO-C_2H_4]^+$ . Далее во всех случаях происходит уход второй  $C_2H_5OCO$ -группы и затем последовательно уходят атомы хлора.

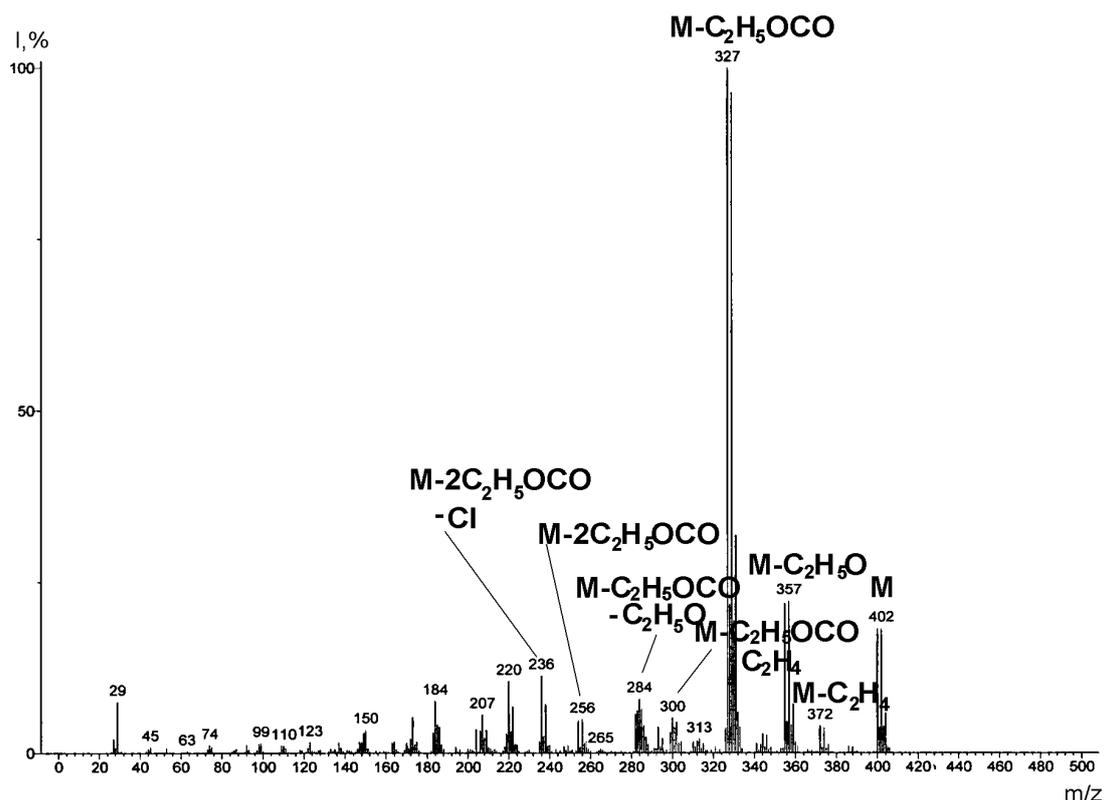


Рисунок 3.132 – Масс-спектр диэтилового эфира трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212e** (условия ГХ/МС-2)

В случае эфиров ПХБК, содержащих три, четыре или пять  $C_2H_5OCO$ -группы, фрагментация молекулярного иона происходит аналогично распаду диэтиловых эфиров ПХБК. Сначала последовательно уходят все  $C_2H_5OCO$ -группы, затем атомы хлора. Базовым пиком, в основном, является пик иона, образующийся при отрыве одной  $C_2H_5OCO$ -группы (рисунок 3.133, 3.134).

В масс-спектрах 2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК, имеющих одну  $CF_3CH_2OCO$ -группу, пики молекулярных ионов  $[M]^+$  обладают максимальной интенсивностью (рисунок 3.135а). Регистрируются пики ионов  $[M-F]^+$  с интенсивностью 3–5 %, а в некоторых масс-спектрах присутствуют пики ионов  $[M-CF_3]^+$  с интенсивностью до 15%. Основная фрагментация молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва  $CF_3CH_2O$ -группы, затем  $CO$ -группы, а далее атомов хлора. Пики ионов  $[M-CF_3CH_2O]^+$  обладают интенсивностью 60–95%, причем интенсивность пиков увеличивается с увеличением числа атомов хлора в молекуле ПХБК.

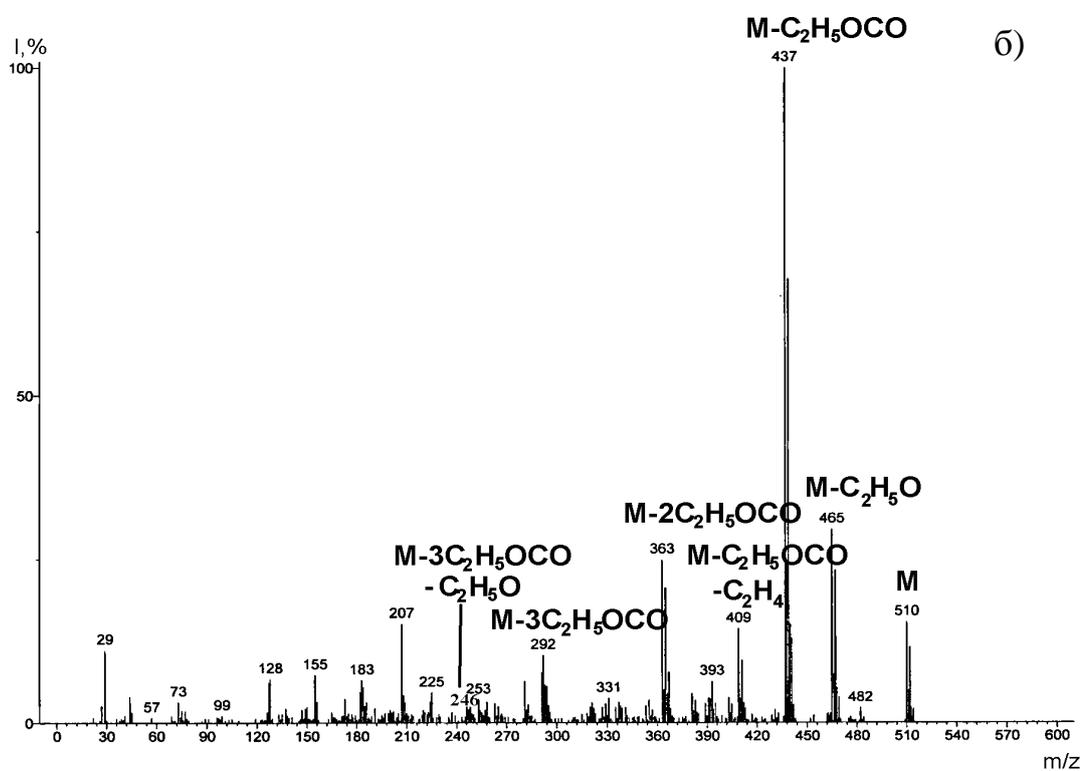
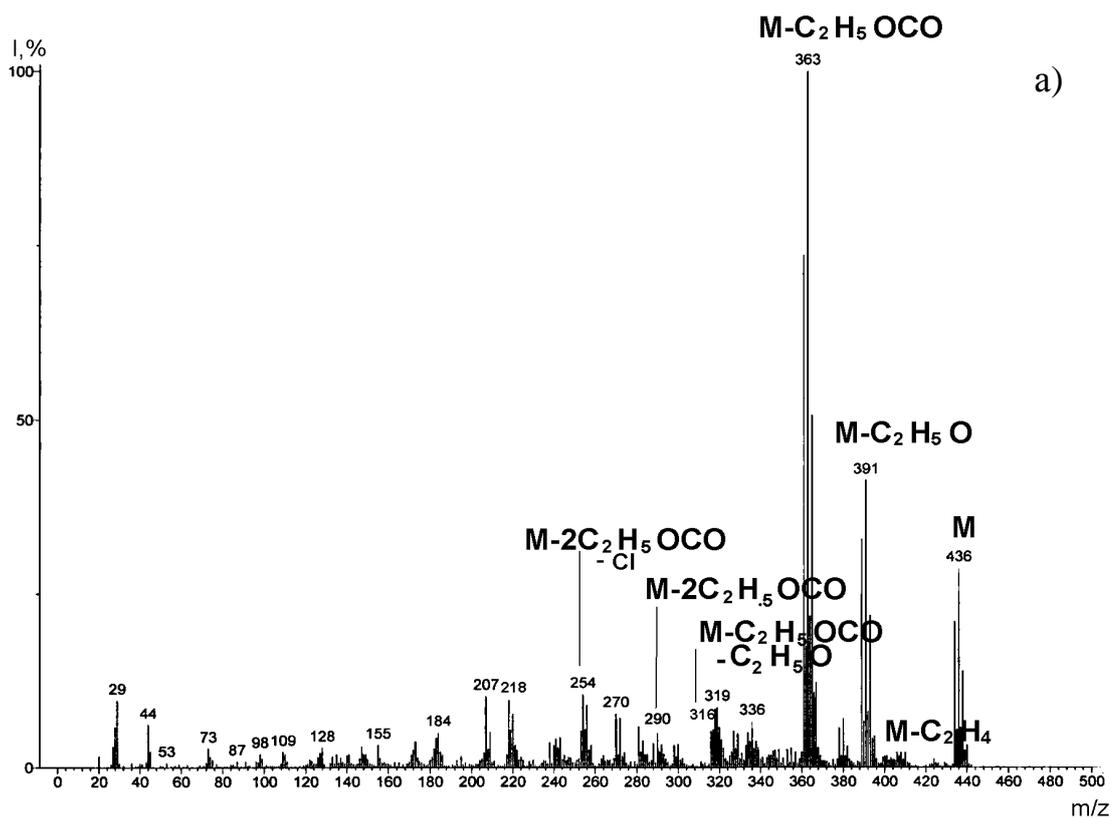


Рисунок 3.133 – Масс-спектр триэтилового эфира дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209e** (а) и тетраэтилового эфира дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты **210e** (б) (условия ГХ/МС-2)

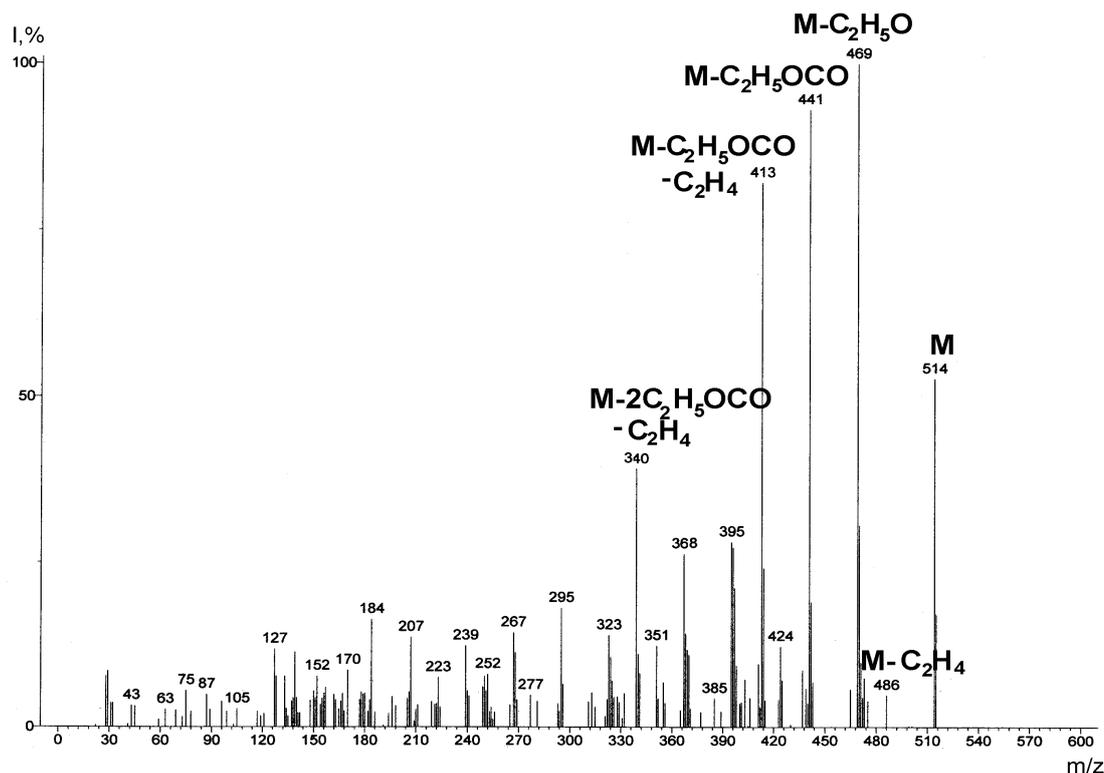


Рисунок 3.134 – Масс-спектр пентаэтилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты **203e** (условия ГХ/МС-2)

В масс-спектрах 2,2,2-трифторэтиловых диэфиров ПХБК пики молекулярных ионов  $[M]^+$  имеют среднюю интенсивность (60–65%), базовым же является пик иона, образованный при отрыве одной  $CF_3CH_2O$ -группы (рисунок 3.135б). Далее происходит отрыв  $CO$ -группы и второй  $CF_3CH_2OCO$ -группы, а затем - атомов хлора.

Если в эфирах ПХБК присутствует три, четыре или пять  $CF_3CH_2OCO$ -групп, распад молекулярного иона идет аналогичным образом (рисунок 3.136). Базовым также является пик иона, образованный при отрыве одной  $CF_3CH_2O$ -группы.

Данные масс-спектров метиловых, этиловых и 2,2,2-трифторэтиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот представлены в таблицах В.42–В.49.

Проведенные исследования показали, что при карбонилировании смеси «Совол» образуется смесь из (полихлорбифенил)моно-, ди-, три-, тетра- и пентакарбоновых кислот.

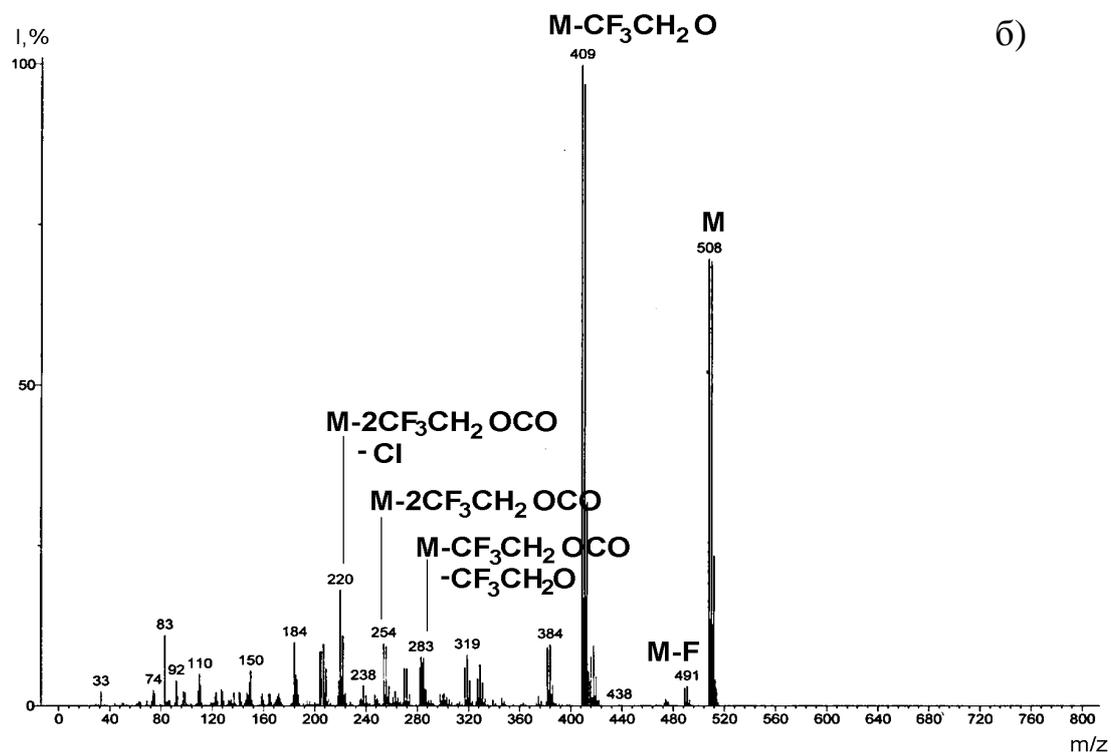
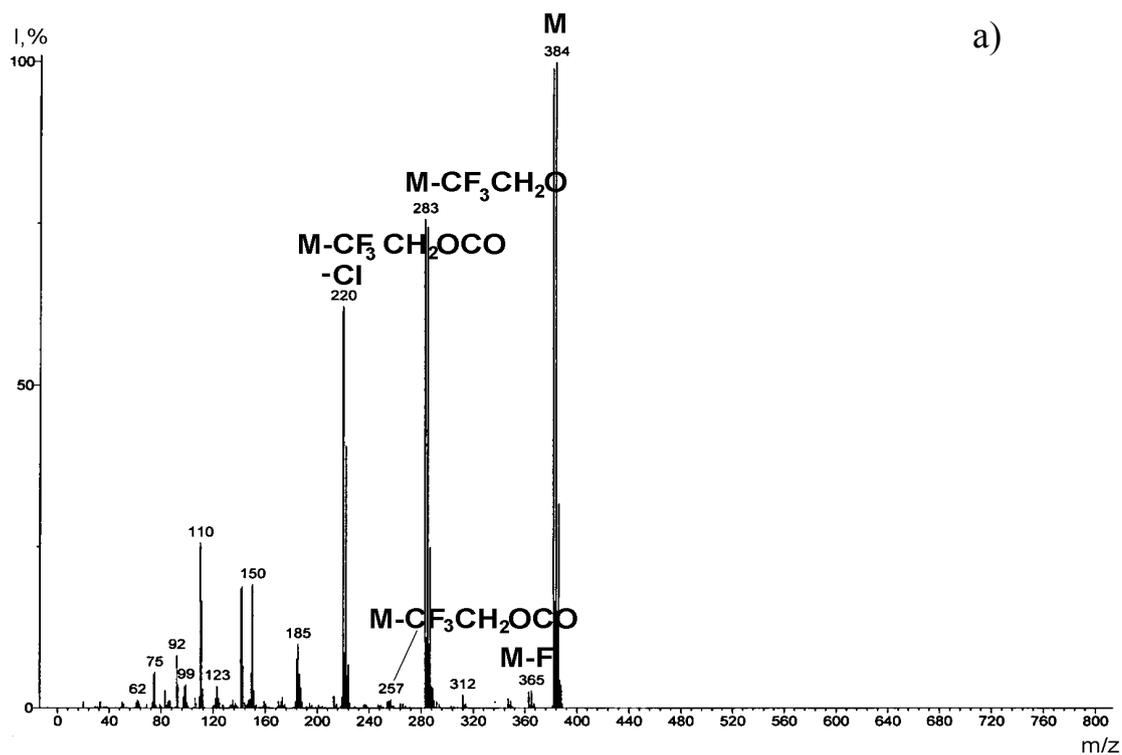


Рисунок 3.135 – Масс-спектры 2,2,2-трифторэтилового эфира трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211f** (а) и ди(2,2,2-трифторэтил)ового эфира трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212f** (б) (условия ГХ/МС-2)

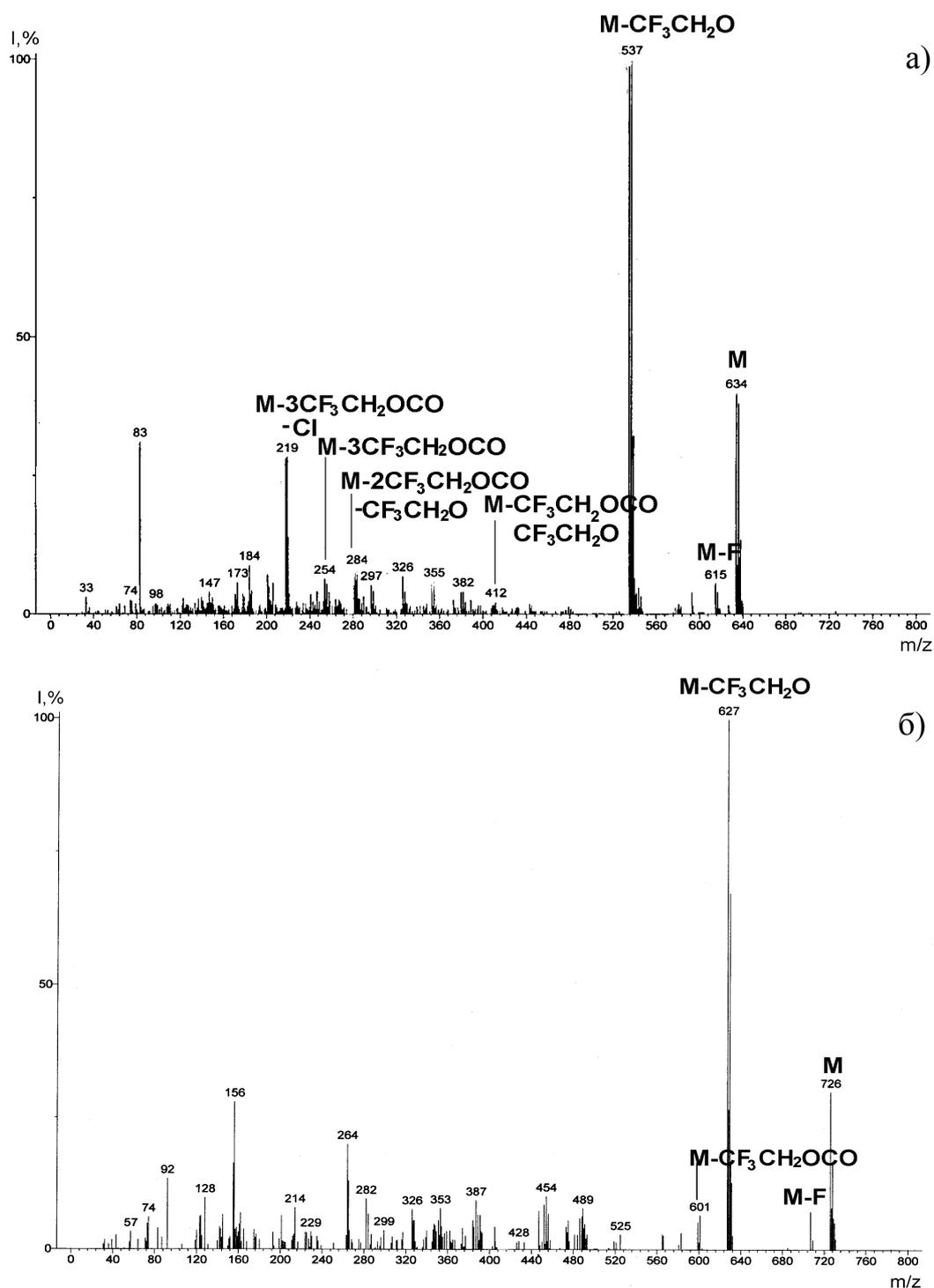


Рисунок 3.136 – Масс-спектры три(2,2,2-трифторэтил)ового эфира трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **213f** (а) и тетра(2,2,2-трифторэтил)ового эфира дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты **210f** (б) (условия ГХ/МС-2)

Таким образом, аналитический контроль взаимодействий ПХБ с нуклеофильными агентами ПХБ показал, что индивидуальные конгенеры и технические смеси подвергаются полной конверсии. Продуктами

взаимодействий являются смеси алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ, образование которых зависит от условий проведения реакций. При гидроксировании ПХБ возможно введение 1–2 гидрокси-групп, при алкоксировании алкоксидами щелочных металлов – до 3 алкокси-групп, при карбонилировании – до 5 карбокси-групп, при взаимодействии с НПП и ТМП в присутствии щелочи образуются продукты от моно- до тетразамещения атомов хлора. Для метокси-, гидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ выявлены особенности масс-спектрометрического распада в зависимости от *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения функциональной группы в бифенильной структуре. Фрагментация других алкоксипроизводных ПХБ не зависит от природы и расположения алкокси-группы и основным ее направлением является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Установлено, что распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот также не зависит от строения алкильной группы и основная фрагментация проходит путем последовательного отрыва сложноэфирных группировок.

### Выводы по главе 3

1. На основании комплекса исследований взаимодействия ПХБ с электрофильными и нуклеофильными реагентами создана библиотека масс-спектрометрических данных функционализированных ПХБ, которая может быть использована для аналитического контроля различных объектов, загрязненных ПХБ.

2. Доказан качественный и количественный состав технических смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» на основании направленно синтезированных конгенов ПХБ (моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов) и рассчитаны поправочные коэффициенты ПИД к индивидуальным конгенерам относительно 4,4'-дифторбифенила и ПХБ 28.

3. Впервые по методу внутреннего стандарта (относительно 4,4'-дифторбифенила и ПХБ 28) рассчитано содержание конгенов ПХБ и групп конгенов ПХБ в технических смесях ПХБ. На основании проведенных исследований разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора СОВОЛА в гексане, аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов.

4. Проведен аналитический контроль процессов химической трансформации ПХБ и идентификация образующихся функционализированных ПХБ. Для подтверждения образования функционализированных производных применён метод дериватизации. Так, впервые при определении (полихлорбифенил)моносulьфокислот для перевода их в метиловые эфиры использовали обработку триметилортоформиатом, для подтверждения образования 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ – обработку трифторуксусным ангидридом, полихлорбифенилкарбоновых кислот – этерификацию спиртами.

5. Аналитический контроль реакций показал, что при сульфировании конверсия ПХБ составила 18–100% в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах, при нитровании – 100% во всех случаях,

при бромировании 88–93%. Показано, что при сульфировании ПХБ возможно введение только одной сульфогруппы, при нитровании - от 1 до 4 нитро-групп, при бромировании - до 5 атомов брома.

5. Методом ГХ/МС показано, что продуктами сульфирования ПХБ являются (полихлорбифенил)моносulьфокислоты и S,S-диоксиды полихлордобензотиофенов.

6. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)моносulьфокислот отвечают двум типам фрагментации: первый - наличие пика молекулярного иона  $[M]^+$  максимальной интенсивности, второй - базовым является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Масс-спектры нитропроизводных ПХБ отвечают трем типам распадов: в первом случае пик  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность, во втором - максимально интенсивным является пик иона  $[M-NO_2]^+$ , в третьем - максимально интенсивным является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Распад бромированных отвечает одному типу фрагментации – последовательный отрыв хлора или брома.

7. Аналитически доказана возможность вступления полученных производных в последующие превращения: нитропроизводные восстанавливаются до аминопроизводных, поли(хромбром)бифенилы карбоксиэтилируются до бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот. Масс-спектры аминопроизводных ПХБ отвечают одному типу распада: пик молекулярного иона  $[M]^+$  обладает максимальной интенсивностью, фрагментация происходит последовательным отрывом атомов хлора и  $H_2CN$ -группы. В масс-спектрах бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот регистрируются два типа фрагментации: в первом случае базовым пиком является пик иона с  $m/z$  57  $[C_4H_9]^+$ , во втором случае максимальной интенсивностью обладает пик иона  $[M-Cl-C_4H_8]^+$ .

8. Анализ методом ГХ/МС и ГХ-ПИД продуктов реакций показал, что при взаимодействии с нуклеофильными агентами ПХБ, как индивидуальные конгенеры, так и технические смеси, в большинстве случаев подвергаются полной конверсии. При взаимодействии ПХБ с водной щелочью образуются

гидроксиполихлорбифенилы, в реакциях алкоксилирования ПХБ – алкоксипроизводные ПХБ, причём с увеличением числа атомов хлора в исходных ПХБ возрастает количество введенных алкоксигрупп (максимально трех). Показано, что при взаимодействии ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии соразтворителя, полиолами в присутствии щелочи или щелочью в среде 2-аминоэтанола, образуется сложная смесь алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ. Также показано, что в реакции ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов образуются только гидроксипроизводные ПХБ.

9. Установлено, что в масс-спектрах алкоксипроизводных ПХБ фрагментация молекулярных ионов практически не зависит от строения алкокси-группы. Только распад гидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ подобен фрагментации метоксипроизводных ПХБ и отвечает двум типам: наличие в масс-спектрах пиков ионов  $[M-RCI]^+$  высокой интенсивности или  $[M-RCO]^+$  средней интенсивности ( $R = CH_3, CF_3CH_2$ ) соответствует нахождению метокси- или 2,2,2-трифторэтоксигруппы в *орто*- или *пара*-положении, соответственно. При увеличении длины или разветвленности алкокси-группы основным направлением фрагментации является последовательный выброс алкена с регистрацией пиков ионов, соответствующих моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилу в зависимости от числа введенных алкокси-групп.

10. Методом ГХ/МС установлено, что при взаимодействии ПХБ с НПГ и ТМП образуются продукты от моно- до тетразамещения атомов хлора. Основной вклад в смесь продуктов вносят гидрокси- и гидрокси(алкокси)производные ПХБ, также присутствуют производные, образованные при замещении одной молекулой неопентилгликолем и триметилпропаном двух вицинальных атомов хлора в одном или двух бензольных кольцах ПХБ.

11. При анализе этерифицированной карбоксилированной смеси ПХБ установлено, что распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых

кислот проходит одинаково и не зависит от строения алкильного заместителя. В масс-спектрах моноалкиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот базовым является пик иона  $[M-RCO]^+$  ( $R = CH_3, C_2H_5, CF_3CH_2$ ), а в масс-спектрах эфиров, содержащих две, три, четыре или пять сложноэфирных группы, базовым пиком является пик иона  $[M-ROCO]^+$ , дальнейшая фрагментация проходит путем последовательного отрыва всех  $ROCO$ -групп.

## **ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

### **4.1 Общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах**

Принимая во внимание опасность ПХБ для человека и окружающей среды, не вызывает сомнений необходимость разработки новых методик для доступного аналитического контроля за загрязнением различных сред ПХБ, в том числе водных, почвенных объектов, производственных территорий, где эксплуатировалось ПХБ-содержащее оборудование или проводилась утилизация технических смесей ПХБ. Особенно востребованы такие методики для производственных объектов по переработке или обезвреживанию ПХБ. Не стоит забывать, что сложность качественного и количественного определения ПХБ состоит в том, что исходные технические продукты представляют собой многокомпонентные смеси, а в анализируемых средах могут присутствовать разные марки технических смесей ПХБ или продукты химических превращений ПХБ под действием природных или техногенных воздействий. В связи с чем сохраняется актуальность разработки методик, не использующих сложные пробоподготовку и оборудование, но позволяющие просто и быстро провести идентификацию обнаруженных ПХБ.

В представленной работе предложен общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах.

Первым этапом алгоритма является установление характера исследуемого образца (например, исследуется жидкая, твердая, газообразная среды).

На втором этапе необходимо провести извлечение ПХБ или их производных с использованием различных экстракционных способов. Так, если образец представляет собой водный раствор (природная, сточная вода, культуральная жидкость после бактериальной деструкции), содержащий ПХБ

или производные ПХБ, требуется провести ЖЭ или ТФЭ с использованием любого сорбента (в том числе, силикагелей, сшитых полимеров, минеральных сорбентов). Если объектом анализа является трансформаторное масло, предлагается использовать колоночную хроматографию. В случае твердофазного образца (почва, сорбент и др.) необходимо предварительно провести экстракцию ПХБ в органические растворители (гексан, ацетон или их смесь) в аппарате Сокслета с последующей очисткой полученного экстракта.

Если объектом анализа является воздушная среда необходимо использовать абсорбцию ПХБ в подходящий растворитель или адсорбцию на сорбент с последующим элюированием сорбированных соединений.

В случае промышленного объекта - образца переработки ПХБ в полезные материалы - необходимо приготовить раствор образца в органическом растворителе, позволяющем максимально растворить продукты переработки. При необходимости полученный раствор разбавляют до концентрации, требуемой для адекватного аналитического результата.

Третьим этапом является проведение анализа методом ГХ (ГХ/МС) полученных экстрактов или растворов с идентификацией компонентов в них при использовании сформированной автором библиотеки масс-спектрометрических данных. В случае обнаружения в составе экстрактов неидентифицируемых компонентов проводится дополнительный анализ с использованием обработки подходящими дериватизирующими агентами. Количественная оценка содержания ПХБ в зависимости от характера исследуемого образца осуществляется с использованием метода внутренней нормализации, внутреннего стандарта или абсолютной градуировки.

#### **4.2 Разработка методики определения ПХБ в трансформаторном масле**

В соответствии со Стокгольмской конвенцией используемые в РФ трансформаторные масла на основе ПХБ необходимо выводить из эксплуатации. Для этого из трансформаторов сливают смеси ПХБ и заполняют

другими, не представляющими опасности трансформаторными маслами. При этом образуются достаточно значительные количества отработанных масел, загрязненных ПХБ и требующих контроля содержания этих токсичных примесей.

Основные трудности при определении ПХБ методом ГХ в трансформаторных маслах возникают из-за сложного состава исходной матрицы, которая может содержать не только алифатические и ароматические углеводороды, но и другие органические и неорганические соединения. Такие примеси снижают чувствительность детекторов, перегружают систему или элюируются совместно с определяемыми веществами. Поэтому определение ПХБ в трансформаторных маслах напрямую затруднительно, необходимо проводить предварительную пробоподготовку для удаления мешающих соединений или для выделения ПХБ из исходной субстанции. Для этого применяют ЖЭ и ТФЭ, как самостоятельно, так и в совокупности, а также колоночную хроматографию. Для ЖЭ в качестве экстрагирующего растворителя используют ДМСО [535–537] или смесь растворителей *ДМСО : деионизированная вода, этилацетат : гексан* [538].

В большинстве случаев, до стадии экстракции, проводят предварительную обработку растворенного образца масла серной кислотой [539–541], что позволяет избавиться от нежелательных примесей исходной матрицы еще до стадии извлечения и тем самым повысить эффективность следующего этапа.

Для ТФЭ применяют специальные картриджи/патроны с различными сорбентами: силикагелями с привитыми октильными ( $C_8$ ), октадецильными ( $C_{18}$ ) или аминогруппами ( $NH_2$ ) [535, 539, 542]. Кроме того, широко применяются картриджи на основе флорисила [539, 540], оксида алюминия [542], сульфоксида [540, 543] и различных полимеров [539]. Для фракционного элюирования при ТФЭ используют гексан [535, 540, 543], ацетонитрил или этилацетат [542].

Процесс очистки путем колоночной хроматографии зачастую требует меньше времени, поскольку позволяет объединить некоторые этапы за счет применения многослойных колонок. Для разделения используют сорбенты на основе силикагеля, оксида алюминия, флорисила, бензосульфоновой кислоты на инертном носителе [537, 538, 544–546]. Аналиты элюируют с колонки гексаном [537, 538, 544] или смесью *гексан : дихлорметан* [538, 545, 546].

Для исследования извлечения ПХБ из трансформаторного масла [547] готовили смесь ПХБ (смесь А), содержащую все группы конгенов ПХБ, смешением смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» в массовом соотношении 1:1,4. Хроматограмма смеси А представлена на рисунке 4.1, номера конгенов ПХБ соответствуют номенклатуре ИЮПАК [17].

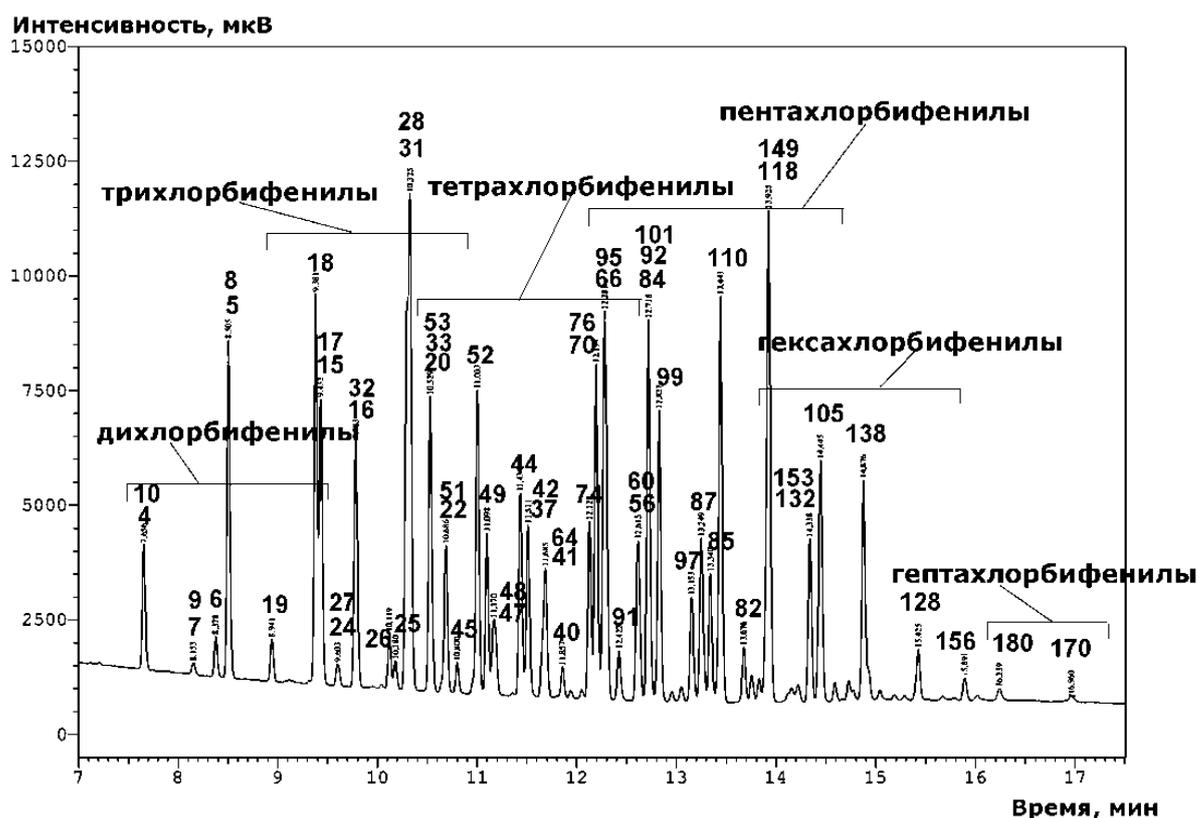


Рисунок 4.1 – Хроматограмма исходной смеси А (номера конгенов ПХБ согласно номенклатуре ИЮПАК [17] (условия ГХ-ПВД-4)

Оценку содержания групп конгенов ПХБ в смеси А проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 4,4'-

дифторбифенил с использованием поправочных коэффициентов, представленных в таблице 3.2. Полученные данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Данные исходной смеси А ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 4%)

| Группа ПХБ        | Число конгенов | Содержание, % |
|-------------------|----------------|---------------|
| Дихлорбифенилы    | 8              | 6,52          |
| Трихлорбифенилы   | 15             | 23,30         |
| Тетрахлорбифенилы | 18             | 24,58         |
| Пентахлорбифенилы | 13             | 39,49         |
| Гексахлорбифенилы | 6              | 8,67          |
| Гептахлорбифенилы | 2              | 0,39          |

Для оценки извлечения ПХБ из трансформаторного масла в работе использовали трансформаторное масло марки ТКП (ТУ 38.101890-81) широко применяемого в качестве диэлектрика. Основные достоинства масла: подвижно при отрицательной температуре; нет воды и прочих веществ; при работе возможно использование в качестве теплоотвода; обладает свойствами противокислителя. При анализе трансформаторного масла в условиях ГХ-ПВД и ГХ/МС установлено, что масло представляет собой смесь углеводородов линейного и циклического строения от пентадекана ( $C_{15}H_{32}$ ) до пентатриоконтана ( $C_{35}H_{72}$ ). Исследование извлечения ПХБ из трансформаторного масла проводили с использованием модельных растворов масла в *n*-гексане с внесением 10%, 1%, 0,1% смеси А.

Для разделения и выделения ПХБ из масла применяли многослойные колонки с различными системами сорбентов, представленными в таблице 4.2.

Для исключения стадии кислотной обработки использовали слой силикагеля, импрегнированного конц.  $H_2SO_4$ : для этого в силикагель добавляли конц.  $H_2SO_4$  в массовом соотношении 1,3:1 соответственно. Предварительные опыты показали, что наиболее эффективное извлечение смеси ПХБ из трансформаторного масла происходит при массе каждого из используемых

сорбентов 1 г. Многослойные колонки готовили следующим образом: в стеклянную колонку (длиной 250 мм, диаметром 10 мм) со стеклянной мембраной с отверстиями диаметром 1 мм помещали фильтровальную бумагу «красная лента» и заполняли колонку (снизу вверх) 1 г силикагеля, 1 г выбранного для эксперимента сорбента, 1 г силикагеля, импрегнированного конц.  $H_2SO_4$  (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Характеристики используемых сорбентов

| Сорбент                      | Фирма-изготовитель           | Описание сорбента, средний размер зерна сорбента                                       |
|------------------------------|------------------------------|--|
| Силикагель ( $SiO_2$ )       | «Alfa Aesar», Великобритания | 0,060-0,20 мм  |
| Полисорб-1                   | «Реахим», РФ                 | гидрофобный полимер-гель, сополимер стирола (60%) и дивинилбензола (40%), 0,25-0,50 мм |
| Полихром-1                   | «Реахим», РФ                 | фторсодержащий полимер, вырабатываемый из тефлона марки 4D, 0,20-0,50 мм               |
| Оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) | «Aldrich», США               | 2 степень активности по Брокману, щелочной, 0,05-0,20 мм                               |
| Флорисил                     | «Fluka», ФРГ                 | силикат магния, 0,15-0,25 мм   |

В приготовленную колонку помещали  $2,0\text{ см}^3$  раствора масла с внесенной смесью А в *n*-гексане, элюировали *n*-гексаном, отбирая фракции по  $2,0\text{ см}^3$  и анализировали каждую фракцию в условиях ГХ-ПИД. Для количественной оценки степени извлечения объединяли гексановые фракции, содержащие ПХБ, концентрировали, добавляли внутренний стандарт и анализировали.

Для получения более надежных и адекватных результатов все расчеты проводили для групп конгенов ПХБ. Для этого на хроматограммах объединенных гексановых фракций проводили идентификацию пика каждого конгенера ПХБ и объединяли конгенеры по группам ПХБ. Расчет содержания групп ПХБ проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 4,4'-дифторбифенил. С учетом содержания групп ПХБ в

исходной смеси **A** рассчитывали степень извлечения для каждой группы ПХБ, а также общую степень извлечения для всех ПХБ.

Таблица 4.3 – Данные извлечения ПХБ из растворов трансформаторного масла с использованием многослойных колонок

| Внесено смеси <b>A</b> % | Номер колонки | Система сорбентов   | Объем элюента, мл | Найдено ( $N = 3, P = 0.95$ ) |                           |
|--------------------------|---------------|---|-------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                          |               |   |                   | Содержание ПХБ, %             | Степень извлечения ПХБ, % |
| 1,21                     | <b>1</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>SiO <sub>2</sub>                                     | 16                | не разделяются                |                           |
|                          | <b>2</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>полихром-1/<br>SiO <sub>2</sub>                      | 10                | 1,06 ± 0,07                   | 87,6                      |
|                          | <b>3</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>полисорб-1/<br>SiO <sub>2</sub>                      | 16                | не разделяются                |                           |
|                          | <b>4</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>флорисил/<br>SiO <sub>2</sub>                        | 20                | 0,99 ± 0,01                   | 81,4                      |
|                          | <b>5</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>SiO <sub>2</sub> | 30                | 0,86 ± 0,03                   | 70,7                      |
| 11,72                    | <b>2</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>полихром-1/<br>SiO <sub>2</sub>                      | 10                | 9,94 ± 0,06                   | 84,8                      |
|                          | <b>4</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>флорисил/<br>SiO <sub>2</sub>                        | 20                | 9,37 ± 0,02                   | 80,0                      |
|                          | <b>5</b>      | SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>SiO <sub>2</sub> | 30                | 8,95 ± 0,04                   | 76,4                      |

Установлено, что трансформаторное масло с многослойных колонок элюируется с первой гексановой фракцией. В качестве примера на рисунке 4.2 представлены хроматограммы гексановых фракций после разделения раствора трансформаторного масла с внесением 1% смеси **A** на колонке **2**.

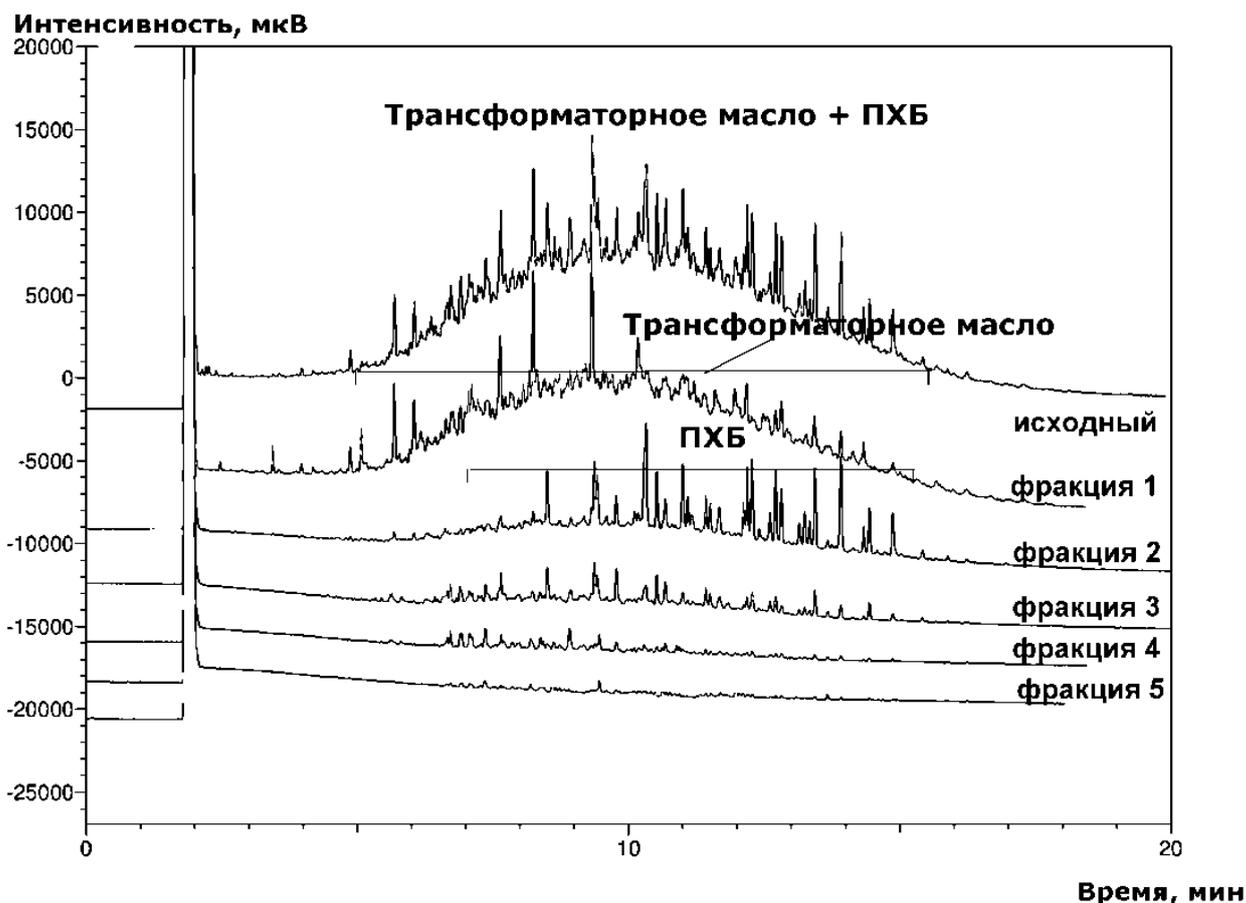


Рисунок 4.2 – Хроматограммы исходного раствора трансформаторного масла с внесением 1% смеси **A** и гексановых фракций после разделения на колонке **2** с системой сорбентов  $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{полихром-1}/\text{SiO}_2$  (условия ГХ-ПИД-4)

При использовании колонок **1** (с силикагелем) и **3** (с полисорбом-1) ПХБ начинают элюироваться вместе с трансформаторным маслом, то есть разделения не происходит. А при использовании колонок **2** (с полихромом-1), **4** (с флорисилом) и **5** (с оксидом алюминия) отделение ПХБ от масла происходит, ПХБ смываются последующими порциями *n*-гексана. При этом максимальное извлечение ПХБ из трансформаторного масла на колонках **2** (с полихромом-1) (рисунок 4.2) и **4** (с флорисилом) происходит во второй и третьей фракциях. При использовании колонки **5** (оксидом алюминия) основное извлечение происходит в третьей, четвертой и пятой фракциях.

В целом, степень извлечения ПХБ из раствора трансформаторного масла составляет около 80% (таблица 4.3).

При сравнении степени извлечения групп конгенов ПХБ с их исходным содержанием в смеси **А** показано, что при использовании колонки **4** (с флорисилом) степень извлечения повышается при переходе от низкохлорированных к средне- и высокохлорированным конгенерам, а при использовании колонки **3** (с полисорбом-1) степень извлечения понижается при переходе от низко- к высокохлорированным конгенерам. Оптимальным является использование колонки **2** (с полихром-1), в этом случае степень извлечения одинаковая для всех групп конгенов и требуется наименьшее количество *n*-гексана для элюирования. При анализе с ПИД минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле составило 0,1%.

Для определения более низких содержаний ПХБ использовали более чувствительный и селективный электрозахватный детектор (условия ГХ-ЭЗД). Готовили растворы трансформаторного масла с внесением 0,01%, 0,005, 0,002 и 0,001% смеси **А**. Для выделения использовали колонку **2** (с полихромом-1), расчет степени извлечения также проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали гексахлорбензол (ГСО № 7495-98). Полученные результаты представлены в таблице 4.4.

Показано, что в этих условиях степень извлечения ПХБ составляет в среднем 88%, а минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле составило 0,002%.

Таблица 4.4 – Данные извлечения ПХБ из растворов трансформаторного масла с использованием колонки **2** ( $N = 3, P = 0,95$ )

| Внесено ПХБ, % | Найдено           |                       |
|----------------|-------------------|-----------------------|
|                | Содержание ПХБ, % | Процент извлечения, % |
| 0,0117         | 0,0104 ± 0,0005   | 88,7                  |
| 0,0059         | 0,0052 ± 0,0002   | 88,3                  |
| 0,0023         | 0,0022 ± 0,0001   | 87,0                  |

Таким образом, разработана методика определения ПХБ (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбфенилов) в трансформаторном масле с использованием многослойных сорбционных колонок с последующим газохроматографическим анализом. Лучшие результаты получены при извлечении ПХБ из масла на колонке, состоящей из силикагеля, полихрома-1 и силикагеля, импрегнированного серной кислотой.

#### **4.3 Разработка методик определения ПХБ в воздухе, воде, почве и донных отложениях**

Для разработки методики определения ПХБ в воздухе, воде, донных отложениях и почве была поставлена цель создания экспрессной, доступной, не требующей сложной пробоподготовки и недорогой методики, доступной для использования в лабораториях, неоснащенных дорогостоящим оборудованием.

Методики отработывали с использованием смесей «Трихлорбифенил» и «Совол», количественные расчеты проводили по методам абсолютной градуировки или внутреннего стандарта, в качестве которого использовали  $\gamma$ -гексахлорциклогексан (линдан) и ПХБ 28, анализ проводили в условиях ГХ-ЭЗД с наполненными колонками. Так как при использовании наполненных колонок не достигается разделения смесей ПХБ на индивидуальные конгенеры (рисунок 4.3), для расчетов суммировали площади всех пиков ПХБ, регистрируемых на хроматограммах и составляющих по площади более 1% от суммы площадей пиков.

*Разработка методики определения ПХБ в воздухе.* Величина ПДК суммы ПХБ для воздуха рабочей зоны составляет  $1 \text{ мг/м}^3$  [548]. Согласно литературным данным содержания ПХБ в воздухе рабочей зоны на производствах конденсаторов составляют от 0,04 до  $1,40 \text{ мг/м}^3$ , в городском воздухе –  $1,0\text{--}10,0 \text{ нг/м}^3$  [197, 549]. Таким образом, желательно, чтобы разрабатываемая методика охватывала интервал определения, начиная с содержания ПХБ  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , то есть 0,1 ПДК.

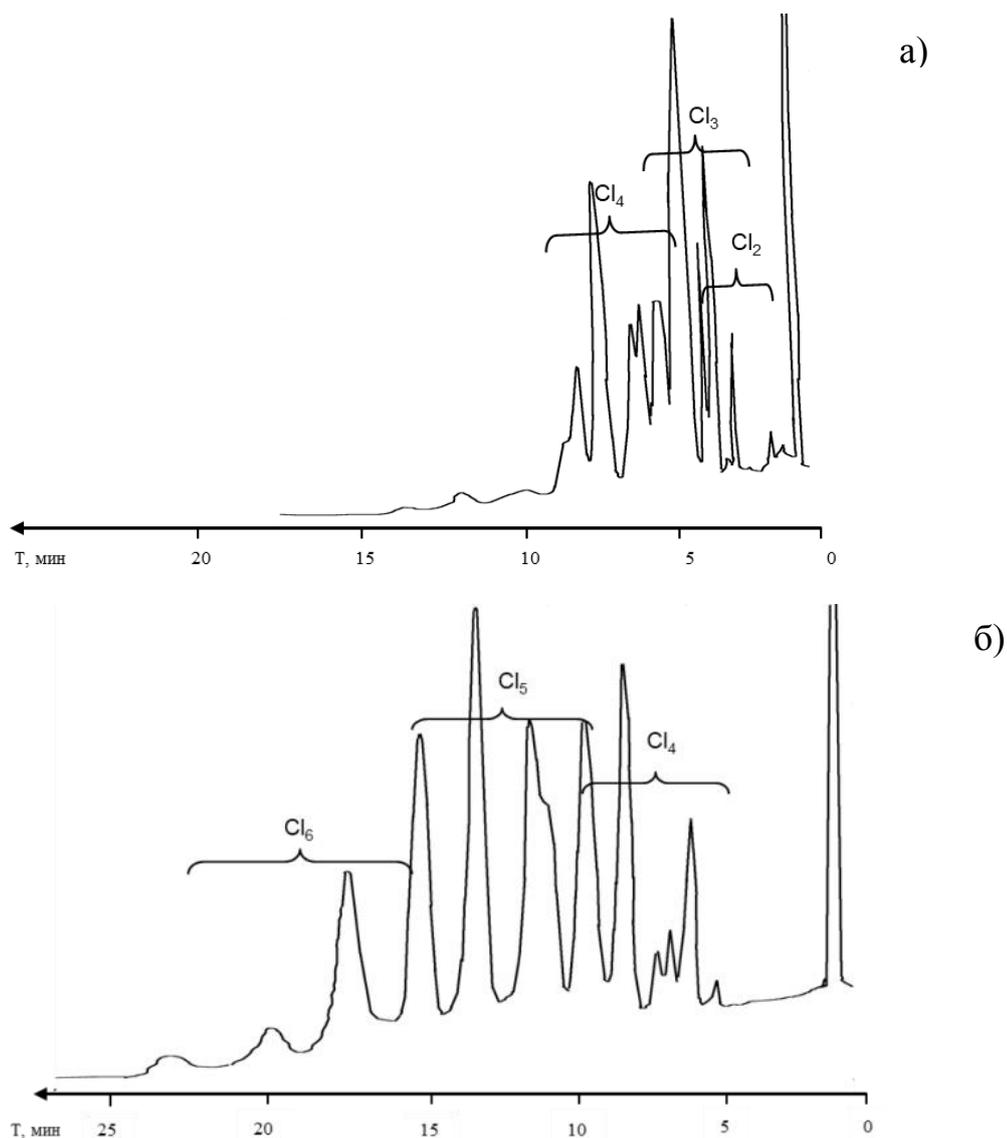


Рисунок 4.3 – Хроматограммы растворов в *n*-гексане смесей «Трихлорбифенил» (а) и «Совол» (б) (условия ГХ-ЭЗД-2)

Анализ газовойоздушных модельных смесей с внесением смеси «Трихлорбифенил» или «Совол» показал, что ПХБ плохо переходят в газовую фазу. Для отработки методики в емкость вносили 2,5, 10 или 25 мкг смеси ПХБ, нагревали и выдерживали при 70 °С в течении 1 ч. Улавливание ПХБ проводили в поглотители с пористой мембраной, в которые вносили по 5 см<sup>3</sup> *n*-октана, или на патроны Диапак С16 с последующим элюированием 2 см<sup>3</sup> *n*-гексана. Результаты, полученные при использовании двух способов извлечения ПХБ из воздуха, практически совпадали. Установлено, что в газовую фазу переходят три- и тетрахлорбифенилы, с увеличением числа атомов хлора в ПХБ

степень перехода снижается. Полученные зависимости согласуются с литературными данными [550]. Тем не менее, показана возможность определения ПХБ в воздушных средах с использованием абсорбции или адсорбции.

Таким образом, предложена методика определения ПХБ в воздухе рабочей зоны и промвыбросах, состоящая в том, что в два последовательно присоединенных поглотителя помещают по 5 см<sup>3</sup> *n*-октана, один конец присоединяют к источнику загрязнения, второй - к аспиратору и прокачивают 5 дм<sup>3</sup> воздуха со скоростью 0,5 дм<sup>3</sup>/мин.

Разработанная методика использовалась для анализа проб воздуха рабочей зоны машинного цеха и аппаратной ООО «ВИЗ-Сталь» (г. Екатеринбург), так как на этом предприятии используется ПХБ-содержащее электротехническое оборудование. Отобраны 7 проб, температура воздуха в машинном цехе во время отбора проб составляла +1–+2 °С, в аппаратной – +15 °С. Результаты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты анализа проб воздуха рабочей зоны ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 6%)

| Номер пробы | Описание  | Найдено ПХБ, мкг/м <sup>3</sup> |
|-------------|---|---------------------------------|
| 1           | Машинный цех, на выходе у клапана трансформатора      | Не обн. > 1,0                   |
| 2           | Машинный цех, на выходе у клапана трансформатора      | Не обн. > 1,0                   |
| 3           | Машинный цех, у низковольтного выхода трансформатора  | 3,6                             |
| 4           | Машинный цех, у высоковольтного выхода трансформатора | 6,2                             |
| 5           | Аппаратная, у печи разогрева                          | 22,5                            |
| 6           | Аппаратная, у печи разогрева                          | 10,4                            |
| 7           | Аппаратная  | 11,5                            |

*Разработка методики определения ПХБ в воде.* Величина ПДК суммы ПХБ для природных и питьевых вод составляет  $1 \text{ мкг/дм}^3$  [548]. Согласно литературным данным максимальное содержание ПХБ в морских водах составляет  $0,1\text{--}2,0 \text{ нг/дм}^3$ , в речных и озерных –  $0,04\text{--}0,10 \text{ мкг/дм}^3$ , в сточных –  $0,5\text{--}3,0 \text{ мкг/дм}^3$  [551, 552]. При разработке методики определения суммарного содержания ПХБ в воде ориентировались на диапазон определяемых содержаний с  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ , то есть 0,5 ПДК. Наиболее простыми используемыми способами извлечения ПХБ из воды являются ЖЭ и ТФЭ.

В качестве экстрагента выбран *n*-гексан, в соотношении водной и органической фаз 100:1. Установлено, что при концентрации смесей «Трихлорбифенил» или «Совол» в воде  $0,5$  или  $2,0 \text{ мкг/дм}^3$  можно извлечь 50–55% смеси «Трихлорбифенил» при СКО 5% и около 80% смеси «Совол» при СКО до 7%.

Для сравнения была применена ТФЭ на патронах Диапак С16, в качестве элюента выбран *n*-гексан. Для определения смеси ПХБ в воде готовили модельные водные смеси ПХБ с концентрациями  $0,5$  и  $2,0 \text{ мкг/дм}^3$ . Показано, что для определения на уровне  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$  достаточно пропустить через патрон  $0,1 \text{ дм}^3$  воды. Выявлено, что таким способом процент извлечения смеси «Трихлорбифенил» составил 55–75%, смеси «Совол» - 95–100% при СКО до 8%.

Таким образом, предложена методика определения ПХБ, позволяющая определять ПХБ при содержании  $\geq 0,5 \text{ мкг/дм}^3$  и использовать малое количество органического растворителя (всего  $5 \text{ см}^3$  на  $0,5 \text{ дм}^3$  пробы), дающая высокую воспроизводимость результатов, не требующая дополнительных стадий пробоподготовки.

По разработанной методике были проанализированы пробы воды, отобранные на территории ООО «ВИЗ-Сталь» (г. Екатеринбург). Отобраны 3 пробы: №1 – Верх-Исетский пруд – водозабор, №2 – оборотная вода цеха сетей

и подстанций, №3 – сбросные ливневые воды в реку Исеть. Во всех пробах ПХБ на уровне  $\geq 0,5$  мкг/дм<sup>3</sup> обнаружены не были.

*Разработка методики определения ПХБ в почве.* Величина ОДК суммарного содержания ПХБ в почве составляет 60 мкг/кг [548].

Для отработки методики определения ПХБ в почве готовили модели путем внесения смесей «Трихлорбифенил» или «Совол» в образцы почвы. Для извлечения ПХБ из почвы использовали экстракцию в аппарате Сокслета смесью *n*-гексан : ацетон в объёмном соотношении 1:1. Затем обработкой водой отделяли гексановую фракцию, отгонкой *n*-гексана получали концентрированный экстракт. Для очистки полученного экстракта от мешающих примесей из почвы при анализе проб почв с внесением смеси «Совол» использовали очистку конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при анализе проб почв с внесением смеси «Трихлорбифенил» - колоночную хроматографию. Для этого в стеклянную колонку (длиной 250 мм, диаметром 10 мм) со стеклянной мембраной с отверстиями диаметром 1 мм помещали фильтровальную бумагу «красная лента» и заполняли колонку (снизу вверх) 1 г силикагеля, 0,5 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 г силикагеля, 1 г силикагеля, импрегнированного серной кислотой, 1 г силикагеля. Концентрированный экстракт пропускали через колонку и элюировали *n*-гексаном фракциями по 3 см<sup>3</sup>. Установлено, что смесь «Трихлорбифенил» элюируется с колонки в четвертой и пятой *n*-гексановых фракциях, которые объединяли и концентрировали отгонкой *n*-гексана. Анализ полученных после обоих видов очистки экстрактов показал, что процент экстракции смеси ПХБ из почвы при внесении 30 или 120 мкг/кг смеси «Трихлорбифенил» составил 85%, смеси «Совол» – 95–100%.

Разработанную методику применили для анализа пробы почв, отобранных на территории ООО «ВИЗ-Сталь» (г. Екатеринбург). Отобраны 4 образца почвы в районе участка хранения отработанного трансформаторного масла (таблица 4.6). Во всех пробах обнаружено присутствие смеси «Совол». Концентрация ПХБ снижается по мере удаления от участка. Заниженное содержание смеси «Совол» в пробе №2 можно объяснить тем, что проба

представляла собой песок, окружающий участок, а ПХБ плохо сорбируется на подобной поверхности. Во всех других пробах содержание ПХБ превышает ПДК от 4 до 100 раз.

Таблица 4.6 – Результаты анализа реальных проб почвы ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ , СКО 5%)

| Номер пробы | Описание   | Найдено, мкг/кг |
|-------------|--|-----------------|
| 1           | Участок хранения отработанного трансформаторного масла | 6490,6          |
| 2           | Расстояние 10 м напротив участка                       | 250,3           |
| 3           | Расстояние 30 м от участка                             | 5922,5          |
| 4           | Расстояние 60 м от участка                             | 4696,9          |

*Разработка методики определения ПХБ в донных отложениях.* Для отработки методики определения ПХБ в донных отложениях готовили модели путем смешения почвы и воды с внесением 1, 5, 10, 20 или 120 мкг/кг смесей «Трихлорбифенил» или «Совол» и выдерживания в течение 3 ч при постоянном встряхивании. Далее фильтрованием разделяли почвенную и водные части. Анализ водной части проведен с помощью ЖЭ при внесении смеси «Совол» и ТФЭ при внесении смеси «Трихлорбифенил», почвенной – в аппарате Сокслета

При анализе водной части установлено, что смесь «Трихлорбифенил» переходит в водную фракцию при концентрации свыше 5 мг/кг, обнаруживается 0,03% от внесенного содержания. В случае смеси «Совол» переход в воду начинается при содержании выше 1 мг/кг, обнаруживается 0,05% от внесенного. При анализе почвенной части показано, что количество извлекаемых ПХБ уменьшается: так, процент извлечения смеси «Трихлорбифенил» составил 70%, а смеси «Совол» лишь 90% от внесенного содержания. Таким образом, часть ПХБ сорбируется на твердой матрице.

Разработанную методику применили для анализа донных отложений, отобранных на Верх-Исетском водохранилище, граничащем с ООО «ВИЗ-

Сталь» (г. Екатеринбург). Отобрано 3 пробы: №1 – на расстоянии 10 м от территории предприятия на глубине 2 м, №2 – 15 м от территории на глубине 2.5 м, №3 – 20 м от территории на глубине 3 м. Во всех пробах ПХБ не обнаружены.

На основании проведенных исследований разработана и аттестована МВИ № 88-16358-25-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промвыбросах, природных и сточных водах и почвах методом газожидкостной хроматографии» (свидетельство об аттестации МВИ № 253.01-03.11.252/2005 от 25.03.2005 бессрочное, Приложение Е). Полученные значения характеристик и номативов погрешности измерения результатов даны в таблице 4.7.

Представленная методика позволяет контролировать содержание ПХБ на уровне 0,1–0,5 ПДК в объектах окружающей среды, является простой, требует минимальное количество реагентов, меньше стадий пробоподготовки и используется в лабораториях для контроля содержания ПХБ в различных средах (Приложения Ж, И).

#### **4.4 Разработка методик оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ**

Для оценки возможности переработки ПХБ и функционализированных ПХБ в полезные материалы проведен комплекс исследований по разработке аналитического контроля эффективности и идентификации продуктов в процессах восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования). В этом случае готовили растворы реакционных смесей после гидродехлорирования и проводили их анализ методами ГХ-ПИД и ГХ/МС с регистрацией масс-спектров образующихся продуктов в режиме электронной ионизации. Представленные значения  $m/z$  молекулярных и осколочных ионов рассчитаны для изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{79}\text{Br}$ .

Таблица 4.7 – Метрологические характеристики МВИ

| Объект                           | Диапазон измерений                   | Относительное стандартное отклонение повторяемости, % | Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, % | Границы интервала относительной погрешности, % |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|---|--|
| Воздух рабочей зоны, промвыбросы | 0,1–2,0 мг/м <sup>3</sup>            | 7   | 9   | 21   |
| Природные и сточные воды         | 0,5–2,0 мкг/дм <sup>3</sup>          | 8   | 10  | 23   |
|                                  | свыше 2,0 до 5,0 мкг/дм <sup>3</sup> | 5   | 6   | 16   |
| Почвы                            | 30–100 мкг/кг                        | 7   | 9   | 19   |
|                                  | свыше 100 до 120 мкг/кг              | 4   | 5   | 13   |

Количественную оценку содержания компонентов в продуктах реакций проводили по методу внутренней нормализации по площадям пиков соединений на хроматограммах. Все эксперименты проводили не менее 3 раз, СКО результатов измерения составило  $\leq 5\%$ .

#### 4.4.1 Использование каталитических систем для восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ

Восстановительное гидродехлорирование смеси «Совол» проводили водородом в этанольном растворе гидроксида натрия с использованием катализатора палладий на Сибуните (Pd/Сибунит) (рисунок 4.4) [553, 554]. Материал Сибунит разработан в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и представляет собой пористый графитоподобный углеродный продукт, который, благодаря своей высокой прочности, термостабильности, устойчивости к многократной регенерации и мезопористой структуре является подходящим носителем для катализаторов жидкофазных процессов [555, 556].

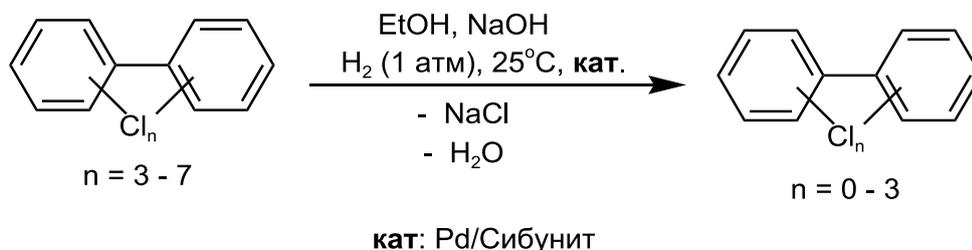


Рисунок 4.4 – Схема восстановительного дехлорирования ПХБ

Анализ продуктов дехлорирования смеси «Совол» показал, что основным продуктом является бифенил, в наименьшем количестве содержатся продукты неполного дехлорирования ПХБ (рисунок 4.5) [553, 554]. Сравнение каталитической активности катализатора Pd/Сибунит в зависимости от содержания Pd в катализаторе выявило, что катализаторы с содержанием Pd 5% и 10% намного активнее катализатора с содержанием Pd 2%.

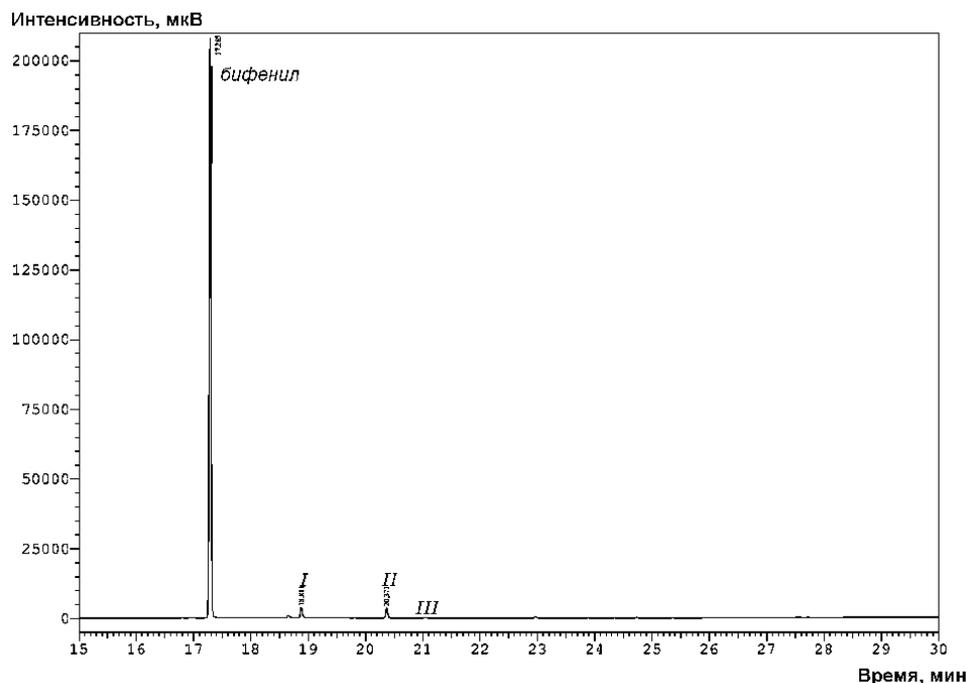


Рисунок 4.5 – Хроматограмма продуктов гидродехлорирования смеси «Совол» в присутствии катализатора 5% Pd/Сибунит:

*I* – монохлорбифенилы, *II* – дихлорбифенилы, *III* – трихлорбифенилы  
(условия ГХ-ПИД-3)

В таблице 4.8 представлены результаты анализа продуктов гидродехлорирования смеси «Совол» с использованием Pd/Сибунит с различным содержанием Pd за 1 ч проведения реакции. Дальнейшее проведение гидродехлорирования с использованием 2% Pd/Сибунит показало, что уже через 2.5 ч содержание бифенила регистрируется на таком же уровне, что и при использовании катализаторов с содержанием Pd 5% и 10%.

Таблица 4.8 – Данные анализа продуктов гидродехлорирования смеси «Совол» в присутствии Pd/Сибунит за 1 ч реакции

| Катализатор    | Число атомов хлора в ПХБ |      |      |     |     |     |
|----------------|--------------------------|------|------|-----|-----|-----|
|                | 0                        | 1    | 2    | 3   | 4   | 5   |
|                | Содержание, %            |      |      |     |     |     |
| 2% Pd/Сибунит  | 72,1                     | 11,5 | 13,1 | 1,2 | 0,4 | 0,3 |
| 5% Pd/Сибунит  | 97,7                     | 1,2  | 0,5  | 0,6 | -   | -   |
| 10% Pd/Сибунит | 97,3                     | 0,5  | 0,3  | 1,9 | -   | -   |

Таким образом, показано, что для практически полного гидродехлорирования ПХБ оптимальным является использование в качестве катализатора 5% Pd/Сибунит. Полученный таким способом бифенил может применяться как прекурсор в синтезе эмульгаторов, инсектицидов, красителей, высокотемпературных теплоносителей и др.

Гидродехлорирование смеси **Н1**, полученной при гидроксировании смеси «Совол» щелочью в среде водного ДМСО, проводили с использованием молекулярного водорода и катализаторов палладий на активированном угле (5% Pd/C) или 5% Pd/Сибунит (рисунок 4.6) [553, 554] и конверсия смеси **Н1** составила 28–100% в зависимости от количества используемого катализатора.

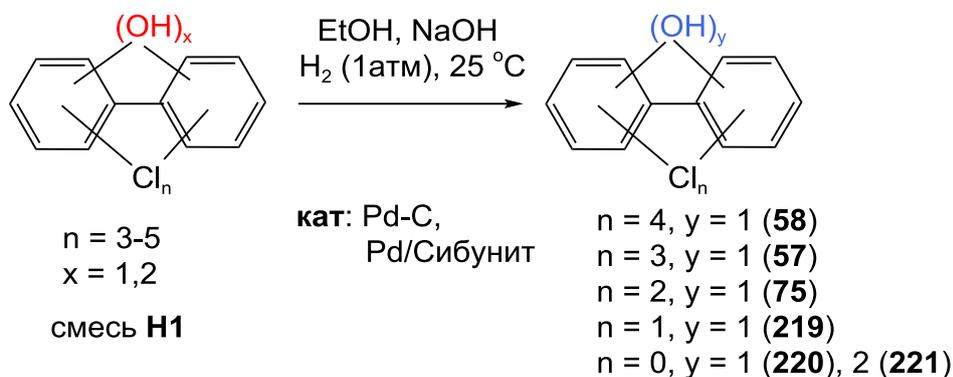


Рисунок 4.6 – Схема восстановительного дехлорирования смеси **Н1**

Анализ результирующих смесей показал, что основными продуктами этого процесса, независимо от используемого катализатора, являлась смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-бифениолов **220**. При гидродехлорировании с использованием 5% Pd/C в продуктах восстановления также присутствовали дигидробифенилы **221**, гидроксимоно- **219** и –дихлорбифенилы **75**, а при использовании 5% Pd/Сибунит – моно- **219**, ди- **75**, три- **57** и тетрачлорбифенилолы **58** с доминирующим содержанием ди- и трихлорбифениолов.

Масс-спектры полученных бифениолов, (дигидрокси)бифенилов, моно- и дихлор(гидрокси)бифенилов совпали с масс-спектрами из базы NIST14 со значениями прямого и обратного индексов сходимости не ниже 960. Масс-спектры моно-, ди-, три- и тетрачлорбифениолов совпадают с масс-спектрами

подобных соединений из библиотеки масс-спектров, полученных ранее автором.

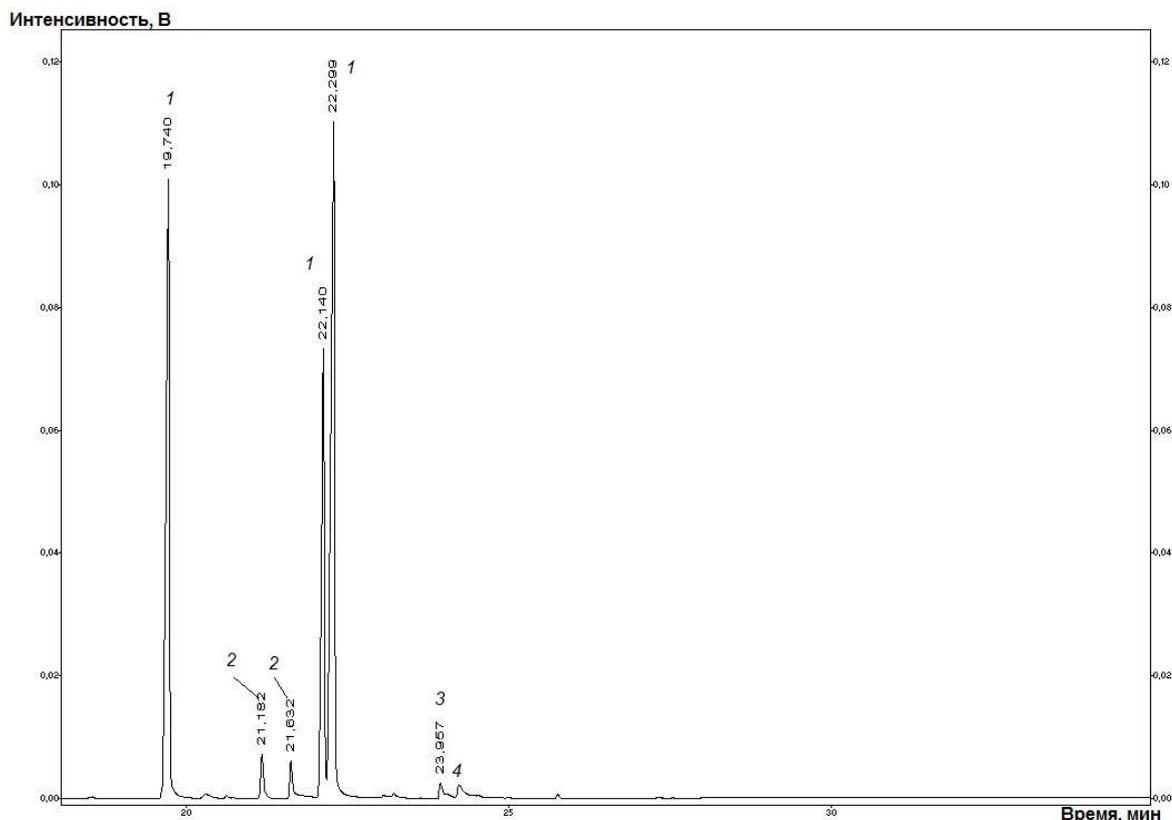
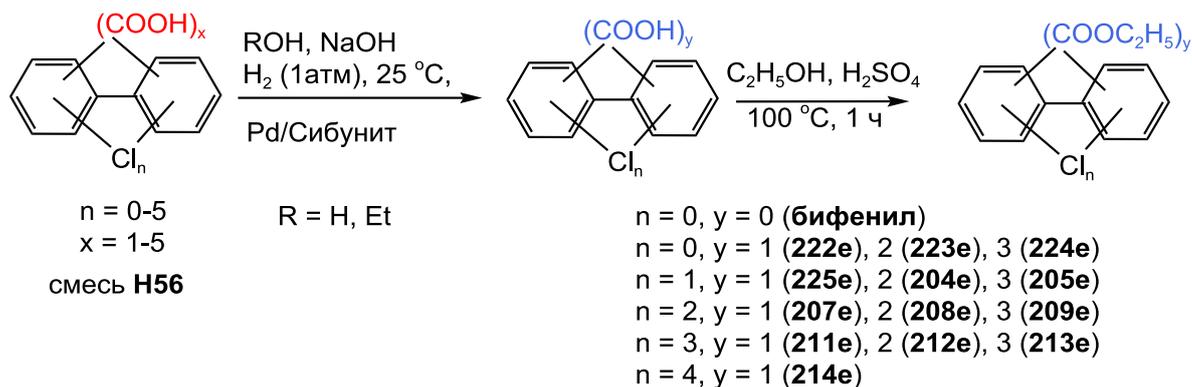


Рисунок 4.7 – Хроматограмма продуктов гидродехлорирования смеси **Н1** в присутствии 5% Pd/C:

1 – гидроксибифенил **220**, 2 – гидроксихлорбифенил **219**,  
3 – гидроксидихлорбифенил **75**, 4 – дигидроксибифенил **221**  
(условия ГХ-ПВД-2)

Полученная смесь бифениолов может стать сырьем для производства фенилфенолформальдегидных смол.

Гидродехлорирование смеси **Н56**, полученной при карбонилировании смеси «Совол», проводили молекулярным водородом в среде водного или этанольного раствора гидроксида натрия, в качестве катализатора использовали 5% Pd/Сибунит (рисунок 4.8) [554]. Для анализа методом ГХ проводили этерификацию продуктов гидродехлорирования смеси **Н56** для перевода бифенилкарбоновых кислот в их сложные этиловые эфиры.

Рисунок 4.8 – Схема восстановительного дехлорирования смеси **H56**

Результаты анализа продуктов гидродеchlorирования смеси **H56** представлены в таблице 4.9 и на рисунке 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты гидродеchlorирования смеси **H56** (в виде этиловых эфиров)

| Номер производного | Брутто-формула               | Молекулярный ион, $m/z$ | Содержание при гидродеchlorировании, % |        |
|--------------------|------------------------------|-------------------------|--|--------|
|                    |                              |                         | в этаноле                              | в воде |
| <b>бифенил</b>     | $C_{12}H_{10}$               | 154                     | 2,6                                    | -      |
| <b>222e</b>        | $C_{12}H_9COOC_2H_5$         | 226                     | 20,5                                   | 36,1   |
| <b>223e</b>        | $C_{12}H_8(COOC_2H_5)_2$     | 298                     | 20,3                                   | 25,9   |
| <b>224e</b>        | $C_{12}H_7(COOC_2H_5)_3$     | 370                     | 4,8                                    | 4,4    |
| <b>225e</b>        | $C_{12}H_8ClCOOC_2H_5$       | 260                     | 4,8                                    | 3,5    |
| <b>204e</b>        | $C_{12}H_7Cl(COOC_2H_5)_2$   | 332                     | 1,9                                    | 1,5    |
| <b>205e</b>        | $C_{12}H_6Cl(COOC_2H_5)_3$   | 404                     | 1,6                                    | -      |
| <b>207e</b>        | $C_{12}H_7Cl_2COOC_2H_5$     | 294                     | 14,2                                   | 4,4    |
| <b>208e</b>        | $C_{12}H_6Cl_2(COOC_2H_5)_2$ | 366                     | 7,5                                    | 12,1   |
| <b>209e</b>        | $C_{12}H_5Cl_2(COOC_2H_5)_3$ | 438                     | 2,2                                    | 6,7    |
| <b>211e</b>        | $C_{12}H_6Cl_3COOC_2H_5$     | 328                     | 9,9                                    | 1,9    |
| <b>212e</b>        | $C_{12}H_5Cl_3(COOC_2H_5)_2$ | 400                     | 3,2                                    | -      |
| <b>213e</b>        | $C_{12}H_4Cl_3(COOC_2H_5)_3$ | 472                     | 2,3                                    | 2,0    |
| <b>214e</b>        | $C_{12}H_5Cl_4COOC_2H_5$     | 362                     | 3,1                                    | 1,5    |

Как видно из представленных в таблице 4.9 данных, конверсии смеси **H56** в бифенилкарбоновые кислоты в этанольном или водном растворе щелочи близки и составляют 46 и 60% соответственно. Соотношение между карбоновыми кислотами при этом меняется, вероятно, поликарбоновые кислоты при дехлорировании частично декарбоксилируются.

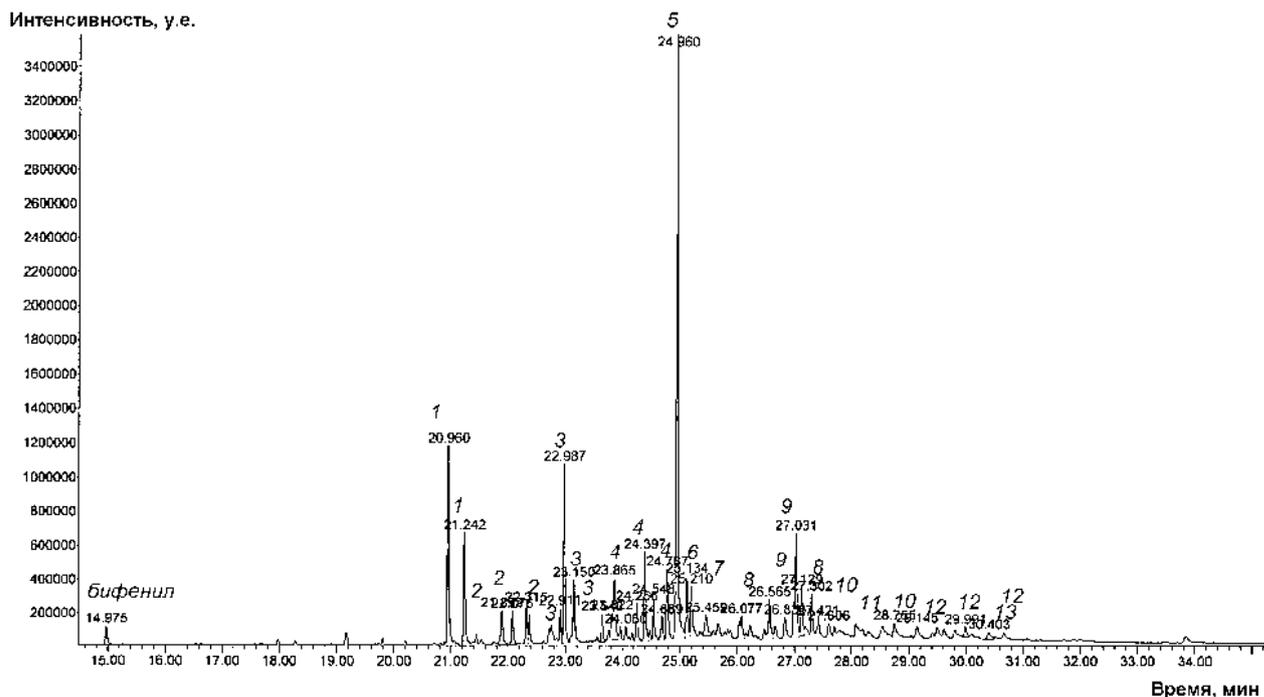


Рисунок 4.9 – Хроматограмма этерифицированных продуктов гидродеchlorирования смеси **H56**:

- 1 – этиловые эфиры бифенилкарбоновой кислоты **222e**,
  - 2 – этиловые эфиры хлорбифенилкарбоновой кислоты **225e**,
  - 3 – этиловые эфиры дихлорбифенилкарбоновой кислоты **207e**,
  - 4 – этиловые эфиры трихлорбифенилкарбоновой кислоты **211e**,
  - 5 - диэтиловые эфиры бифенилдикарбоновой кислоты **223e**,
  - 6 – этиловые эфиры тетрахлорбифенилкарбоновой кислоты **214e**,
  - 7 – диэтиловые эфиры хлорбифенилдикарбоновой кислоты **204e**,
  - 8 – диэтиловые эфиры дихлорбифенилдикарбоновой кислоты **208e**,
  - 9 – триэтиловые эфиры бифенилтрикарбоновой кислоты **224e**,
  - 10 – диэтиловые эфиры трихлорбифенилдикарбоновой кислоты **212e**,
  - 11 – триэтиловые эфиры хлорбифенилтрикарбоновой кислоты **205e**,
  - 12 – триэтиловые эфиры дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **209e**,
  - 13 – триэтиолвые эфиры трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты **213e**
- (условия ГХ/МС-2)

В масс-спектрах этиловых эфиров бифенилмоно- (**222e**), -ди- (**223e**) и -трикарбоновых (**224e**) кислот присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 50–70% (рисунки 4.10, 4.11). Фрагментация молекулярного иона происходит путём последовательного отрыва сложноэфирных группировок, при этом регистрируются пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$ ,  $[M-OC_2H_5]^+$ ,  $[M-COOC_2H_5]^+$  и т.д. Далее происходит распад бифенильной структуры. Масс-спектры остальных производных соответствуют масс-спектрам представленным ранее.

Данные масс-спектров этиловых эфиров бифенилполикарбоновых кислот представлены в таблице В.50.

Полученные бифенилкарбоновые кислоты и их эфиры могут быть использованы в качестве пластификаторов, а также являются перспективным сырьем для синтеза полисопряжённых систем, для получения люминесцентных красителей и др.

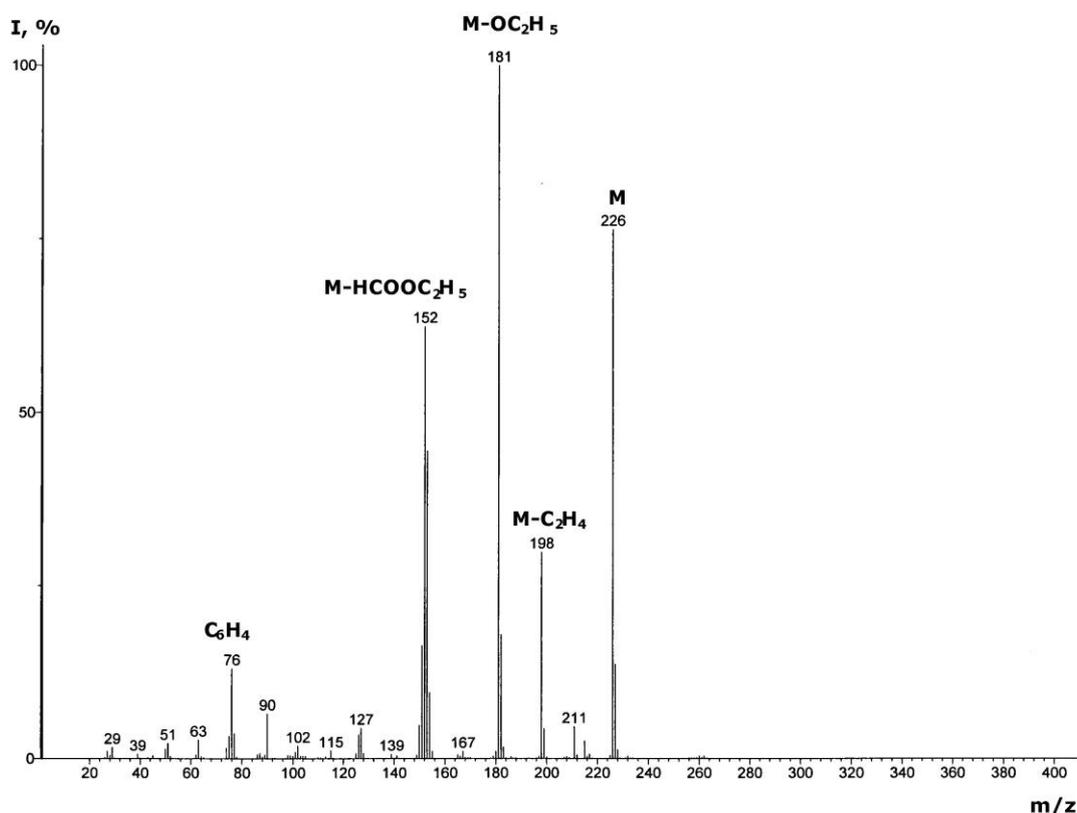


Рисунок 4.10 – Масс-спектр этилового эфира бифенилкарбоновой кислоты **222e** (условия ГХ/МС-2)

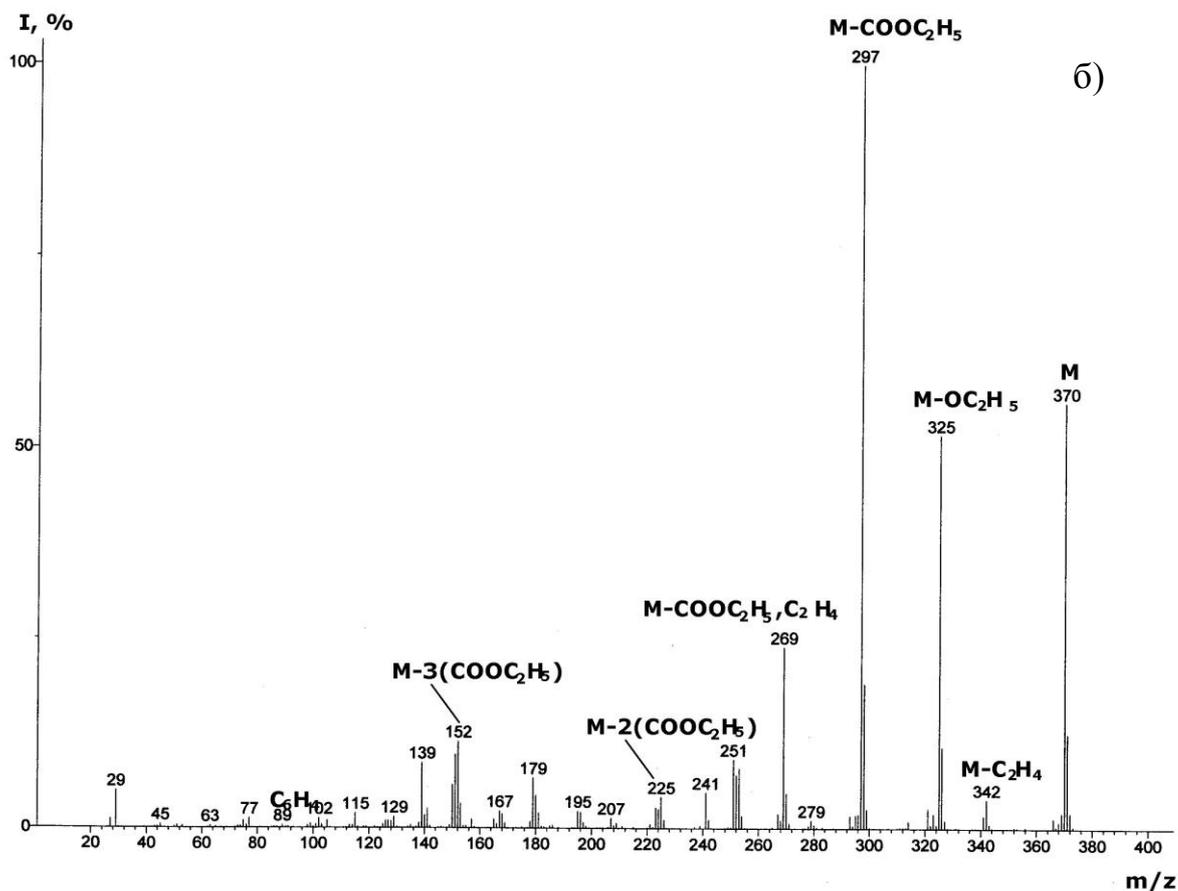
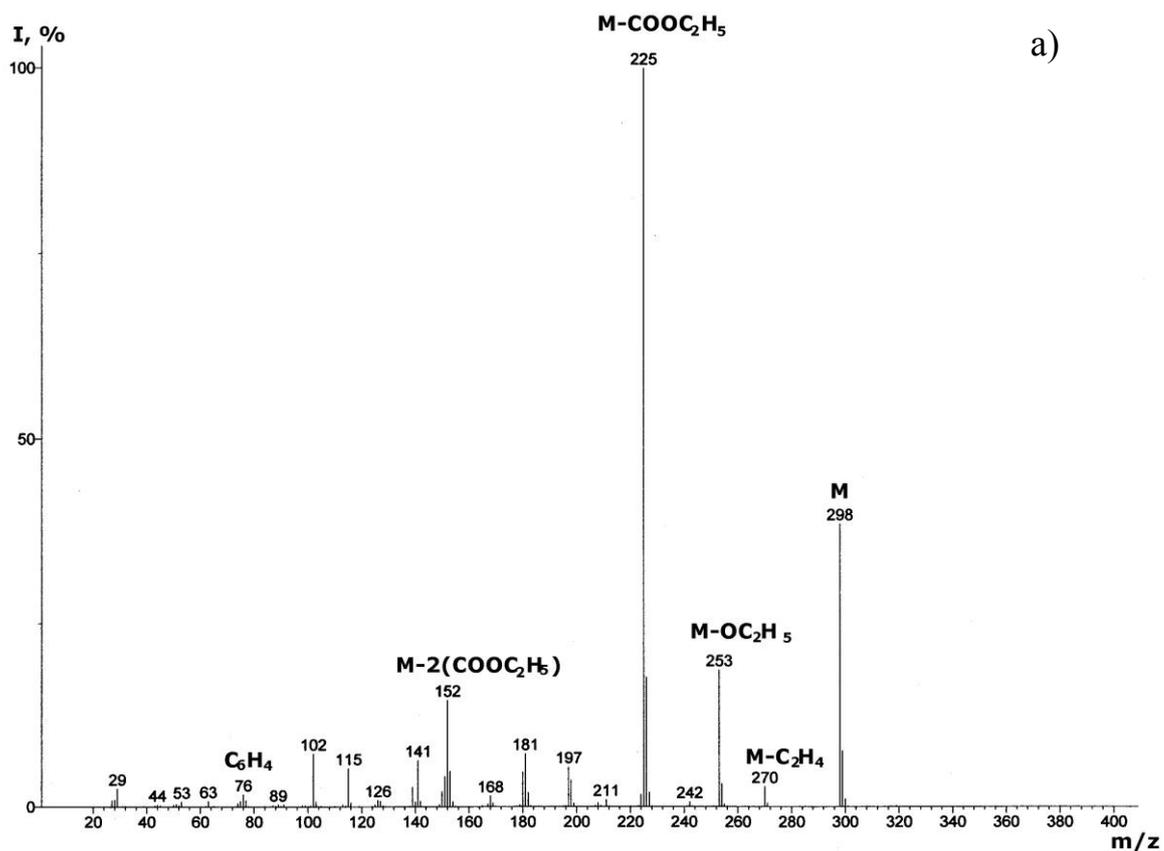


Рисунок 4.11 – Масс-спектры этиловых эфиров бифенилдикарбоновой кислоты **223e** (а) и бифенилтрикарбоновой кислоты **224** (б) (условия ГХ/МС-2)

При дегалогенировании бутиловых эфиров поли(хлорбром)фенил-коричных кислот (продуктов карбоксиэтенилирования поли(хлорбром)-бифенилов – смесь Э21) [509] смесь Э21 для очистки от непрореагировавшей смеси поли(хлорбром)бифенилов подвергали гидролизу (получали смесь Э21-I), а затем гидродегалогенировали смесь Э21-I молекулярным водородом в растворе водной щелочи в присутствии катализатора 5% Pd/Сибунит. Образующуюся после реакции гидродегалогенирования смесь Э21-II этерифицировали этанолом (рисунок 4.12) и проводили анализ полученной смеси Э21-III (рисунок 4.13).

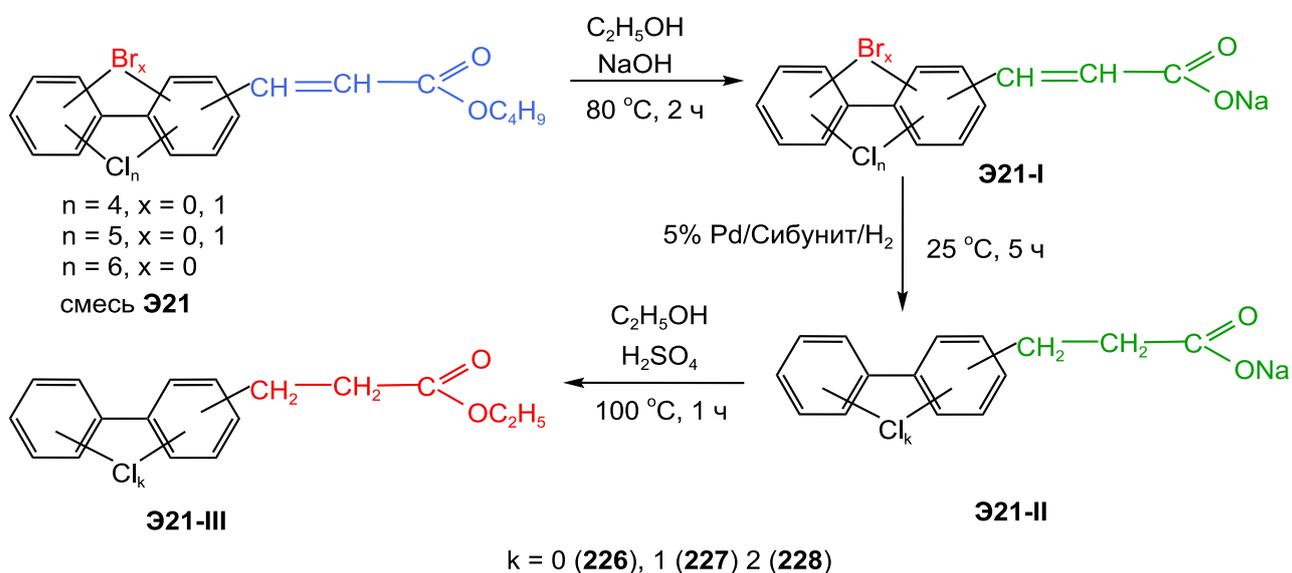


Рисунок 4.12 – Схема восстановительного дехлорирования смеси Э21

По результатам анализа смеси Э21-III установлено, что происходит не только гидродегалогенирование продуктов Э21-I, но и гидрирование в них двойной связи. Основным продуктом данного процесса является смесь орто:мета:пара-изомеров этил-3-(бифенилил)пропаноатов 226 в соотношении равном 1:8:1, суммарная площадь пиков которых составила 76% от общей площади пиков продуктов. Кроме того, присутствуют этил-3-(моноклорбифенилил)пропаноаты 227 (3 изомера) и этил-3-(дихлорбифенилил)пропаноаты 228 (3 изомера) (суммарная площадь пиков каждой группы производных по 10%).

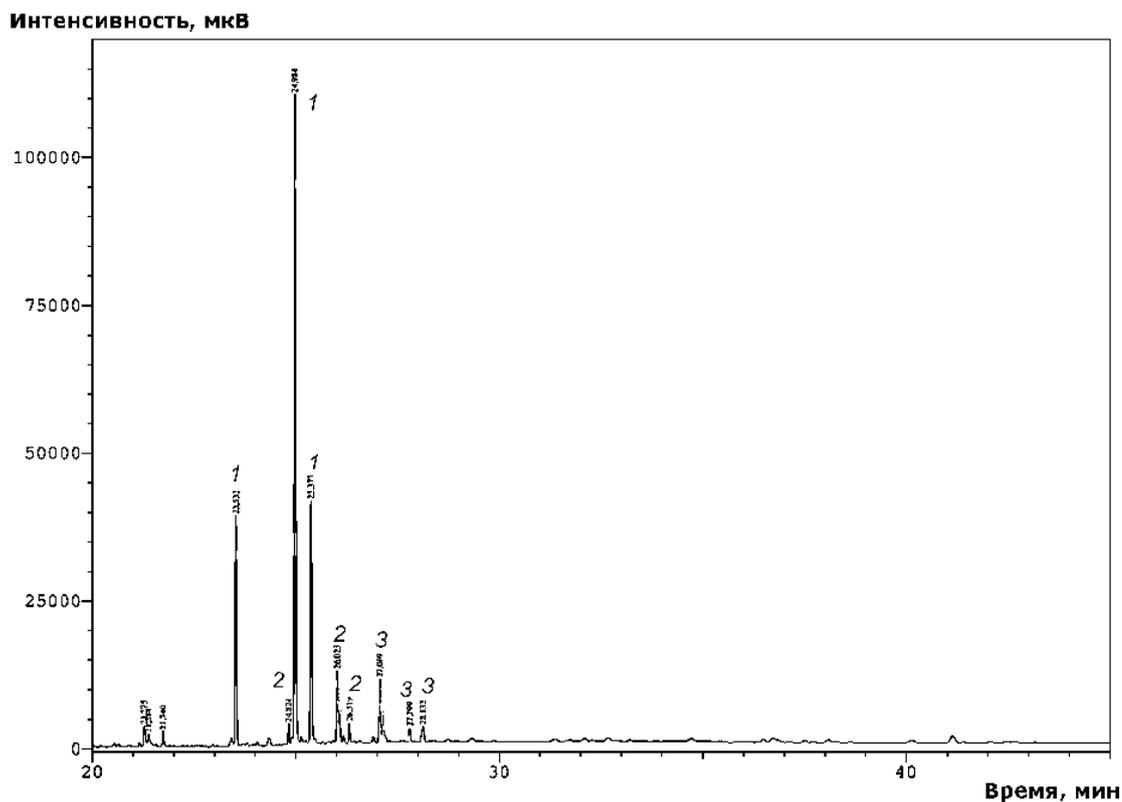


Рисунок 4.13 – Хроматограмма смеси Э21-III:  
 1 – этиловые эфиры фенолкоричной кислоты **226**,  
 2 – этиловые эфиры хлорфенолкоричной кислоты **227**,  
 3 – этиловые эфиры дихлорфенолкоричной кислоты **228**  
 (условия ГХ-ПИД-3)

В масс-спектрах продуктов **226-228** присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с интенсивностью до 50% (рисунок 4.14) и их фрагментация происходит путём последовательного отрыва сложноэфирной группировки и метиленовых групп, при этом регистрируются пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$ ,  $[M-OC_2H_5]^+$ ,  $[M-HCOOC_2H_5]^+$ ,  $[M-C_2H_4-COOC_2H_5]^+$ . Далее происходит распад бифенильной структуры.

Данные масс-спектров этиловых эфиров фенол- и полихлорфенолкоричных кислот представлены в таблице В.51.

Полученная таким способом смесь фенолкоричных кислот может быть использована для получения ценных мономеров – фенолстиролов.

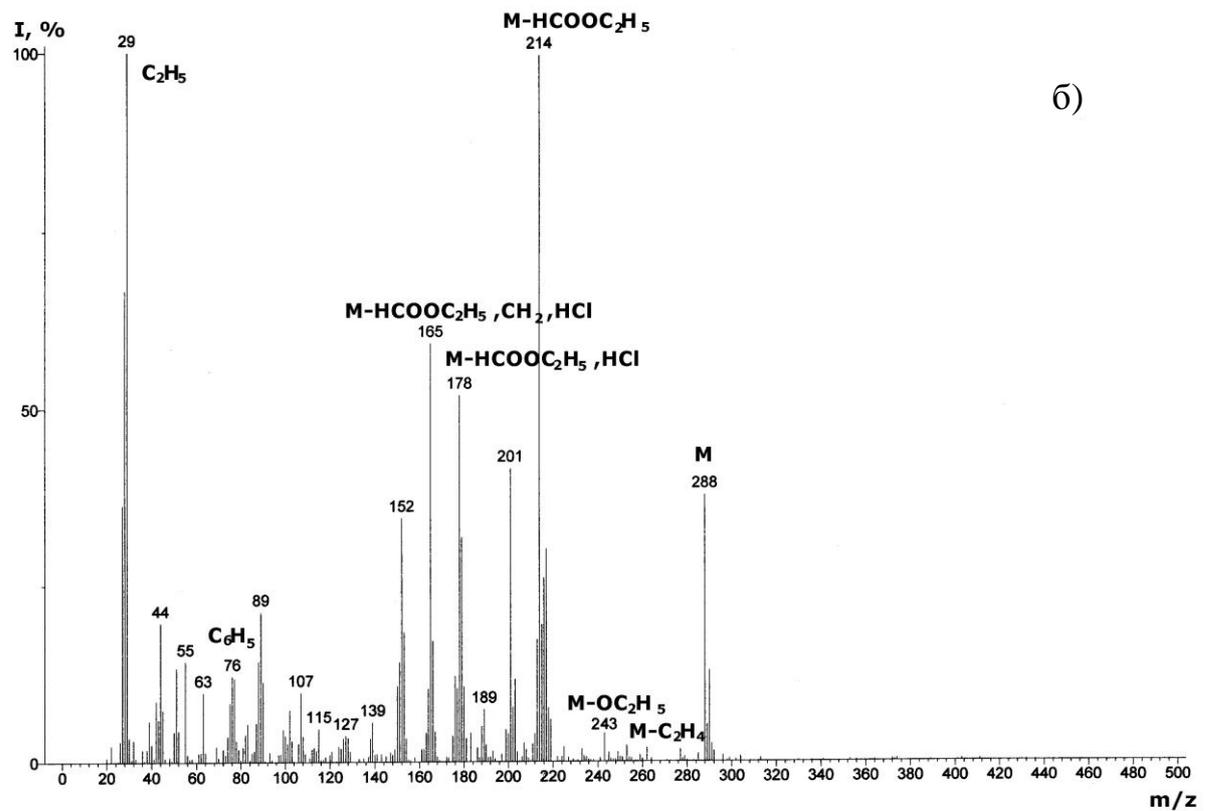
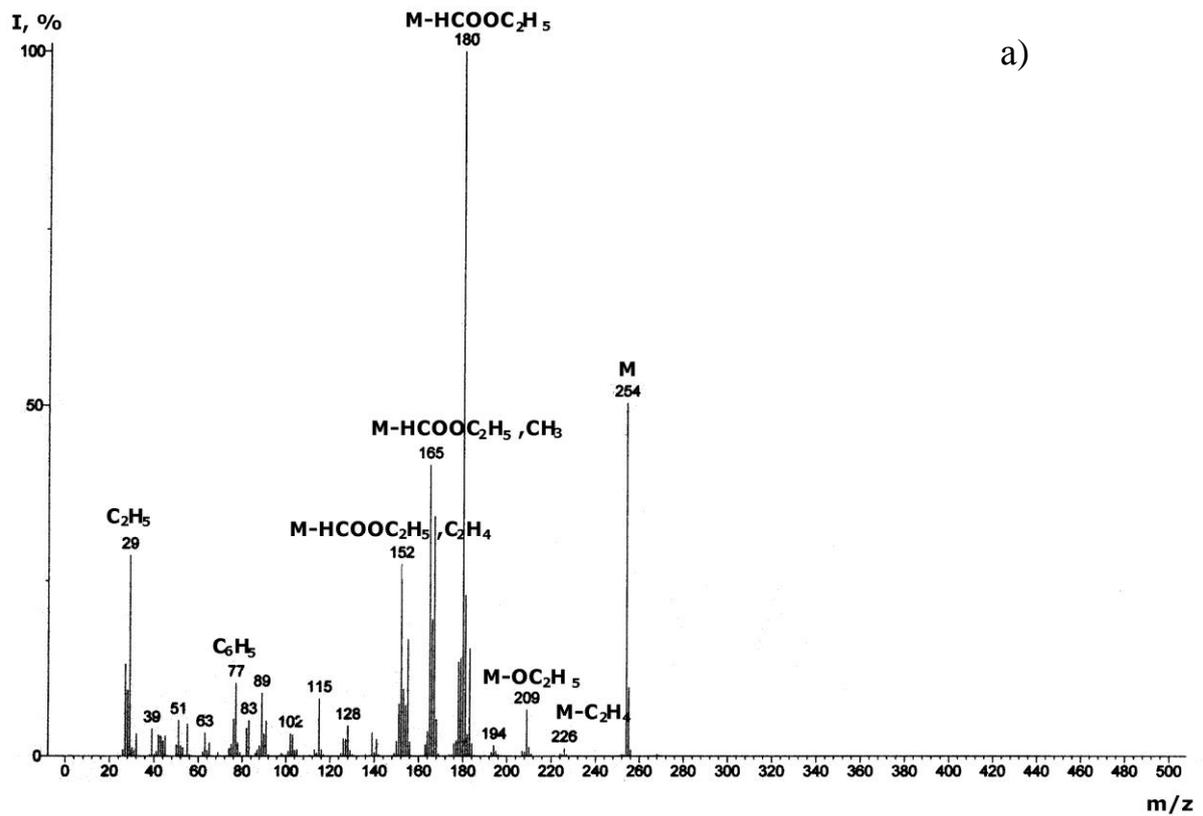


Рисунок 4.14 – Масс-спектры этиловых эфиров фенолкоричной кислоты **226** (а) и хлорфенолкоричной кислоты **227** (б) (условия ГХ/МС-2)

#### 4.4.2 Разработка методики определения продуктов гидродехлорирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ с помощью термического сольволиза в среде каменноугольного пека

В работах [557, 558] показано, что каменноугольный пек является активной средой для проведения реакций термического сольволиза: проявляет свойства донора водорода и является эффективным гидродехлорирующим агентом.

Для изучения водород-донорных возможностей каменноугольного пека использовали промышленный пек **П** с температурой размягчения 72 °С по методу «Кольцо и стержень» (ГОСТ 9950-83), из которого путем экстракции толуолом в аппарате Сокслета получали  $\alpha$ -фракцию (нерастворимые в толуоле соединения **НТ**).

Предварительный анализ продуктов взаимодействия 4-хлорфенола (взятого в качестве модельного соединения) с **П** или **НТ** при 360 °С показал, что достигается полная конверсия 4-хлорфенола. Единственным продуктом на хроматограмме регистрируется фенол, как результат гидродехлорирования исходного 4-хлорфенола, с выходом 88 или 60% соответственно. Таким образом, в ходе реакции происходит образование неопределяемых методом ГХ продуктов конденсации с большой молекулярной массой в результате взаимодействия 4-хлорфенола с промежуточными радикальными продуктами, образующимися из соединений **П** или **НТ**. При этом доля продуктов конденсации, образованных при гидродехлорировании 4-хлорфенола в среде **НТ** значительно выше (40%), чем в среде **П** (12%).

В качестве объекта гидродехлорирования использовали смеси **Н45** или **Н36** (продукты гидроксирования смесей «Трихлорбифенил» или «Совол» щелочью в среде 2-АЭ) [559]. Эксперименты по использованию **НТ** для гидродехлорирования смесей **Н45** или **Н36** проводили без и с термообработкой. Алгоритм методики анализа продуктов таких опытов представлен на рисунке 4.15.

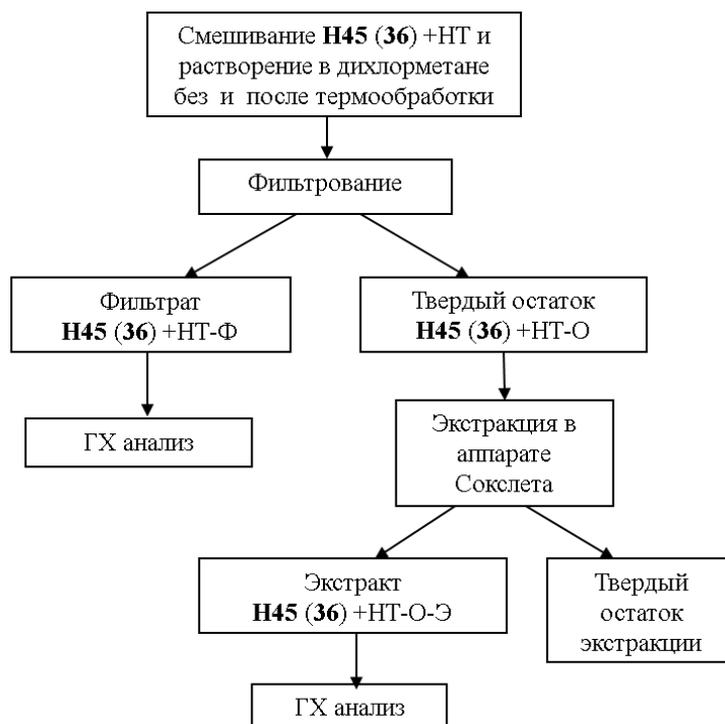


Рисунок 4.15 – Алгоритм методики получения и анализа продуктов гидрохлорирования смесей **H45** или **H36** под действием НТ без и с термообработкой

Пробы смесей **H45** или **H36** смешивали с НТ в массовом соотношении 1:30, получали образцы **H45**+НТ или **H36**+НТ соответственно. Для анализа без термообработки смеси **H45**+НТ или **H36**+НТ растворяли в дихлорметане, затем фильтровали на фильтре «красная лента». Твердые остатки **H45**+НТ-О или **H36**+НТ-О экстрагировали смесью *n*-гексан : ацетон в соотношении 1:1 в аппарате Сокслета и получали экстракты **H45**+НТ-О-Э или **H36**+НТ-О-Э. Далее проводили анализ фильтратов и экстрактов.

Анализ фильтратов **H45(H36)**+НТ-Ф и экстрактов **H45(H36)**+НТ-О-Э, полученных в результате опытов без термообработки, показал, что регистрируются тот же набор и соотношение содержания ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ, присутствовавших в смесях **H45(H36)** (рисунки 4.16, 4.17, таблицы 4.10, 4.11). Но обнаружена сорбция конгенов ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ на твердой фазе НТ, при этом конгены ПХБ

равномерно распределяются между растворителем и твердым остатком, а гидроксипроизводные ПХБ больше сорбируются на твердом остатке. Так, в случае конгенов ПХБ сорбируется около 30% от содержания в исходных смесях **H45(H36)**, а в случае гидроксиполихлорбифенилов – до 60%.

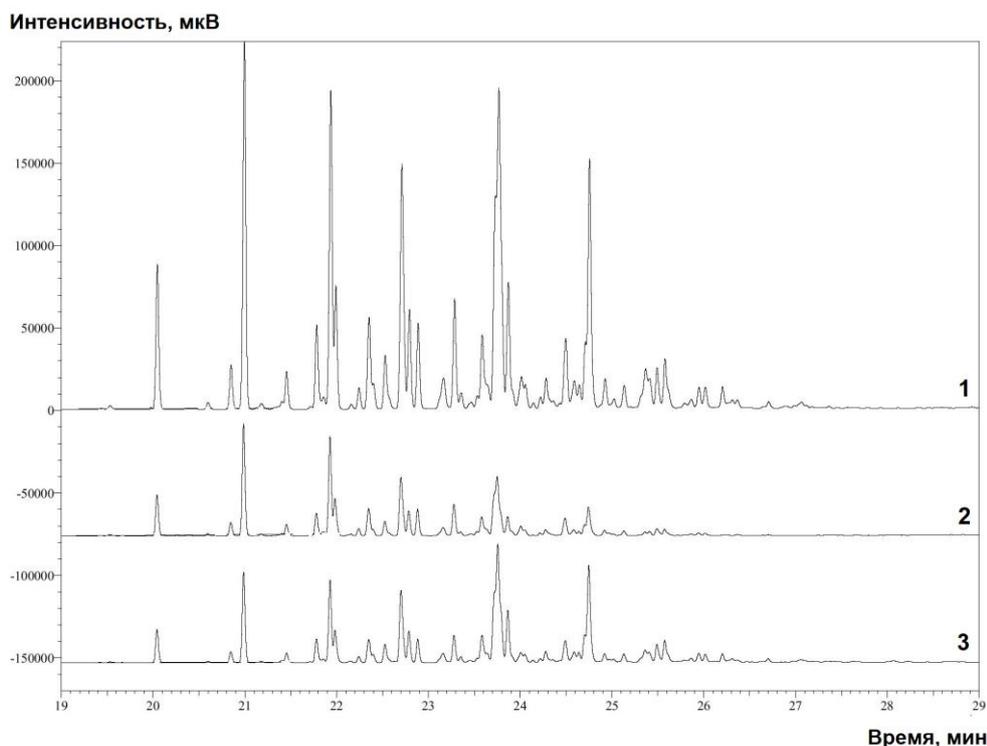


Рисунок 4.16 – Хроматограммы исходной смеси **H45** (1), **H45+HT-Ф** (2) и **H45+HT-О-Э** (3)

Термообработку смесей **H45+HT** или **H36+HT** проводили в ампулах при температуре 360 °С в течение 60 мин. Получали образцы **H45+HT-360** или **H36+HT-360** и их обработку проводили также, как и в случае опытов без термообработки, с получением фильтратов **H45+HT-360-Ф** или **H36+HT-360-Ф** и экстрактов **H45+HT-360-О-Э** или **H36+HT-360-О-Э** (рисунки 4.18, 4.19).

Установлено, что после термообработки содержание конгенов ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов резко уменьшается по сравнению как с содержанием в смесях **H45(H36)**, так и по сравнению с опытами без термообработки.

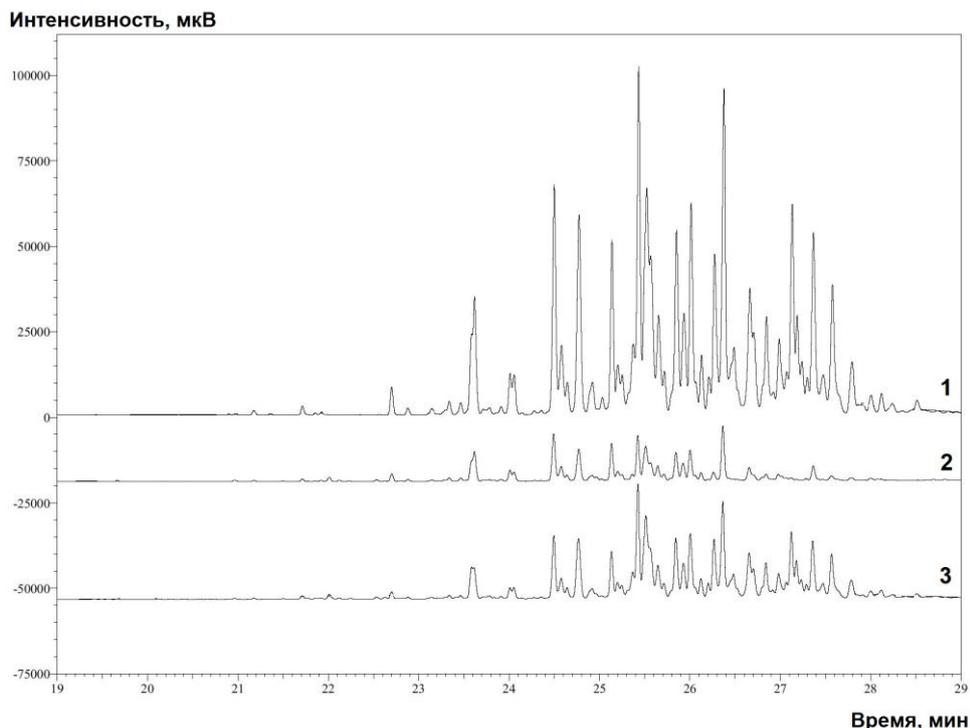


Рисунок 4.17 – Хроматограммы исходной смеси **Н36** (1), **Н36+НТ-Ф** (2) и **Н36+НТ-О-Э** (3)

Таблица 4.10 – Результаты анализа исходной смеси **Н45**, фильтратов и экстрактов взаимодействия смеси **Н45** в среде **НТ** без и с термообработкой

| Соединение            | Образец                                      |                 |                   |                     |                       |
|-----------------------|--|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|
|                       | <b>Н45</b>                                   | <b>Н45+НТ-Ф</b> | <b>Н45+НТ-О-Э</b> | <b>Н45+НТ-360-Ф</b> | <b>Н45+НТ-360-О-Э</b> |
|                       | Содержание, % (соотношение внутри группы, %) |                 |                   |                     |                       |
| $C_{12}H_9Cl$         | —*   | —               | —                 | +* (3,7)            | + (5,2)               |
| $C_{12}H_9Cl_2$       | 18,3 (49,3)                                  | 5,6 (48,6)      | 4,7 (47,1)        | 3,2 (59,4)          | 1,5 (53,9)            |
| $C_{12}H_9Cl_3$       | 16,3 (45,9)                                  | 5,1 (46,1)      | 4,5 (47,3)        | 1,9 (36,9)          | 0,2 (40,9)            |
| $C_{12}H_9Cl_4$       | 1,6 (4,8)                                    | 0,7 (5,2)       | 0,5 (5,5)         | —                   | —                     |
| $C_{12}H_9OH$         | —  | —               | —                 | + (1,3)             | -                     |
| $C_{12}H_8ClOH$       | —  | —               | —                 | + (44,4)            | + (41,8)              |
| $C_{12}H_7Cl_2OH$     | 46,1 (70,9)                                  | 9,5 (74,3)      | 16,6 (72,2)       | 2,6 (45,2)          | 0,4 (52,2)            |
| $C_{12}H_6Cl_3OH$     | 16,3 (26,9)                                  | 3,1(25,5)       | 5,4 (25,1)        | 0,5 (9,0)           | > 0,1 (6,0)           |
| $C_{12}H_5Cl_4OH$     | 0,4 (1,1)                                    | >0,1 (0,3)      | 0,1 (0,8)         | —                   | -                     |
| $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ | 0,7 (1,0)                                    | —               | 0,5 (1,9)         | —                   | -                     |
| $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$ | 0,3 (0,1)                                    | —               | —                 | —                   | -                     |

\* «—» – не обнаружены, «+» – присутствуют.

Таблица 4.11 – Результаты анализа исходной смеси **Н36**, фильтратов и экстрактов взаимодействия смеси **Н36** в среде НТ без и с термообработкой

| Соединение            | Образец                                      |                      |                        |                          |                            |
|-----------------------|--|----------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                       | <b>Н36</b>                                   | <b>Н36+НТ-<br/>Ф</b> | <b>Н36+НТ-<br/>О-Э</b> | <b>Н36+НТ-<br/>360-Ф</b> | <b>Н36+НТ-<br/>360-О-Э</b> |
|                       | Содержание, % (соотношение внутри группы, %) |                      |                        |                          |                            |
| $C_{12}H_9Cl_2$       | —*   | —                    | —                      | +* (13,8)                | —                          |
| $C_{12}H_9Cl_3$       | 0,8 (14,1)                                   | 0,2 (16,3)           | 0,2 (12,1)             | 0,4 (30,0)               | —                          |
| $C_{12}H_9Cl_4$       | 4,8 (85,9)                                   | 1,2 (83,7)           | 1,5 (87,9)             | 0,8 (56,2)               | —                          |
| $C_{12}H_8ClOH$       | —  | —                    | —                      | + (3,9)                  | —                          |
| $C_{12}H_7Cl_2OH$     | —  | —                    | —                      | + (51,4)                 | + (35,9)                   |
| $C_{12}H_6Cl_3OH$     | 17,2 (16,6)                                  | 2,9 (22,9)           | 6,4 (18,1)             | 3,8 (44,8)               | 8,6 (62,8)                 |
| $C_{12}H_5Cl_4OH$     | 47,3 (47,1)                                  | 8,7 (69,7)           | 14,9 (43,7)            | —                        | —                          |
| $C_{12}H_4Cl_5OH$     | 0,4 (0,6)                                    | >0,1(0,37)           | >0,1 (0,3)             | —                        | —                          |
| $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ | —  | —                    | —                      | —                        | + (0,2)                    |
| $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$ | 16,8 (18,8)                                  | 0,7 (6,0)            | 5,6 (18,6)             | —                        | —                          |
| $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ | 12,7 (16,8)                                  | 0,1 (1,1)            | 4,9 (19,2)             | —                        | —                          |

\* «—» – не обнаружены, «+» – присутствуют.

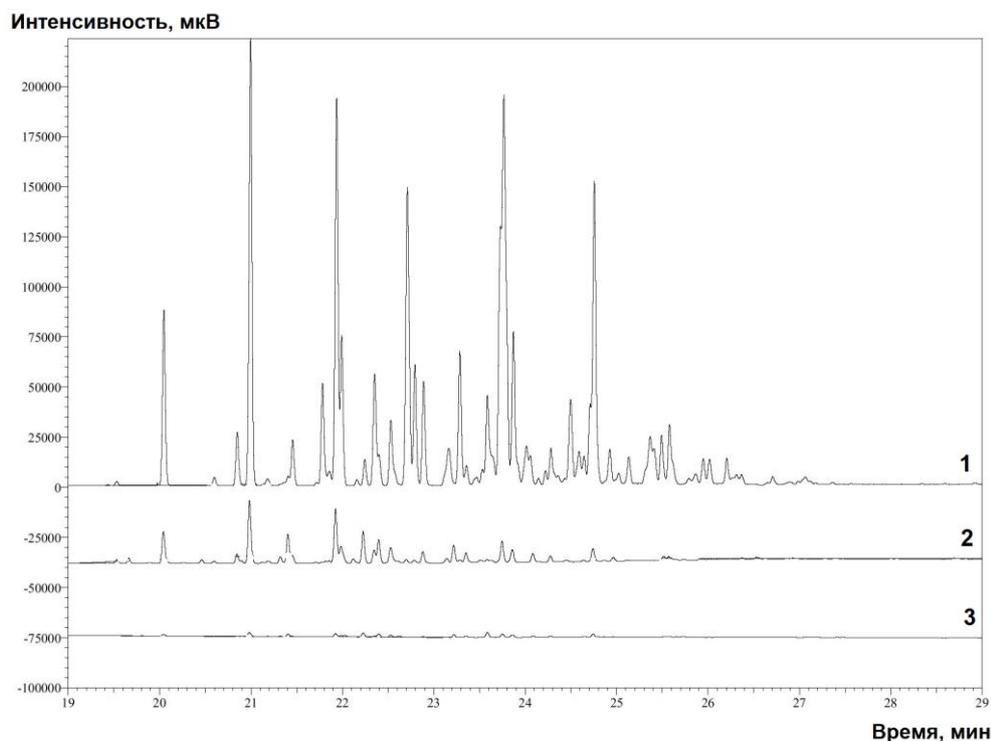


Рисунок 4.18 – Хроматограммы исходной смеси **Н45** (1), **Н45+НТ-360-Ф** (2) и **Н45+НТ-360-О-Э** (3)

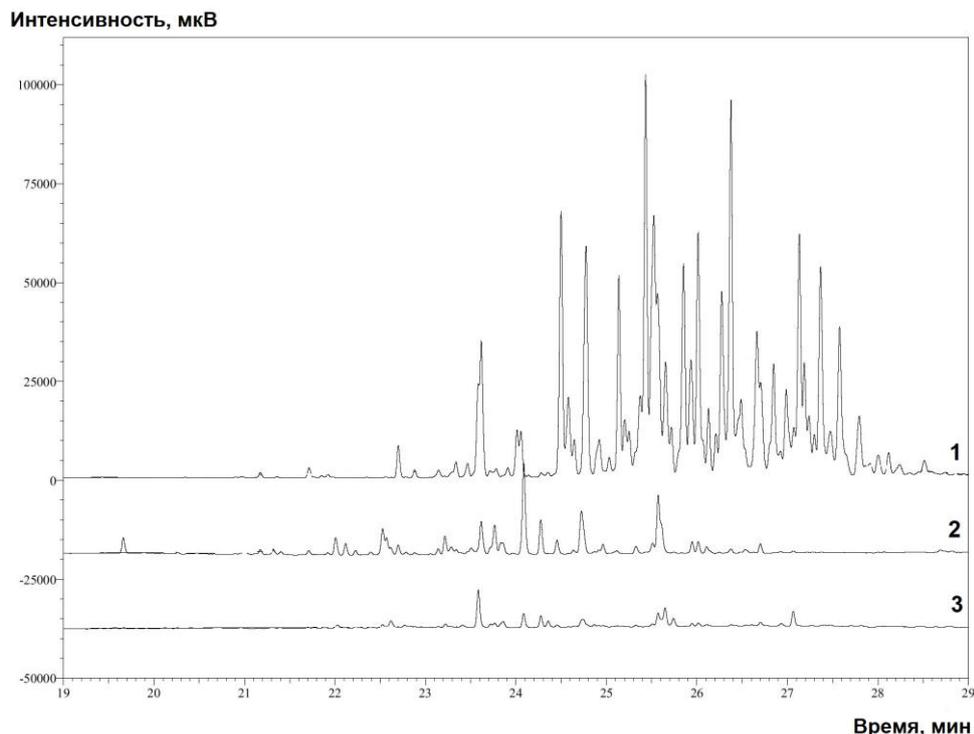


Рисунок 4.19 – Хроматограммы исходной смеси **НЗ6** (1), **НЗ6+НТ-360-Ф** (2) и **НЗ6+НТ-360-О-Э** (3)

Также в реакционных смесях были идентифицированы с помощью сформированной автором библиотеки масс-спектров конгенеры ПХБ и гидроксиполихлорбифенилы с меньшим числом атомов хлора, чем в исходных смесях **Н45(НЗ6)**, что является результатом гидродехлорирования соединений с большим числом атомов хлора в результате переноса водорода от **НТ**. Резкое уменьшение содержания ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов в экстрактах твердых остатков **Н45+НТ-360-О-Э** или **НЗ6+НТ-360-О-Э** (регистрировалось 2–3% продуктов от содержания в исходной смеси **Н45** или **НЗ6**) говорит об отсутствии сорбции и, предположительно, об образовании продуктов конденсации конгенов ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов с соединениями каменноугольного пека. Образующиеся смеси могут быть использованы для получения коксующих добавок.

#### 4.5 Разработка методики оценки эффективности разложения ПХБ в результате бактериальной деструкции<sup>2</sup>

Оценку эффективности обезвреживания ПХБ и функционализированных ПХБ в результате микробиологической деструкции проводили методом ГХ. В представленной работе использовали штаммы *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 (*R. wratislaviensis* КТ112-7) и *Rhodococcus ruber* P25 (*R. ruber* P25), выделенные сотрудниками ИЭГМ УрО РАН (г. Пермь), где проводятся работы по селекции новых бактериальных штаммов семейства *Rhodococcus* с уникальными деградационными характеристиками, способных разлагать ПХБ до нетоксичных соединений, из почв на территории РФ, загрязненных хлорароматическими соединениями, [560, 561].

Навеску смеси ПХБ или производных ПХБ растворяли в ацетоне, так как было установлено, что при использовании ацетона по сравнению с растворением ПХБ или производных ПХБ в ацетонитриле, этаноле или *n*-гексане достигается наивысшее биоразложение исходных субстратов. Далее полученный раствор вносили во флаконы с бактериальной культурой, при этом концентрация исходных субстратов в культуральной жидкости составляла 0,1–1,5 г/л. По истечении выбранного периода инкубации (от 0 до 14 сут), во флаконы добавляли конц. соляную кислоту до pH 1 и проводили экстракцию *n*-гексаном при соотношении водной и органической фаз 2:1. Для лучшего разделения фаз использовали центрифугирование. Затем осуществляли анализ экстрактов методами ГХ-ПИД и ГХ/МС. Для подтверждения присутствия или отсутствия компонентов исследуемых субстратов или образования других, не входящих в исходные субстраты соединений, в *n*-гексановых экстрактах с использованием метода ГХ/МС проводили реконструкцию хроматограмм по селективным ионам, характерным для каждой группы конгенов ПХБ или типа производных ПХБ. Для исследования и идентификации продуктов биоразложения ПХБ и функционализированных ПХБ использовали

---

<sup>2</sup> Исследования проводились совместно с д.б.н. Егоровой Д.О. (ИЭГМ УрО РАН)

сформированную автором библиотеку масс-спектров производных ПХБ. С использованием такой пробоподготовки и анализа ПрО ПХБ и производных ПХБ в культуральных жидкостях составил 0,0005 г/л.

С использованием разработанной методики провели оценку эффективности бактериальной деструкции смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» [562]. Показано, что оба используемых штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 и *R. ruber* P25 успешно разлагают смесь «Трихлорбифенил» за 14 сут (рисунки 4.20, 4.21), но в случае смеси «Совол» за 14 сут ни один из штаммов не разлагает ее полностью и деструкция составила 96%. На хроматограмме регистрируется пики тетрахлорбифенилов и пентахлорбифенилов (рисунки 4.22, 4.23). При этом установлено, что каких-либо иных ПХБ или производных ПХБ, не входящих в состав исходных смесей ПХБ, не образуется.

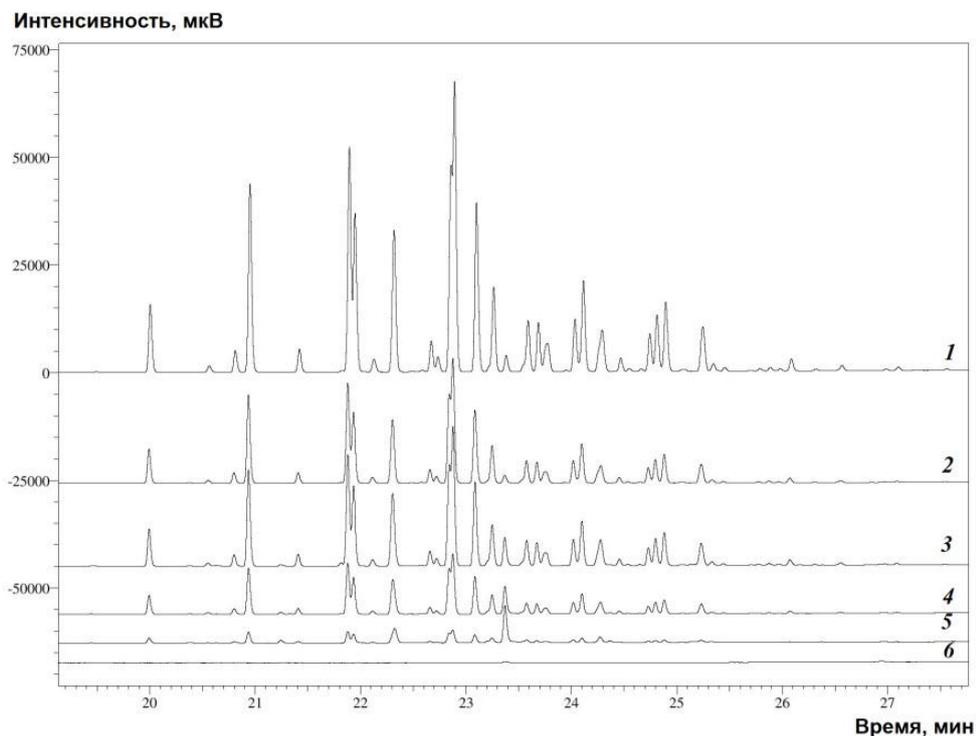


Рисунок 4.20 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси «Трихлорбифенил» после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3)

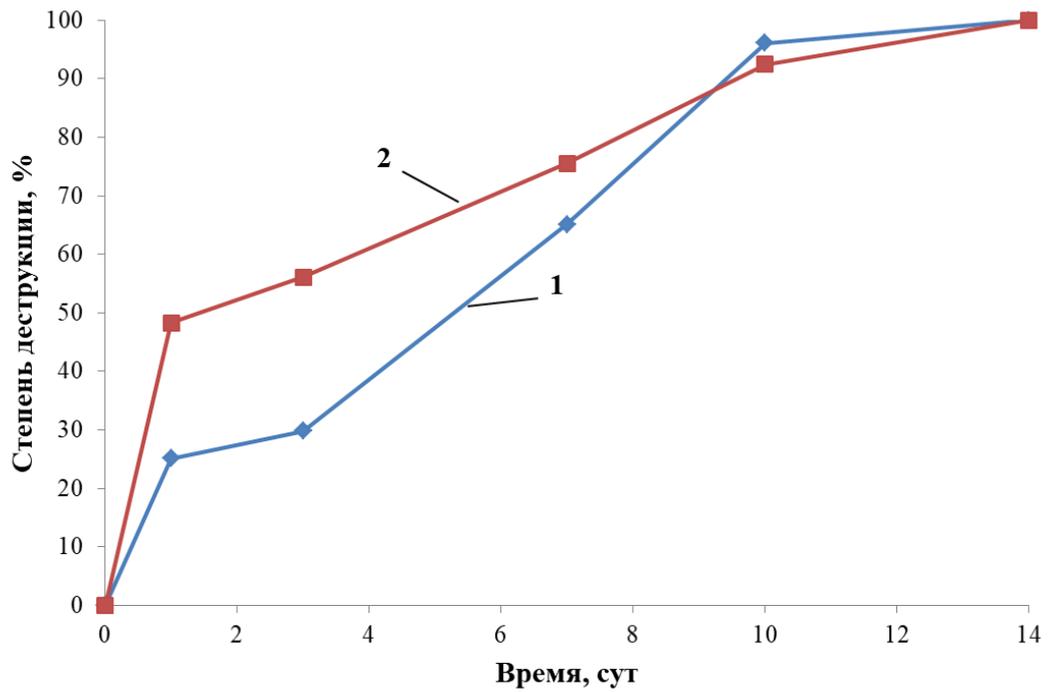


Рисунок 4.21 – Динамика биодеструкции смесей «Трихлорбифенил» штаммами: **1** – *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** – *R. ruber* P25

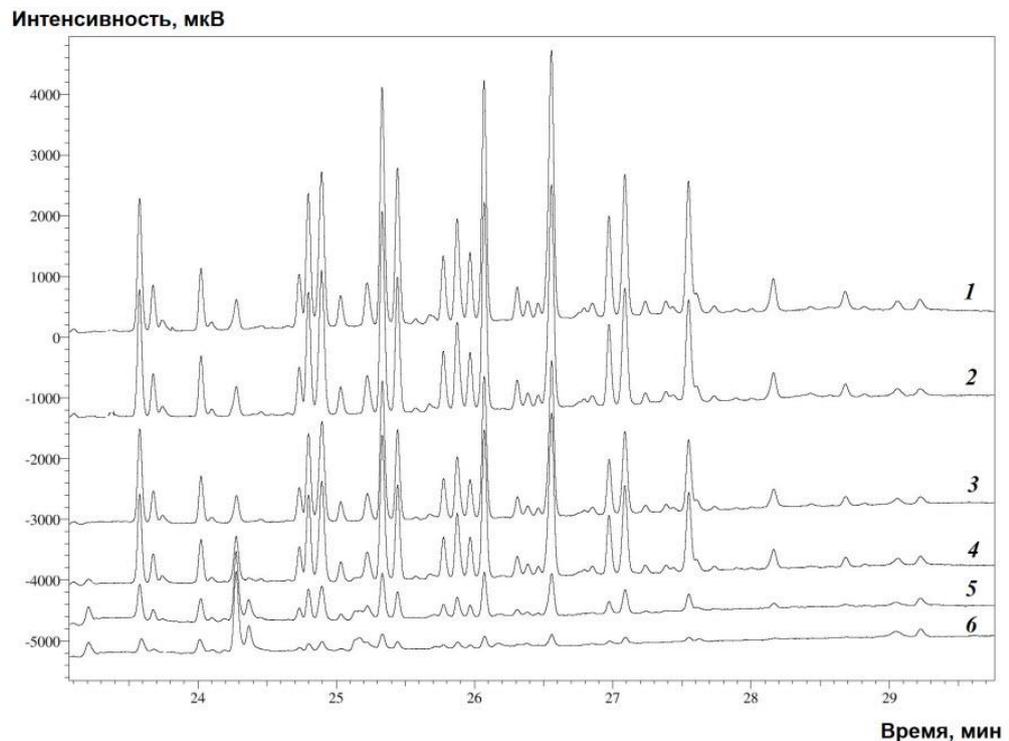


Рисунок 4.22 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси «Совол» после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПИД-3)

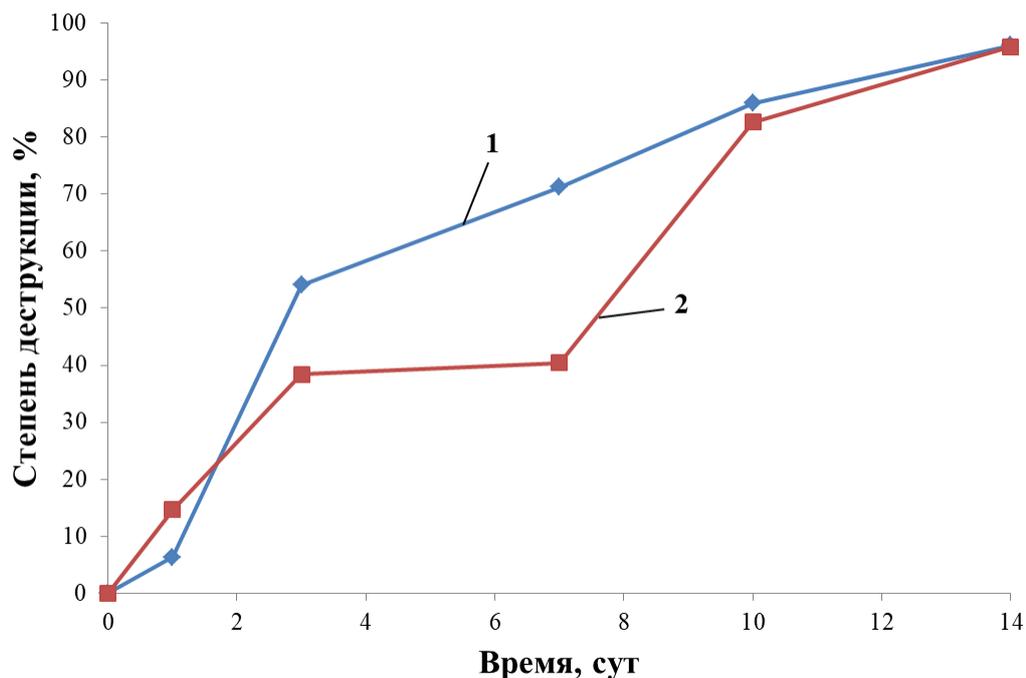


Рисунок 4.23 – Динамика биодеструкции смесей «Совол» штаммами:  
1 – *R. wratislaviensis* КТ112-7, 2 – *R. ruber* P25

Анализ гексановых экстрактов смеси **H23** (смеси гидрокси-, метокси- и метокси(гидрокси)производных ПХБ) показал, что при внесении смеси **H23** с концентрацией 0,10–1,50 г/л в культуральную среду эффективность деструкции смеси **H23** на 10 сут составила 73–93% [563]. Оптимальным и стабильным является результат разложения смеси **H23** при концентрации 0,10 г/л, в этом случае достигается максимальная степень деструкции - 93% (рисунки 4.24, 4.25). Образование каких-либо иных, чем исходные, производных ПХБ не зафиксировано.

Исследование *n*-гексановых экстрактов смеси **H23** при использовании для биодеструкции иммобилизации клеток штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 на инертных носителях [564] - активированном угле марки БАУ-А или углеродном волокне марки Карбопон-В-актив, показало, что за 4 сут эффективность деструкции смеси **H23** в культуральной среде составила 72,3%, в случае иммобилизации клеток штамма КТ112-7 на Карбопон-В-актив – 95,3%, а на БАУ-А - существенно ниже и составляет 59,5% (рисунок 4.26).

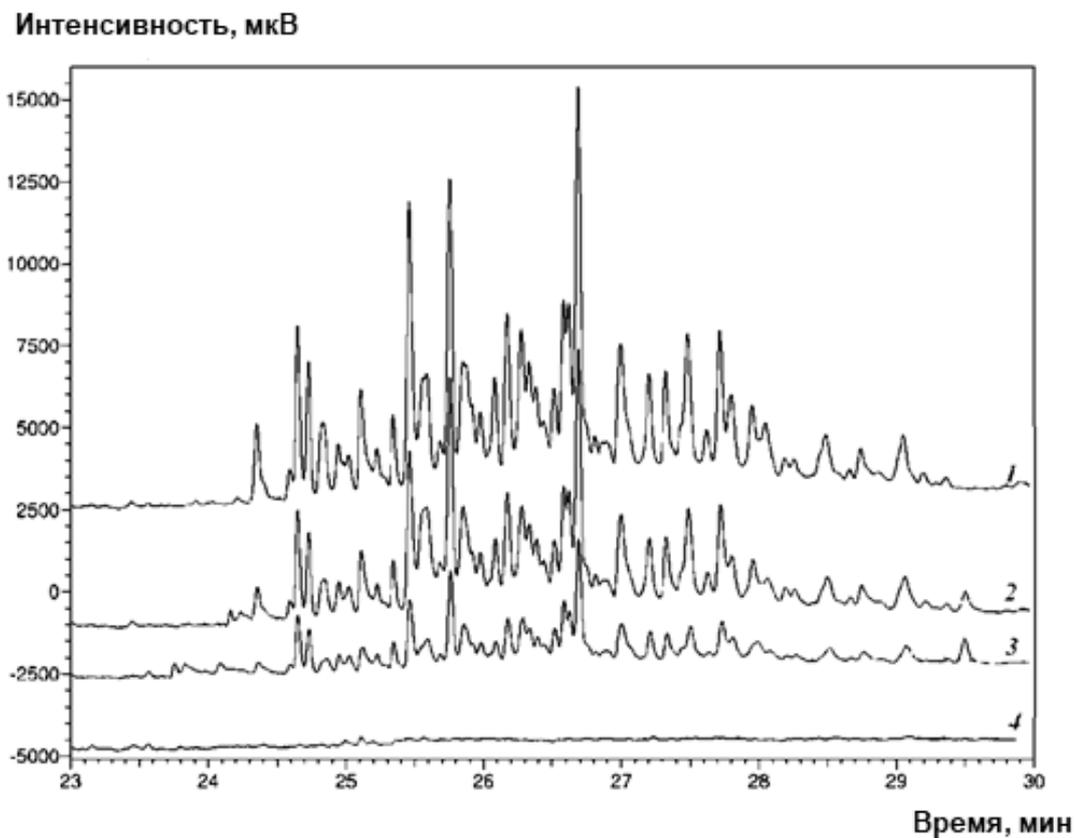


Рисунок 4.24 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н23** с концентрацией 0.10 г/л после 0 (1), 2 (2), 7 (3) и 10 (4) суток бактериальной деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 (условия ГХ-ПВД-3)

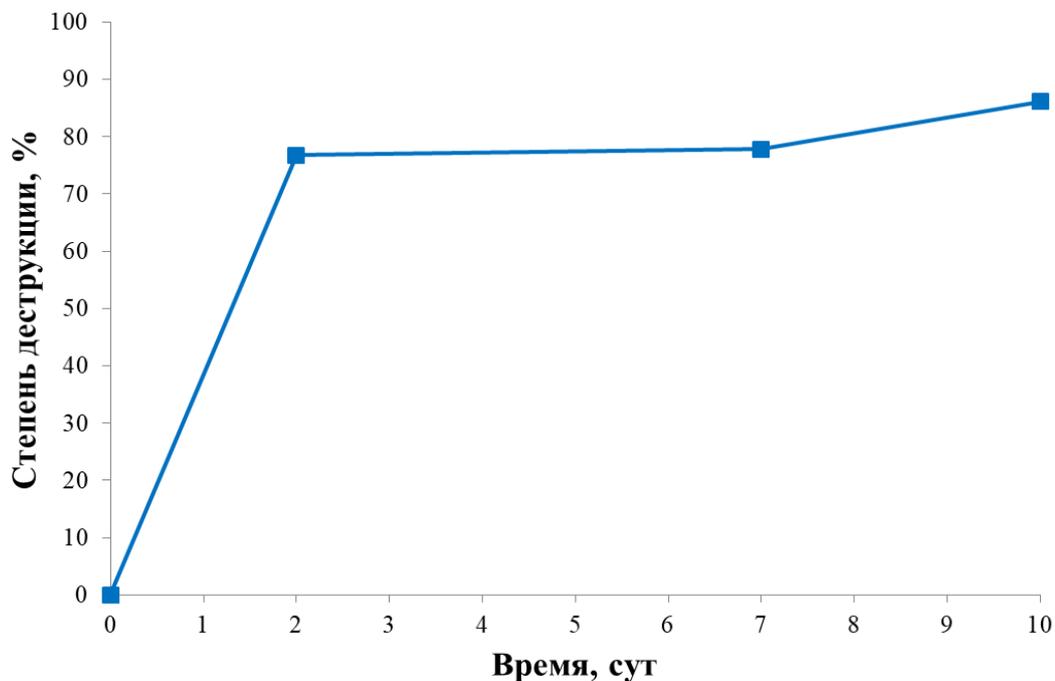


Рисунок 4.25 – Динамика биодеструкции смеси **Н23** штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7

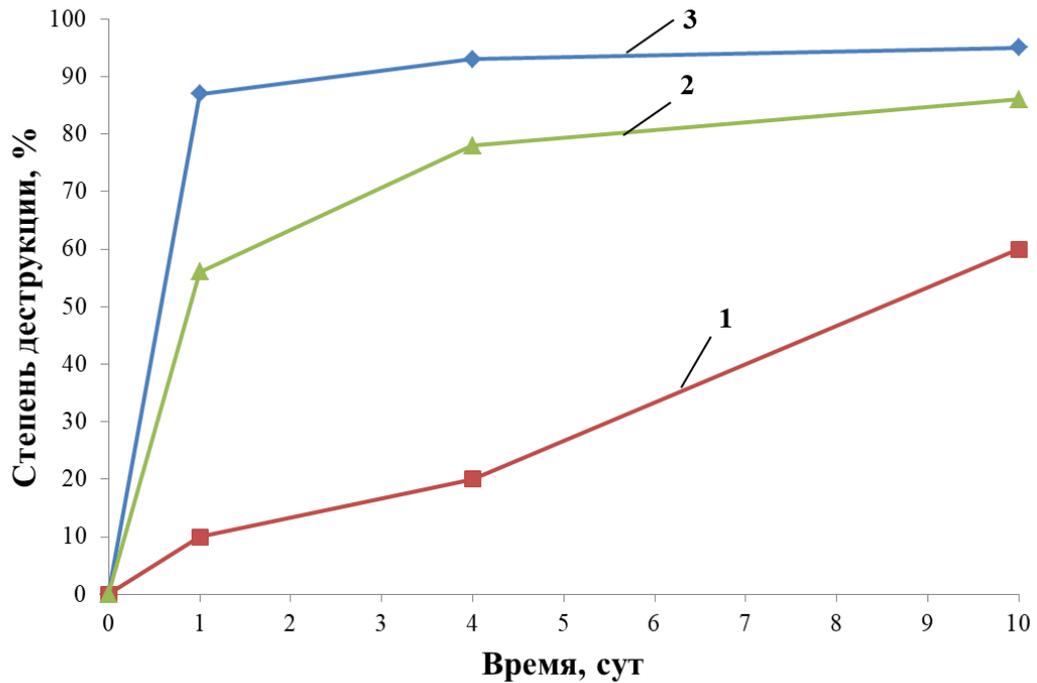


Рисунок 4.26 – Динамика деструкции смеси **Н23** штаммом *R. wroslaviensis* KT112-7: **1** – клетки, иммобилизованные на БАУ-А; **2** – планктонная культура, **3** – клетки, иммобилизованные на Карбопон-В-актив

Таким образом, показано, что применение иммобилизации клеток штамма *R. wroslaviensis* KT112-7 на инертных углеродных носителях повышает эффективность и сокращает время биодеструкции смеси гидрокси-, метокси- и гидроксиметоксипроизводных ПХБ по сравнению с уровнем биодеструкции данной смеси планктонными клетками. При этом не фиксируется образование каких-либо других производных ПХБ.

Анализ гексановых экстрактов, полученных при исследовании биодеструкции штаммом *R. wroslaviensis* KT112-7 смеси **Н32** (продуктов взаимодействия смеси ПХБ «Совол» со щелочью в избытке ПЭГ-4) показал, что штамм *R. wroslaviensis* KT112-7 осуществляет деструкцию всех составляющих смесей **Н32** [565, 566]. Через 1 сут инкубации отмечалась 100%-ая деструкция полиэтиленгликолокси-производных, гидроксипентахлорбифенилов, к концу 5 сут культивирования на хроматограммах гидрокситетрахлорбифенилы не регистрировались, а деструкция тетрахлорбифенилов составила 90% (рисунки 4.27, 4.28).

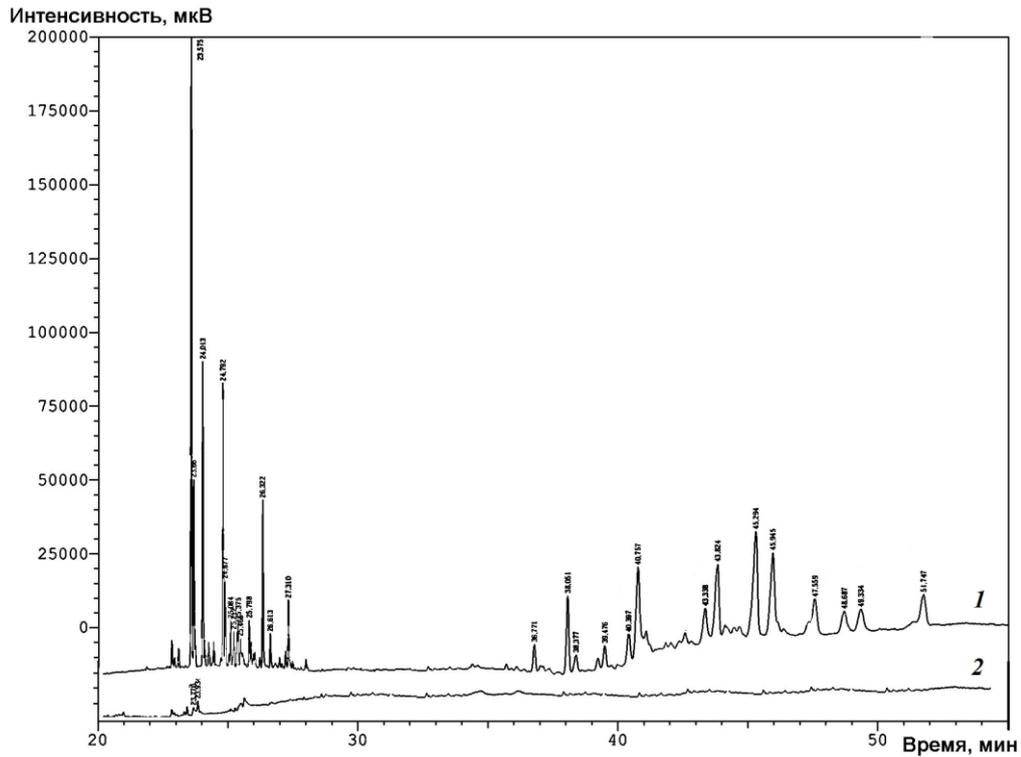


Рисунок 4.27 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **H32** после 0 (1) и 5 (2) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 (условия ГХ-ПВД-3)

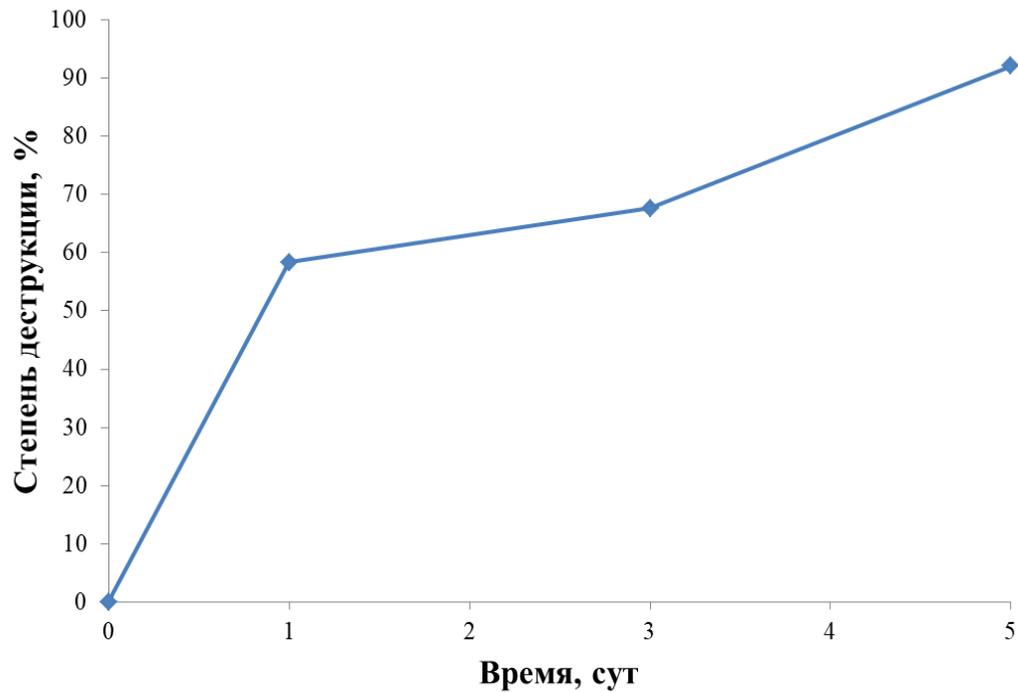


Рисунок 4.28 – Динамика деструкции смеси **H32** штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7

При исследовании биодеструкции смеси **НЗЗ** (продуктов взаимодействия смеси ПХБ «Совол» со щелочью в избытке ПЭГ-22) показано, что через 5 сут инкубации степень деструкции полихлорбифенилов и тетрахлорбифенилов составила 82% (рисунки 4.29, 4.30).

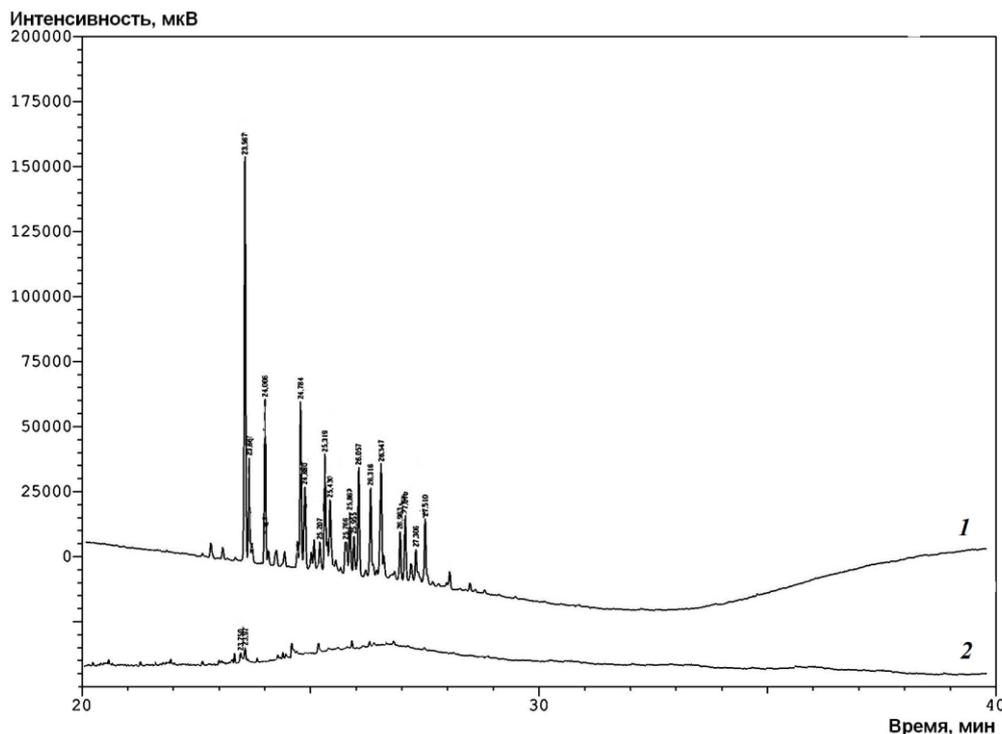


Рисунок 4.29 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **НЗЗ** после 0 (1) и 5 (2) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 (условия ГХ-ПВД-3)

При этом в обоих случаях установлено отсутствие образования производных ПХБ, отличных от идентифицированных в исходных смесях.

При исследовании биодеструкции штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7 смеси **НЗ5** [567], состоящей из гидрокси-, 2-аминоэтокси- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ (состав представлен в таблице 3.21) показано, что за 14 сут деструкция смеси **НЗ5** составила 100%. 2-Аминоэтокси- и гидрокси(2-аминоэтокси)производные ПХБ полностью разлагаются за 4 сут. Далее происходит разложение тетра-, пентахлорбифенилов и гидрокси-полихлорбифенилов (рисунок 4.31).

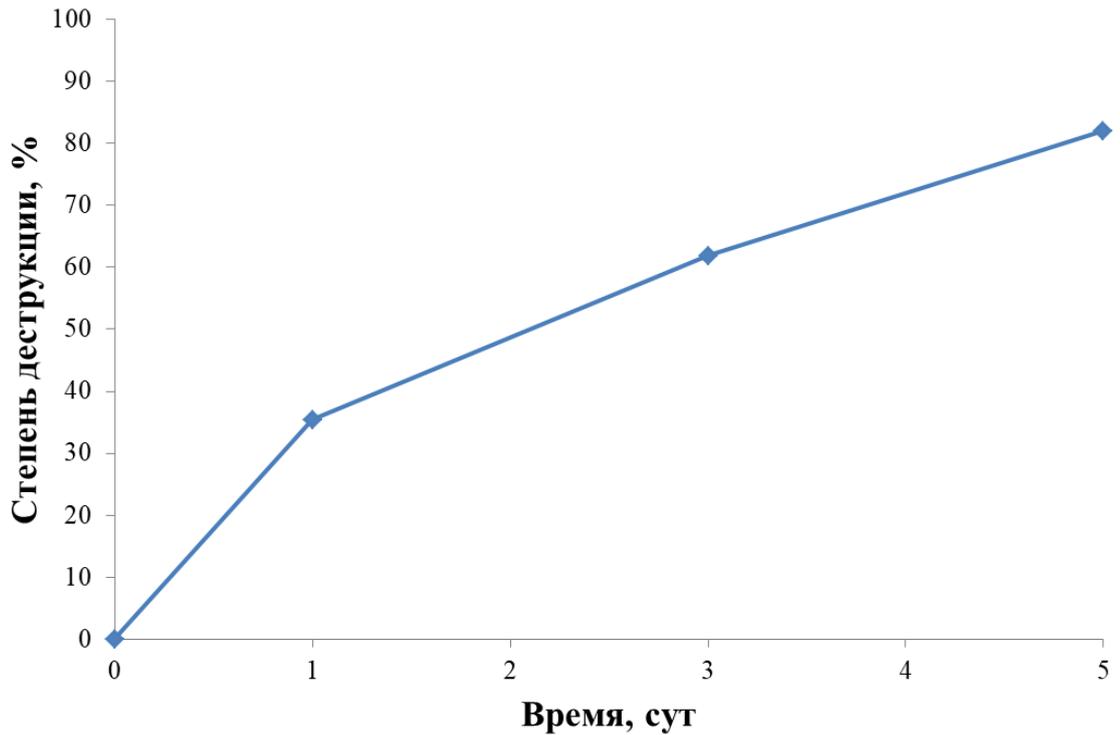


Рисунок 4.30 – Динамика деструкции смеси **Н33** штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7

Для изучения эффективности биодеструкции гидроксипроизводных ПХБ штаммами *R. wratislaviensis* КТ112-7 и *R. ruber* P25 использовали продукты гидроксирования щелочью в среде 2-АЭ конгенов ПХБ 12 - смесь **Н37**, ПХБ 29 - смесь **Н39**, ПХБ 30 - смесь **Н41**, смесей ПХБ «Трихлорбифенил» - смесь **Н45** и «Совол» - смесь **Н36**. Также для сравнения изучали биодеструкцию исходных конгенов ПХБ [568– 570].

Показано, что полное разложение ПХБ 12 и смеси **Н37** штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7 достигается за 10 сут, а штаммом *R. ruber* P25 за 14 сут (рисунки 4.32 – 4.35).

При исследовании биодеструкции ПХБ 29, ПХБ 30, смесей **Н39** и **Н41** показано, что оба штамма полностью деструктируют ПХБ 30 и смесь **Н41** за 14 сут. Для ПХБ 29 период биоутилизации штаммом *R. ruber* P25 составил 7 сут, штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7 – 3 сут. А для смеси **Н39** время биодеградаций штаммами *R. wratislaviensis* КТ112-7 и *R. ruber* P25 составляет 10 сут (рисунки 4.36 – 4.39).

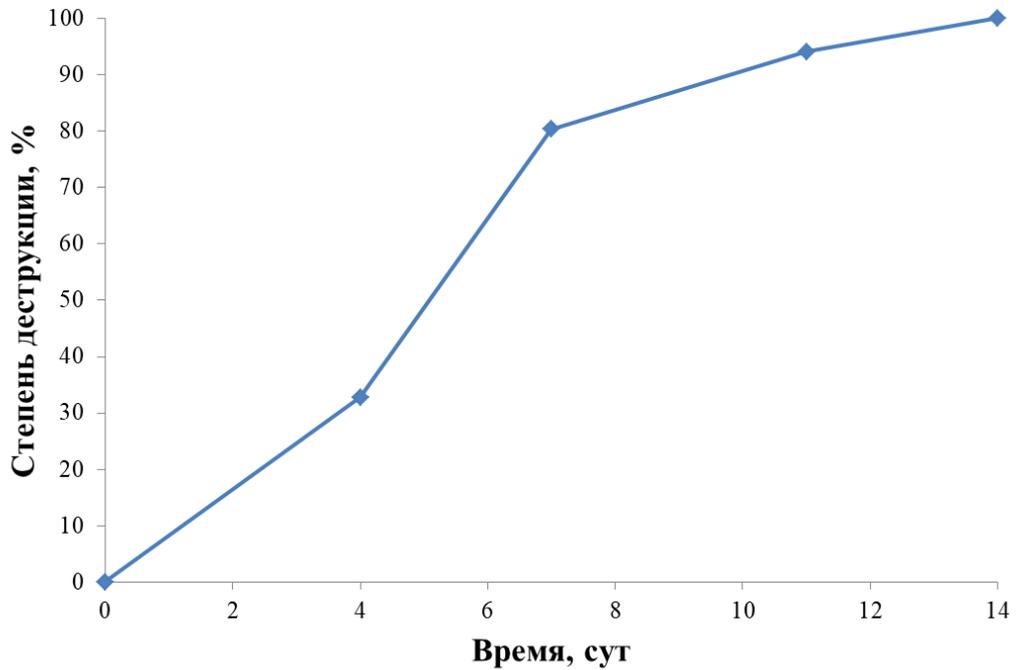
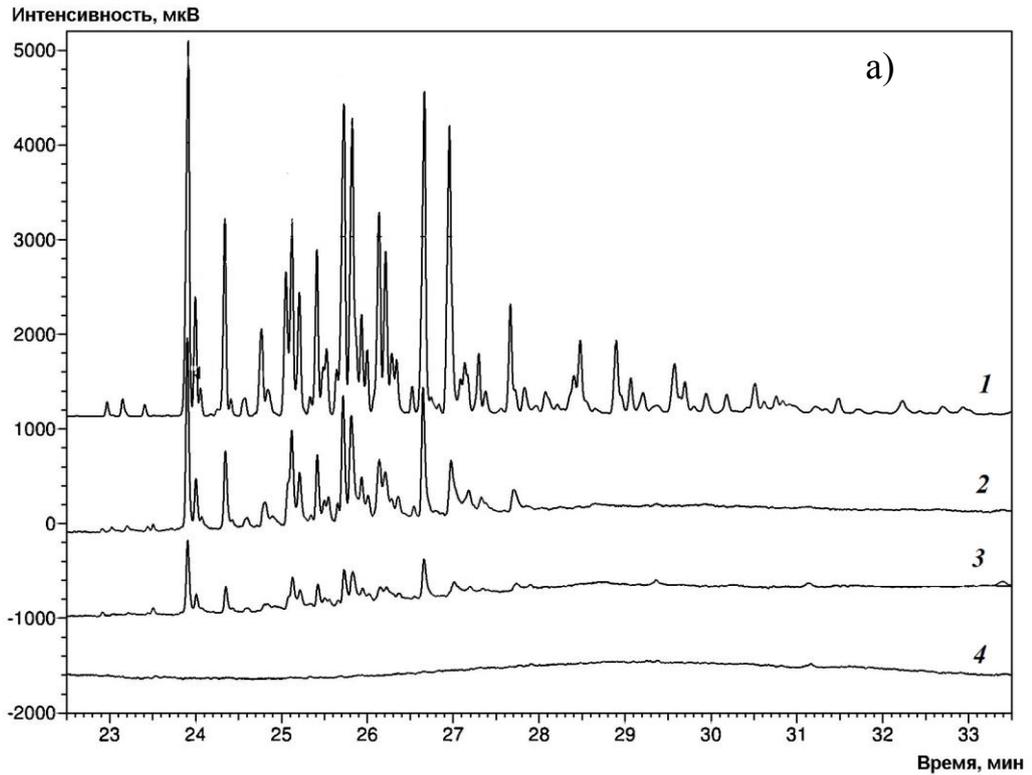


Рисунок 4.31 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н35** после 0 (1), 4 (2), 11 (3) и 14 (4) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 (условия ГХ-ПВД-3) (а); динамика деструкции смеси **Н35** штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7 (б)

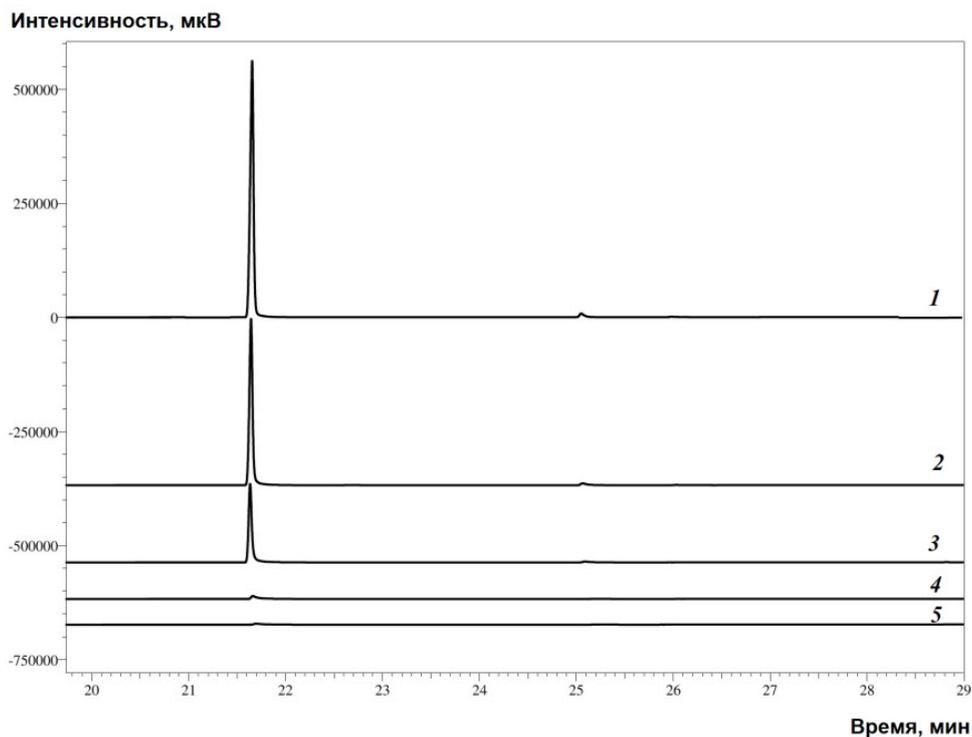


Рисунок 4.32 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов ПХБ 12 после 0 (1), 3 (2), 7 (3), 10 (4) и 14 (5) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3)

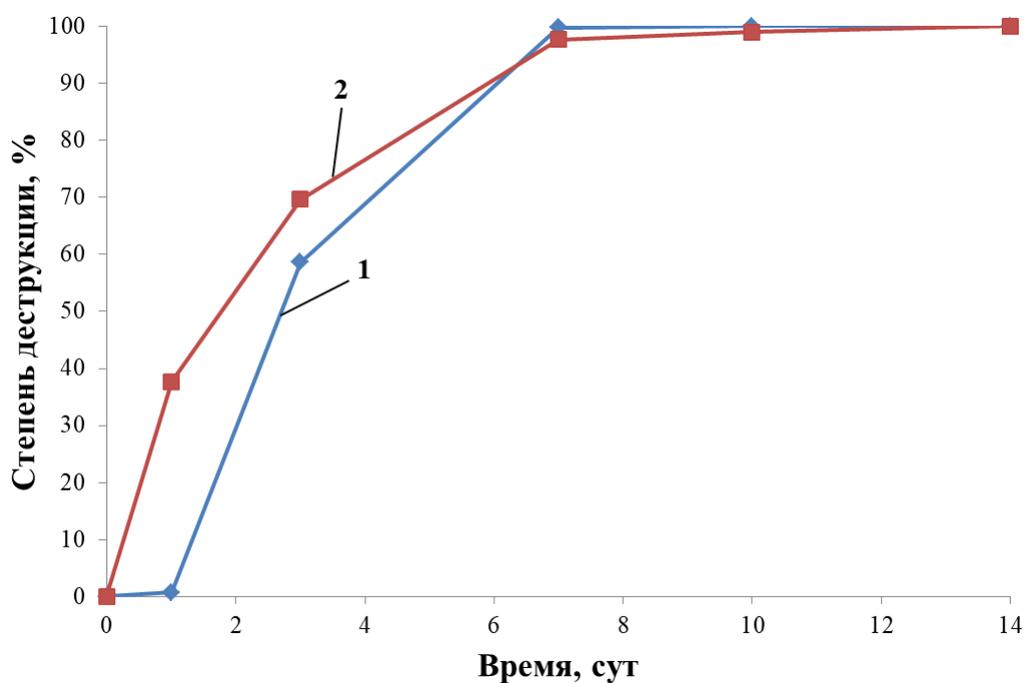


Рисунок 4.33 – Динамика биодеструкции ПХБ 12 штаммами:  
1 - *R. wratislaviensis* КТ112-7, 2 - *R. ruber* P25

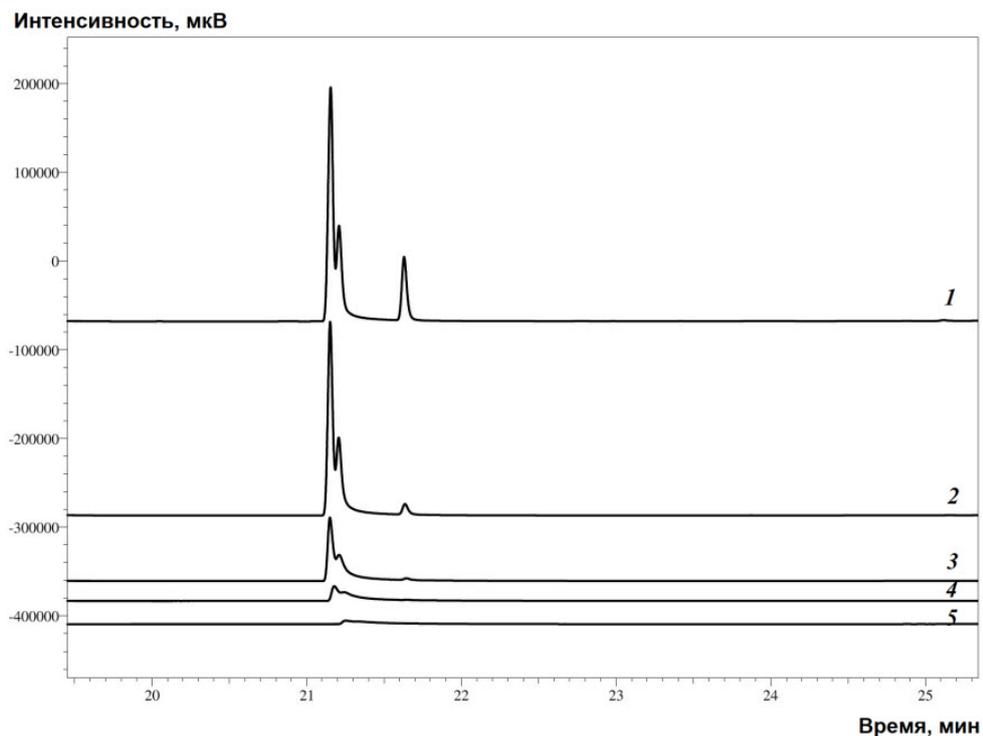


Рисунок 4.34 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н37** после 0 (1), 3 (2), 7 (3), 10 (4) и 14 (5) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3)

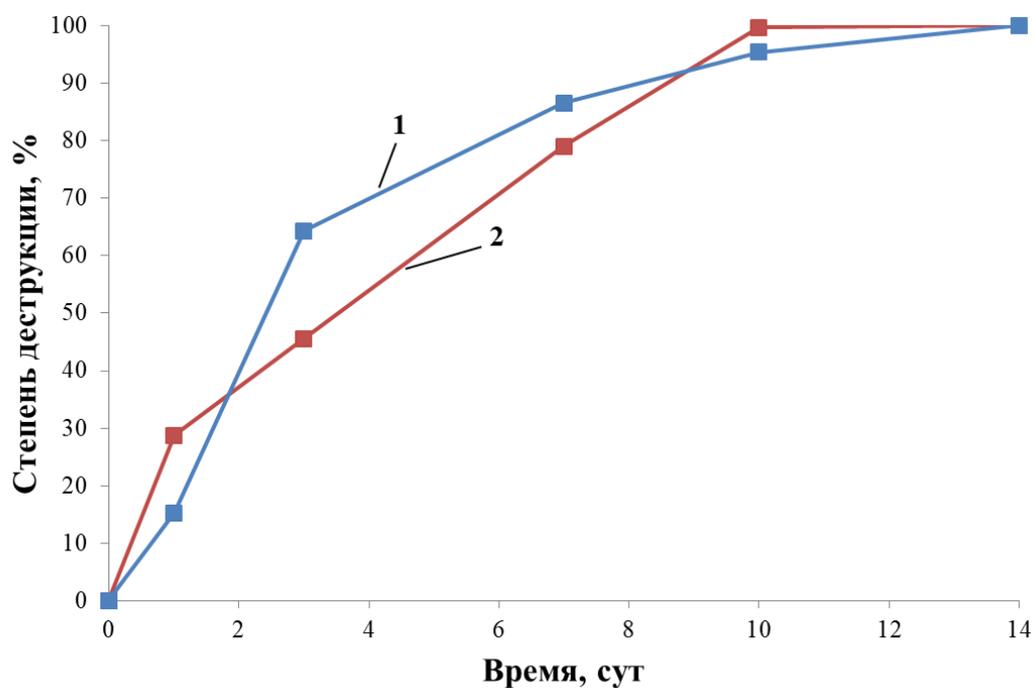


Рисунок 4.35 – Динамика биодеструкции смеси **Н37** штаммами:  
**1** - *R. wratislaviensis* KT112-7, **2** - *R. ruber* P25

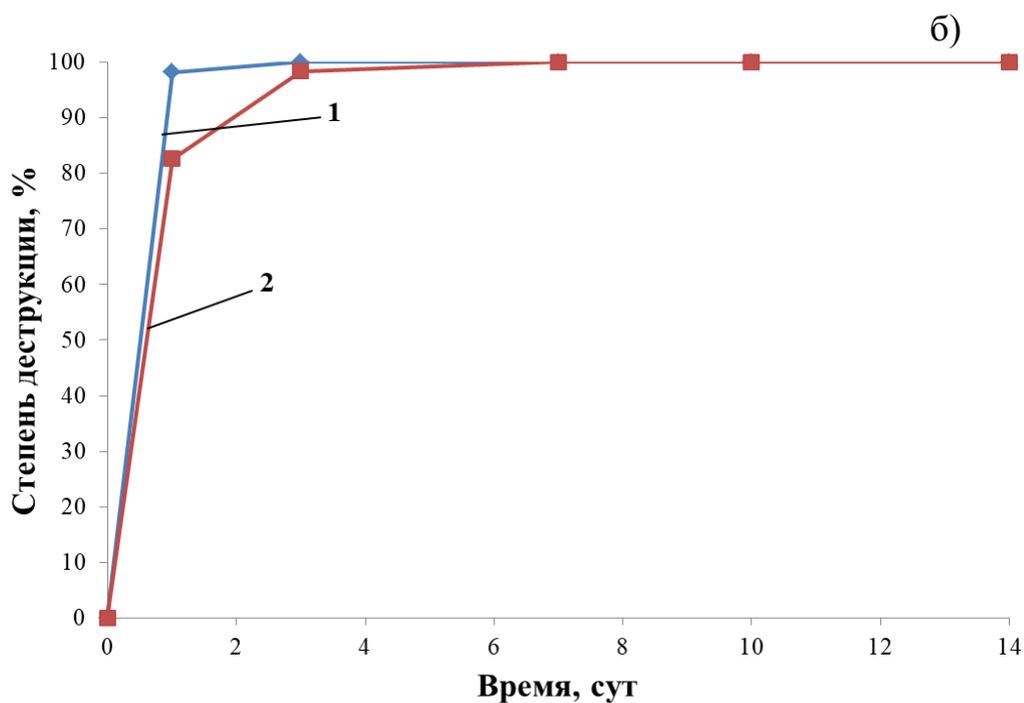
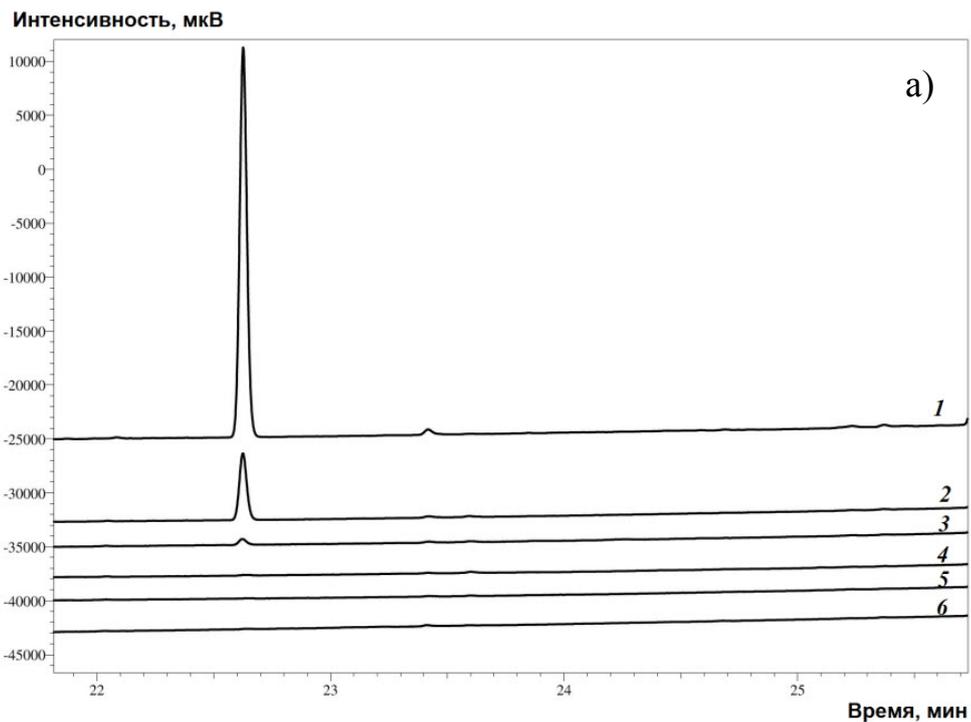


Рисунок 4.36 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов ПХБ 29 после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПИД-3) (а); динамика биодеструкции ПХБ 29 штаммами (б):  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

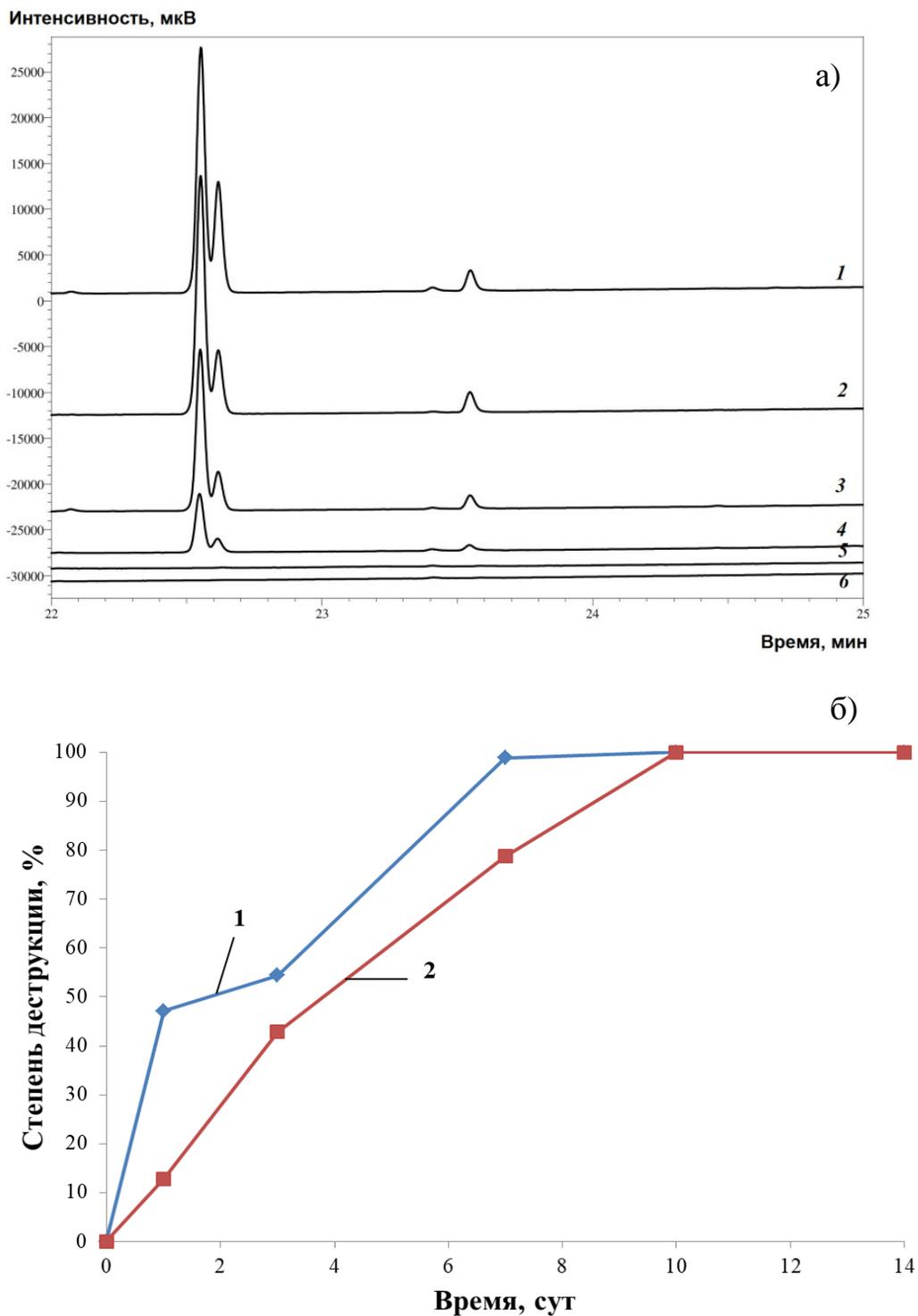


Рисунок 4.37 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **H39** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 сут (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПИД-3) (а); динамика биодеструкции смеси **H39** штаммами (б):  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

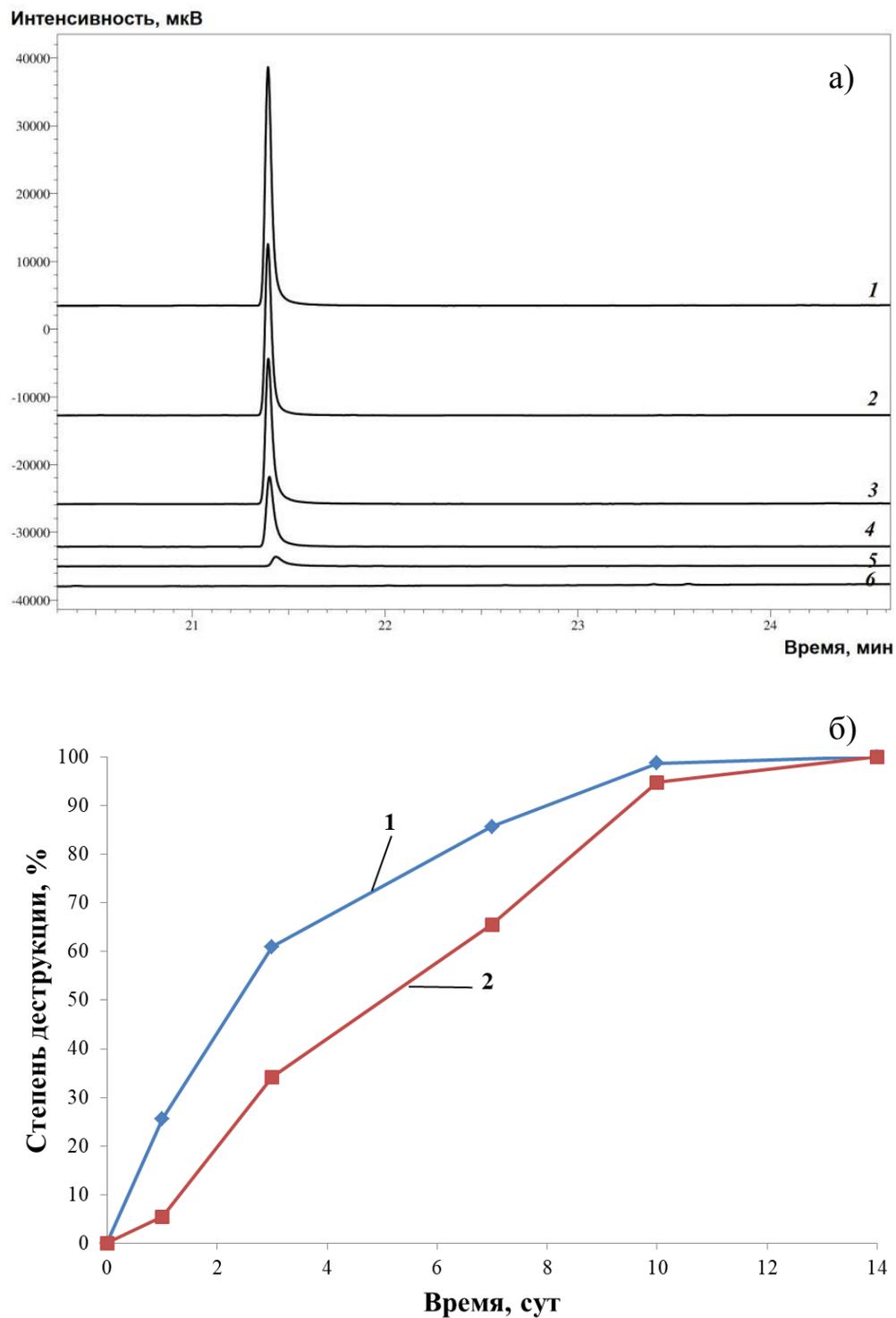


Рисунок 4.38 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов ПХБ 30 после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3) (а); динамика биодеструкции ПХБ 30 штаммами (б):  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

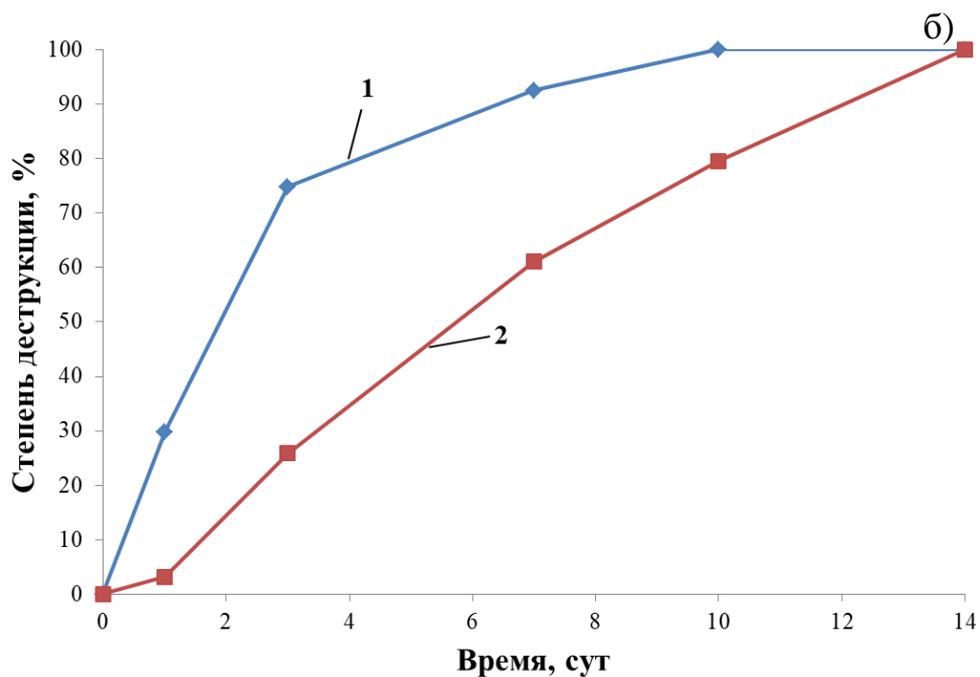
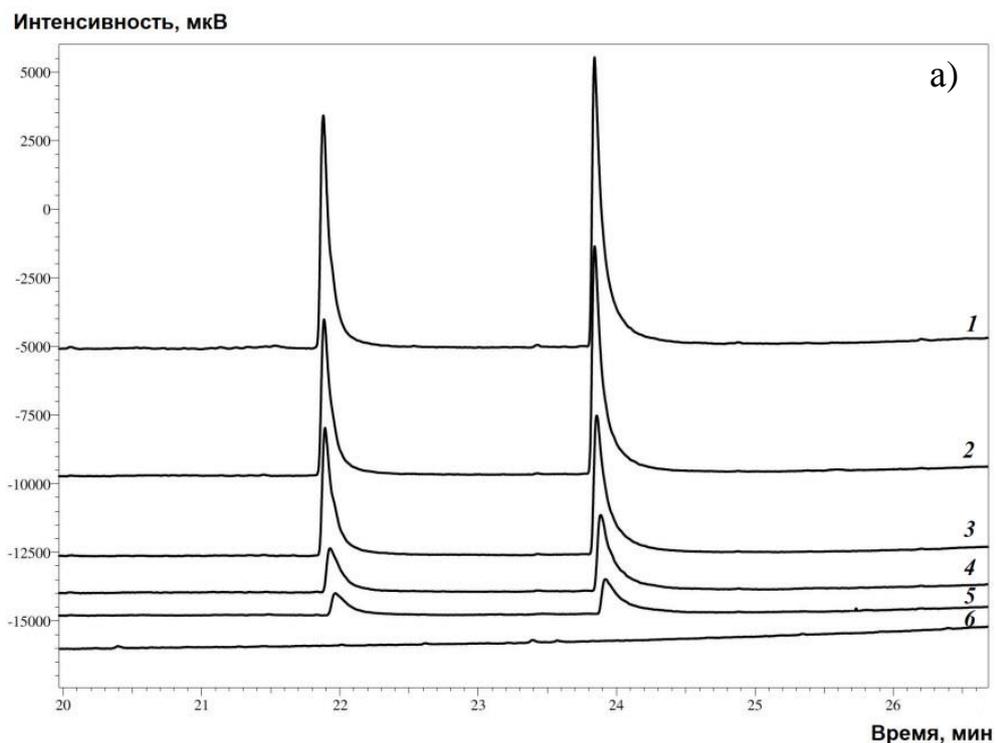


Рисунок 4.39 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **H41** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3) (а); динамика биодеструкции смеси **H41** (г) штаммами (б): **1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

Исследование биодеструкции смеси **Н45** показало, что штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 полностью деструктируют все составляющие смеси **Н45** через 14 сут, а при деструкции штаммом *R. ruber* P25 через 14 сут на хроматограммах регистрируется примерно 2% смеси **Н45** (рисунок 4.40).

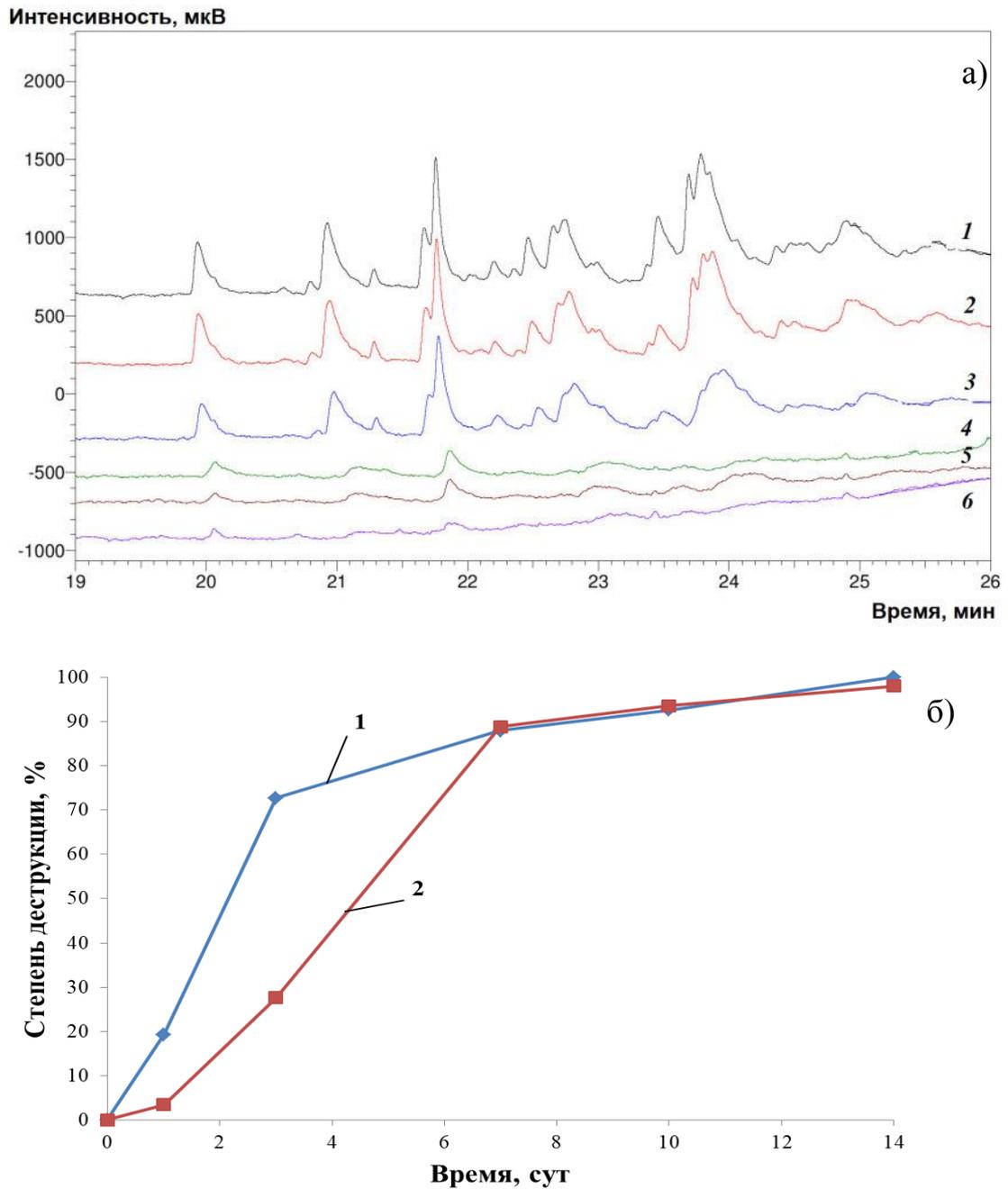


Рисунок 4.40 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н45** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3) (а); динамика биодеструкции смеси **Н45** штаммами (б):  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

При исследовании биодеструкции смесей **Н36**, **Н47** и **Н49**, состоящих из ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов с высоким содержанием атомов хлора от 83,2 до 95,8% (таблицы 3.21, 3.23) [570], показано, что для всех смесей в течение 14 дней степень деструкции составляет 96-100%. При этом смеси **Н36** и **Н47** показывают наиболее эффективную деградацию штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7, а смесь **Н49** - штаммом *R. ruber* P25 (рисунки 4.41 – 4.46).

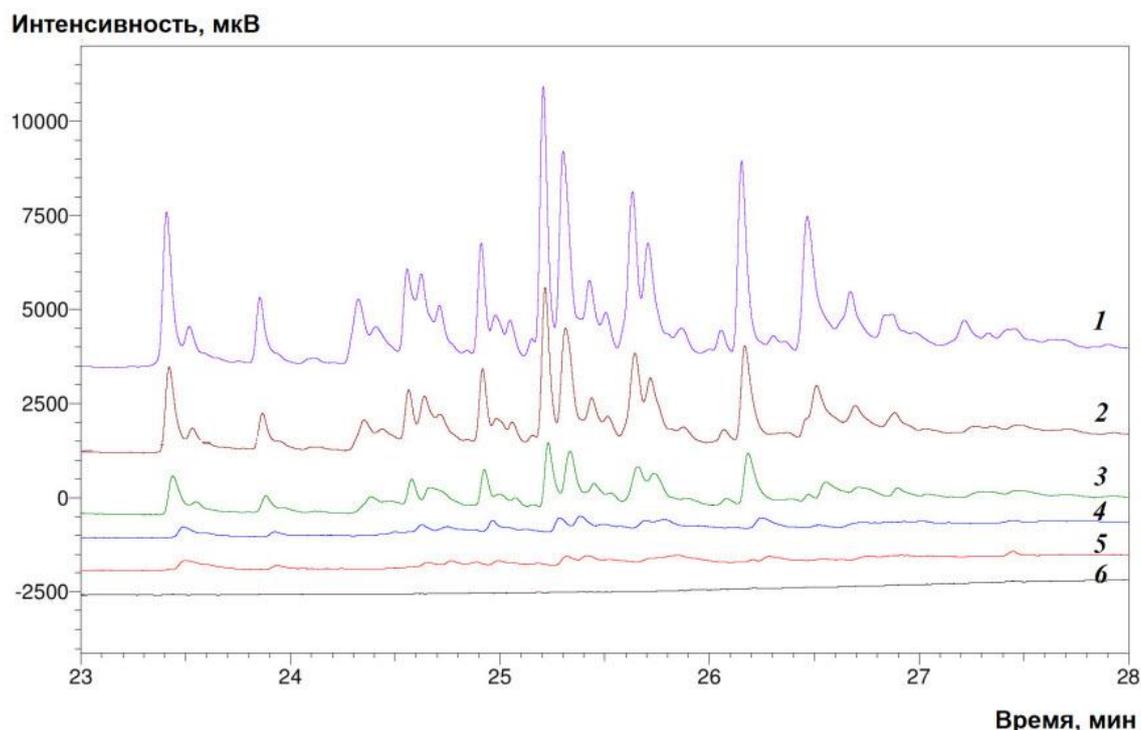


Рисунок 4.41 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н36** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПИД-3)

Анализ методом ГХ/МС продуктов биодеструкции как исходных конгенов ПХБ, так и гидроксипроизводных ПХБ, показал, что происходит уменьшение содержания исходных субстратов и не регистрируется образование других, отличных от первоначальных и опасных для окружающей среды производных ПХБ.

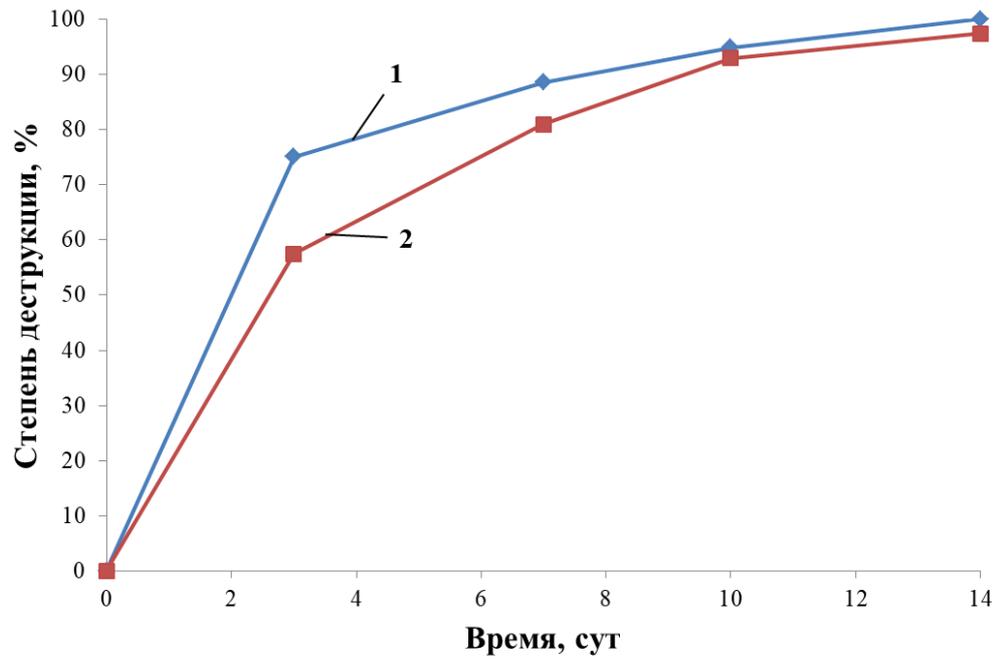


Рисунок 4.42 – Динамика биодеструкции смеси **Н36** штаммами:  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

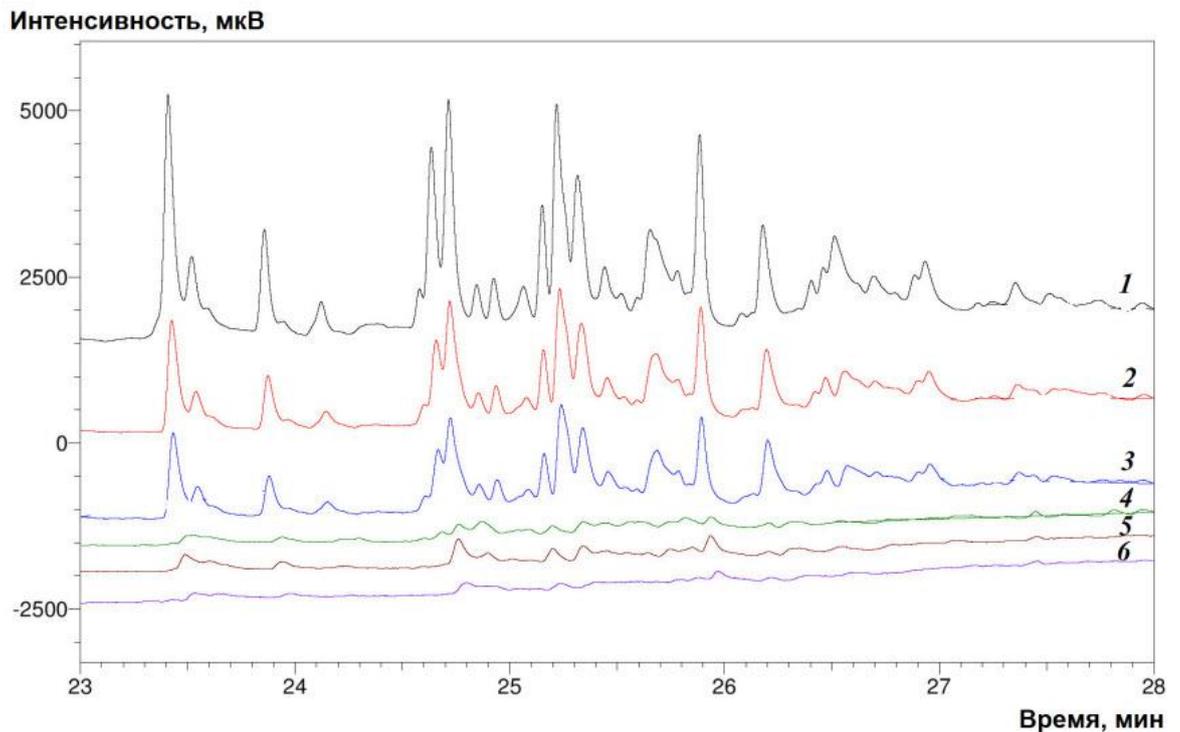


Рисунок 4.43 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н47** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3)

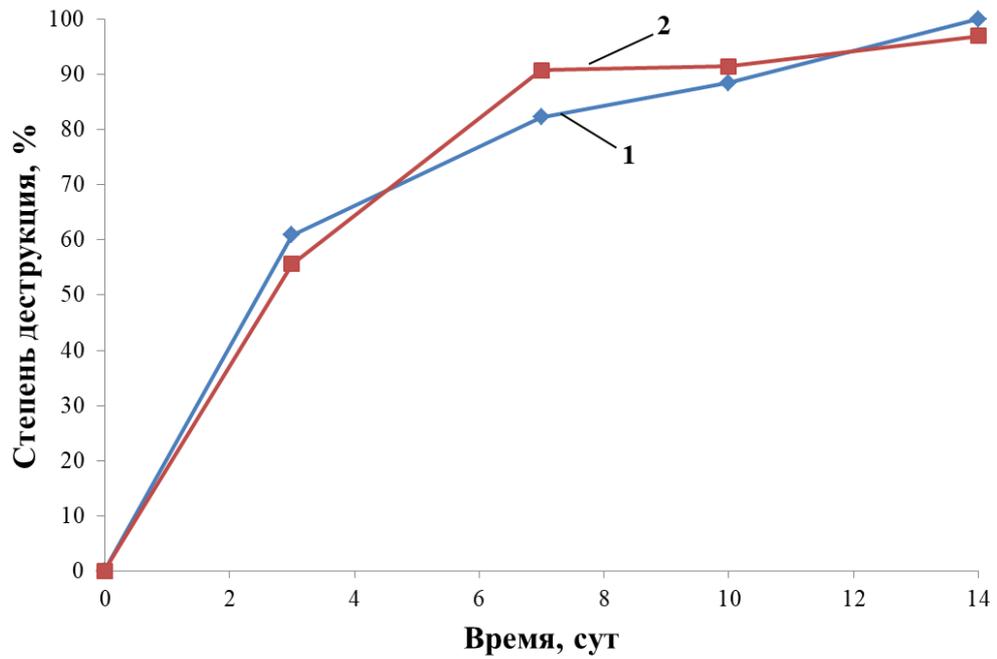


Рисунок 4.44 – Динамика биодеструкции смеси **Н47** штаммами:  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

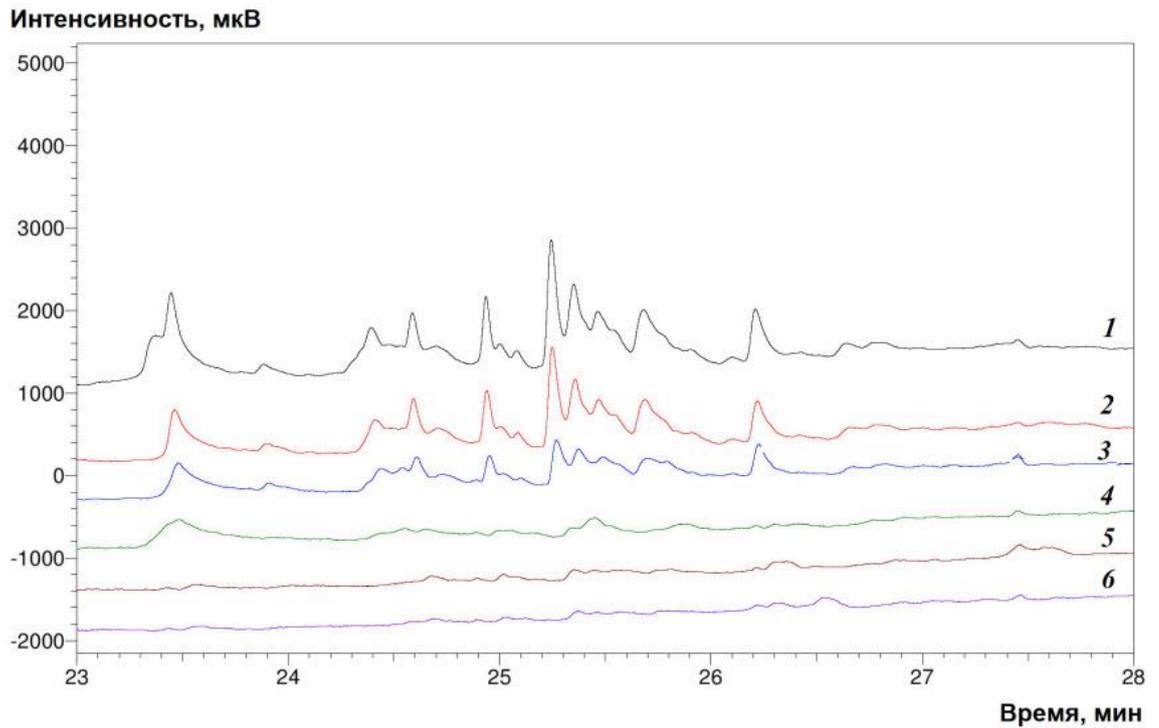


Рисунок 4.45 – Хроматограммы *n*-гексановых экстрактов смеси **Н49** после 0 (1), 1 (2), 3 (3), 7 (4), 10 (5) и 14 (6) сут бактериальной деструкции под действием штамма *R. ruber* P25 (условия ГХ-ПВД-3)

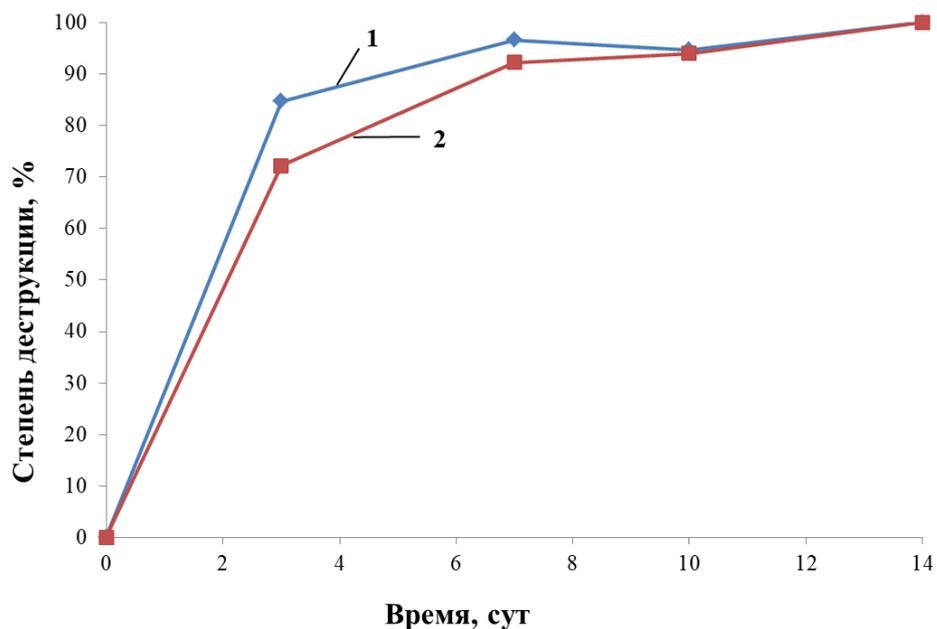


Рисунок 4.46 – Динамика биодеструкции смеси **H49** штаммами:  
**1** - *R. wratislaviensis* КТ112-7, **2** - *R. ruber* P25

Таким образом, с помощью разработанной методики можно провести оценку эффективности биодеструкции ПХБ и их функциональных производных. Полученные результаты не позволяют выделить какой-либо из штаммов как наиболее перспективный, тем не менее, продемонстрирована возможность биодеструкции ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводные ПХБ при использовании этих штаммов.

## Выводы по главе 4

1. Представлен общий алгоритм разработки методик качественного и количественного определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, сорбенты, продукты переработки). Идентификация обнаруженных загрязнителей в объектах проведена с использованием созданной библиотеки масс-спектров функционализированных ПХБ.

2. Разработана сорбционно-хроматографическая методика определения ПХБ (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов) в трансформаторном масле с использованием многослойных сорбционных колонок с последующим газохроматографическим анализом. Установлено, что использование колонок с системами сорбентов, в состав которых включены сорбенты – силикагель, полихром-1 (полимер на основе тефлона), полисорб-1 (сополимер стирола и дивинилбензола), флорисил (силикат магния) или оксид алюминия, силикагель, импрегнированный серной кислотой, позволяет достичь 70–90%-го извлечения ПХБ из трансформаторного масла. Установлено, что использование колонок с полихромом-1 требует меньшего расхода элюента при одинаковой степени извлечения всех групп конгенов. Минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле при анализе в условиях ГХ-ПИД составило 0,1%, ГХ-ЭЗД – 0,002%.

3. Разработана методика, позволяющая определять ПХБ в воздухе, воде, донных отложениях и почве на уровне 0,1–0,5 ПДК. При анализе ПХБ в воздушной среде использовали абсорбцию в *n*-октан или адсорбцию на патронах Диапак С16 с последующим элюированием сорбированных соединений *n*-гексаном. Для анализа ПХБ в водных объектах использовали экстракцию в *n*-гексан при объемном соотношении водной и органической фаз 100:1. Для определения ПХБ в донных отложениях и почве использовали экстракцию в аппарате Сокслета смесью *n*-гексан:ацетон в объемном соотношении 1:1, затем отмывку водой, отделение гексановой фазы,

концентрирование и очистку конц. серной кислотой или колоночной хроматографией. Анализ полученных экстрактов проводили методом ГХ-ЭЗД.

4. На основании полученных данных разработана и аттестована МВИ № 88-16358-25-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промвыбросах, природных и сточных водах и почвах методом газожидкостной хроматографии» (свидетельство об аттестации МВИ № 253.01-03.11.252/2005 от 25.03.2005 бессрочное). Методика проста, не требует особых способов извлечения, сложных реагентов и специального оборудования и применялась для оценки загрязненности ПХБ на территориях, где эксплуатировалось ПХБ-содержащее оборудование.

5. Разработана методика оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ с использованием молекулярного водорода и катализаторов Pd-C или Pd/Сибунит, с получением субстратов для полимерной промышленности. Методом ГХ/МС установлено, что при восстановительном дехлорировании ПХБ основным продуктом является бифенил, из гидроксипроизводных ПХБ образуются бифенилолы, из полихлорбифенилкарбоновых кислот - бифенилполикарбоновые кислоты, из бутиловых эфиров поли(хлорбром)фенилкоричных кислот - (бифенилил)пропионовые кислоты.

4. Разработана методика анализа продуктов гидродехлорирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ, полученных при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека. Методом ГХ/МС доказано, что проходит не только гидродехлорирование, но и конденсация ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ с составляющими каменноугольного пека, что перспективно для получения коксующих добавок.

5. С использованием метода ГХ разработана методика оценки эффективности бактериологической деструкции ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ под действием бактериальных штаммов рода *Rhodococcus* с ПрО исходных субстратов в культуральных жидкостях 0,0005

г/л. Показано, что полная деструкция ПХБ и производных ПХБ достигается за 7–14 дней и не обнаружено образование иных, отличных от исходных субстратов, и опасных для окружающей среды производных ПХБ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования

1. Разработан порядок определения ПХБ в технических смесях, объектах природного и промышленного характера и продуктах химической функционализации ПХБ, включающий выбор условий хроматографирования, способы извлечения ПХБ и регистрации масс-спектров, последовательность проведения анализа и идентификации. Установлен качественный и количественный состав технических смесей ПХБ марок «Трихлорбифенил» и «Совол». Разработан и аттестован ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане.

2. Методами ГХ и ГХ/МС доказана специфика химической трансформации ПХБ под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Показано, что в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах при сульфировании ПХБ образуются (полихлорбифенил)моносulьфоkислоты и S,S-диоксиды полихлордифензотиофенов, при бромировании возможно введение до 5 атомов брома, при нитровании зарегистрированы производные, содержащие от 1 до 4 нитро-групп. Установлено, что при взаимодействии ПХБ с водной щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов образуются гидроксиполихлорбифенилы, содержащие 1–2 гидрокси-группы. В реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи образуются сложные смеси алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ, при карбонилировании образуются полихлорбифенилполикарбоновые кислоты, содержащие до 5 карбокси-групп.

3. Методом ГХ/МС выявлены и показаны особенности масс-спектрометрического распада метиловых эфиров (полихлорбифенил)моносulьфоkислот, нитро-, метокси(гидрокси)- и 2,2,2-трифторэтокси-производных ПХБ в зависимости от *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения

функциональной группы в бифенильной структуре. Распад амино-, бром-, алкоксипроизводных ПХБ и полихлорбифенилполикарбоновых кислот зависит от природы функциональных заместителей и не зависит от числа, положения атомов хлора и функциональных групп. Идентифицированы 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксид- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Сформирована библиотека масс-спектрометрических данных производных ПХБ – основа для идентификации компонентов технических смесей, природных и промышленных объектов.

4. Проведено сравнение эффективности различных сорбентов для определения ПХБ в трансформаторном масле с использованием многослойных колонок. Показано, что с использованием сорбента на основе тефлона достигается наибольшая степень извлечения и минимальный объем элюента. Разработана сорбционно-хроматографическая методика, позволяющая с использованием многослойных колонок определять ПХБ в трансформаторных маслах на уровне 0,002 %. Установлено влияние степени хлорирования ПХБ на эффективность извлечения при выборе способов пробоотбора и пробоподготовки для определения ПХБ в природных и техногенных. Разработана и аттестована простая, не требующая сложных пробоподготовки и оборудования, методика определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах с пределом определения до 0,1 ПДК.

5. Предложен алгоритм по разработке методик аналитического контроля различных продуктов, образующихся из ПХБ и функционализированных ПХБ при их обезвреживании и/или переработке в полезные материалы, включающий стадии пробоподготовки, анализа и оценки эффективности трансформации. Разработаны методики оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ при использовании восстановительных систем и термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

6. С использованием метода ГХ разработана методика оценки эффективности микробиологической деструкции ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ под действием бактериальных штаммов рода *Rhodococcus*. Установлен высокий деградативный потенциал бактерий: полная деструкция ПХБ и функционализированных ПХБ достигается за 10-14 дней, что важно при разработке микробиологических методов обезвреживания.

7. Для экологического мониторинга объектов окружающей среды в центрах исследования воды, гигиены, эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагентствах, экологических лабораториях используется ГСО состава раствора Совола. В лабораториях экологического и химического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области» для оценки загрязненности объектов внедрены и применяются методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах, трансформаторных маслах.

#### **Рекомендации по внедрению результатов диссертационной работы**

Сформированная в работе библиотека масс-спектрометрических данных производных ПХБ может быть использована для идентификации трансформированных ПХБ при анализе биологических объектов и сред с целью выявления загрязненности территорий, для оценки эффективности при разработке новых процессов обезвреживания ПХБ. Разработанные газохроматографические методики качественного и количественного определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, донные отложения, трансформаторные масла, продукты переработки в полезные материалы или микробиологического обезвреживания) являются простыми, экспрессными, не используют дорогое оборудование и сложные способы пробоотбора и пробоподготовки, что делает их доступными для использования и проведении анализов в экологических лабораториях РФ.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследований** заключаются в поиске и аналитическом сопровождении новых способов

химической функционализации ПХБ, использующих доступные реактивы и простые методы; в изучении и расширении методик контроля способов обезвреживания ПХБ и функционализированных ПХБ (например, под действием УФ- или видимого излучения в присутствии различных катализаторов), в развитии селективных подходов к исследованию и идентификации образующихся продуктов. Предложенный алгоритм аналитического контроля в комплекте со сформированной автором библиотекой масс-спектрометрических данных, доказывающих состав и строение производных ПХБ, может быть адаптирован к любым методам обезвреживания ПХБ и стать основой для выбора экологически безопасного способа уничтожения этих техногенных суперэкотоксикантов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

NIST – база масс-спектров Национального института стандартов и технологий США (National Institute of Standards and Technology);

SIM – сканирование по селективным ионам (selective ion monitoring);

$C_{cm}$  – концентрация внутреннего стандарта, мг/см<sup>3</sup>;

$C_k$  – концентрация каждого ( $k$ -того) конгенера ПХБ в градуировочном растворе, мг/см<sup>3</sup>;

$g$  – число атомов хлора в данной группе конгенеров ПХБ;

$K_g$  – градуировочный коэффициент для данной группы конгенеров;

$m/z$  – соотношение массы к заряду;

$N$  – число измерений;

$Q_{cmn}$  – площадь пика внутреннего стандарта, мкВ·с;

$Q_{kn}$  – площадь пика каждого конгенера ПХБ на каждой ( $n$ -ой) хроматограмме, мкВ·с;

$Q_{gi}$  – сумма площадей пиков ПХБ одной группы конгенеров на каждой ( $i$ -той) хроматограмме, мкВ·с;

2-АЭ – 2-аминоэтанол;

ВМСО – Всероссийское масс-спектрометрическое общество;

ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ВЭЖХ/МС – высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-спектрометрия;

ГСО – государственный стандартный образец;

ГХ – газовая хроматография;

ГХ-ГХ – многомерная газовая хроматография;

ГХ/МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия;

ГХ/МС-ВП – газовая хроматография/масс-спектрометрия с времяпролетным анализатором;

ГХ/МСВР – газовая хроматография/масс-спектрометрия высокого разрешения;

ГХ/МС-ИО – газовая хроматография/масс-спектрометрия изотопных отношений;

ГХ/МС-ИСП – газовая хроматография/масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

ГХ/МС-МС – газовая хроматография/тандемная масс-спектрометрия;

ГХ/МС-ОИЗЭ – газовая хроматография/масс-спектрометрия с детектированием отрицательных ионов с захватом электронов;

ГХ/МС-ХИОИ – газовая хроматография/масс-спектрометрия в режиме химической ионизации с детектированием отрицательно заряженных ионов;

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием;

ГХЦГ – гексахлорциклогексаны;

ГХ-ЭЗД – газовая хроматография с электроно-захватным детектированием;

ДМАП – 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанол;

ДМАЭ – 2-(N,N-диметиламино)этанол;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ДМФА – диметилформамид;

ДХДФ – дихлордibenзофуран;

ДХМ – дихлорметан;

ДЭА – диэтиламин;

ДЭГ – диэтиленгликоль;

ЖЭ – жидкостно-жидкостная экстракция;

ЖФМЭ/ЖЖМЭ – жидкофазная микроэкстракция или жидкостно-жидкостная микроэкстракция;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

ИМЕТ – Институт металлургии;

- ИОС – Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера;
- ИЭГМ – Институт экологии и генетики микроорганизмов;
- ИЮПАК (IUPAC) – Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry);
- МВИ – методика выполнения измерений;
- МДЭА – N-метилдиэтаноламин;
- МС – масс-спектрометрия;
- МС-ИО – масс-спектрометрия изотопных отношений;
- МС-МС – тандемная масс-спектрометрия;
- МС-ТрК – тройной квадрупольный масс-спектрометр;
- МС-ХИ – масс-спектрометрия в режиме химической ионизации;
- МС-ЭИ – масс-спектрометрия в режиме электронной ионизации;
- МХ – метрологические характеристики;
- НПГ – 2,2-диметил-1,3-пропандиол, неопентилгликоль;
- НТ – нерастворимые в толуоле вещества ( $\alpha$ -фракция) каменноугольного пека;
- НФ – неподвижная фаза;
- ОДК – ориентировочно-допустимая концентрация;
- П – каменноугольный пек;
- ПАА – полиалканоламины;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- ПАУ – полиароматические углеводороды;
- ПБДЭ – полибромированные дифениловые эфиры;
- ПДК – предельно-допустимая концентрация;
- ПИД – пламенно-ионизационный детектор;
- ПрО – предел определения;
- ПХБ – полихлорбифенилы;
- ПХБК – полихлорбифенилполикарбоновые кислоты;
- ПХДД – полихлорированные дибензодиоксины;

- ПХДФ – полихлорированные дибензофураны;
- ПЭГ – полиэтиленгликоли;
- РАН – Российская академия наук;
- РФ – Российская Федерация;
- СКО – среднеквадратическое отклонение;
- СО – Сибирское отделение;
- СОЗ – стойкие органические загрязнители;
- СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция;
- ТМП – 1,1,1-триметилпропан, этиол;
- ТХБ – трихлорбензолы;
- ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция;
- ТФЭ – твердофазная экстракция;
- ТЭА – триэтаноламин;
- УЗ-извлечение – жидкостная экстракция с ультразвуковой обработкой;
- УрО – Уральское отделение;
- ХИ – химическая ионизация;
- ХИАД – химическая ионизация при атмосферном давлении;
- ЭА – элементный анализ;
- ЭЗД – электроно-захватный детектор;
- ЭИ – электронная ионизация;
- ЭГ – этиленгликоль;
- ЭПР-спектроскопия – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Клюев, Н. А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде / Н. А. Клюев – М.: Джеймс, 2000. – 48 с.
2. Lang, V. Polychlorinated biphenyls in the environment / V. Lang // *Journal of Chromatography*. – 1992. – V. 595. – № 1–2. – P. 1–43.
3. Майстренко, В. Н. Эколого-аналитический мониторинг экотоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников – М.: Химия, 1996. – 319 с.
4. Трегер, Ю. А. Стойкие органические загрязнители. проблемы и пути их решения / Ю. А. Трегер // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – Т. 6. – № 5. – С. 87–97.
5. Занавескин, Л. Н. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания / Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – № 8. – С. 788–800.
6. Данилина, А. Е. Политика и управление ПХБ в России / А. Е. Данилина, В. В. Куценко // В сб. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века: Информационный выпуск. – М.: ВИНТИ, 2000. – Вып. 5. – С. 5–13.
7. Клюев, Н. А. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте / Н. А. Клюев, Е. С. Бродский // В сб. «Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века: Информационный выпуск». – М.: ВИНТИ, 2000. – Вып. 5. – С. 31–63.
8. Sinkkonen, S. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling / S. Sinkkonen, J. Paasivirta // *Chemosphere*. – 2000. – V. 40. – P. 943–949.
9. Сычев, Ю. О химии и жизни в дикой природе / Ю. Сычев // *Каюот-компания: журнал Русского географического общества*. – 2012. – № 3. – С. 62–67.
10. Клисенко, М. А. Влияние полихлорированных, полибромированных дифенилов, полихлорированных четвертичных фенилов на здоровье человека / М. А. Клисенко // *Гигиена и санитария*. – 1988. – № 7. – С. 56–59.

11. Коломиец, А. Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики / А. Ф. Коломиец // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 3. – С. 536–544.
12. Крятов, И. А. Полихлорированные бифенилы и диоксины – опасные и персистентные загрязнители окружающей среды / И. А. Крятов, М. М. Авхименко, Н. Н. Цапкова // Гигиена и санитария. – 1991. – Т. 12. – С. 68–72.
13. Vasseur, P. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations / P. Vasseur, C. Cossu-Leguille // Chemosphere. – 2006. – V. 62. – № 7. – P. 1033–1042.
14. Ключев, Н. А. Диоксины в России / Н. А. Ключев, Б. А. Курляндский, Б. А. Ревич, Б. Н. Филатов – М.: «Нефтяник», 2001. – 212 с.
15. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) // Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants United Nations Environment Programme (UNEP). <https://www.un.org/ldcportal/stockholm-convention-on-persistent-organic-pollutants-pops> – Дата обращения: 08.11.2021
16. Ballschmiter, K. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures / K. Ballschmiter, M. Zell // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1980. – V. 302. – P. 20–31.
17. Mills III, S.A. A summary of the 209 PCB congener nomenclature / S. A. Mills III, D. I. Thal, J. Barney // Chemosphere. – 2007. – V. 68. – P. 1603–1612.
18. Norton, D. Packed-column capillary electrochromatography and capillary electrochromatography-mass spectrometry using a lithocholic acid stationary phase / D. Norton, S.A. Shamsi // Electrophoresis. – 2008. – V. 29. – № 10. – P. 2004–2015. DOI: 10.1002/elps.200700460.
19. Van Emon, J. M. Development and application of immunoaffinity chromatography for coplanar PCBs in soil and sediment / J. M. Van Emon, J. C. Chuang // Chemosphere. – 2013. – V. 90. – № 1. – P. 1–6. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06053.

20. Reddy, A. V. B. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / A. V. B. Reddy, M. Moniruzzaman, T. M. Aminabhavi // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 358. – P. 1186–1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
21. Hess, P. Critical review of the analysis of non- and mono-ortho-chlorodiphenyls / P. Hess, J. De Boer, W. P. Cofino, P. E. G. Leonards, D. E. Wells // *Journal of Chromatography*. – 1995. – V. 703. – № 1–2. – P. 417–465.
22. Fuoco, R. Polychlorobiphenyls in the environment: analytical procedures and data evaluation / R. Fuoco, M. P. Colombini // *Microchemical Journal*. – 1995. – V. 51. – № 1–2. – P. 106–121.
23. Cochran, J. W. Recent developments in the high-resolution gas chromatography of polychlorinated biphenyls / J. W. Cochran, G. M. Frame // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – V. 843. – № 1–2. – P. 323–368.
24. Van Leeuwen, S. P. J. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment / S. P. J. Van Leeuwen, J. De Boer // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1186. – № 1–2. – P. 161–182. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.01.044
25. Lubcke-von, V. U. Automated fractionation procedure for polycyclic aromatic compounds in sediment extracts on tree coupled normal-phase high-performance liquid chromatography columns / V. U. Lubcke-von, G. Streck, W. Brack // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1185. – № 1. – P. 31–42. DOI: 10.1016/g.chroma.2008.01.055.
26. Cortes, J. M. Analysis of polychlorinated biphenyls in transformer oils by automated on-line coupling reversed phase liquid chromatography-gas chromatography using the through oven transfer adsorption desorption (TOTAD) Inface / J. M. Cortes, J. C. Andini, R. M. Toledano, C. Quintero, J. Villen, A. Vazquez // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 93. – № 4. – P. 461–471. DOI: 10.1080/03067319.2011.637197.

27. Olsovska, J. Separation of PCBs by liquid chromatography on reversed phase sub-2-micron particle columns / J. Olsovska, Z. Kresinova, M. Flieder, T. Cajthaml // *Talanta*. – 2010. – V. 80. – № 5. – P. 1849–1855. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.10.033.
28. Claire, A. A novel stationary phase based on amino derivatized nanotubes for HPLC separations: Theoretical and practical aspect / A. Claire, G. Tijani, G. Yves-Claude // *Journal of Separation Science*. – 2009. – V. 32. – № 10. – P. 1757–1764. DOI: 10.1002/jssc.200800683.
29. Moukas, A. I. Determination of polychlorinated biphenyls by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry / A. I. Moukas, N. S. Thomaidis, A. C. Calokerinos // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2014. – V. 49. – № 11. – P. 1096–1107. DOI: 10.1002/jms.3427.
30. Song, E. Q. The Effect of the Structure of Polychlorinated Biphenyls on their Hydroxylation, Oxidation, and Glutathionyl Conjugation Reactions / E. Q. Song, X. Y. Ma, X. G. Tian, J. Liu, L.Ch. Liu, H. Dong, Y. Song // *Biomedical Environmental Science*. – 2013. – V. 26. – № 2. – P. 138–147. DOI: 10.3967/0895-3988.2013.02.008
31. Grimm, F. A. Tissue distribution, metabolism and excretion of 3,3'-dichloro-4'-sulfooxy-biphenyl in the rat / F. A. Grimm, X. He, L. M. Teesch, H.-J. Lehmler, L. W. Robertson, M.W. Duffel // *Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 49. – № 13. – P. 8087–8095.
32. Krupcik, J. The non-modulated transfer of total effluent for serially coupled columns in gas chromatography / J. Krupcik, J. Mydlova-Memersheimerova, P. Majek, M. Zapadlo, P. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – P. 1821–1829. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.01.012
33. Muscalu, A. M. A routine accredited method for the analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, chlorobenzenes and screening of other halogenated organics in soil, sediment and sludge by GCxGC- $\mu$ ECD / A. M. Muscalu, E. J. Reiner, S. N. Liss, T. Chen, G. Ladwig, D. Morse // *Analytical*

- Bioanalytical Chemistry. – 2011. – V. 401. – P. 2403–2413. DOI: 10.1007/s00216-011-5114-0.
34. Planchea, C. Assessment of comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry based methods for investigating 206 dioxin-like micropollutants in animal-derived food matrices / C. Planchea, J. Ratel, F. Mercier, P. Blinet, L. Debrauwer, E. Engel // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1392. – P. 74–81. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.02.0540021-9673.
35. Zapadlo, M. Enhanced comprehensive two-dimensional gas chromatographic resolution of polychlorinated biphenyls on a non-polar polysiloxane and an ionic liquid column series / M. Zapadlo, J. Krupcik, T. Kovalczuk, P. Majek, I. Spanik, D.W. Armstrong, P. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 5. – P. 746–751. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.013
36. Erger, C. Determination of organic priority pollutants in the low nanogram-per-litre range in water by solid-phase extraction disk combined with large-volume injection/gas chromatography-mass spectrometry / C. Erger, P. Balsaa, F. Werres, T.C. Schmidt // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 405. – № 15. – P. 5215–5223. DOI: 10.1007/s00216-013-6918-x.
37. Esteve-Turrillas, F. A. Optimization of Large-Volume Injection for the Determination of Polychlorinated Biphenyls in Children's Fast-Food Menus by Low-Resolution Mass Spectrometry / F. A. Esteve-Turrillas, E. Caupos, I. Llorca, A. Pastor, M. De La Guardia // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2008. – V. 56. – № 6. – P. 1797–1803. DOI: 10.1021/jf073141u.
38. Shen, H. Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls in 1 mL whole blood using programmable temperature vaporization large volume injection coupled to gas chromatogram and high-resolution mass spectrometry / H. Shen, R. Guan, J. Li, L. Zhang, Y. Ren, X. Xu, Y. Song, Y. Zhao, J. Han, Y. Wu // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 767. – P. 112–117. DOI: 10.1016/j.aca.2013.01.007.

39. Roszko, M. Separation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans, non-ortho/mono/di/tri/tetra-ortho-polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers groups of compounds prior to their determination with large volume injection gas chromatography-quadrupole ion storage tandem mass spectrometry / M. Roszko, K. Szymczyk, R. Jedrzejczak // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 799. – P. 88–98. DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.053.
40. Ho, N. H. Targeted Screening and Quantification of dl-PCBs and Dioxins in Various Foodstuffs by Programmed-temperature Vaporizer Large-volume Injection Coupled to GC-MS / N. H. Ho, A. Bugey, P. Zimmerli, J. Nancoz, D. Ortelli, P. Edder // *Chimia*. – 2014. – V. 68. – № 10. – P. 732–738. DOI: 10.2533/chimia.2014.732.
41. Kalachova, K. Implementation of comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish / K. Kalachova, J. Pulkrabova, T. Cajka, L. Drabova, J. Hajslova // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 403. – № 10. – P. 2813–2824. DOI: 10.1007/s00216-012-6095-3.
42. Mullin, M. D. High-resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners / M. D. Mullin, C. M. Pochini, M. R. McGrindle, M. Romkes, S. H. Safe, L. M. Safe // *Environmental Science and Technology*. – 1984. – V. 18. – P. 468–476.
43. Bolgar, M. Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners / M. Bolgar, J. Cunningham, R. Cooper, R. Kozloski // *Chemosphere*. – 1995. – V. 31. – № 2. – P. 2687–2705.
44. Frame, G.M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns. Part I. Retention and coelution database // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 357. – № 6. – P. 701–713.
45. Zhang, Q. Correct identification of polychlorinated biphenyls in temperature-programmed GC with ECD detection / Q. Zhang, X. Liang, J. Chen, P. Lu, A.

- Yediler, A. Kettrup // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 374. – № 1. – P. 93–102.
46. Vetter, W. Elution order of the 209 polychlorinated biphenyls on a high-temperature capillary column / W. Vetter, B. Luckas, J. Buijten // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – V. 799. – P. 249–258.
47. Larsen, B. Congener specific analysis of 140 chlorobiphenyls in technical mixtures on five narrow-bore GC columns / B. Larsen, S. Bowadt, R. Tilio // *International Journal Environmental Analytical Chemistry*. – 1992. – V. 47. – № 1. – P. 47–68.
48. Robbat, Jr. A. Prediction of gas chromatographic retention characteristic of polychlorinated biphenyls / Jr. A. Robbat, G. Xyrafas, D. Marshall // *Analytical Chemistry*. – 1988. – V. 60. – № 10. – P. 982–985.
49. Larsen, B. HRGC separation of PCB congeners / B. Larsen, B. Richter // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1995. – V. 18. – № 3. – P. 141–151.
50. Matsumura, T. Retention order of all 209 chlorobiphenyl compounds on capillary column SGE HT 8 / T. Matsumura, H. Tsubota, Y. Ikeda, Y. Chisaki // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – V. 31. – P. 14–20.
51. Korytar, P. High-resolution separation of polychlorinated biphenyls by comprehensive two-dimensional gas chromatography / P. Korytar, P.E.G. Leonards, J. de Boer, U.A.T. Brinkman // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 958. – P. 203–218.
52. Larsen, B. Enhanced selectivity in the analysis of chlorobiphenyls on a carborane phenylmethylsiloxane copolymer gas chromatography phase (HT-8) / B. Larsen, M. Cont, L. Montanarella, N. Platzner // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – V. 708. – P. 115–129.
53. Glausch, A. Retention behavior of polychlorinated biphenyls on polysiloxane-anchored C<sub>60</sub> in gas chromatography / A. Glausch, A. Hirsch, I. Lamparth, V. Schurig // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – V. 809. – P. 252–257.

54. Frame, G. M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns. Part II. Semiquantitative Aroclor congener distributions / G. M. Frame // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 357. – № 6. – P. 714–722.
55. Ghavani, R. Semi-Empirical Topological Method for Prediction of the Relative Retention Time of Polychlorinated Biphenyl Congeners on 18 Different HR GC Columns / R. Ghavani, M.S. Saiadi // *Chromatographia*. – 2010. – V. 72. – № 5/6. – P. 523–533. DOI: 10.1365/s10337-010-1696-5.
56. Ghavami, R. QSRR-Based Evaluating and Predicting of the Relative Retention Time of Polychlorinated Biphenyl Congeners on 18 Different High Resolution GC Columns / R. Ghavami, F. Sadeghi // *Chromatographia*. – 2009. – V. 70. – № 5/6. – P. 851–868. DOI: 10.1365/s10337-009-1233-6.
57. Ghavami, R. Investigation of retention behavior of polychlorinated biphenyl congeners on 18 different HRGC columns using molecular surface average local ionization energy descriptors / R. Ghavami, B. Sepehri // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1233. – P. 116–125. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.01.047.
58. D'Archivio, A. A. Cross-column prediction of gas-chromatographic retention of polychlorinated biphenyls by artificial neural networks / A. A. D'Archivio, A. Incani, F. Ruggieri // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 48. – P. 8679–8690. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.09.071.
59. Gapkin, T. V. Identification of PCB congeners by gas chromatography electron capture detection employing a quantitative structure retention models / T. V. Gapkin, A. E. Gorshteyn, A. Rabbat // *Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 67. – № 15. – P. 2548–2555.
60. Castello, G. Determination of indices of polychlorobiphenyls by using other compounds detectable by electron-capture detection or selected polychlorobiphenyls as the reference series / G. Castello, G. Testini // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 741. – P. 241–249.

61. Morosini, M. Retention indices of 28 polychlorinated biphenyls in capillary gas chromatography referred to 2,4,6-trichlorophenyl alkyl ethers as RI standards / M. Morosini, K. Ballschmitter // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1994. – V. 348. – № 8–9. – P. 595–597.
62. Castello, G. Gas chromatographic retention index system for polychlorinated biphenyls: possibilities and limitations / G. Castello, G. Testini // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – V. 787. – № 1–2. – P. 215–225.
63. Chu, S. Retention index system for identification of polychlorinated biphenyl congeners in gas chromatographic analysis / S. Chu, X. Miao, X. Xu // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 724. – P. 392–397.
64. Osemwengie, L.I. The mass spectrometric ortho effect studied for all 209 PCB congeners / L.I. Osemwengie, G.W. Sovocool // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2013. – V. 352. – P. 51–64. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.07.003
65. Sun, X. High temperature and highly selective stationary phases of ionic liquid bonded polysiloxanes for gas chromatography / X. Sun, Y. Zhu, P. Wang, J. Li, C. Wu, J. Xing // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 6. – P. 833–841. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.036.
66. De Boer, J. Assessment of ionic liquid stationary phases for the determination of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers / J. De Boer, D. Blok, A. Ballesteros-Gomez // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1348. – P. 158–163. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.05.001.
67. Sidisky, L.M. Analysis of PCB congeners on ionic liquid capillary columns / L.M. Sidisky, K.K. Stenerson, G.A. Baney, J.L. Desorcie // *Organohalogen Compounds*. – 2011. – V. 73. – P. 1136–1138.
68. Frame, G. M. Complete PCB congener distributions for 17 Arochlor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative congener specific analysis / G. M. Frame, J. W. Cochran, S. S. Bowadt // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1996. – V. 19. – P. 637–668.

69. Storr-Hansen, E. Comparative analysis of thirty polychlorinated biphenyl congeners on two capillary columns of different polarity with non-linear multi-level calibration // *Journal of Chromatography A*. – 1991. – V. 558. – P. 375–391.
70. Bianco, G. Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS / G. Bianco, G. Novario, D. Bochicchio, G. Anzilotta, A. Palma, T.R.I. Cataldi // *Chemosphere*. – 2008. – V. 73. – № 1. – P. 104–112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.086.
71. Schulz, D. E. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Arochlor and Clophen mixtures by multidimensional gas-chromatography-electron capture detection / D. E. Schulz, G. Petrick, J. C. Dunker // *Environmental Science and Technology*. – 1989. – V. 23. – P. 852–859.
72. Marriott, P. J. A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC / P. J. Marriott, P. Haglund, R. C. Y. Ong // *Clinica Chimica Acta*. – 2003. – V. 328. – № 1–2. – P. 1–19.
73. Dalluge, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool / J. Dalluge, J. Beens, U. A. T. Brinkman // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – V. 1000. – № 1–2. – P. 69–108.
74. Bastos, P. M. The use of comprehensive two-dimensional gas chromatography and structure–activity modeling for screening and preliminary risk assessment of organic contaminants in soil, sediment, and surface water / P. M. Bastos, P. Haglund // *Journal of Soils and Sediments*. – 2012. – V. 12. – № 7. – P. 1079–1088. DOI: 10.1007/s11368-012-0533-x
75. Duinker, J. C. Multidimensional gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures / J. C. Duinker, D. E. Schulz, G. Petrick // *Analytical Chemistry*. – 1988. – V. 60. – № 5. – P. 478–482.

76. Harju, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of the 209 polychlorinated biphenyls / M. Harju, C. Danielsson, P. Haglund // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – V. 1019. – № 1–2. – P. 111–126.
77. Kinghorn, R. M. Multidimensional capillary gas chromatography of polychlorinated biphenyl marker compounds / R. M. Kinghorn, P. J. Marriott, M. Cumbers // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1996. – V. 19. – № 11. – P. 622–626.
78. De Boer, J. Retention times of fifty one chlorobiphenyl congeners on seven narrow-bore capillary columns coated with different stationary phases / J. De Boer, Q. T. Dao, R. Van Dortmond // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1992. – V. 15. – P. 249–255.
79. Bowadt, S. Improved congener-specific GC analysis of chlorobiphenyls on coupled CPSil-8 and HT-5 columns / S. Bowadt, B. Larsen // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1992. – V. 15. – № 6. – P. 377–380.
80. Larsen, B. Separation of toxic congeners from PCB mixtures on two series coupled narrow-bore columns (50 m SIL-8 and 25 m HT-5) / B. Larsen, S. Bowadt, S. Facchetti // *International Journal Environmental Analytical Chemistry*. – 1992. – V. 47. – № 3. – P. 147–166.
81. Bowadt, S. HRGC separations of 160 chlorobiphenyls in technical mixtures on four polar narrow-bore columns / S. Bowadt, H. Skejo-Andresen, L. Montanarella, B. Larsen // *International Journal Environmental Analytical Chemistry*. – 1994. – V. 56. – № 2. – P. 87–107.
82. Focant, J.-F. Improved separation of the 209 polychlorinated biphenyl congeners using comprehensive two-dimensional gas-chromatography-time-of-flight mass spectrometry / J.-F. Focant, A. Sjodin, D. G. Jr. Patterson // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1040. – P. 227–238.
83. Korytar, P. Separation of seventeen 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls by comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture

- detection / P. Korytar, C. Danielsson, P.E.G. Leonards, P. Haglund, J. De Boer, U. A. Th. Brinkman // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1038. – P. 189–199.
84. Haglund, P. GC×GC-ECD: a promising method for the determination of dioxins and dioxin-like PCBs in food and feed / P. Haglund, P. Korytar, C. Danielsson, J. Diaz, K. Wiberg, P. Leonards, U.A.T. Brinkman, J. de Boer // *Analytical Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 390. – № 7. – P. 1815–1827. DOI: 10.1007/s00216-008-1896-0.
85. Chang-Chien, G.-P. Liquid crystalline polysiloxane polymer as stationary phase in gas chromatography capillary column for the separation of dioxin/furan compounds / G.-P. Chang-Chien, W.-S. Lee, J.-L. Tsai, S.-H. Jeng // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 932. – P. 97–105.
86. Haglund, P. Shape selectivity: A key factor in comprehensive two-dimensional gas chromatographic analysis of toxic PCB / P. Haglund, M. Harju, R. Ong, P. Marriott // *Journal of Microcolumn Separations*. – 2001. – V. 13. – № 7. – P. 306–311.
87. De Boer, J. Determination of mono-ortho substituted chlorobiphenyls by multidimensional gas chromatography and their contribution to TCDD equivalents / J. De Boer, Q. T. Dao, P. G. Wester, S. Bowadt, U. A. T. Brinkman // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – V. 300. – № 1–3. – P. 155–165.
88. Zapadlo, M. Use of a polar ionic liquid as second column for the comprehensive two-dimensional GC separation of PCBs / M. Zapadlo, J. Krupcik, P. Majek, D. W. Armstrong, P. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – № 37. – P. 5859–5867. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.07.024.
89. Bordajandi, L. R. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the screening of persistent organohalogenated pollutants in environmental samples / L. R. Bordajandi, J. J. Ramos, J. Sanz, M. J. Gonzalez, L. Ramos // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1186. – № 1–2. – P. 312–324. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.12.013.

90. Hashimoto, S. Global and selective detection of organohalogens in environmental samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography–tandem mass spectrometry and high-resolution time-of-flight mass spectrometry / S. Hashimoto, Y. Takazawa, A. Fushimi, K. Tanabe, Y. Shibata, T. Ieda, N. Ochiai, H. Kanda, O. Takeshi, Q. Tao, S. E. Reichenbach // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 24. – P. 3799–3810. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.04.042.
91. Wong, C. S. Enantiomer separation of polychlorinated biphenyl atropisomers and polychlorinated biphenyl retention behavior on modified cyclodextrin capillary gas chromatography columns / C. S. Wong, A. W. Garrison // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – V. 866. – P. 213–220.
92. Harju, M. T. Determination of the rotational energy barriers of atropisomeric polychlorinated biphenyls / M. T. Harju, P. Haglund // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 364. – P. 219–223.
93. Zhang, A. Enantiomeric separations of chiral polychlorinated biphenyls on three polysaccharide-type chiral stationary phases by supercritical fluid chromatography / A. Zhang, W. Gao, B. Ma, L. Jin, C. Lin // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 403. – № 9. – P. 2665–2672. DOI: 10.1007/s00216-012-6063-y.
94. Vetter, W. Enantioselective determination of chiral organochlorine compounds in biota by gas chromatography on modified cyclodextrins / W. Vetter, V. Schurig // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – V. 774. – P. 143–175.
95. Vetter, W. Enantiomer separation of selected atropisomeric polychlorinated biphenyls including PCB 144 on tert-butyldimethylsilylated  $\beta$ -cyclodextrin / W. Vetter, U. Klobes, B. Luckas, G. Hottinger // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – V. 769. – P. 247–252.
96. Benicka, E. Multidimensional gas chromatographic separation of selected PCB atropisomers in technical formulations and sediments / E. Benicka, R.

- Novakovsky, J. Hrouzek, J. Krupcik, P. Sandra, J. De Zeeuw // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1996. – V. 19. – № 2. – P. 95–98.
97. Harju, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) of atropisomeric PCBs, combining a narrow bore  $\beta$ -cyclodextrin column and a liquid crystal column / M. Harju, P. Haglund // *Journal of Microcolumn Separations*. – 2001. – V. 13. – № 7. – P. 300–305.
98. Wong, C. S. Enantiomer separation of polychlorinated biphenyl atropisomers and polychlorinated biphenyl retention behavior on modified cyclodextrin capillary gas chromatography columns / C. S. Wong, A. W. Garrison // *Journal Chromatography A*. – 2000. – V. 866. – P. 213–220.
99. Mindrila, G. Theoretical study of  $\beta$  and  $\gamma$ -cyclodextrins inclusion complexes with nineteen atropisomeric polychlorobiphenyls / G. Mindrila, C. Mandravel, I. Dobrica, P. Bugheanu, I.R. Stanculescu // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2012. – V. 74. – P. 137–143. DOI 10.1007/s10847-011-0092-6
100. Korwel, I. K. Assigning atropisomer elution orders using atropisomerically enriched polychlorinated biphenyl fractions generated by microsomal metabolism / I. K. Korwel, H. J. Lehmler // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1278. – P. 133–144. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.12.041.
101. Ross, M. S. Enantioselectivity of polychlorinated biphenyl atropisomers in sediment and biota from the Turtle/Brunswick River estuary, Georgia, USA / M. S. Ross, E. L. Pulster, M. B. Ejsmont, E. A. Chow, C. M. Hessel, K. A. Maruya, C. S. Wong // *Marine Pollution Bulletin*. – 2011. – V. 63. – P. 548–555. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.02.001
102. Perez-Fernandez, V. Simultaneous Enantioselective Separation of Polychlorinated Biphenyls and Their Methyl Sulfone Metabolites by Heart-Cut MDGC: Determination of Enantiomeric Fractions in Fish Oils and Cow Liver Samples / V. Perez-Fernandez, M. Castro-Puyana, M.J. Gonzalez, M.L. Marina, M.A. Garsia, B. Gomara // *Chirality*. – 2012. – V. 24. – P. 577–583.

103. Krupcik, J. On the use of reference standards for quantitative trace analysis of PCBs by HRGC. Analyses of technical PCB formulations by HRGC/FID / J. Krupcik, A. Kocan, J. Petric, P.A. Leclercq, K. Ballschmiter // *Chromatographia*. – 1992. – V. 33. – № 11–12. – P. 514–520.
104. Zoller, W. Quantitation of polychlorodibenzodioxin and polychlorobiphenyl standards by gas chromatography flame ionization detection / W. Zoller, W. Schafer, T. Class, K. Ballschmitter // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1985. – V. 321. – P. 247–251.
105. Font, G. Current developments in the analysis of water pollution by polychlorinated biphenyls / G. Font, J. Manes, J.C. Molto, Y. Pico // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 733. – P. 449–471.
106. Schulz, D. E. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Arochlor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection / D. E. Schulz, G. Petrick, J. C. Dunker // *Environmental Science and Technology*. – 1989. – V. 23. – P. 852–859.
107. Прокофьев, А. К. Определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды / А. К. Прокофьев // *Успехи химии*. – 1990. – Т. 59. – № 11. – С. 1799–1817.
108. Hong, C. S. Environmental occurrence and potential toxicity of planar, mono-, and di-orthopolychlorinated biphenyls in the biota / C. S. Hong, J. Xiao, B. Bush, S. D. Shaw // *Chemosphere*. – 1998. – V. 36. – № 7. – P. 1637–1651.
109. Afful, S. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography–electron capture detector / S. Afful, J. A. M. Awudza, S. K. Twumasi, S. Osae // *Chemosphere*. – 2013. – V. 93. – № 8. – P. 1556–1560. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.001.
110. Cooper, S. D. Surrogate standards for the determination of individual polychlorinated biphenyls using high-resolution gas chromatography with

- electron capture detection / S. D. Cooper, M.A. Moseley, E.D. Pellizzari // *Analytical Chemistry*. – 1985. – V. 57. – № 13. – P. 2469–2473.
111. Andrade, A. S. Evaluation of lipid removal from animal fats for the determination of organochlorine, pesticides, and polychlorinated biphenyl indicators by gas chromatography with electron capture detector / A. S. Andrade, D. Sacheto, R. B. Hoff, T. M. Pizzolato // *Journal of Separation Science*. – 2012. – V. 35. – № 17. – P. 2233–2240. DOI: 10.1002/jssc.201200223.
112. Ramos, L. Determination of polychlorinated biphenyls in small-size serum samples by solid-phase extraction followed by gas chromatography with micro-electron-capture detection / L. Ramos, B. Gomara, M.J. Gonzalez // *Journal of Chromatography B*. – 2002. – V. 766. – № 2. – P. 279–287.
113. Cao1, L.-L. Determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human serum by gas chromatography with micro-electron capture detector / L.-L. Cao1, C.-H. Yan, X.-D. Yu, Y. Tian, X.-Y. Zou, D.-S. Lu, X.-M. Shen // *Journal of Chromatographic Science*. – 2012. – V. 50. – № 2. – P.145–150. DOI: 10.1093/chromsci/bmr031.
114. Dimitriou-Christidis, P. GC×GC quantification of priority and emerging nonpolar halogenated micropollutants in all types of wastewater matrices: analysis methodology, chemical occurrence, and partitioning / P. Dimitriou-Christidis, A. Bonvin, S. Samanipour, J. Hollender, R. Rutler, J. Westphale, J. Gros, J.S. Arey // *Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 49. – № 13. – P. 7914–7925. DOI: 10.1021/es5049122.
115. Muscalu, A. M. Determination of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, chlorobenzenes in sludge and sediment samples by GC × GC-μECD / A. M. Muscalu, E. J. Reiner, S. N. Liss, T. Chen // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 90. – № 1. – P.1–13. DOI: 10.1080/03067310903229919.
116. Hillery, B. R. Characterization of three Aroclor mixtures using a new cyanobiphenyl phase / B. R. Hillery, J. E. Girard, M. M. Schantz, S. A. Wise //

- Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1997. – V. 357. – № 6. – P. 723–731.
117. Ключев, Н. А. Масс-спектрометрический анализ смесей полихлорированных дифенилов с различной степенью хлорирования / Н. А. Ключев, Е. С. Бродский, В. Г. Жильников, Б. В. Бочаров // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45. – № 10. – С. 1994–2003.
118. Gebhart, J. E. Mass-spectrometric determination of polychlorinated biphenyls as isomer groups / J. E. Gebhart, T. L. Hayes, A. L. Alford-Stevens, W. L. Budde // Analytical Chemistry. – 1985. – V. 57. – P. 2458–2463.
119. Slivon L. E. Automated procedures for mass spectrometric determination of polychlorinated biphenyls as isomer groups / L. E. Slivon, J. E. Gebhart, T. L. Hayes, A. L. Alford-Stevens, W. L. Budde // Analytical Chemistry. – 1985. – V. 57. – № 13. – P. 2464–2469.
120. Santos, F. J. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis / F. J. Santos, M. T. Galceran // Journal of Chromatography A. – 2003. – V. 1000. – P. 125–151.
121. Dinca, N. New Quantitative Structure-Fragmentation Relationship Strategy for Chemical Structure Identification Using Calculated Enthalpy of Formation as a Descriptor for the Fragments Produced in Electron Ionization Mass Spectrometry: A Case Study with Tetrachlorinated Biphenyls / N. Dinca, S. Dragan, M. Dinca, E. Sisu, A. Covaci // Analytical Chemistry. – 2014. – V. 86. – № 10. – P.4949–4955. DOI: 10.1021/ac5003728.
122. Tran, B. N. Analysis of polychlorinated biphenyls in human serum by gas chromatography-mass selective detection operating at high ion source temperature / B. N. Tran, L. Zhang, R. Jansing, K. Aldous // Journal of Chromatography B. – 2009. – V. 877. – P. 1109–1116. DOI: 10.1016/j.jchromb.2009.02.060.
123. Вульфсон, Н. С. Масс-спектрометрия органических соединений. / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая – М.: Химия, 1986. – 312 с.

124. Safe, S. The mass spectra of polychlorinated biphenyls / S. Safe, O. Hutzinger // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I.* – 1972. – V. 5. – P. 686–691.
125. Buthe, A. Qualitative and quantitative determination of PCB congeners by using a HT-5 GC column and an efficient quadrupole MS / A. Buthe, E. Denker // *Chemosphere.* – 1995. – V. 30. – № 4. – P. 753–771.
126. Masci, M. Fish contamination by polychlorobiphenyls: The mass spectrometric ortho effect in a new and easy gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of the seven indicators. The case of Bluefin Tuna / M. Masci, E. Orban, T. Navigato // *Journal of Chromatography A.* – 2015. – V. 1375. – P. 110–122. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.11.016.
127. Митрошков, А. В. Анализ воды и биологических объектов о. Байкал на содержание полихлорбифенилов и полихлордибензодиоксинов с применением масс-спектрометра низкого разрешения с химической ионизацией и регистрацией отрицательных ионов / А. В. Митрошков, Е. Н. Тарасова, И. А. Ревельский, Н. В. Коморникова, А. М. Саркисян // *Журнал аналитической химии.* – 1997. – Т. 52. – № 8. – С. 866–871.
128. Bagheri, H. Gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry for the determination and identification of planar polychlorinated biphenyls in biological samples / H. Bagheri, P. E. G. Leonards, R.T. Ghijsen, U. A. Th. Brinkman // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* – 1993. – V. 50. – № 4. – P. 257–268.
129. Lao, W. The effect of co-occurring polychlorinated biphenyls on quantitation of toxaphene in fish tissue samples by gas chromatography negative ion mass spectrometry / W. Lao, D. Tsukada, K.A. Maruya // *Journal of Chromatography A.* – 2012. – V. 1270. – P. 262–268. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.10.031.
130. Stemmler, E. A. *Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminants and Related Compounds* / E. A. Stemmler, R. A. Hites – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 408 p.

131. Buser, H. R. Analysis of Polychlorinated Dibenzofurans, Dioxins and Related Compounds in Environmental Samples / H. R. Buser, C. Rappe, P. A. Bergqvist // *Environmental Health Perspectives*. – 1985. – V. 60. – P. 293–302.
132. Raverdino, V. Comparison of high resolution gas chromatography with electron impact and negative ion mass spectrometry detection for the determination of coplanar polychlorobiphenyl congeners in sewage sludges / V. Raverdino, R. Holzer, J. D. Berset // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1996. – V. 354. – P. 477–482.
133. Rothweiler, B. High sensitivity of ortho-substituted polychlorobiphenyls in negative ion mass spectrometry (NCI-MS): a comparison with EI-MS and ECD for the determination of regulatory PCBs in soils / B. Rothweiler, J.-D. Berset // *Chemosphere*. – 1999. – V. 38. – № 7. – P. 1517–1532.
134. Hauler, C. A non-targeted gas chromatography/electron capture negative ionization mass spectrometry selected ion monitoring screening method for polyhalogenated compounds in environmental samples / C. Hauler, W. Vetter // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2015. – V. 29. – № 7. – P. 619–628.
135. Bianco, G. Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS / G. Bianco, G. Novario, D. Bochicchio, G. Anzilotta, A. Palma, T.R.I. Cataldi // *Chemosphere*. – 2008. – V. 73. – № 1. – P. 104–112.
136. Barco-Bonilla, N. Simultaneous and highly sensitive determination of PCBs and PBDEs in environmental water and sediments by gas chromatography coupled to high resolution magnetic sector mass spectrometry / N. Barco-Bonilla, A. J. Nieto-Garcia, R. Romero-Gonzalez, J.L.M. Vidal, A.G. Frenich // *Analytical Methods*. – 2015. – V. 7. – P. 3036–3047. DOI: 10.1039/c5ay00017c
137. Scaglia, M. PCB Determination in a Contaminated Site: A Comparative Analytical Approach between High- and low-Resolution GC/MS / M. Scaglia, M.

- Bernardello, S. Scolari, P. Rinaldi, M. Cividati, M. Volante // *Current Chromatography*. – 2015. – V. 2. – № 1. – P. 48–62.
138. Malavia, J. Comparison of gas chromatography–ion-trap tandem mass spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls / J. Malavia, F.J. Santos, M. T. Galceran // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1186. – № 1–2. – P. 302–311.
139. Verenitch, S. S. Ion-trap tandem mass spectrometry-based analytical methodology for the determination of polychlorinated biphenyls in fish and shellfish. Performance comparison against electron-capture detection and high-resolution mass spectrometry detection / S. S. Verenitch, A. M. H. DeBruyn, M. G. Ikonou, A. Mazumder // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1142. – № 2. – P. 199–208.
140. Luosujarvi, L. Gas chromatography/mass spectrometry of polychlorinated biphenyls using atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization microchips / L. Luosujarvi, M.-M. Karikko, M. Haapala, V. Saarela, S. Huhtala, S. Franssila, R. Kostianen, T. Kotiaho, T. J. Kauppila // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2008. – V. 22. – № 4. – P. 425–431.
141. Patil, S. H. Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry / S. H. Patil, K. Banerjee, S. Dasgupta, D. P. Oulkar, S. B. Patil, M. R. Jadhav, R. H. Savant, P. G. Adsule, M. B. Deshmukh // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – V. 1216. – № 12. – P. 2307–2319.
142. Hernandez, F. Searching for anthropogenic contaminants in human breast adipose tissues using gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry / F. Hernandez, T. Portoles, E. Pitarch, F.J. Lopez // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2009. – V. 44. – № 1. – P. 1–11. DOI: 10.1002/jms.1538.

143. Dasgupta, S. Optimization of detection conditions and single-laboratory validation of a multiresidue method for the determination of 135 pesticides and 25 organic pollutants in grapes and wine by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry / S. Dasgupta, K. Banerjee, K.N. Dhumal, P.G. Adsule // *Journal of AOAC International*. – 2011. – V. 94. – № 1. – P. 273–285.
144. Hoh, E. Evaluation of automated direct sample introduction with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the screening analysis of dioxins in fish oil / E. Hoh, S. J. Lehotay, K. Mastovska, J. K. Huwe // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1201. – № 1. – P. 69–77.
145. De Vos, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography time of flight mass spectrometry (GC-GC-TOFMC) for environmental forensic investigations in developing countries / J. De Vos, R. Dixon, G. Vermeulen, P. Gorst-Allman, J. Cochran, E. Rohwer, J.-F. Focant // *Chemosphere*. – 2011. – V. 82. – № 9. – P. 1230–1239.
146. Megson, D. Identifying the provenance of Leach's storm petrels in the North Atlantic using polychlorinated biphenyl signatures derived from comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / D. Megson, T. A. Brown, M. C. Lohan, S. Comber, P. J. Worsfold, G. W. Johnson, G. O'Sullivan, A. W. J. Bicknell, S. C. Votier, R. Kalin // *Chemosphere*. – 2014. – V. 114. – P. 195–202.
147. Dasgupta, S. Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine / S. Dasgupta, K. Banerjee, S. H. Patil, M. Ghaste, K. N. Dhumal, P. G. Adsule // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – № 24. – P. 3881–3889
148. Megson, D. Fingerprinting polychlorinated biphenyls in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / D. Megson, R. Kalin, P. J. Worsfold, C. Gauchotte-Lindsay,

- D. G. Patterson Jr., M. C. Lohan, S. Comber, T. A. Brown, G. O'Sullivan. // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1318. – P. 276–283.
149. Ubukata, M. Non-targeted analysis of electronics waste by comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with high-resolution mass spectrometry: Using accurate mass information and mass defect analysis to explore the data / M. Ubukata, K. J. Jobst, E. J. Reiner, S. E. Reichenbac, Q. Tao, J. Hang, Z. Wu, A. J. Dane, R. B. Cody // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1395. – P. 152–159. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.03.050.
150. Shuichi, S. Polychlorinated biphenyls (PCBs) analysis using a miniaturized high-resolution time-of-flight mass spectrometer “MULTUM-S II” / S. Shuichi, M. Shinichi, T. Michisato // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2012. – V. 14. – № 6. – P. 1664–1670.
151. Shuichi, S. Ultra-High Mass Resolution Miniaturized Time-of-Flight Mass Spectrometer “infiTOF” for Rapid Analysis of Polychlorinated Biphenyls / S. Shuichi, M. Shinichi, R. B. Cody, T. Michisato // *Comprehensive Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 61. – P. 303–323.
152. Portoles, T. Use of electron ionization and atmospheric pressure chemical ionization in gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry for screening and identification of organic pollutants in waters / T. Portoles, J. G. J. Mol, J. V. Sanchoa, F. Hernandez // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1339. – P. 145–153.
153. Agarwal, B. Detection of isocyanates and polychlorinated biphenyls using proton transfer reaction mass spectrometry / B. Agarwal, S. Jurschik, P. Sulzer, F. Petersson, S. Jaksch, A. Jordan, T. D. Mark // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2012. – V. 26. – № 8. – P. 983–989. DOI: 10.1002/rcm.6173983
154. Shitamichi, O. Determination of persistent organic pollutants by gas chromatography/laser multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry / O. Shitamichi, T. Matsui, Y. Hui, W. Chen, T. Imasaka // *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. – 2012. – V. 6. – № 1. – P. 26–31.

155. Nakamura, N. Polychlorinated Aromatic Hydrocarbons in a Soil Sample Measured Using Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry / N. Nakamura, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, T. Imasaka // *Analytical Sciences*. – 2011. – V. 27. – № 6. – P. 617–622.
156. Matsui, T. Gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry of polychlorinated biphenyls / T. Matsui, T. Uchimura, T. Imasaka // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 694. – № 1–2. – P. 108–114.
157. Watanabe-Ezoe, Y. Gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry for application to crude oil / Y. Watanabe-Ezoe, Y. Kiten, T. Imasaka // *Organohalogen Compounds*. – 2011. – V. 73. – P. 629–632.
158. Usenko, S. High-Throughput Analysis of PPCPs, PCDD/Fs, and PCBs in Biological Matrices Using GC–MS/MS / S. Usenko, B. Subedi, L. Aguilar, E. Robinson // *Comprehensive Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 61. – P. 143–158.
159. Sanchez-Avila, J. Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry / J. Sanchez-Avila, M. Fernandez-Sanjuan, J. Vicente, S. Lacorte // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 38. – P. 6799–6811.
160. Wang, N. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalate esters in human adipose tissue by gas chromatography–tandem mass spectrometry / N. Wang, D. Kong, Z. Shan, L. Shi, D. Cai, Y. Cao, Y. Liu, G. Pang // *Journal of Chromatography B*. – 2012. – V. 898. – P. 38–52.
161. Leonards, P. E. G. The use of gas chromatography with ion-trap MS/MS detection for the determination of planar PCBs in biota and sediment / P. E. G. Leonards, U. A. Th. Brinkman, W.P. Cofino // *Chemosphere*. – 1996. – V. 32. – № 12. – P. 2381–2387.
162. Retamal, M. Multi-determination of organic pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry / M. Retamal, C.

- Costa, J. M. Suarez, P. Richter // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 93. – № 1. – P. 93–107.
163. Banerjee, K. Multiresidue determination of 375 organic contaminants including pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in fruits and vegetables by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with introduction of semiquantification approach / K. Banerjee, S. Utture, S. Dasgupta, C. Kandaswamy, S. Pradhan, S. Kulkarni, P. Adsule // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1270. – P. 283–295. DOI:10.1016/j.chroma2012.10.066.
164. Garcia-Bermejo, A. Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated / A. Garcia-Bermejo, M. Abalos, J. Saulo, E. Abad, M. Gonzalez, B. Gormara // *Analytical Chimica Acta*. – 2015. – V. 889. – P. 156–165. DOI: 10.10.16/j.aca2015.07.039.
165. L'Homme, B. Validation of a gas chromatography- triple quadrupole tandem mass spectrometry method for confirmatory analysis of dioxins and dioxin-like polychlorobiphenyls in feed following new EU Regulation 709/2014 / B. L'Homme, G. Scholl, G. Eppe, J.-F. Focant // *Journal of Chromatography*. – 2015. – V. 1376. – P. 149–58. DOI: 10.1016/j.chroma2014.12.013.
166. Kalachova, K. Gas chromatography- triple quadrupole tandem mass spectrometry: a powerful tool for the trace analysis of multiclass environmental contaminants in fish and fish feed / K. Kalachova, J. Pulkrabova, T. Cajka, L. Drabova, M. Stupak, J. Hajslova // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 405. – P. 7803–7815.
167. Martinez Ocana, R. Determination of polychlorinated biphenyls in ambient air by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry / R. Martinez Ocana, A. Mena Granero, F.J. Egea Gonzalez, A. Garrido Frenich, L.

- Martinez Vidal, P. Plaza Bolanos // *Analytical and Bioanalytical Chemistry* – 2008. – V. 390. – P. 1413–1423.
168. Ingelido, A. M. PCDD, PCDF, and DL-PCB analysis in food: performance evaluation of the high-resolution gas chromatography/low tandem mass spectrometry technique using consensus-based samples / A. M. Ingelido, G. Brambilla, A. Abballe, A. di Domenico, A. R. Fulgenzi, N. Iacovella, A. L. Iamiceli, S. Valentini, E. De Felip // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2012. – V. 26. – P. 236–242.
169. Retamal, M. Multi-determination of organic pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry / M. Retamal, C. Costa, J. M. Suarez, P. Richter // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 93. – P. 93–107.
170. Medina, C. M. GC-MS/MS multi-residue method for the determination of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in human breast tissues / C. M. Medina, E. Pitarch, T. Portoles, F. J. Lopez, F. Hernandez // *Journal of Separation Science*. – 2009. – V. 32. – P. 2090–2102.
171. David, F. Increasing productivity for the analysis of trace contaminants in food by gas chromatography–mass spectrometry using automated liner exchange, backflushing and heart-cutting / F. David, B. Tienpont, C. Devos, O. Lerch, P. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1313. – P. 147–156.
172. Kotz, A. GC-MS/MS determination of PCDD/Fs and PCBs in feed and food – comparison with GC-HRMS / A. Kotz, R. Malisch, K. Wahl, N. Bitomsky, K. Adamovic, I. Gerteisen, S. Leswal, J. Schaechtele, R. Tritschler, H. Winterhalter // *Organohalogen Compounds*. – 2011. – V. 73. – P. 688–691.
173. Hiroyuki, F. Evaluation of automatic sample purification system for dioxins and PCBs analysis by the use of GC-HRMS and GC-MS/MS // *Organohalogen Compounds*. – 2014. – V. 76. – P. 1221–1224.

174. Leondiadis, L. Comparison of GC-MS/MS and GC-HRMS results for the determination of PCDD/Fs in food and feed samples / L. Leondiadis, E. Zafeiraki, I. Vassiliadou, D. Costopoulou // *Organohalogen Compounds*. – 2012. – V. 74. – P. 153–155.
175. Takasuga, T. Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography–high resolution mass spectrometry / T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki, S. Sakai // *Chemosphere*. – 2006. – V. 62. – № 3. – P. 469–484.
176. Focant, J.-F. Measurement of PCDDs, PCDFs, and non-ortho-PCBs by comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution time-of-flight mass spectrometry (GC x GC-IDTOFMS) / J.-F. Focant, E. J. Reiner, K. MacPherson, T. Kolic, A. Sjodin, Jr. D. G. Patterson, S. L. Reese, F. L. Dorman, J. Cochran // *Talanta*. – 2004. – V. 63. – № 5. – P. 1231–1240.
177. Eppe, G. Empirical relationship between precision and ultra-trace concentrations of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in biological matrices / G. Eppe, R. Van Cleuvenbergen, L. S. Haug, B. Boulanger, G. Becher, E. De Pauw // *Chemosphere*. – 2008. – V. 71. – № 2. – P. 379–387. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.08.046
178. Somoano-Blanco, L. Comparison of different mass spectrometric techniques for the determination of polychlorinated biphenyls by isotope dilution using  $^{37}\text{Cl}$ -labelled analogues / L. Somoano-Blanco, P. Rodriguez-Gonzalez, D. Profrock, A. Prangeb, J. I. G. Alonso // *Analytical Methods*. – 2015. – V. 7. – № 21. – P. 9068–9075. DOI: 10.1039/c5ay01752a
179. Somoano-Blanco, L. Determination of Polychlorinated Biphenyls in Solid Samples by Isotope Dilution Mass Spectrometry Using  $^{37}\text{Cl}$ -Labeled Analogues / L. Somoano-Blanco, P. Rodriguez-Gonzalez, S. G. Fonseca, J. I. G. Alonso // *Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 87. – № 15. – P. 7840–7847. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01524

180. Mandalakis, M. Compound-specific chlorine isotope analysis of polychlorinated biphenyls isolated from Aroclor and Clophen technical mixtures / M. Mandalakis, H. Holmstrand, P. Andersson, O. Gustafsson // *Chemosphere*. – 2008. – V. 71. – № 2. – P. 299–305.
181. Jarman, W. M. Compound-specific carbon isotopic analysis of aroclors, clophens, kanecclors, and phenocclors / W. M. Jarman, A. Hilkert, C. E. Bacon, J. W. Collister, K. Ballschmiter, R. W. Risebrough // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – V. 32. – № 6. – P. 833–836.
182. Zeng, Y.-H. Using Compound-Specific Stable Carbon Isotope Analysis to Trace Metabolism and Trophic Transfer of PCBs and PBDEs in Fish from an e-Waste Site, South China / Y.-H. Zeng, X.-J. Luo, L.-H. Yu, H.-S. Chen, J.-P. Wu, S.-J. Chen, B.-X. Mai // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – V. 47. – № 9. – P. 4062–4068. DOI: 10.1021/es304558y
183. Tang, C. Chlorine isotope analysis of polychlorinated organic pollutants using gas chromatography-high resolution mass spectrometry and evaluation of isotope ratio calculation schemes by experiment and numerical simulation / C. Tang, J. Tan, C. Tang, H. Liu, P. Zhang, D. Liu, X. Peng // *Journal of Chromatography A*. – 2021. – V. 1651 – 462311. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462311
184. Sobrado, L. A. Modification of a commercial gas chromatography isotope ratio mass spectrometer for on-line carbon isotope dilution: Evaluation of its analytical characteristics for the quantification of organic compounds / L. A. Sobrado, M. R. Fernandez, S. C. Díaz, J. R. Encinar, J. I. G. Alonso // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1419. – P. 99–108. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.071
185. Глазков, И. Н. Расчёт суммарных концентраций и диоксинового эквивалента полихлорированных бифенилов, дибензофуранов и дибензодиоксинов при определении их суммарного содержания / И. Н. Глазков, О. В. Напалкова, И. А. Ревельский, Ю. С. Яшин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2004. – Т. 70. – № 10. – С. 8–12.

186. Клюев, Н. А. Перхлорирование – скрининговый метод обнаружения диоксинов и родственных соединений в окружающей среде / Н. А. Клюев, Д. Б. Фешин, В. С. Сойфер // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5. – № 1. – С. 75–85.
187. Klyuev, N. A. Screening method of PCBs detection in environment by perchlorination reaction / N.A. Klyuev, D. B. Feshin, E. S. Brodsky, G. A. Kalinkevich, V. S. Soyfer // Fresenius Environmental Bulletin. – 2003. – V. 12. – № 2. – P. 148–151.
188. Бродский, Е. С. Определение полихлорированных бифенилов в трансформаторных маслах / Е. С. Бродский, Г. А. Калинкевич, А. А. Шелепчиков, Д. Б. Фешин, Е. Я. Мир-Кадырова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 10. – С. 13–18.
189. Бродский, Е. С. Использование фторсодержащих соединений в качестве внутренних стандартов при определении полихлорированных бифенилов методом перхлорирования / Е. С. Бродский, Н. А. Клюев, Д. Б. Фешин, Г. А. Калинкевич, В. Л. Русинов, Е. Н. Уломский, О.Н. Чупахин // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 5. – С. 545–549.
190. Engelmann, M. D. Simultaneous determination of total polychlorinated biphenyl and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography / M. D. Engelmann, R. Hutcheson, K. Henschied, R. Neal, I. F. Cheng // Microchemical Journal. – 2003. – V. 74. – № 1. – P. 19–25.
191. Pellizzai, E. D. Recent advances in the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental and biological media / E. D. Pellizzai, M. A. Moseley, S. D. Cooper // Journal of Chromatography A. – 1985. – V. 334. – № 3. – P. 277–314.
192. Rymen, T. Reference materials for PCB analysis. Production and certification of ten polychlorinated biphenyls in an iso-octane solution / T. Rymen, S. Clark, A. Boenke, P. J. Wagstaffe, A. S. Lindsey // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – V. 343. – № 7. – P. 553–560.

193. Millar, J. D. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in water by gas chromatography / J. D. Millar, R. E. Thomas, H. J. Schattenberg // *Analytical Chemistry*. – 1981. – V. 53. – P. 214–219.
194. Mohnke, M. Trace analysis of some chlorinated hydrocarbons in waters by gas-liquid chromatography / M. Mohnke, K.-H. Rohde, K. Brugmann, P. Franz // *Journal of Chromatography*. – 1986. – V. 364. – P. 323–337.
195. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов при их совместном присутствии в объектах внешней среды // В кн. «Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среды». Ч. IX. Москва, 1979. – С. 1–17.
196. Газохроматографический метод определения хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в растительных объектах, почве и воде // В кн. «Определение пестицидов в сельскохозяйственных культурах, почвах и воде (методические указания)». Ленинград, 1989. – С. 86–104.
197. Сурнина, Н. Н. Оценка загрязнения воздушного бассейна ПХБ в районе конденсаторного завода / Н. Н. Сурнина, Ц. И. Бобовникова // *Труды Института экспериментального метеорологического Госкомгидромета*. – 1990. – № 17. – С. 28–32.
198. Rushneck, D. R. Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aroclors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A / D. R. Rushneck, A. Beliveau, B. Fowler, C. Hamilton, D. Hoover, K. Kaye, M. Berg, T. Smith, W. A. Telliard, H. Roman, E. Ruder, L. Ryan // *Chemosphere*. – 2004. – V. 54. – № 1. – P. 79–87.
199. Creaser, C. S. Analytical methods for the determination of non-ortho substituted chlorobiphenyls: A review / C. S. Creaser, F. Krokos, J. R. Startin // *Chemosphere*. – 1992. – V. 25. – № 12. – P. 1981–2008.

200. Schwartz, T. R. Determination of mono- and non-*o,o'*-chlorine substituted polychlorinated biphenyls in aroclors and environmental samples / T. R. Schwartz, D. E. Tillitt, K. P. Feltz, P. H. Peterman // *Chemosphere*. – 1993. – V. 26. – № 8. – P. 1443–1460.
201. Minomo, K. A simplified determination method of dioxin toxic equivalent (TEQ) by single GC/MC measurement of five indicative congeners / K. Minomo, N. Ohtsuka, K. Nojiri, S. Hosono, K. Kawamura // *Analytical Sciences*. – 2011. – V. 27. – P. 421–426.
202. Anderson, J. W. Determination of congeners of polychlorinated biphenyls in reference materials / J. W. Anderson // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1991. – V. 14. – № 6. – P. 369–372.
203. Nikonova, A. A. Rapid chromatography for the determination of polychlorinated biphenyls by GC-MC in environmental monitoring / A. A. Nikonova, A. G. Gorshkov // *Analytical Letters*. – 2011. – V. 44. – P. 1290–1300.
204. Redd, A. V. B. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / A. V. B. Reddy, M. Moniruzzaman, T. M. Aminabhavi // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 358. – P. 1186–1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
205. Keller, J. M. Comparison of five extraction methods for measuring PCBs, PBDEs, organochlorine pesticides, and lipid content in serum / J. M. Keller, R. F. Swarthout, B. K. R. Carlson, J. Yordy, A. Guichard, M. M. Schantz, J. R. Kucklick // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – V. 393. – № 2. – P. 747–760. DOI: 10.1007/s00216-008-2453-6.
206. Poli, D. Single step determination of PCB 126 and 153 in rat tissues by using solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: Comparison with solid phase extraction and liquid/liquid extraction / D. Poli, A. Caglieri, M. Goldoni, A. F. Castoldi, T. Coccini, E. Roda, A. Vitalone, S. Ceccatelli, A. Mutti // *Journal of Chromatography B*. – 2009. – V. 877. – № 8–9. – P. 773–783. DOI: 10.1016/j.jchromb.2009.02.002.

207. Carro, N. Optimization of Soxtec extraction for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in mussel and comparison with Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction, and microwave assisted extraction / N. Carro, I. Garcia, M. Ignacio, A. Mouteira // *Analytical Letters*. – 2012. – V. 45. – № 15. – P. 2161–2175. DOI: 10.1080/00032719.2012.682235.
208. Garcia, I. Assisted solvent extraction and ion-trap tandem mass spectrometry for the determination of polychlorinated biphenyls in mussels. Comparison with other extraction techniques / I. Garcia, M. Ignacio, A. Mouteira, J. Cobas, N. Carro // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 390. – № 2. – P. 729–737. DOI: 10.1007/s00216-007-1680-6.
209. Kashyap, S. M. Recovery of PCBs by liquid-liquid extraction using different solvents and its identification by GM-MS / S. M. Kashyap // *Environment and Ecology*. – 2009. – V. 27. – № 2A. – P. 869–871.
210. Mechlinska, A. Comparison of different extraction techniques of polychlorinated biphenyls from sediments samples / A. Mechlinska, L. Wolska, J. Namiesnik // *Analytical Letters*. – 2010. – V. 43. – № 7–8. – P. 1149–1161. DOI: 10.1080/00032710903518583.
211. Kotz, A. Comparison of extraction methods for determination of PCDD/Fs, PCBs and lipids in food of animal origin and consequences for control of maximum levels / A. Kotz, R. Malisch, K. Wahl, J. Haedrich // *Organohalogen Compounds*. – 2012. – V. 74. – P. 160–163.
212. Pan, M. Evaluation of liquid-liquid extraction methods for the determining the levels of lipids and organochlorine pollutants in human milk / M. Pan, X.-D. Ma, S. Song, J. Zhang, C. Liu, X.-C. Guo // *Analytical Letters*. – 2014. – V. 47. – № 13. – P. 2173–2182. DOI: 10.1080/00032719.2014.900622.
213. Leshchev, S. M. Extraction of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides using polar organic solvent / S. M. Leshchev, N. A. Bunevich, O. V. Shulyakovskaya // *Vesti Natsyyanal'nai Akademii Navuk Belarusi, Seryya Khimichnikh Navuk*. – 2012. – № 1. – P. 47–52.

214. Klees, M. Selective pressurized liquid extraction for the analysis of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil / M. Klees, C. Bogatzki, E. Hiester // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1468. – P. 10–16.
215. Pintado-Herrera, M. G. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments / M. G. Pintado-Herrera, E. Gonzalez-Mazo, P. A. Lara-Martin // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1429. – P. 107–118.
216. Kang, Y. Determination of polychlorinated biphenyls using accelerated solvent extraction / Y. Kang, J. E. Ahn, E. H. Jang, O. Paek, J. Suh, S.-K. Park, S. Park // *Organohalogen Compounds*. – 2013. – V. 75. – P. 383–386.
217. He, J. Determination of semi-volatile organochlorine compounds in the atmosphere of Singapore using accelerated solvent extraction / J. He, R. Balasubramanian, S. Karthikeyan, U. M. Joshi // *Chemosphere*. – 2009. – V. 75. – № 5. – P. 640–648.
218. Ottonello, G. Determination of polychlorinated biphenyls in fish: Optimisation and validation of a method based on accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry / G. Ottonello, A. Ferrari, E. Magi // *Food Chemistry*. – 2014. – V. 142. – P. 327–333.
219. Klees, M. Determination of polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by pressurized liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry in street dust samples / M. Klees, E. Hiester, P. Bruckmann, T. C. Schmidt // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1300. – P. 17–23. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.03.056.
220. Westbom, R. Selective pressurized liquid extraction of polychlorinated biphenyls in sediment / R. Westbom, S. Sparring, L. Cederberg, L.-O. Linderöth, E. Björklund // *Analytical Sciences*. – 2008. – V. 24. – № 4. – P. 531–533.

221. Robinson, E. M. Selective pressurized liquid extraction of pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in a whale earplug (earwax): A novel method for analyzing organic contaminants in lipid-rich matrices / E. M. Robinson, S. Trumble, B. Subedi, R. Sanders, S. Usenko // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1319. – P. 14–20. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.10.023.
222. Haskins, S. D. Novel pressurized solvent extraction vessels for the analysis of polychlorinated biphenyl congeners in avian whole blood / S. D. Haskins, D. G. Kelly, R. D. Weir // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – V. 677. – № 1. – P. 19–23. DOI: 10.1016/j.aca.2009.12.036.
223. Albero, B. Determination of selected organic contaminants in soil by pressurized liquid extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry with in situ derivatization / B. Albero, C. Sanchez-Brunete, E. Miguel, R. A. Perez, J. L. Tadeo // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1248. – P. 9–17. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.078.
224. Antunes, P. Optimization of pressurized liquid extraction (PLE) of dioxin-furans and dioxin-like PCBs from environmental samples / P. Antunes, P. Viana, T. Vinhas, J. L. Capelo, J. Rivera, E.M.S.M. Gaspar // *Talanta*. – 2008. – V. 75. – № 4. – P. 916–925. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.12.042.
225. Norli, H. R. Application of QuEChERS method for extraction of selected persistent organic pollutants in fish tissue and analysis by gas chromatography mass spectrometry / H. R. Norli, A. Christiansen, E. Deribe // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 41. – P. 7234–7241. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.08.050.
226. Sapozhnikova, Y. Multi-class, multi-residue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in fish using fast, low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry / Y. Sapozhnikova, S.J. Lehotay //

- Analytica Chimica Acta. – 2013. – V. 758. – P. 80–92. DOI: 10.1016/j.aca.2012.10.034.
227. Aznar, R. Multiresidue analysis of insecticides and other selected environmental contaminants in poultry manure by gas chromatography/mass spectrometry / R. Aznar, B. Albero, C. Sanchez-Brunete, E. Miguel, J. L. Tadeo // Journal of AOAC International. – 2014. – V. 97. – № 4. – P. 978–986. DOI: 10.5740/jaoacint.SGEAznar.
228. He, Z. Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil and earthworm (*Eisenia fetida*) using a QuEChERS-based method and gas chromatography with tandem MS / Z. He, L. Wang, Y. Peng, M. Luo, W. Wang, X. Liu // Journal of Separation Science. – 2015. – V. 38. – № 21. – P. 3766–3773. DOI: 10.1002/jssc.201500624.
229. Mathews, S. Applying QuEChERS method in screening for polychlorinated biphenyls (PCBs) from raw and wastewater from Gborone (Botswana) and Mafikeng (South Africa) / S. Mathews, K. Sichilongo // International Journal of Environmental Research. – 2016. – V. 10. – № 1. – P. 13–20.
230. Morrison, S. A. Simultaneous extraction and cleanup of high-lipid organs from white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) for multiple legacy and emerging organic contaminants using QuEChERS sample preparation / S. A. Morrison, K. K. Sieve, R. E. Ratajczak, R. B. Bringolf, J. B. Belden // Talanta. – 2016. – V. 146. – P. 16–22.
231. Garcia-Rodriguez, D. Supercritical fluid extraction of polyhalogenated pollutants from aquaculture and marine environmental samples: a review / D. Garcia-Rodriguez, A. M. Carro-Diaz, R. A. Lorenzo-Ferreira // Journal of Separation Science. – 2008. – V. 31. – № 8. – P. 1333–1345. DOI: 10.1002/jssc.200700637.
232. Kawashima, A. Removal of dioxins and dioxin-like PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO<sub>2</sub> extraction and activated carbon treatment / A.

- Kawashima, S. Watanabe, R. Iwakiri, K. Honda // *Chemosphere*. – 2009. – V. 75. – № 6. – P. 788–794. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.057.
233. Miyawaki, T. Development of supercritical carbon dioxide extraction with a solid phase trap for dioxins in soils and sediments / T. Miyawaki, A. Kawashima, K. Honda // *Chemosphere*. – 2008. – V. 70. – № 4. – P. 648–655.
234. Burgess, R. M. Assessment of supercritical fluid extraction use in whole sediment toxicity identification evaluations / R. M. Burgess, S. B. Hawthorne, M. M. Perron, M. G. Cantwell, C. B. Grabanski, D. J. Miller, K. T. Ho, M. A. Pelletier // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2011. – V. 30. – № 4. – P. 819–827.
235. Chikushi, H. Measurement of polychlorinated biphenyls in solid waste such as transformer insulation paper by supercritical fluid extraction and gas chromatography electron capture detection / H. Chikushi, Y. Fujii, K. Toda // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1256. – P. 267–270. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.07.093.
236. Oshita, K. Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant / K. Oshita, M. Takaoka, S.-I. Kitade, N. Takeda, H. Kanda, H. Makino, T. Matsumoto, S. Morisawa // *Chemosphere*. – 2010. – V. 78. – № 9. – P. 1148–1154. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.017.
237. Jia, K. Development of a subcritical fluid extraction and GC-MS validation method for the polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine samples / K. Jia, X. Feng, K. Liu, Y. Han, Y. Xue, C. Xue // *Journal of Chromatography B*. – 2013. – V. 923–924. – P. 37–42. DOI: 10.106/j.jchromb.2013/01.033.
238. Silva, D. J. Treatment of materials contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs): comparison of traditional method and supercritical fluid extraction / D. J. Silva, F. V. Pietri, J. E. F. Moraes, R. C. Bazito, C. G. Pereira // *American Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 3. – № 12A. – P. 891–898. DOI: 10.4236/ajac.2012.312A118.

239. Punin Crespo, M. O. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in seaweed samples / M. O. Punin Crespo, M. A. Lage Yusty // *Chemosphere*. – 2005. – V. 59. – P. 1407–1413.
240. Bayarri, S. PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea / S. Bayarri, L. Turrio Baldassarri, N. Iacovella, F. Ferrara, A. di Domenico // *Chemosphere*. – 2001. – V. 43. – P. 601–610.
241. Liao, W. Supercritical fluid extraction and on-line hydrodechlorination of chlorinated biphenyls catalyzed by polymer-stabilized palladium nanoparticles / W. Liao, Y. Takeshita, C. M. Wai // *Applied Catalysis, B: Environmental*. – 2009. – V. 88. – № 1–2. – P. 173–179.
242. Wang, J. S. Destruction of pentachlorobiphenyl in soil by supercritical CO<sub>2</sub> extraction coupled with polymer-stabilized palladium nanoparticles / J. S. Wang, K. Chiu // *Chemosphere*. – 2009. – V. 75. – № 5. – P. 629–633.
243. Errekaxo, A. Simultaneous extraction of several persistent organic pollutants in sediment using focused ultrasonic solid-liquid extraction / A. Errekaxo, A. Prieto, O. Zuloaga, A. Usobiaga, N. Etxebarria, L. A. Fernandez // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 392. – № 7–8. – P. 1471–1478.
244. Pena-Abaurrea, M. Ultrasound-assisted extraction followed by disposable pipette purification for the determination of polychlorinated biphenyls in small-size biological tissue samples / M. Pena-Abaurrea, V. S. Garcia de la Torre, L. Ramos // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1317. – P. 223–229. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.07.030.
245. Sun, X. Ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction as a cleanup procedure for organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls determination in aquatic samples by gas chromatography with electron capture detection / X. Sun, H. Hu, Z. Zhong, Y. Jin, X. Zhang, Y. Guo // *Journal of Separation Science*. – 2015. – V. 38. – № 4. – P. 626–633. DOI: 10.1002/jssc.201400880.

246. Marku, E. Estimation of an extraction technique for organochlorinated contaminants in biota and marine samples / E. Marku, A. Nuro, D. Bishyti, B. Haxhiaj // *Journal of Environmental Protection and Ecology*. – 2010. – V. 11. – № 1. – P. 83–94.
247. Perez, R. A. Gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry for analysis of selected polyhalogenated pollutants in plants. Comparison of extraction methods / R. A. Perez, J. L. Tadeo, B. Albero, E. Miguel, C. Sanchez-Brunete // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 405. – № 1. – P. 389–400. DOI: 10.1007/s00216-012-6465-x.
248. Rocco, G. Determination of polychlorinated biphenyls in biosolids using continuous ultrasound-assisted pressurized solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry / G. Rocco, C. Toledo, I. Ahumada, B. Sepulveda, A. Canete, P. Richter // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1193. – № 1–2. – P. 32–36. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.04.020.
249. Dukyoung, L. Ultrasound-assisted soil washing processes using organic solvents for the remediation of PCBs-contaminated soils / L. Dukyoung, S. Younggyu // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – V. 80. – 105825. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105825.
250. Otake, T. Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish / T. Otake, Y. Aoyagi, M. Numata, T. Yarita // *Journal of AOAC International*. – 2008. – V. 91. – № 5. – P. 1124–1129.
251. Wang, P. Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples / P. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, T. Wang, X. Li, L. Ding, G. Jiang // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – V. 663. – № 1. – P. 43–48. DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.035.
252. Tapie, N. Fast and efficient extraction methods for the analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in biological

- matrices / N. Tapie, H. Budzinski, K. Menach // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 391. – № 6. – P. 2169–2177. DOI: 10.1007/s00216-008-2148-z.
253. Bruzzoniti, M. C. Fast low-pressure microwave assisted extraction and gas chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in soil samples / M. C. Bruzzoniti, R. Maina, V. Tumiatti, C. Sarzanini, L. Rivoira, R. M. De Carlo // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1265. – P. 31–38. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.089.
254. Carro, N. Microwave-assisted extraction, membrane-assisted solvent extraction combined with gas chromatography/electron-capture detection applied to the analysis of polychlorinated biphenyls in bivalve mollusks / N. Carro, I. Garcia, M. Ignacio, A. Mouteira // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 89. – № 8–12. – P. 759–774. DOI: 10.1080/03067310802610250.
255. Shi, X. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in seawater samples by membrane-assisted solvent extraction combined with gas chromatography – electron capture detector and gas chromatography – tandem mass spectrometry / X. Shi, Z. Tang, A. Sun, L. Zhou, J. Zhao, D. Li, J. Chen, D. Pan // *Journal of Chromatography B*. – 2014. – V. 972. – P. 58–64. DOI: 10.1016/j.chromb.2014.09.036.
256. Tarola, A. M. Determination of polychlorinated biphenyl congeners in water by liquid-liquid microextraction procedure and gas chromatography / A. M. Tarola, R. Preti // *Analytical Letters*. – 2010. – V. 43. – № 6. – P. 941–948. DOI: 10.1080/00032710903491054.
257. Dasgupta, S. Extraction of pesticides, dioxin-like PCBs and PAHs in water based commodities using liquid-liquid microextraction and analysis by gas chromatography-mass spectrometry / S. Dasgupta, K. Banerjee, S. Utture, P. Kusari, S. Wagh, K. Dhumal, S. Kolekar, P. G. Adsule // *Journal of*

- Chromatography A. – 2011. – V. 1218. – P. 6780–6791. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.07.043.
258. Li, G. Determination of polychlorinated biphenyls in water using dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / G. Li, L. Zhang, Z. Zhang // *Journal of Chromatography A.* – 2008. – V. 1204. – P. 119–122.
259. Bayen, S. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls: dynamic aspects and analytical challenges associated with their speciation / S. Bayen, J. Buffle // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* – 2009. – V. 89. – № 4. – P. 277–292.
260. Rezaei, F. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water / F. Rezaei, A. Bidari, A. P. Birjandi, H.M.R. Milani, Y. Assadi // *Journal of Hazardous materials.* – 2008. – V.158. – № 2–3. – P. 621–627.
261. Liu, X. Dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in milk / X. Liu, A. Zhao, A. Zhang, H. Liu, W. Xiao, C. Wang, X. Wang // *Journal of Separation Science.* – 2011. – V. 34. – № 9. – P. 1084–1090.
262. Matsadiq, G. Quantification of multi-residue levels in peach juices, pulps and peels using dispersive liquid-liquid microextraction based on floating organic droplet coupled with gas chromatography-electron capture detection / G. Matsadiq, H.-L. Hu, H.-B. Ren, Y.-W. Zhou, L. Liu, J. Cheng // *Journal of Chromatography B.* – 2011. – V. 879. – № 22. – P. 2113–2118.
263. Zhang, C. Rapid and sensitive analysis of polychlorinated biphenyls and acrilamide in food samples using ionic liquid-based in situ dispersive liquid-liquid microextraction coupled to headspace gas chromatography / C. Zhang, C. Cagliero, S. A. Pierson, J. L. Anderson // *Journal of Chromatography A.* – 2017. – V. 1481. – P. 1–11.

264. Dai, L. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet for the determination of polychlorinated biphenyls in aqueous samples / L. Dai, J. Cheng, G. Matsadiq, L. Liu, J.-K. Li // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – V. 674. – № 2. – P. 201–205.
265. Krylov, A. V. Microextraction preconcentration of impurities with the dispersion of the extractant and capillary collection of the extract / A. V. Krylov, V. A. Krylov, L. V. Bochkareva, P. V. Mosyagin, Yu. O. Matkivskaya // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67. – № 3. – P. 207–213.
266. Ozcan, S. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / S. Ozcan // *Journal of Separation Science*. – 2011. – V. 34. – № 5. – P. 574–584. DOI: 10.1002/jssc.201000623.
267. Erger, C. Multicomponent trace analysis of organic xenobiotics in surface water containing suspended particular matter by solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry / C. Erger, P. Balsaa, F. Werres, T. C. Schmidt // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1249. – P. 181–189.
268. Bizkarguenaga, E. Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater / E. Bizkarguenaga, O. Ros, A. Iparraguirre, P. Navarro, A. Vallejo, A. Usobiaga, O. Zuloaga // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1247. – P. 104–117.
269. Terzopoulou, E. A multi-residue method for the determination of 70 organic micropollutants in surface waters by solid-phase extraction followed by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry / E. Terzopoulou, D. Voutsas, G. Kaklamanos // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – V. 22. – № 2. – P. 1095–1112.
270. Li, X. Y. Simultaneous determination of organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water by solid phase

- disk extraction-ultrasonic desorption and GCMS / X. Y. Li, Y. T. Zhang, L. Zhang, J. Y. Gui, C. L. Zhang // *Asian Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 27. – № 2. – P. 544–546.
271. Zhang, Z. Optimized determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sheep serum by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry / Z. Zhang, S. M. Rhind // *Talanta*. – 2011. – V. 84. – № 2. – P. 487–493.
272. Salihovic, S. A rapid method for screening of the Stockholm Convention POPs in small amounts of human plasma using SPE and HRGC/HRMS / S. Salihovic, L. Mattioli, G. Lindstroem, L. Lind, P. M. Lind, B. van Bavel // *Chemosphere*. – 2012. – V. 86. – № 7. – P. 747–753.
273. Yang, F. Solid phase extraction with pyrenebutyric acid-bonded silica for analysis of polychlorinated biphenyls in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry / F. Yang, S. Jin, D. Meng, Y. Xu // *Chemosphere*. – 2010. – V. 81. – № 8. – P. 1000–1005.
274. Xing, H.-Z. Feasibility of hydrofluoric acid etched sand particles for enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace levels in environmental water samples / H.-Z. Xing, X.-F. Chen, X. Wang, M.-L. Wang, R.-S. Zhao // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2014. – V. 406. – № 15. – P. 3787–3793.
275. Wang, L. Carbon nanotube sponges as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace levels in environmental water samples / L. Wang, X. Wang, J.-B. Zhou, R.-S. Zhao // *Talanta*. – 2016. – V. 160. – P. 79–85.
276. Abdel, S. M. Novel application of modified multiwalled carbon nanotubes as a solid phase extraction adsorbent for the determination of polyhalogenated organic pollutants in aqueous solution / S. M. Abdel, R. Burk // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 390. – № 8. – P. 2159–2170.

277. Li, F. High performance solid-phase extraction cleanup method coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for analysis of polychlorinated naphthalenes and dioxin-like polychlorinated biphenyls in complex samples / F. Li, J. Jin, D. Tan, J. Xu, Dhanjai, Y. Ni, H. Zhang, J. Chen // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1448. – P. 1–8.
278. Jia, S. Hexagonal boron nitride nanosheets as adsorbents for solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from water samples / S. Jia, Z. Wang, N. Ding, W.Y.-L. Elaine, X. Chen, G. Qiu, C.T.-W. Dominic // *Analytica Chimica Acta*. – 2016. – V. 936. – P. 123–129.
279. Zhou, Q. Solid phase extraction with silicon dioxide microspheres for the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental water samples prior to gas chromatography with electron capture detector / Q. Zhou, W. Wu, J. Xiao // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 93. – № 8. – P. 894–905.
280. Zhou, Q. Investigation of the applicability of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array for enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace level in environmental water samples / Q. Zhou, Y. Huang, G. Xie // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – V. 1237. – P. 24–29.
281. Johnson, R. Determination of persistent organic polluting polychlorinated biphenyls (PCB) congeners in water utilizing automated SPE and GC/ECD in the parts per trillion range / R. Johnson, M. Ebitson, W. Jones, D. Gallagher // *Organohalogen compounds*. – 2010. – V. 72. – P. 172–174.
282. Fenster, J. Determining polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in water utilizing automated SPE / J. Fenster // *Organohalogen Compounds*. – 2011. – V. 73. – P. 657–658.
283. Wittsiepe, J. Determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in small volumes of human blood by high-throughput on-line SPE-LVI-GC-HRMS / J. Wittsiepe, M. Nestola, M. Kohne, P. Zinn, M. Wilhelm // *Journal of Chromatography B*. – 2014. – V. 945–946. – P. 217–224.

284. Han, L. Streamlined sample cleanup using combined dispersive solid-phase extraction and in-vial filtration for analysis of pesticides and environmental pollutants in shrimp / L. Han, Y. Sapozhnikova, S.J. Lehotay // *Analytica Chimica Acta*. – 2014. – V. 827. – P. 40–46.
285. Lu, D. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in fishery and aquaculture products using sequential solid phase extraction and large volume injection gas chromatography/tandem mass spectrometry / D. Lu, Y. Lin, C. Feng, D. Wang, X. Qiu, Y. Jin, L. Xiong, Y. Jin, G. Wang // *Journal of Chromatography B*. – 2014. – V. 945–946. – P. 75–83.
286. Guo, Y. Primary secondary amine as a sorbent material in dispersive solid-phase extraction clean-up for the determination of indicator polychlorinated biphenyls in environmental water samples by gas chromatography with electron capture detection / Y. Guo, H. Hu, T. Li, L. Xue, X. Zhang, Z. Zhong, Y. Zhang, Y. Jin // *Journal of Separation Science*. – 2017. – V. 40. – № 16. – P. 3279–3288.
287. Al-Alam, J. A multiresidue method for the analysis of 90 pesticides, 16 PAHs, and 22 PCBs in honey using QuEChERS-SPME / J. Al-Alam, Z. Fajloun, A. Chbani, M. Millet // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2017. – V. 409. – № 21. – P. 5157–5169.
288. Fu, M. Ultrathin-shell boron nitride hollow spheres as sorbent for dispersive solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples / M. Fu, H. Xing, X. Chen, F. Chen, C.-M.L. Wu, R. Zhao, C. Cheng // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1369. – P. 181–185.
289. Han, L. Evaluation of a new carbon/zirconia-based sorbent for the cleanup of food extracts in multiclass analysis of pesticides and environmental contaminants / L. Han, Y. Sapozhnikova, J. Matarrita // *Journal of Separation Science*. – 2016. – V. 39. – № 23. – P. 4592–4602.
290. Diao, C. Evaluation of magnetic matrix solid-phase dispersion for the determination of polychlorinated biphenyls in water samples by gas chromatography with electron capture detection / C. Diao, X. Yu, C. Li, X. Yang,

- A. Sun, R. Liu // *Journal of Separation Science*. – 2016. – V. 39. – № 10. – P. 1926–1934.
291. Diao, C. Magnetic matrix solid phase dispersion assisted dispersive liquid liquid microextraction of ultra trace polychlorinated biphenyls in water prior to GC-ECD determination / C. Diao, C. Li, X. Yang, A. Sun, R. Liu // *Microchimica Acta*. – 2016. – V. 183. – № 3. – P. 1261–1268.
292. Lin, S. Selective dispersive solid phase extraction-chromatography tandem mass spectrometry based on aptamer-functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub> for the determination of polychlorinated biphenyls / S. Lin, N. Gan, Y. Cao, Y. Chen, Q. Jiang // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1446. – P. 34–40.
293. Liu, H. Application of a multifunctional magnetic mesoporous material for seafood samples clean-up prior to the determination of highly chlorinated polychlorinated biphenyls / H. Liu, J. Zhang, N. Gan, Y. Chen, J. Huang, Y. Cao, T. Li, H. Lan // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 183–189.
294. Cao, X. Ultrasound-assisted magnetic SPE based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-grafted grapheme for the determination of polychlorinated biphenyls in water samples / X. Cao, J. Chen, X. Ye, F. Zhang, L. Shen, W. Mo // *Journal of Separation Science*. – 2013. – V. 36. – № 21-22. – P. 3579–3585.
295. Karamani, A. A. Zero-valent iron/iron oxide-oxyhydroxide/grapheme as a magnetic sorbent for the enrichment of polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons and phthalates prior to gas chromatography-mass spectrometry / A. A. Karamani, A. P. Douvalis, C. D. Stalikas // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1271. – № 1. – P. 1–9.
296. Fan, Y.-H. Facile preparation of hexadecyl-functionalized magnetic core-shell microsphere for the extraction of polychlorinated biphenyls in environmental waters / Y.-H. Fan, S.-W. Zhang, X.-S. Li, Y. Zhang, S.-H. Qi, S.-B. Qin // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2017. – V. 409. – № 13. – P. 3337–3346.

297. Synaridou, M.-E. S. Evaluation of magnetic nanoparticles to serve as solid-phase extraction sorbents for the determination of endocrine disruptors in milk samples by gas chromatography mass spectrometry / M.-E. S. Synaridou, V. A. Sakkas, C. D. Stalikas, T. A. Albanis // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1348. – P. 71–79.
298. Liao, Q. G. Chitosan-poly(*m*-phenylenediamine)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from water samples / Q. G. Liao, D. G. Wang, L. G. Luo // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2014. – V. 406. – № 29. – P. 7571–7579.
299. Perez, R. A. Application of magnetic iron oxide nanoparticles for the analysis of PCBs in water and soil leachates by gas chromatography-tandem mass spectrometry / R. A. Perez, B. Albero, J. L. Tadeo, E. Molero, C. Sanchez-Brunete // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2015. – V. 407. – № 7. – P. 1913–1924.
300. Chen, X. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MOF core-shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples / X. Chen, N. Ding, H. Zang, H. Yeung, R.-S. Zhao, C. Cheng, J. Liu, T.-W. D. Chan // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1304. – P. 241–245.
301. Li, Q.-L. Magnetic metal-organic nanotubes: An adsorbent for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental and biological samples / Q.-L. Li, L.-L. Wang, X. Wang, M.-L. Wang, R.-S. Zhao // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1449. – P. 39–47.
302. Tian, Y. Magnetic solid phase extraction based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-CTS nanoadsorbent for the sensitive detection of trace polychlorinated biphenyls in environmental water samples / Y. Tian, Z. Xu, Y. Yang, D. Wang, Z. Liu, X. Si // *Microchemical Journal*. – 2022. – V. 172. – 106947. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106947.
303. Hawthorne, S. B. Solid-phase-Microextraction measurement of 62 polychlorinated biphenyl congeners in milliliter sediment pore water samples and

- determination of KDOC values / S. B. Hawthorne, C. B. Grabanski, D. J. Miller // *Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 81. – № 16. – P. 6936–6943.
304. Lu, X. Predicting bioavailability of PAHs and PCBs with porewater concentrations measured by solid-phase microextraction fibers / X. Lu, A. Skwarski, B. Drake, D. Reible Danny // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2011. – V. 30. – № 5. – P. 1109–1116.
305. Maruya, K. A. A passive sampler based on solid phase microextraction (SPME) for sediment-associated organic pollutants: Comparing freely-dissolved concentration with bioaccumulation / K. A. Maruya, W. Lao, D. Tsukada, D. W. Diehl // *Chemosphere*. – 2015. – V. 137. – P. 192–197.
306. Mokbel, H. Simultaneous analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air samples by using accelerated solvent extraction (ASE) and solid-phase micro-extraction (SPME) coupled to gas chromatography dual electron capture detection / H. Mokbel, D. Al, J. Enaam, A. Elmoll, C. Liaud, M. Millet // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – № 8. – P. 8053–8063.
307. Liu, L. Novel polymer monolith microextraction using a poly-(methyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) monolith and its application to the determination of polychlorinated biphenyls in water samples / L. Liu, J. Cheng, G. Matsadiq, J.-K. Li // *Chemosphere*. – 2011. – V. 83. – № 10. – P. 1307–1312.
308. L'Homme, B. Miniaturized sample preparation for the measurement of selected OCPs and PCBs in low volume of blood by GC-MS/MS / B. L'Homme, J.-F. Focant // *Organohalogen compounds*. – 2014. – V. 76. – P. 1336–1339.
309. Prieto, A. Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography-mass spectrometry analysis / A. Prieto, S. Schrader, M. Moeder // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – V. 1217. – № 38. – P. 6002–6011.

310. Yang, L. Self-made microextraction by packed sorbent device for the cleanup of polychlorinated biphenyls from bovine serum / L. Yang, Q. Han, S. Cao, J. Yang, J. Zhao, M. Qin, M. Ding // *Journal of Separation Science*. – 2016. – V. 39. – № 8. – P. 1518–1523.
311. Wang, G. Exploration of metal-organic framework MOF-177 coated fibers for headspace solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons / G. Wang, Y. Lei, H. Song // *Talanta*. – 2015. – V. 144. – P. 369–374.
312. Tzatzarakis, M. N. Rapid method for the simultaneous determination of DDTs and PCBs in hair of children by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HSSPME/GC-MS) / M. N. Tzatzarakis, E. G. Barbounis, M. P. Kavvalakis, E. Vakonaki, E. Renieri, A. I. Vardavas, A. M. Tsatsakis // *Drug Testing and Analysis*. – 2014. – V. 6. – № S1. – P. 85–92.
313. Zhang, M. Determination of Aroclor 1260 in soil samples by gas chromatography with mass spectrometry and solid-phase microextraction / M. Zhang, G. P. Jackson, N. A. Kruse, J. R. Bowman, P. de B. Harrington // *Journal of Separation Science*. – 2014. – V. 37. – № 19. – P. 2751–2756.
314. Ping, X.-Y. Headspace solid phase microextraction procedure for the detection of polychlorinated biphenyls in seawater sample / X.-Y. Ping, Y.-L. Wang // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – V. 316–317. – P. 383–386.
315. Zhang, M. Field analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil using solid-phase microextraction (SPME) and a portable gas chromatography-mass spectrometry system / M. Zhang, N. A. Kruse, J. R. Bowman, G. P. Jackson // *Applied Spectroscopy*. – 2016. – V. 70. – № 5. – P. 785–793.
316. Zang, H. Hollow fiber-protected metal-organic framework materials as micro-solid-phase extraction adsorbents for the determination of polychlorinated biphenyls in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry / H. Zang, J.-P. Yuan, X.-F. Chen, C.-A. Liu, C.-G. Cheng, R.-S. Zhao // *Analytical Methods*. – 2013. – V. 5. – № 18. – P. 4875–4882.

317. Li, Q.-L. Feasibility of metal-organic nanotubes  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{triazolate})_2]^+$ -coated fibers for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in water samples / Q.-L. Li, X. Wang, Y.-L. Liu, X.-F. Chen, M.-L. Wang, R.-S. Zhao // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1374. – P. 58–65.
318. Sheng, W.-R. Cadmium (II)-based metal-organic nanotubes as solid-phase microextraction coating for ultratrace-level analysis of polychlorinated biphenyls in seawater samples / W.-R. Sheng, Y. Chen, S.-S. Wang, X.-L. Wang, M.-L. Wang, R.-S. Zhao // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 408. – № 29. – P. 8289–8297.
319. Lv, F. A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC-MS / F. Lv, N. Gan, J. Huang, F. Hu, Y. Cao, Y. Zhou, Y. Dong, L. Zhang, S. Jiang // *Microchimica Acta*. – 2017. – V. 184. – № 8. – P. 2561–2568.
320. Zhang, D. A novel fiber with phenyl-functionalized MSU (Michigan State University) coating for solid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography for preconcentration and determination of trace polychlorinated biphenyls in environmental water samples / D. Zhang, L. Xue, Q. Zhu, X. Du // *Analytical Letters*. – 2013. – V. 46. – № 14. – P. 2290–2301.
321. Mehdinia, A. Enhancing extraction rate in solid-phase microextraction by using nano-structured polyaniline coating / A. Mehdinia, M. F. Mousavi // *Journal of Separation Science*. – 2008. – V. 31. – № 20. – P. 3565–3572.
322. Wang, Y. A novel fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography for quantitative determination of polychlorinated biphenyls in water samples / Y. Wang, Y. Li, J. Zhang, S. Xu, S. Yang, C. Sun // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 646. – № 1–2. – P. 78–84.

323. Yang, Y. Electrodeposition of gold nanoparticles onto an etched stainless steel wire followed by a self-assembled monolayer of octanedithiol as a fiber coating for selective solid-phase microextraction / Y. Yang, Y. Li, H. Liu, X. Wang, X. Du // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1372C. – P. 25–33.
324. Joshi, M. D. Determination of polychlorinated biphenyls in ocean water and bovine milk using crosslinked polymeric ionic liquid sorbent coatings by solid-phase microextraction / M. D. Joshi, T. D. Ho, W. T. S. Cole, J. L. Anderson // *Talanta*. – 2014. – V. 118. – P. 172–179.
325. Li, J. Stainless steel fiber coated with poly(1-hexyl-3-vinylimidazolium) bromide for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls from water samples prior to their quantitation by GC / J. Li, F. Wang, J.-F. Wu, G.-C. Zhao // *Microchimica Acta*. – 2017. – V. 184. – № 8. – P. 2621–2628.
326. Liu, Y.-L. Sensitive determination of polychlorinated biphenyls in environmental water samples by headspace solid-phase microextraction with bamboo charcoal iron oxide black fibers prior to gas chromatography with tandem mass spectrometry / Y.-L. Liu, X.-F. Chen, X. Wang, J.-B. Zhou, R.-S. Zhao // *Journal of Separation Science*. – 2014. – V. 37. – № 12. – P. 1496–1502.
327. Su, L. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water / L. Su, N. Zhang, J. Tang, L. Zhang, X. Wu // *Analytica Chimica Acta*. – 2021. – V. 1186. – 339120. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339120.
328. David, F. Stir bar sorptive extraction for trace analysis / F. David, P. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1152. – P. 54–69.
329. Feng, L. Determination of trace polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water samples through large-volume stir bar sorptive extraction method with thermal desorption gas chromatography / L. Feng, S. Zhang, G. Zhu, M. Li, J. Liu // *Journal of Separation Science*. – 2017. – V. 40. – № 23. – P. 4583–4590.

330. Ochiai, N. Stir bar sorptive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides in river water / N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, Y. Takazawa // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – № 39. – P. 6851–6860.
331. Martinez-Parreno, M. Analysis of 51 persistent organic pollutants in soil by means of ultrasonic solvent extraction and stir bar sorptive extraction GC-MS / M. Martinez-Parreno, J. Llorca-Porcel, I. Valor // *Journal of Separation Science*. – 2008. – V. 31. – № 20. – P. 3620–3629.
332. Prieto, A. Simultaneous preconcentration of a wide variety of organic pollutants in water samples. Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction / A. Prieto, O. Telleria, N. Etxebarria, L. A. Fernandez, A. Usobiaga, O. Zuloaga // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1214. – № 1–2. – P. 1–10.
333. Hu, C. Simultaneous determination of polar and apolar compounds in environmental samples by a polyaniline/hydroxyl multi-walled carbon nanotubes composite-coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography / C. Hu, M. He, B. Chen, B. Hu // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1394. – P. 36–45.
334. Lei, Y. Polyaniline/cyclodextrin composite coated stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the analysis of trace polychlorinated biphenyls in environmental waters / Y. Lei, M. He, B. Chen, B. Hu // *Talanta*. – 2016. – V. 150. – P. 310–318.
335. Lin, S. Magnetic metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with GC-MS for the determination of polychlorinated biphenyls in fish samples / S. Lin, N. Gan, L. Qiao, J. Zhang, Y. Cao, Y. Chen // *Talanta*. – 2015. – V. 144. – P. 1139–1145.
336. Lin, S. Aptamer-functionalized stir-bar sorptive extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for selective enrichment and determination of

- polychlorinated biphenyls in fish samples / S. Lin, J. Zhang, Y. Cao, N. Gan, L. Qiao, Y. Chen // *Talanta*. – 2016. – V. 149. – P. 266–274.
337. Gallart-Mateu, D. Hard cap espresso extraction-stir bar preconcentration of polychlorinated biphenyls in soil and sediments / D. Gallart-Mateu, A. Pastor, M. de la Guardia, S. Armenta, F.A. Esteve-Turrillas // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – V. 952. – P. 41–49.
338. Tehrani, R. Transformation of hydroxylated derivatives of 2,5-dichlorobiphenyl and 2,4,6-trichlorobiphenyl by *Burkholderia xenovorans* LB400 / R. Tehrani, M. M. Lyv, B. V. Aken // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2014. – V. 21. – P. 6334–6345. DOI 10.1007/s11356-013-1629-6.
339. Li, C. Photochemical formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) from decachlorobiphenyl (PCB-209) on solids/air interface / C. Li, J. Liu, N. Wu, X. Pan, J. Feng, G. Al-Basher, A.A. Allam, R. Qu, Z. Wang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – V. 378. – P. 120758. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120758.
340. Marek, R. F. Discovery of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in Sediment from a Lake Michigan Waterway and Original Commercial Aroclors / R. F. Marek, A. Martinez, K. C. Hornbuckle // *Environmental Science Technology*. – 2013. – V. 47. – № 15. – P. 8204–8210. DOI: 10.1021/es402323c.
341. Sun, J. Detection of methoxylated and hydroxylated polychlorinated biphenyls in sewage sludge in China with evidence for their microbial transformation / J. Sun, L. Zhu, L. Pan, Z. Wei, Y. Song, Y. Zhang, L. Qu, Y. Zhan // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 1–9. DOI: 10.1038/srep29782
342. Rezek, J. Hydroxy-PCBs, Methoxy-PCBs and Hydroxy-Methoxy-PCBs: Metabolites of Polychlorinated Biphenyls Formed In Vitro by Tobacco Cells / J. Rezek, T. Macek, M. Mackova, J. Triska, K. Ruzickova // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – V. 42. – № 15. – P. 5746–5751. DOI: 10.1021/es800445h.

343. Quinete, N. Analytical approaches for the determination of PCB metabolites in blood: a review / N. Quinete, T. Schettgen, J. Bertram, T. Kraus // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2014. – V. 406. – № 25. – P. 6151–6164. DOI: 10.1007/s00216-014-7922-5
344. Hovander, L. Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma / L. Hovander, T. Malmberg, M. Athanasiadou, I. Anhanassiadis, S. Rahm, A. Bergman, W.E. Klasson // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2002. – V. 42. – P. 105–117.
345. Seeger, M. Degradation of chlorobiphenyls catalyzed by the bph-encoded biphenyl-2,3-dioxygenase and biphenyl-2,3-dihydrodiol-2,3-dehydrogenase of *Pseudomonas* sp. LB400 / M. Seeger, K.N. Timmis, B. Hofer // *FEMS Microbiology Letters*. – 1995. – V. 133. – P. 259–264.
346. Lu, Z. Stereoselective Formation of Mono- and Dihydroxylated Polychlorinated Biphenyls by Rat Cytochrome P450 2B1 / Z. Lu, I. Kania-Korwel, H.-J. Lehmler, C. S. Wong // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – V. 47. – № 21. – P. 12184–12192. DOI: 10.1021/es402838f.
347. Mizutani, T. Sulfur-containing metabolites of chlorobiphenyl isomers, a comparative study / T. Mizutani, K. Yamamoto, K. Tajima // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1978. – V. 26. – № 4. – P. 862–866.
348. Haraguchi, K. Capillary gas chromatographic analysis of methylsulfone metabolites of polychlorinated biphenyls retained in human tissues / K. Haraguchi, H. Kuroki, Y. Masuda // *Journal of Chromatography A*. – 1986. – V. 361. – P. 239–252.
349. Haraguchi, K. Occurrence and distribution of chlorinated aromatic methylsulfones and sulfoxides in biological samples / K. Haraguchi, H. Kuroki, Y. Masuda // *Chemosphere*. – 1989. – V. 19. – № 1–6. – P. 487–492.
350. Masuda, Y. PCB and PCDF congeners in the blood and tissues of yusho and yu-cheng patients / Y. Masuda, H. Kuroki, K. Haraguchi, J. Nagayama // *Environmental Health Perspectives*. – 1985. – V. 59. – P. 53–58.

351. Dhakal, K. Identification of sulfated metabolites of 4-chlorobiphenyl (PCB-3) in the serum and urine of male rats / K. Dhakal, X. He, H.-J. Lehmler, L. M. Teesch, M. W. Duffel, L. W. Robertson // *Chemical Research in Toxicology*. – 2012. – V. 25. – № 12. – P. 2796–2804.
352. Haraguchi, K. PCB and PCB methyl sulfones in selected groups of seals from Swedish waters / K. Haraguchi, M. Athanasiadou, A. Bergman, L. Hovander, S. Jensen // *Ambio*. – 1992. – V. 21. – № 8. – P. 546–549.
353. Bergman, A. PCB and PCB methyl sulfones in mink treated with PCB and various PCB fractions / A. Bergman, M. Athanasiadou, S. Bergek, K. Haraguchi, S. Jensen, E. Klasson-Wehler // *Ambio*. – 1992. – V. 21. – № 8. – P. 570–576.
354. Letcher, R. J. Geographical distribution and identification of methyl sulfone PCB and DDE metabolites in pooled polar bear (*Ursus maritimus*) adipose tissue from western hemisphere Arctic and Subarctic regions / R. J. Letcher, R. J. Norstrom, A. Bergman // *Science of the Total Environment*. – 1995. – V. 160/161. – P. 409–420.
355. Weistrand, C. Organochlorine compounds in blood plasma from potentially exposed workers: PCB, PCN, PCDD/PCDF, HCB and methylsulphonyl metabolites of PCB / C. Weistrand, K. Noren, A. Nilsson // *Environmental Science and Pollution Research*. – 1997. – V. 4. – № 1. – P. 2–9.
356. Kato, Y. Reduction of serum thyroxine concentrations by methylsulfonyl metabolites of tetra-, penta- and hexachlorinated biphenyls in male sprague-dawley rats / Y. Kato, K. Haraguchi, T. Shibahara, S. Yumoto, Y. Masuda, R. Kimura // *Chemosphere*. – 2000. – V. 40. – № 9–11. – P. 1233–1240.
357. Haraguchi, K. Tissue Distribution of Methylsulfonyl Metabolites Derived from 2,2',4,5,5'-Penta- and 2,2'3,4',5'6-Hexachlorobiphenyls in Rats / K. Haraguchi, Y. Kato, R. Kimura, Y. Masuda // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1999. – V. 37. – № 1. – P. 135–142.
358. Jia, R.-Y. Inhibition of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) on sulfotransferases (SULTs) / R.-Y. Jia, Z.-P. Zhang, G.-Q. Qin, W. Zhang, K.

- Yang, Y.-Z. Liu, C. Jiang, Z.-Z. Fang // *Environmental Pollution*. – 2021. – V. 291. – 118214. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118214.
359. Duffel, M. W. Human hepatic microsomal sulfatase catalyzes the hydrolysis of polychlorinated biphenyl sulfates: A potential mechanism for retention of hydroxylated PCBs / M. W. Duffel, K. Tuttle, H.-J. Lehmler, L. W. Robertson // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2021. – V. 88. – 103757. DOI: 10.1016/j.etap.2021.103757.
360. Li, X. An efficient approach to sulfate metabolites of polychlorinated biphenyls / X. Li, S. Parkin, M.W. Duffel, L.W. Robertson, H.-J. Lehmler // *Environment International*. – 2010. – V. 36. – № 8. – P. 843–848.
361. Grimm, F. A. Sulfated metabolites of polychlorinated biphenyls are high-affinity ligands for the Thyroid hormone transport protein transthyretin / F. A. Grimm, H.-J. Lehmler, X. He, L. W. Robertson, M. W. Duffel // *Environmental Health Perspectives*. – 2013. – V. 121. – № 6. – P. 657–662.
362. De Kok, A. Gas and liquid chromatography of hydroxybiphenyls, chlorinated hydroxybiphenyls and several types of halogenated derivatives. I. Capillary gas chromatography and mass spectrometry / A. De Kok, E. Rijnierse, M. Amoureux, R. B. Geerdink, U. A. Th. Brinkman // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 1987. – V. 29. – P. 227–247.
363. Zenkevich, I. G. Using new structurally related additive schemes in the precalculation of gas chromatographic retention indices of polychlorinated hydroxybiphenyls on HP-5 stationary phase / I. G. Zenkevich, M. Moeder, G. Koeller, S. Schrader // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1025. – P. 227–236.
364. Safe, S. Synthesis and characterization of hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) identified in human serum / S. Safe, K. Washburn, T. Zacharewski, T. Phillips // *Chemosphere*. – 1995. – V. 31. – № 4. – P. 3017–3023.

365. Hovander, L. Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma / L. Hovander, T. Malmberg, M. Athanasiadou, I. Anhanassiadis, S. Rahm, A. Bergman, W.E. Klasson // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2002. – V. 42. – P. 105–117.
366. van't Erve, T. J. Trimethylsilyldiazomethane: A safe non-explosive, cost effective and less-toxic reagent for phenol derivatization in GC applications / T. J. van't Erve, R. H. Rautiainen, L. W. Robertson, G. Luthe // *Environment International*. – 2010. – V. 36. – № 8. – P. 835–842. DOI: 10.1016/j.envint.2010.02.011.
367. Castro-Puyana, M. Rapid and simultaneous determination of polychlorinated biphenyls and their main metabolites (hydroxylated and methyl sulfonyl) by gas chromatography coupled to mass spectrometry: Comparison of different ionisation modes / M. Castro-Puyana, L. Herrero, M.J. González, B. Gómara // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 787. – P. 148–154. DOI: 10.1016/j.aca.2013.05.045.
368. Abraham, V. M. Determination of hydroxylated polychlorinated biphenyls by ion trap gas chromatography – tandem mass spectrometry / V. M. Abraham, B. C. Lynn Jr. // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – V. 790. – P. 131–141.
369. Bergman, A. Synthesis and mass spectrometry of some methoxylated PCB / A. Bergman, W. Klasson, H. Kuroki, A. Nilsson // *Chemosphere*. – 1995. – V. 30. – № 10. – P. 1921–1938.
370. Kania-Korwel, I. Gas chromatographic separation of methoxylated polychlorinated biphenyl atropisomers / I. Kania-Korwel, S. M. Vyas, Y. Song, H.-J. Lehmler // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1207. – № 1–2. – P. 146–154. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.08.044.
371. Kania-Korwel, I. Gas Chromatographic Analysis with Chiral Cyclodextrin Phases Reveals the Enantioselective Formation of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls by Rat Liver Microsomes / I. Kania-Korwel, M. W. Duffel, H.-J.

- Lehmler // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V. 45. – № 22. – P. 9590–9596. DOI: 10.1021/es2014727.
372. Stalling, D. L. Preparation, separation and identification of trimethylsilyl derivatives on hydroxylated PCBs and chlorophenols / D. L. Stalling, J. W. Hogan // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1978. – V. 20. – № 1. – P. 35–43.
373. Triska, J. Isolation and identification of intermediates from biodegradation of low chlorinated biphenyls (Delor-103) / J. Triska, G. Kuncova, M. Mackova, H. Novakova, J. Paasivirta, M. Lahtipera, N.V. Vrchotova // *Chemosphere*. – 2004. – V. 54. – № 6. – P. 725–733.
374. Bergman, A. Methylthio- and methylsulfonylpolychlorobiphenyls: synthesis and studies of correlations between structure and fragmentation pattern on electron impact / A. Bergman, B. Jansson, I. Bamford // *Biological Mass Spectrometry*. – 1980. – V. 7. – № 1. – P. 20–27.
375. Buser, H.-R. Determination of methylthio-substituted polychlorinated aromatic compounds using gas chromatography/mass spectrometry / H.-R. Buser // *Analytical Chemistry*. – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 2801–2806.
376. Buser, H.-R. Determination of methyl sulfone-substituted polychlorobiphenyls by mass spectrometric techniques with application to environmental samples / H.-R. Buser, D. R. Zook., C. Rappe // *Analytical Chemistry*. – 1992. – V. 64. – № 24. – P. 1176–1183.
377. Grimm, F. A. Tissue distribution, metabolism, and excretion of 3,3'-dichloro-4'-sulfooxy-biphenyl in the rat / F. A. Grimm, X. He, L.M. Teesch, H.-J. Lehmler, L. W. Robertson, M. W. Duffel // *Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 49. – № 13. – P. 8087–8095.
378. Li, X. Electron ionization mass spectral fragmentation study of sulfation derivatives of polychlorinated biphenyls / X. Li, L. W. Robertson, H.-J. Lehmler // *Chemistry Central Journal*. – 2009. – V. 3. – № 5. – P. 1–8.

379. Mizukami-Murata, S. Detoxification of hydroxylated polychlorobiphenyls by *Sphingomonas* sp. strain N-9 isolated from forest soil / S. Mizukami-Murata, F. Sakakibara, K. Fujita, M. Fukuda, M. Kuramata, K. Takagi // *Chemosphere*. – 2016. – V. 165. – P. 173–182. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.08.127.
380. Платэ, Н. А. Основные принципы экологически чистых технологий уничтожения токсичных агентов при горении / Н. А. Платэ, Ю. А. Колбановский // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2000. – Т. 8. – С. 567–577.
381. Дмитриев, В. И. Огневое обезвреживание хлорорганических отходов / В. И. Дмитриев, Г. С. Стучков // *Промышленная теплотехника*. – 1988. – Т. 10. – № 5. – С. 93–97.
382. Гусаров, Е. Е. Технология экологически безопасного уничтожения галогенорганических веществ и содержащих их промышленных отходов / Е. Е. Гусаров, Ю. П. Малков, М. А. Ротинян // *Промышленная экология*. – 2003. – Т. 80. – № 3. – С. 27–29.
383. Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления: Пат. 2005519. Российская Федерация, МПК А62D3/00 / заявитель и патентообладатель А.И. Папуша (RU). № 5050529/23; заявл. 19.05.1992; опубл. 15.01.1994 // *Изобретения. Полезные модели*. № 1. – С. 36.
384. Ramos, A. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review / A. Ramos, E. Monteiro, V. Silva, A. Rouboa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – V. 81. – № 1. – P. 380–398. DOI: 10.1016/j.rser.2017.07.025
385. Okati, A. Numerical modeling of plasma gasification process of polychlorinated biphenyl wastes / A. Okati, M. Reza Khania, B. Shokria, E. Monteiro, A. Rouboa // *Energy Reports*. – 2021. – V. 7. – P. 270–285. DOI: 10.1016/j.egyr.2021.07.123

386. Huang, Q. Degradation of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) by dielectric barrier discharge (DBD) non-thermal plasma: Degradation mechanism and toxicity evaluation / Q. Huang, C. Fang // *Science of the Total Environment*. – 2020. – V. 739. – 139926. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139926.
387. Горбунова, Т. И. Химические методы превращений полихлорбифенилов / Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. – № 6. – С. 565–586.
388. Reddy, A. V. B. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / A. V. B. Reddy, M. Moniruzzamana, T. M. Aminabhavi // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 358. – P. 1186–1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205.
389. Vasseur, P. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations / P. Vasseur, C. Cossu-Leguille // *Chemosphere*. – 2006. – V. 62. – № 7. – P. 1033–1042.
390. Huang, H. Reaction kinetics analysis of the dechlorination process of PCBs by sodium dispersion process / H. Huang, N. Kobayashi, M. Hasatani, K. Matsuyama, T. Sasaki // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – V. 62. – № 18/20. – P. 5144–5149.
391. Miyoshi, K. Dechlorination of hexachlorobiphenyl by potassium-sodium alloy / K. Miyoshi, T. Nishio, A. Yasuhara, M. Morita // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41. – P. 819–824.
392. Patent 4532028 - 5447887 – USPTO. Method for reducing content of halogenated aromatics in hydrocarbon solutions. / Peterson R.L. // Application Oct 24, 1983 - Publication Jul 30, 1985.
393. Patent US4612404A. Process for treatment of fluids contaminated with polychlorinated biphenyls. / B. S. Thyagarajan // Application 1983-11-16 – Publication 1986-09-16.

394. Yamasaki, N. Hydrothermal decomposition of polychlorinated biphenyls / N. Yamasaki, T. Yasui, K. Matsuoka // *Environmental Science and Technology*. – 1980. – V. 14. – № 5. – P. 550–552.
395. Patent US4497782A Method for destroying toxic organic chemical products. / S.G. Howell, W.R. Birchall // Application 1982-10-28 – Publication 1985-02-05.
396. Ross, R. A. Efficiencies of aluminium, magnesium and their oxides in the destruction of vapour-phase polychlorobiphenyls / R. A. Ross, R. Lemay // *Environmental Science and Technology*. – 1987. – V. 21. – № 11. – P. 1115–1118.
397. Oku, A. Destruction of PCDDs and PCDFs. A convenient method using alkali-metal hydroxide in 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) / A. Oku, K. Tomari, T. Kamada, E. Yamada, H. Miyata, O. Aozasa // *Chemosphere*. – 1995. – V. 31. – № 8. – P. 3873–3878.
398. Seok, J. Thermo-chemical destruction of polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste insulating oil / J. Seok, J. Seok, K. Y. Hwang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – V. 124. – № 1/3. – P. 133–138.
399. Mitoma, Y. Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol / Y. Mitoma, S. Nagashima, C. Simion, A.M. Simion, T. Yamada, K. Mimura, K. Ishimoto, M. Tashiro // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35. – № 20. – P. 4145–4148.
400. Mitoma, Y. Approach to highly efficient dechlorination of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs using metallic calcium in ethanol under atmospheric pressure at room temperature / Y. Mitoma, T. Uda, N. Egashira // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – V. 38. – № 4. – P. 1216–1220.
401. Пат. 2233829 Российская Федерация, МПК7 C07C17/38, C07C15/12, C07C15/14, A62D3/00. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Г.В. Мигутин.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттинский научно-исследовательский институт проектирования и химической промышленности» (RU). – № 2002124193/04;

- заявл. 12.09.2002; опубл. 10.08.2004 // *Изобретения. Полезные модели.* – № 22, Ч. III. – С. 444.
402. Liu, J. Thermal desorption of PCBs contaminated soil with calcium hydroxide in a rotary kiln / J. Liu, H. Zhang, Z. Yao, X. Li, J. Tang // *Chemosphere.* – 2019. – V. 220. – P. 1041–1046. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.031.
403. McGraw, M. G. The PCB problem: separating fact from fiction / M. G. McGraw // *Electrical World.* – 1983. – V. 197. – № 2. – P. 49–72.
404. De Filippis, P. Removal of PCBs from mineral oils / P. De Filippis, A. Chianese, F. Pochetti // *Chemosphere.* – 1997. – V. 35. – № 8. – P. 1659–1667.
405. De Filippis, P. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of PCBs from mineral oils / P. De Filippis, M. Scarsella, F. Pochetti // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 1999. – V. 38. – № 2. – P. 380–384.
406. Пат. 2266890 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C07C15/14, C07C17/395. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Г.В. Мигутин.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттинский научно-исследовательский институт проектирования и химической промышленности» (RU). – № 2003133124/04; заявл. 13.11.2003; опубл. 27.12.2005 // *Изобретения. Полезные модели.* – № 36, Ч. I. – С. 96.
407. Brunelle, D. J. Destruction/removal of polychlorinated biphenyls from nonpolar media. Reaction of PCB with poly(ethyleneglycol)/potassium hydroxide / D. J. Brunelle, D. A. Singleton // *Chemosphere.* – 1983. – V. 12. – № 2. – P. 183–196.
408. Kornel, A. PCB destruction: a novel dehalogenation reagent / A. Kornel, C. Rogers // *Journal of Hazardous Materials.* – 1985. – V. 12. – № 2. – P. 161–176.
409. Keon, S. R. Destruction and removal of PCBs in waster transformer oil by a chemical dechlorination process / S. R. Keon, H. B. Sang, J. H. Choi, P. H. Yong, T. R. Young, S. S. Jae, S. L. Dong, H. Lee // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* – 2007. – V. 28. – № 4. – P. 520–528.

410. Nam, P. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil / P. Nam, S. Kapila, Q. Liu, W. Tumiatti, A. Porciani, V. Flanigan // *Chemosphere*. – 2001. – V. 43. – № 4/7. – P. 485–491.
411. Antonetti, C. Application of microwave irradiation for the removal of polychlorinated biphenyls from siloxane transformer and hydrocarbon engine oils / C. Antonetti, D. Licursi, A.M. Raspolli Galletti, M. Martinelli, F. Tellini, G. Valentini, F. Gambineri // *Chemosphere*. – 2016. – V. 159. – P. 72–79. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.066.
412. Ланина, С. А. Карбонилирование полихлорбифенилов с использованием катализатора на основе карбонила кобальта, модифицированного пропиленоксидом / С. А. Ланина, В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, В. А. Никифоров, Т. Я. Барт // *Журнал органической химии*. – 2008. – Т. 78. – № 1. – С. 134–139.
413. Boyarsky, V. P. Destruction of PCBs and other polyhalogenated polyaromatic compounds via carbonylation on a modified cobalt catalyst / V. P. Boyarsky, T. E. Zhesko, S. A. Lanina, V. A. Nikiforov // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 54. – P. 226–229.
414. Боярский, В. П. Каталитическое карбонилирование – новый способ утилизации полихлорбифенилов / В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, С. А. Ланина, В. А. Никифоров, Г. Ф. Терещенко // *Катализ в промышленности*. – 2009. – № 3. – С.40–46.
415. Курочкина, Г. Н. Физико-химическое исследование взаимодействия полихлорбифенилов с аминокислотным реагентом в растворах и почве / Г. Н. Курочкина, С. М. Севостьянов, Н. Ф. Деева, А. А. Ильина // *Почвоведение*. – 2008. – № 8. – С. 964–972.
416. Wu, B.-Z. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls / B.-Z. Wu, H.-Y. Chen, S.-J. Wang, C.-M. Wai, W. Liao, K.-H. Chiu // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – P. 757–768.
417. Мехаев, А. В. Жидкофазное каталитическое гидродехлорирование ароматических хлорпроизводных при катализе нанопорошками металлов /

- А. В. Мехаев, О. Н. Чупахин, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков, М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, А. А. Мысик, В. И. Салоутин, Ю. Г. Ятлук // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2009. – № 6. – С. 1284–1287.
418. Hosseinkhania, B. Assessment of catalytic dechlorination activity of suspended and immobilized bio-Pd NPs in different marine conditions / B. Hosseinkhania, A. Nuzzoc, G. Zanarolic, F. Favac, N. Boona // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 168–169. – P. 62–67. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.014.
419. Feng, Z. Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol–water solution under mild conditions / Z. Feng, C. Jiping, Z. Haijun, N. Yuwen, Z. Qing, L. Xinmiao // Separation and Purification Technology. – 2008. – V. 59. – P. 164–168. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.06.016.
420. Xuanxuan, M. Water-promoted catalytic hydrodechlorination of transformer oil-contained PCBs in liquid system under mild conditions / M. Xuanxuan, L. Ying, L. Sujing, X. Chuanhai // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 144. – P. 580–587. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.067.
421. Kumada, A. Surface Temperature of Pd/C Catalyst under Microwave Irradiation in Dechlorination Process of PCBs / A. Kumada, K. Hidaka, K. Amano, K. Itoh // IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. – 2009. – V. 4. – № 1. – P. 133–135. DOI: 10.1002/tee.20389.
422. Monguchi, Y. Pilot-Plant Study of the PCB Degradation at Ambient Temperature and Pressure / Y. Monguchi, S. Ishihara, A. Ido, M. Niikawa, K. Kamiya, Y. Sawama, H. Nagase, H. Sajiki // Organic Process Research and Development. – 2010. – V. 14. – № 5. – P. 1140–1146.
423. Костенко, Е. А. Закономерности восстановления трихлорбифенилов пропан-2-олом в основной среде при катализе Pd/C / Е. А. Костенко, Е. В. Елиссеев, А. А. Петров // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 8. – С. 1239–1246.

424. Мехаев, А. В. Pd/Сибунит как эффективный катализатор переноса водорода в реакции гидродехлорирования полихлорбифенилов / А. В. Мехаев, Ф. Н. Бутин, М. Г. Первова, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. Н. Пармон // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 912–913.
425. Korte, N. E. The effect of solvent concentration on the use of palladized-iron for the step-wise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts / N. E. Korte, O. R. West, B. G. Liang, J. L. Zutman, Q. Fernando // Waster Manage. – 2002. – V. 22. – № 3. – P. 343–349.
426. Fang, Y. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvents, temperature, and PCB concentration / Y. Fang, S. R. Al-Abed // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – V. 78. – № 3/4. – P. 371–380.
427. Venkatachalam, K. Reductive dechlorination 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) using palladium or palladium/iron nanoparticles and assessment of the reduction in toxic potency in vascular endothelial cells / K. Venkatachalam, X. Arzuaga, N. Chopra, V.G. Gavalas, J. Xu, D. Bhattacharyya, B. Henning, L.G. Bachas // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 159. – № 2/3. – P. 483–491.
428. Engelman, M. D. Simultaneous determination of total biphenyl and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography / M. D. Engelman, R. Hutchenson, K. Henschied, R. Neal, I. F. Cheng // Microchemical Journal. – 2003. – V. 74. – № 1. – P. 19–25.
429. Zahran, E. M. Reactivity of Pd/Fe bimetallic nanotubes in dechlorination of coplanar polychlorinated biphenyls / E. M. Zahran, D. Bhattacharyya, L. G. Bachas // Chemosphere. – 2013. – V. 91. – P. 165–171.
430. Escobar, I. C. Membrane developed systems for water and wastewater treatment / I. C. Escobar // Environmental Progress. – 2005. – V. 24. – № 4. – P. 355–357.

431. Xu, J. Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and properties / J. Xu, D. Bhattacharyya // *Environmental Progress*. – 2005. – V. 24. – № 4. – P. 358–366.
432. Vlotmana, D. E. Hyperbranched polymer membrane for catalytic degradation of polychlorinated biphenyl-153 (PCB-153) in water / D. E. Vlotmana, J. C. Ngilaa, T. Ndlovub, B. Doylec, E. Carleschic, S. P. Malinga // *Reactive and Functional Polymers*. – 2019. – V. 136. – P. 44–57. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.12.019.
433. Le, T. T. Nano/bio treatment of polychlorinated biphenyls with evaluation of comparative toxicity / T. T. Le, K.-H. Nguyen, J.-R. Jeon, A. J. Francis, Y.-S. Chang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – V. 287. – P. 335–341. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.001
434. Choi, H. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs / H. Choi, S. R. Al-Abed, S. Agarwal, D. D. Dionysiou // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – № 11. – P. 3649–3655. DOI: 10.1021/cm8003613.
435. Choi, H. Adsorption and Simultaneous Dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: Mechanistic Aspects and Reactive Capping Barrier Concept / H. Choi, S. Agarwal, S. R. Al-Abed // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – V. 43. – № 2. – P. 488–493. DOI: 10.1021/es8015815.
436. Choi, H. Desorption, partitioning, and dechlorination characteristics of PCBs in sediments in interaction with reactive activated carbon / H. Choi, W. Lawal, S. R. Al-Abed // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – V. 287. – P. 118–125. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.034.
437. Choi, H. Treatment characteristics of various sediment components spiked with 2-chlorobiphenyl using reactive activated carbon / H. Choi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 347. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.008.
438. Xu, J. Kinetics and reaction pathway of Aroclor 1254 removal by novel bimetallic catalysts supported on activated carbon / J. Xu, Y. Liu, F. Tao, Y. Sun

- // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 651. – P. 749–755. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.200.
439. Agarwal, S. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic system for dechlorination of PCBs / S. Agarwal, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou // *Environmental Science and Technology*. – 2007. – V. 41. – № 10. – P. 3722–3727.
440. Hadnagy, E. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzo-p-dioxins by magnesium/palladium bimetallic particles / E. Hadnagy, L. M. Rauch, K. H. Gardner // *Journal of Environmental Science and Health A*. – 2007. – V. 42. – № 6. – P. 685–695.
441. Wu, O. Approaches to the determination of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils/sediments by dechlorination to biphenyl / O. Wu, W. D. Marshall // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 80. – № 1. – P. 27–38.
442. Ido, A. Practical method for PCB degradation using Pd/C–H<sub>2</sub>–Mg system / A. Ido, S. Ishihara, A. Kume, T. Nakanishi, Y. Monguchi, H. Sajiki, H. Nagase // *Chemosphere*. – 2013. – V. 90. – № 1. – P. 57–64. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.074.
443. Ishihara, S. Pd/C-catalyzed dechlorination of polychlorinated biphenyls under hydrogen gas-free conditions / S. Ishihara, A. Ido, Y. Monguchi, H. Nagase, H. Sajiki // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 229–230. – P. 15–19. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.005.
444. Zhang, W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview / W.-X. Zhang // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – № 5. – P. 323–332.
445. Lowry, G. V. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution / G. V. Lowry, K. M. Johnson // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – V. 38. – № 19. – P. 5208–5216.

446. Olson, M. R. Long-term potential of in situ chemical reduction for treatment of polychlorinated biphenyls in soils / M. R. Olson, J. Blotevogel, T. Borch, M. A. Petersen, R. A. Royer, T. C. Sale // *Chemosphere*. – 2014. – V. 114. – P. 144–149. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.109.
447. Wu, Y. Zerovalent iron in conjunction with surfactants to remediate sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and nickel / Y. Wu, Y. Wang, X. Huang, S. Chen, X. Zhong, Z. Ni, X. Cai, X. Liu, M.-O. Simonnot, R. Qiu // *Chemosphere*. – 2017. – V. 189. – P. 479–488. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.038.
448. Wu, Y. Surfactant-facilitated dechlorination of 2,2',5,5'-tetrachlorinated biphenyl using zero-valent iron in soil/sediment solution: Integrated effects of plausible factors / Y. Wu, Y. Wang, X. Huang, M.-O. Simonnot, W. Wu, X. Cai, S. Chen, S. Wang, R. Qiu, W. Zhang // *Chemosphere*. – 2018. – V. 212. – P. 845–852. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.113.
449. Wu, M. Effects of the presence of nanoscale zero-valent iron on the degradation of polychlorinated biphenyls and total organic carbon by sediment microbial fuel cell / M. Wu, X. Xun, K. Lu, X. Li // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 656. – P. 39–44. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.326
450. Sun, D. Arbuscular mycorrhizal fungus facilitates ryegrass (*Lolium perenne* L.) growth and polychlorinated biphenyls degradation in a soil applied with nanoscale zero-valent iron / D. Sun, J. Hu, J. Bai, H. Qin, J. Wang, J. Wang, X. Lin // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2021. – V. 215. – 112170. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112170.
451. Lou, Y. Interaction between pollutants during the removal of polychlorinated biphenyl-heavy metal combined pollution by modified nanoscale zero-valent iron / Y. Lou, Y. Cai, Y. Tong, L. Hsieh, X. Li, W. Xu, K. Shi, C. Shen, X. Xu, L. Lou // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 673. – P. 120–127. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.064.
452. Balejcikova, L. Dechlorination of 2,4,40-trichlorobiphenyl by magnetoferritin with different loading factors / L. Balejcikova, N. Tomasovicova, K. Zakutanska,

- M. Batkova, J. Kovac, P. Kopcansky // *Chemosphere*. – 2020. – V. 260. – 127629. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127629.
453. Sun, Y. Dechlorination of polychlorinated biphenyls by iron and its oxides / Y. Sun, X. Liu, M. Kainuma, W. Wang, M. Takaoka, N. Takeda // *Chemosphere*. – 2015. – V. 137. – P. 78–86. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.076.
454. Yun, Z. Insight into degradation mechanism of PCBs from thermal desorption off-gas over iron-based catalysts / Z. Yun, F. Fan, Z. Wu, M. Yin, L. Zhao, Z. Huang, H. Hou // *Chemosphere*. – 2022. – V. 286. – 131925.
455. Su, G. Thermal dechlorination of PCB-209 over Ca species-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. Su, L. Huang, R. Shi, Y. Liu, H. Lu, Y. Zhao, F. Yang, L. Gao, M. Zheng // *Chemosphere*. – 2016. – V. 144. – P. 81–90. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.022.
456. Sun, Y. Decomposition of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl with iron supported on an activated carbon from an ion-exchange resin / Y. Sun, M. Takaoka, N. Takeda, W. Wang, X. Zeng, T. Zhu // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – № 7. – P. 895–902. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.099.
457. Zhu, N.-M. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles / N.-M. Zhu, Yi-Li, F.-S. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171. – P. 919–925. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.04.1
458. Liu, L. Low-temperature decomposition of Aroclor 1254 over AC-supported Ni-Fe bimetallic catalysts: Kinetic and thermodynamic study / L. Liu, Y. Meng, J. Liang, D. Xia, Y. Sun // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 666. – P. 591–597. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.243.
459. Zhang, Q. Degradation of selected polychlorinated biphenyls by montmorillonite clay-templated Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup> bimetallic system / Q. Zhang, Y. Guo, M. Huang, H. Li, C. Gu // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 276. – P. 122–129. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.044
460. Zulloa, F. M. Mechanistic and computational studies of PCB 151 dechlorination by zero valent magnesium for field remediation optimization / F. M. Zulloa, M.

- Liub, S. Zoub, C. L. Yestrebky // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 337. – P. 55–61. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.057.
461. Ghaffar, A. High dechlorination of PCBs catalysed by carbon under mild conditions / A. Ghaffar, M. Tabata, F. Mazher, A. Mashiatullah // *Environmental Chemistry Letters*. – 2012. – V. 10. – № 2. – P. 171–176. DOI: 10.1007/s10311-011-0339-x.
462. Ghaffar, A. Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on Activated Carbon / A. Ghaffar, M. Tabata, F. Mazher, A. Mashiatullah // *Current Catalysis*. – 2012. – V. 1. – № 1. – P. 14–18. DOI: 10.2174/2211544711201010014.
463. Nguyen, V.-H. Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review / V.-H. Nguyen, S.M. Smith, K. Wantala, P. Kajitvichyanukul // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 13. – P. 8309–8337. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.04.028.
464. Tang, T. Photodegradation behaviors of polychlorinated biphenyls in methanol by UV-irradiation: Solvent adducts and sigmatropic arrangement / T. Tang, Z. Zheng, R. Wang, K. Huang, H. Li, X. Tao, Z. Dang, H. Yin, G. Lu // *Chemosphere*. – 2018. – V. 193. – P. 861–868. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.095.
465. Huang, C. Comprehensive exploration of the ultraviolet degradation of polychlorinated biphenyls in different media / C. Huang, Y. Zeng, X. Luo, Z. Rena, Y. Tiana, B. Mai // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 755. – P. 142590. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142590.
466. Zhu, X. Distribution of free radicals and intermediates during the photodegradation of polychlorinated biphenyls strongly affected by cosolvents and TiO<sub>2</sub> catalyst / X. Zhu, Y. Wang, W. Qin, S. Zhang, D. Zhou // *Chemosphere*. – 2016. – V. 144. – P. 628–634. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.039.
467. Gorbunova, T. I. Photolysis of polychlorobiphenyls in the presence of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> / T. I. Gorbunova, N. S. Kozhevnikova, A. A. Vorokh, A. N. Enyashin, M. G. Pervova, A. Ya. Zapevalov, V. I. Saloutin, O.

- N. Chupakhin // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – V. 126. – P. 1115–1134. DOI: 10.1007/s11144-019-01543-7.
468. Guo, W. Unveiling the intermediates/pathways towards photocatalytic dechlorination of 3,3',4,4'-trtrachlorobiphenyl over Pd /TiO<sub>2</sub>(B) nanosheets / W. Guo, Y. Qin, C. Liu, B. Guo, J. Zou, Z. Xie, L. Wu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – V. 298. – 120526. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120526.
469. Wang, H. Solar light photocatalytic transformation of heptachlorobiphenyl (PCB 180) using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based magnetic porous photocatalyst / H. Wang, C. Zhang, L. Kong, Y. Wang, S. Zhang, X. Zhang, J. Ding, N. Ren // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – V. 427. – 128105. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.128105.
470. Li, C. Preparation of nitrogen doped silica photocatalyst for enhanced photodegradation of polychlorinated biphenyls (PCB-209) / C. Li, N. Wu, Y. Qi, J. Liu, X. Pan, J. Ge, S. Wang, R. Qu, Z. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 425. – 131682. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131682.
471. Renugambaal, N. Method for polychlorinated biphenyls removal from mussels and its photocatalytic dechlorination / N. Renugambaal, W. A. B. Wan Azelee, A. Rusmidah, I. Razali // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 218. – P. 327–337 DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.066.
472. Sun, Y.-M. Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron / Y.-M. Sun, L. Feng, L. Yang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – V. 406. – 124305. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124305.
473. Sun, Y. Effect of soil type on the degradation of polychlorinated biphenyls in a pyrophosphate-chelated Fenton-like reaction / Y. Sun, L. Zhao, Y. Teng // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 390. – 124574. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124574.
474. Ding, J. A novel strategy using persulfate activated with thiosulfate for strong enhancement of trace 2,2'-dichlorobiphenyl removal: Influencing factors, and mechanisms / J. Ding, Y. Zhang, S. Lu, X. Zhang, Y. Li, Y. Zhong, H. Zhang //

- Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 415. – 128969. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128969.
475. Qin, W. Mechanistic understanding of polychlorinated biphenyls degradation by peroxymonosulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Key role of superoxide radicals / W. Qin, G. Fang, Y. Wang, D. Zhou // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 348. – P. 526–534. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.215.
476. Горбунова, Т. И. Окисление моно- и дихлорированных бензолов и бифенилов персульфатом в присутствии C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>•</sup> радикалов / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, А. Я. Запевалов, В. И. Салоутин // Фторные заметки. – 2012. – № 4. – 83. [http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4\\_2012/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusindex.html).
477. Горбунова, Т. И. Окисление высокохлорированных бензолов и бифенилов персульфатом калия в присутствии перфторированных радикалов / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, А. А. Панюкова, А. Я. Запевалов, В. И. Салоутин // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 9. – С. 1455–1464.
478. Mydlova-Memersheimerova, J. Gas chromatography of 209 polychlorinated biphenyls congeners on an extremely efficient nonselective capillary column / J. Mydlova-Memersheimerova, B. Tienpont, F. David, J. Kupcik, P. Sandra // Journal of Chromatography A. – 2009. – V. 1216. – P. 6043–6062.
479. Boonyathumanondh, R. Development of a quantification methodology for polychlorinated biphenyls by using Kanechlor products as the secondary reference standard / R. Boonyathumanondh, S. Watanabe, W. Laovakul, M. Tabucanon // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1995. – V. 352. – № 1–2. – P. 261–267.
480. Kannan, N. High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography / N. Kannan, D.E. Schulz-Bull, G. Petrick, J.C. Duinker // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1992. – V. 47. – № 3. – P. 201–215.

481. Шелепчиков, А. А. Изомерно-специфический анализ состава технических смесей полихлорбифенилов: Совол, Совтол и Трихлордифенил / А. А. Шелепчиков, Е. С. Бродский // Масс-спектрометрия. – Т. 12. – № 3. – С. 201–209.
482. Кириченко, В. Е. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в продукте «Совол» / В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, Е. П. Промышленникова, К. И. Пашкевич // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4. – № 1. – С. 41–44.
483. Первова, М. Г. Исследование конгенов полихлорированных бифенилов в технической смеси Трихлорбифенил / М. Г. Первова, К. А. Плотникова, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 8. – С. 1374–1379.
484. Stanforth, S. P. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis / S. P. Stanforth // Tetrahedron. – 1998. – V. 54. – P. 263–303.
485. Гиошон, Ш. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов промышленного контроля. / Ш. Гиошон, К. Гийемен – М.: Мир. – Ч. 2. – 1991. – 376 с.
486. Питерских, И. А. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола / И. А. Питерских, В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, В. В. Кандакова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67. – № 8. – С. 63–66.
487. Пат. 2231518 Российская Федерация, МПК7 С 07 С 17/38, С 07 С 15/12, С 07 С 15/14, В 09 В 3/00. Способ обезвреживания смеси полихлорбензолов и полихлорбифенилов / В.В. Сеницын; заявитель и патентообладатель В. В. Сеницын ; опубл. 27.06.2004, Бюл. № 17.
488. Пат. 2286247 Российская Федерация, МПК7 В 27 К 3/34, В 27 К 3/52, С 07 С 17/38, В 09 В 3/00. Способ получения антисептического препарата для древесины / Д.Г. Нарышкин, Г.Н. Нарышкин, В.А. Евглевский; заявители и патентообладатели Д.Г. Нарышкин, Г.Н. Нарышкин, В.А. Евглевский; опубл. 27.10.2006, Бюл. № 30.

489. Пат. 2341509 Российская Федерация, МПК7 С 07 С 17/38, А 62 D 3/00, В 09 В 3/00. Способ обезвреживания Совтола / В.В. Северьянов; заявитель и патентообладатель ООО «Техстромэкология»; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35.
490. Пат. 2433113 Российская Федерация, МПК7 С 07 С 17/38, А 62 D 3/00, В 09 В 3/00. Способ обезвреживания смеси полихлорбифенилов и полихлорбензолов / В.И. Холстов, В.Б. Кондратьев, П.Ю. Уткин, А.Ю. Уткин, З.И. Свистунова, М.В. Корольков, Н.А. Костикова, Н.А. Борисов; заявители и патентообладатели В.И. Холстов, В.Б. Кондратьев, П.Ю. Уткин, А.Ю. Уткин, З.И. Свистунова, М.В. Корольков, Н.А. Костикова, Н.А. Борисов; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31.
491. Reemtsma, T. Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments / T. Reemtsma // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 733. – № 1–2. – P. 473–489.
492. Kirkland, J. J. Analysis of sulfonic acids and salts by gas chromatography of volatile derivatives / J. J. Kirkland // *Analytical Chemistry*. – 1960. – V. 32. – № 11. – P. 1388–1393.
493. Field, J. A. Determination of secondary alkane sulfonates in sewage wastewaters by solid-phase extraction and injection-port derivatization gas chromatography/mass spectrometry / J. A. Field, T. M. Field, T. Poiger, G. Walter // *Environmental Science Technology*. – 1994. – V. 28. – № 3. – P. 497–503.
494. Liu, C.-H. Determination of naphthalenesulfonic acid isomers by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry / C.-H. Liu, W.-H. Ding // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 926. – № 2. – P. 341–346.
495. Ng, L.-K. Gas chromatographic method for the assay of aliphatic and aromatic sulphonates as their tert-butyldimethylsilyl derivatives / L.-K. Ng, M. Hupe // *Journal of Chromatography A* – 1990. – V. 513. – P. 61–69.

496. Первова, М. Г. Газохроматографическое определение нафталина и нафталинсульфокислот в продуктах сульфирования нафталина / М. Г. Первова, В. Е. Кириченко, Д. Л. Чижов, Д. С. Ячевский, Г. Л. Русинов // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10. – № 3–4. – С. 290–293.
497. Plotnikova, K.A. Features of Sulfonation of Polychlorinated Biphenyl Congeners / K. A. Plotnikova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – V. 88. – № 2. – P. 257–261.
498. Kortan, A. M. Poly(ether sulfone)s using a rigid dibenzothiophene dioxide heterocycle / A. M. Kortan, R. J. Cannizzaro, M. J. Robb, D. M. Knauss // Journal of Polymer Science Part A: Polymer chemistry. – 2016. – V. 54. – № 19. – P. 3127–3131. DOI: 10.1002/pola.28197.
499. Sielex, K. Prediction of gas chromatographic retention indices of polychlorinated dibenzothiophenes on non-polar columns / K. Sielex, J. T. Andersson // Journal of Chromatography A. – 2000. – V. 866. – № 1. – P. 105–120. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01079-1.
500. Miltsov, S. A. Synthesis and Characterization of Polychlorinated Dibenzothiophenes / S. A. Miltsov, V. A. Nikiforov, V. S. Karavan, V. G. Tribulovich, S. Bolshakov // Organohalogen Compounds. – 1994. – V. 19. – P. 133–135.
501. Bowie, J. H. Studies in mass spectrometry – XV: Mass spectra of sulphoxides and sulphones. The formation of C-C and C-O bonds upon electron impact / J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde, G. Schroll // Tetrahedron. – 1966. – V. 22. – № 10. – P. 3515–3525. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92539-6.
502. Sielex, K. Separation of polychlorinated dibenzothiophenes from polychlorinated dibenzodioxins and -furans / K. Sielex, J. T. Andersson // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1997. – V. 359. – № 3. – P. 261–266. DOI: 10.1007/s002160050570.

503. Горбунова, Т. И. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 728 с.
504. Несмеянов, А. Н. Начала органической химии (Кн. 2) / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М.: Химия, 1970. – 824 с.
505. Каминский, А. Я. Реакции ароматических нитросоединений. XXI. Строение продуктов реакции Яновского / А. Я. Каминский, С. С. Гиттис // Журнал общей химии. – 1964. – Т. 34. – № 11. – С. 3743–3747.
506. Schafer, W. Monobromo-polychloro-derivatives of benzene, biphenyl, dibenzofurane and dibenzodioxine formed in chemical-waste burning / W. Schafer, K. Ballschmiter // Chemosphere. – 1986. – V. 15, № 6. – P. 755-763.
507. Pervova, M.G. Mass spectrometric study of the bromination of technical mixtures of polychlorinated biphenyls / M. G. Pervova, K. A. Plotnikova, A. V. Mekhaev, A. V. Pestov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2016. – V. 466. – Part 2. – P. 29–34.
508. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.
509. Mekhaev, A.V. Carboxyethenylation of polychlorobiphenyls / A. V. Mekhaev, A. V. Pestov, Yu. G. Yatluk, M. G. Pervova, A. A. Panyukova // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2013. – V. 49. – № 5. – P. 691–695.
510. Забелина, О. Н. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии / О. Н. Забелина, В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10. – № 1. – С. 32–38.
511. Lehmler, H.-J. Synthesis of hydroxylated PCB metabolites with the Suzuki-coupling / H.-J. Lehmler, L. W. Robertson // Chemosphere. – 2001. – V. 45. – P. 1119-1127.
512. Забелина, О. Н. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии / О. Н. Забелина, В.

- Е. Кириченко, М. Г. Первова, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10. – № 1. – С. 32–38.
513. Gorbunova, T.I. Reactivity features of polychlorobiphenyls congeners in the nucleophilic substitution reactions / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – № 1. – P. 138–143.
514. Plotnikova, K.A. The interaction of low- and medium-chlorinated biphenyls with sodium methoxide with the account for thermodynamic modeling / K. A. Plotnikova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, T. V. Kulikova, A. V. Maiorova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – V. 87. – № 5. – P. 934–939.
515. Kulikova, T. V. Optimization of nucleophilic dechlorination of polychlorinated biphenyls: calculation and experiment / T. V. Kulikova, A. V. Maiorova, V. A. Bykov, K. Y. Shunyaev, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, K. A. Plotnikova // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2019. – V. 16. – № 7. – P. 3265–3274.
516. Каденцев, В. И. Перегруппировка Клайзена в условиях химической ионизации / В. И. Каденцев, В. Д. Соковых, О. С. Чижов // Известия АН СССР. Серия химическая – 1978. – № 6. – С. 1949.
517. Денисенко, В. И. Масс-спектрометрическое исследование монозамещённых аллилфениловых эфиров, *o*-аллилфенолов и *o*-пропенилфенолов / В. И. Денисенко, Р. Г. Мирзоян, П. Б. Терентьев, Э. С. Агавелян, Г. Г. Худоян, Р. О. Матевосян // Журнал органической химии. – 1984. – Т. 20. – № 2. – С. 327–330.
518. Plotnikova, K.A. Optimization of the chemical stage of pretreatment of technical polychlorobiphenyls for destruction / K. A. Plotnikova, M. G. Pervova, T. I. Gorbunova, T. Sh. Khaibulova, V. P. Boyarskii, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2017. – V. 476. – Part 1. – P. 206–210.
519. Maiorova, A.V. Thermodynamic Modeling of the Stage of Polychlorinated Biphenyls Preparation to Thermal Decomposition / A. V. Maiorova, T. V.

- Kulikova, K. Y. Shunyaev, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2019. – V. 89. – № 9. – P. 1836–1842.
520. Zabelina, O.N. Products of the reaction of polychlorinated biphenyls with ethanol and potassium hydroxide in dimethyl sulfoxide / O. N. Zabelina, V. E. Kirichenko, M. G. Pervova, Yu. G. Yaltuk, V. I. Saloutin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2006. – V. – № 5. – P. 791–798.
521. Maiorova, A.V. Thermodynamic Aspects for the Reaction of Polychlorinated Biphenyls with Sodium Metoxide in Ethanol and Dimethyl Sulfoxide Solution / A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, K. Y. Shunyaev, L. I. Leontiev // *Doklady Chemistry*. – 2020. – V. 495. – № 1. – P. 186–190.
522. Первова М. Г. Исследование взаимодействия полихлорированных бифенилов с неопентилгликолем / М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, М. А. Саморукова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 4–18.
523. Pervova, M.G. Reaction of polychlorinated biphenyls and benzenes with neopentyl glycol / M. G. Pervova, T. I. Gorbunova, M. A. Samorukova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2012. – V. 82. – № 3. – P. 428–435.
524. Первова, М. Г. Дехлорирование полихлорированных бифенилов в реакциях с многоатомными спиртами / В кн. «Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды» / М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин. – Изд-во: СО РАН, 2013. – С.67-95.
525. Gorbunova, T.I. A new application of derivatives of polychlorobiphenyls and polyethylene glycols / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, E. B. Trushina, S. V. Pavlyshko, A. Ya. Zapevalov, V. I. Saloutin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. – V. 85. – № 10. – P. 1622–1626.
526. Кириченко, В. Е. Хромато-масс-спектрометрическое исследование 2-аминоэтоксипроизводных полихлорированных бифенилов / В. Е.

- Кириченко, О. Н. Забелина, М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 3. – С. 272–276
527. Maiorova, A.V. Optimization of the Reaction of Polychlorobiphenyls with a Binucleophile by Thermodynamic Modeling / A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, K. Yu. Shunyaev, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, K. A. Plotnikova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 6. – P. 915–922.
528. Gorbunova, T.I. Uncatalyzed Hydrodechlorination of Dichlorobiphenyls / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – V. 55. – № 7. – P. 988–990.
529. Gorbunova, T.I. Reactions of Tetra- and Pentachlorobiphenyls with Alkali in 2-Aminoethanol Medium / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90. – № 12. – P. 2255–2257.
530. Gorbunova, T.I. Reagent Pretreatment of Polychlorobiphenyls prior to Breakdown / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V. 923. – № 7. – P. 1039–1044.
531. Gorbunova, T.I. Hydroxylation of Polychlorinated Biphenyls in Polyalkanolamines Medium / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – V. 89. – № 4. – P. 717–721.
532. Березкин, В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. / В.Г. Березкин – М.: Химия, 1980. – 256 с.
533. Другов, Ю. С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин – С.-Пб.: Теза, 1999. – 622 с.
534. Первова, М. Г. Исследование смеси сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / М. Г. Первова, М. А. Саморукова, А. В. Мехаев, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15. – № 2. – С. 222–232.

535. Takada, M. A new rapid method for quantification of PCBs in transformer oil / M. Takada, H. Toda, R. Uchida // *Chemosphere*. – 2001. – V. 43. – P. 455–459.
536. Criado, M. R. Selective determination of polychlorinated biphenyls in waste oils using liquid–liquid partition followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection / M. R. Criado, I. R. Pereiro, R. C. Torrijos // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1056. – P. 263–266.
537. Aota, A. Analysis of polychlorinated biphenyls in transformer oil by using liquid-liquid partitioning in a microfluidic device / A. Aota, Y. Date, S. Terakado, H. Sugiyama, N. Ohmura // *Analytical Chemistry*. – 2011. – V. 83. – № 20. – P. 7834–7840.
538. Mahindrakar, A. N. Simultaneous determination of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in waste oils by gas chromatography-mass spectrometry ion trap / A. N. Mahindrakar, S. Chandra, L. P. Shindle // *Analytical Chemistry: An Indian Journal*. – 2011. – V. 10. – № 7. – P. 481–486.
539. Yun-Cheol, N. Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using various adsorbents for solid phase extraction / N. Yun-Cheol, K. Kang-Jin, H. Jongki, S. Jung-Ju // *Chemosphere*. – 2008. – V. 73. – S. 1. – P. S7–S12.
540. Motladiile, S. Development and validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of PCBs in transformer oil samples-application on real samples from Botswana / S. Motladiile, H. M. Kwaambwa, K. Sichilongo // *Journal of Chromatography and Separation Technology*. – 2011. – V. 2. – № 4. – P. 116–123.
541. Martinez, H. A. R. Determination of PCBs in transformer oil using gas chromatography with mass spectrometry and Aroclors (A1254:A1260) / H. A. R. Martinez, G. C. Rodriguez, D. H. Castillo // *Journal of Mexican Chemical Society*. – 2005. – V. 49. – № 3. – P. 263–270.
542. Beyer, A. Comparison of efficiency of different sorbents used during clean-up of extracts for determination of polychlorinated biphenyls and pesticide residues in

- low-fat food / A. Beyer, M. Biziuk // *Food Research International*. – 2010. – V. 43. – № 3. – P. 831–837.
543. Numata, M. Preparation of a sulfoxide group and ammonium-salt bonded silica stationary phase for separation of polychlorinated biphenyls from mineral oils / M. Numata, T. Kaneko, Q. Mi, M. Ye, S. Kawamata, M. Matsuo, T. Yarita // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1210. – № 1. – P. 68–75.
544. Huang, J. Determination of PCBs, PCDDs and PCDFs in insulating oil samples from stored Chinese electrical capacitors by HRGC/HRMS / J. Huang, T. Matsumura, G. Yu, S. Deng, M. Yamauchi, N. Yamazaki, R. Weber // *Chemosphere*. – 2011. – V. 85. – P. 239–246.
545. Costopoulou, D. Determination of PCDD/F, dioxin-like PCB and PAH levels in olive and olive oil samples from areas affected by the fires in summer 2007 in Greece / D. Costopoulou, I. Vassiliadou, D. Chrysafidis, K. Bergele, E. Tzavara, V. Tzamtzis, L. Leondiadis // *Chemosphere*. – 2010. – V. 79. – P. 285–291.
546. López, P. Validation of an automated screening method for persistent organic contaminants in fats and oils by GC/GC-ToFMS / P. Lopez, M. Tienstra, A. Lommen, H.G.J. Mol // *Food Chemistry*. – 2016. – V. 211. – P. 645–653.
547. Первова, М. Г. Исследование сорбционно-газохроматографического определения полихлорированных бифенилов в маслах / М.Г. Первова, К.А. Плотникова, Т.В. Шатунова, В.И. Салоутин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 287–296.
548. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / Под ред. Рахманина Ю.А. и Семёновой В.В. М.: НПО «Профессионал», 2007. – 768 с.
549. Morosini, M. Methods for determination of chlorinated biphenyls in air / M. Morosini, K. Ballshmiter // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 17. – P. 525–533.
550. Vannucchi, I. Sampling and analytical method to determine PCB concentration in the air of the working areas of an electrical industry / I. Vannucchi, H.

- Berlincioni // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1980. – V. 41. – № 5. – P. 352–360.
551. Font, G. Current developments in the analysis of water pollution by polychlorinated biphenyls / G. Font, J. Manes, J. C. Molto, Y. Pico // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 733. – P. 449–471.
552. Митрошков, А. В. Анализ воды и биологических объектов о. Байкал на содержание полихлорбифенилов и полихлордибензодиоксинов с применением масс-спектрометра низкого разрешения с химической ионизацией и регистрацией отрицательных ионов / А. В. Митрошков, Е. Н. Тарасова, И. А. Ревельский, Н. В. Коморникова, А. М. Саркисян // *Журнал аналитической химии*. – 1997. – Т. 52. – № 8. – С. 866–871.
553. Мехаев, А. В. Наносистемы Pd/Сибунит – эффективные катализаторы процесса гидродехлорирования токсичных хлорароматических продуктов / А. В. Мехаев, М. Г. Первова, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. Н. Пармон, М. А. Саморукова, Ю. Г. Ятлук // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2010. – Т. 8. – № 4. – С. 803–815.
554. Мехаев, А. В. Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе «Сибунита» / А. В. Мехаев, М. Г. Первова, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. Н. Пармон, М. А. Саморукова, В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, В. И. Салоутин, Ю. Г. Ятлук // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19. – С. 179–186.
555. Yermakov, Y. I. New carbon material as support for catalysts / Y. I. Yermakov, V. F. Surovkin, G. V. Plaksin, V. A. Semikolenov, V. A. Lokholobov, A. L. Chuvilin, S. V. Bogdonov // *Reaction Kinetics and Catalysts Letters*. – 1987. – V. 33. – P. 435–440.
556. Симакова, И. Л. Изучение закономерностей реакции жидкофазного гидродехлорирования хлорорганических соединений на катализаторе Pd/C /

- И. Л. Симакова, В. А. Семиколонов // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32. – № 4. – С. 989–993.
557. Андрейков, Е. И. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека / Е. И. Андрейков, Л. Ф. Сафаров, М. Г. Первова, А. В. Мехаев // Химия твердого топлива. – 2016. – № 1. – С. 13–21.
558. Андрейков, Е. И. Химические реакции каменноугольного пека с модельными органическими соединениями / Е. И. Андрейков, Ю. А. Диковинкина, М. Г. Первова, О. В. Красникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – № 6. – С. 556–560.
559. Андрейков, Е. И. Дехлорирование гидроксипроизводных полихлорбифенилов при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека / Е. И. Андрейков, М. Г. Первова, Ю. А. Диковинкина, О. В. Красникова, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – № 6. – С. 653–660.
560. Egorova, D. O. Bioaugmentation of a polychlorobiphenyl contaminated soil with two aerobic bacterial strains / D. O. Egorova, V. A. Demakov, E. G. Plotnikova // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – V. 261. – P. 378–386.
561. Егорова, Д. О. Разложение хлорированных бифенилов и продуктов их биоконверсии штаммом *Rhodococcus sp.* В7а / Д. О. Егорова, Е. С. Шумкова, В. А. Демаков, Е. Г. Плотникова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 644–650.
562. Gorbunova, T. I., Degradability of Commercial Mixtures of Polychlorobiphenyls by Three *Rhodococcus*-strains / T. I. Gorbunova, D. O. Egorova, M. G. Pervova, T. D. Kir'yanova, E. G. Plotnikova // Archives of Microbiology. – 2022. – V. 204. – № 8. – 534.
563. Egorova, D.O. Bacterial Degradation of a Mixture of Hydroxy and Methoxy Polychlorinated Biphenyls / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, K. A. Plotnikova, T. D. Kiryanova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2019. – V. 486. – Part 1. – P. 133–136.

564. Егорова, Д. О. Иммобилизация клеток штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 как способ повышения эффективности биодеструкции модифицированных полихлорбифенилов / Д. О. Егорова, М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, В. А. Демаков // Биотехнология. – 2019. – Т. 35. – № 2. – С. 58–70.
565. Егорова, Д. О. Бактериальная деструкция смеси, полученной при химической модификации полихлорированных бифенилов полиэтиленгликолями / Д. О. Егорова, Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, В. А. Демаков // Биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 56–64.
566. Egorova, D. O. Bacterial Degradation of a Mixture Obtained through the Chemical Modification of Polychlorinated Biphenyls by Polyethylene Glycols / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. A. Demakov // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2014. – V. 50. – № 7. – P. 722–729.
567. Gorbunova, T.I. An interdisciplinary approach to the problem of neutralization of man-made polychlorinated biphenyls / T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, A. A. Panyukova, D. O. Egorova, V. I. Saloutin, V. A. Demakov, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2014. – V. 454. – Part. 2. – P. 19–24.
568. Egorova, D.O. Modeling of the Biphenyl Dioxygenase  $\alpha$ -Subunit Structure of *Rhodococcus* Strains and Features of the Destruction of Chlorinated and Hydroxylated Biphenyls at Different Temperatures / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, T. D. Kir'yanova, M. G. Pervova, E. G. Plotnikova // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2021. – V. 57. – № 6. – P. 732–742.
569. Gorbunova, T. I. Biodegradation of trichlorobiphenyls and their hydroxylated derivatives by *Rhodococcus*-strains / T. I. Gorbunova, D. O. Egorova, M. G. Pervova, T. D. Kyrianova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 409. – 124471.
570. Egorova, D. O. Biodegradability of hydroxylated derivatives of commercial polychlorobiphenyls mixtures by *Rhodococcus*-strains / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, T. D. Kir'yanova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 400. – 123328.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.C.02.999.A № 6533

Срок действия до 26 февраля 2025 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ  
СО состава раствора Совола в гексане

ИЗГОТОВИТЕЛЬ  
ИОС УрО РАН г. Екатеринбург/Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № ГСО 7821-2000

Срок действия свидетельства об утверждении типа стандартных образцов продлен приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26.02.2020 г., № 402

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя  
Федерального агентства по  
техническому регулированию  
и метрологии



А.В. Кулешов  
инициалы, фамилия

подпись  
М.П. 06.03.2020 г.

Серия СО

№ 005536

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**«ЭКОЛАН» научно-производственный и аналитический центр**

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственный и аналитический центр

«Эколан» (ООО «НПАЦ Эколан»)

Юридический адрес: 121165, г. Москва, Кутузовский пр-кт, д.30/32, кв. 837

Тел. (499) 976-25-44, 976-70-97, 976-60-49, (495) 518-47-72

<http://www.ecolan.com.ru>, e-mail: [ecolan20@mail.ru](mailto:ecolan20@mail.ru); [econext@yandex.ru](mailto:econext@yandex.ru)

ОКПО 27560419, ОГРН 1037736240351, ИНН/КПП 7730041429/773001001

21.06.2024 № 13/2024  
На № от

Директору ИОС им.И.Я. Постовского УрО РАН  
д.х.н. Вербицкому Е.В.

620108, РФ, г. Екатеринбург,  
ул. С. Ковалевской, д.22

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственный и аналитический центр «Эколан» (г. Москва) с 2000 года по настоящее время поставляет, разработанный и предоставляемый Институтом органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ГСО состава раствора Совола 7821-2000 (Свидетельство об утверждении типа стандартных образцов RU.C.02.999.A № 6533) в центры гигиены и эпидемиологии, центры агрохимической службы, метеоагенства, центры исследования воды, экологические лаборатории и другие организации, занимающиеся контролем качества и мониторингом окружающей среды. За период предоставлено около 1700 образцов ГСО.

Генеральный директор



Лунёв С.М.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Для всех производных значения  $m/z$  молекулярного иона рассчитаны для изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{79}\text{Br}$ ; относительная интенсивность (I, %) указана для иона с максимальной интенсивностью в кластере.

Таблица В.1 – Данные масс-спектров метиловых эфиров бифенил- и полихлорбифенилсульфокислот

| Ион  | $m/z$ / I, %                                      |   |  |  |                |  |                |  |                |
|--|---|---|--|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
|  | $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SO}_2\text{-OCH}_3$ | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClSO}_2\text{-OCH}_3$ | $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{SO}_2\text{-OCH}_3$ | $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{SO}_2\text{-OCH}_3$ |                | $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{SO}_2\text{-OCH}_3$ |                | $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{SO}_2\text{-OCH}_3$ |                |
| M  | 248/86  | 282/37  | 316/50   | 350/17   | 350/46         | 384/18   | <b>384/100</b> | 418/10   | <b>418/100</b> |
| M-OCH <sub>3</sub>                         | 217/16  | 251/8   | 285/8  | -  | 319/2          | -  | 353/11         | -  | 387/4          |
| M-Cl                                       | -   | -   | -  | <b>315/100</b>   | -              | <b>349/100</b>   | -              | <b>383/100</b>   | -              |
| M-Cl, OCH <sub>3</sub>                     | -   | -   | -  | 284/5  | -              | -  | -              | 352/25   | -              |
| M-OCH <sub>3</sub> ,O                      | 201/2   | 235/1   | 269/1  | -  | 303/1          | -  | 337/1          | -  | -              |
| M-CH <sub>3</sub> ,Cl                      | -   | -   | -  | -  | -              | 334/2  | -              | -  | -              |
| M-OCH <sub>3</sub> ,O,OH                   | 184/1   | 218/1   | 252/1  | -  | 286/1          | -  | 320/3          | -  | -              |
| M-OCH <sub>3</sub> ,SO                     | 169/29  | 203/14  | 237/18   | -  | -              | -  | 305/2          | -  | -              |
| M- Cl,OCH <sub>3</sub> ,SO                 | -   | -   | -  | 236/47   | -              | -  | -              | 306/45   | -              |
| M-OHCH <sub>3</sub> ,SO                    | -   | -   | -  | -  | -              | 304/1  | -              | -  | -              |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>          | 153/95  | 187/22  | 221/22   | -  | 255/29         | 289/3  | 289/27         | -  | 323/26         |
| M-HOCH <sub>3</sub> ,SO <sub>2</sub>       | <b>152/100</b>                                    | 186/3   | 220/2  | -  | 254/1          | -  | -              | -  | -              |
| M-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ,CO      | -   | 175/9   | 209/10   | -  | 243/3          | -  | -              | -  | -              |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,Cl      | -   | <b>152/100</b>                                      | <b>186/100</b>   | 220/26   | <b>220/100</b> | 254/38   | 254/73         | 288/24   | 288/86         |
| M-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ,CO, HCl | -   | 139/8   | 173/4  | -  | 207/2          | 241/2  | 241/2          | 275/6  | -              |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,2Cl     | -   | -   | 151/37   | 185/14   | 185/23         | 219/7  | 219/11         | 254/8  | 254/13         |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,3Cl     | -   | -   | -  | -  | 150/54         | 184/19   | 184/26         | 218/30   | 218/31         |

Продолжение таблицы В.1

| Ион                                    | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |   |  |       |  |        |
|--|--|--|--|--|---|--|-------|--|--------|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> -<br>OCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClSO <sub>2</sub> -<br>OCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> -<br>OCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> |   | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> -<br>OCH <sub>3</sub> |       | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> |        |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,4Cl | -  | -  | -  | -  | - | 149/5  | 149/5 | 183/15   | 183/6  |
| M-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,5Cl | -  | -  | -  | -  | - | -  | -     | 148/16   | 148/48 |

Таблица В.2 – Данные масс-спектров S,S-диоксидов полихлордibenзотиофенов

| Ион                          | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |
|------------------------------|--|--|--|--|
|                              | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> |
| M                            | <b>284/100</b>   | <b>318/100</b>   | <b>352/100</b>   | <b>386/100</b>   |
| M-S                          | 252/7  | 286/6  | 320/18   | -  |
| M-Cl                         | 249/2  | 283/21   | 317/17   | 351/15   |
| M-SO                         | 236/27   | 270/32   | 306/38   | 338/18   |
| M-CO, Cl                     | 221/77   | 255/36   | 289/92   | 323/47   |
| M-2Cl                        | 214/2  | 248/2  | -  | -  |
| M-SO <sub>2</sub> , 2Cl      | -  | 184/8  | 218/34   | 252/25   |
| M-SO <sub>2</sub> , 3Cl      | -  | -  | 183/23   | -  |
| M-SO <sub>2</sub> , 4Cl      |  | -  | 148/21   | 182/18   |
| M-SO <sub>2</sub> , 4Cl, HCl | -  | -  | -  | 146/17   |

Таблица В.3 – Данные масс-спектров моонитропроизводных ПХБ

| Ион                    | <i>m/z</i> / I, %  |                |  |                |  |                |
|------------------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
|                        | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> |                |
| M                      | 335/7  | <b>335/100</b> | 369/8  | <b>369/100</b> | 403/10   | <b>403/100</b> |
| M-Cl                   | <b>300/100</b>   | -              | <b>334/100</b>   | -              | <b>368/100</b>   | -              |
| M-NO                   | -  | 305/5          | -  | 339/15         | -  | 373/5          |
| M-NO, CO               | -  | 277/16         | -  | 311/45         | -  | 345/35         |
| M-Cl, CO               | 272/78   | -              | 306/45   | -              | 340/45   | -              |
| M-Cl, NO               | 270/66   | -              | 304/20   | -              | 338/20   | 338/18         |
| M-Cl, NO <sub>2</sub>  | -  | 254/90         | 288/48   | 288/75         | 322/35   | 322/95         |
| M-2Cl, CO              | 237/34   | -              | 271/30   | -              | 305/25   | -              |
| M-2Cl, NO <sub>2</sub> | 219/4  | 219/15         | 253/23   | 253/20         | 287/15   | 287/15         |
| M-2Cl, 2(CO)           | 209/56   | 209/6          | -  | -              | 277/20   | -              |
| M-2Cl, NO, CO          | 207/50   | 207/12         | 241/25   | 241/12         | -  | 275/12         |
| M-3Cl, NO <sub>2</sub> | 184/16   | 184/30         | 218/40   | 218/45         | 252/40   | 252/45         |
| M-3Cl, 2(CO)           | 174/33   | -              | -  | -              | -  | -              |
| M-4Cl, NO <sub>2</sub> | 149/11   | 149/6          | 183/15   | 183/10         | 217/3  | 217/11         |

Таблица В.4 – Данные масс-спектров динитропроизводных ПХБ

| Ион                             | <i>m/z</i> / I, %  |                |                |  |                |  |                |  |                |  |
|---------------------------------|--|----------------|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|
|                                 | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |
| M                               | 312/2  | <b>312/100</b> | 312/1          | 346/2  | <b>346/100</b> | 380/-  | <b>380/100</b> | 414/-  | <b>414/100</b> | <b>448/100</b>   |
| M-Cl                            | <b>277/100</b>   | -              | -              | <b>311/100</b>   | -              | <b>345/100</b>   | -              | <b>379/100</b>   | -              | -  |
| M-NO <sub>2</sub>               | -  | 266/3          | <b>266/100</b> | -  | 300/9          | -  | -              | -  | -              | -  |
| M-Cl, NO                        | 247/7  | 247/1          | -              | 281/13   | 281/3          | 315/10   | -              | 349/25   | -              | 383/30   |
| M-Cl, NO <sub>2</sub>           | -  | 231/6          | 231/3          | 265/7  | 265/3          | -  | -              | 333/30   | -              | -  |
| M-2Cl, NO, CO                   | 184/8  | 184/13         | 184/3          | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -  |
| M-NO                            | -  | 282/6          | 282/2          | 316/3  | 316/34         | -  | 350/20         | -  | 384/10         | 418/40   |
| M-NO, CO                        | -  | 254/12         | -              | -  | 288/23         | -  | 322/38         | -  | 356/40         | 390/57   |
| M-NO <sub>2</sub> , NO          | 236/3  | 236/2          | 236/72         | -  | 270/5          | -  | -              | -  | -              | -  |
| M-2(NO <sub>2</sub> )           | 220/7  | 220/30         | 220/2          | 254/8  | 254/37         | 288/7  | 288/25         | 322/15   | 322/20         | 356/30   |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , CO      | 203/52   | 203/2          | 203/26         | 237/32   | 237/12         | 271/30   | -              | 305/25   | 305/15         | -  |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), Cl       | 185/10   | 185/19         | 185/4          | 219/7  | 219/21         | 253/10   | 253/35         | 287/11   | 287/38         | 321/40   |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO  | 173/24   | 173/20         | 173/50         | 207/24   | 207/38         | 241/20   | 241/35         | 275/25   | 275/40         | 309/50   |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , CO, Cl  | -  | -              | -              | 202/13   | -              | -  | -              | 270/30   | -              | -  |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), 2Cl      | 150/33   | 150/45         | 150/19         | 184/40   | 184/77         | 218/40   | 218/80         | 252/50   | 252/70         | 286/72   |
| M-2Cl, NO <sub>2</sub> , 2(CO)  | 140/25   | -              | 140/20         | 174/35   | 174/14         | 208/20   | -              | 242/50   | -              | -  |
| M-2Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO | 138/11   | 138/5          | 138/29         | -  | -              | -  | 206/20         | -  | 240/15         | 274/10   |
| M- 3Cl, 2(NO <sub>2</sub> ),    | -  | -              | -              | 149/17   | 149/19         | 183/15   | 183/25         | 217/18   | 217/20         | 251/20   |
| M-3Cl, NO <sub>2</sub> ,CO, NO  | -  | -              | -              | 137/20   | 137/9          | 171/18   | 171/18         | 205/30   | 205/18         | 239/20   |
| M- 4Cl, 2(NO <sub>2</sub> ),    | -  | -              | -              | -  | -              | -  | -              | 182/20   | 182/20         | 216/35   |

Таблица В.5 – Данные масс-спектров тринитропроизводных бифенила и ПХБ

| Ион                                     | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |                |                |  |                |  |                |
|---|--|--|--|----------------|----------------|--|----------------|--|----------------|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |                |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |                |
| M                                       | 289/18   | 323/20   | 357/1  | <b>357/100</b> | 357/1          | 391/5  | <b>391/100</b> | 425/-  | <b>425/100</b> |
| M-OH                                    | 272/27   | 306/8  | -  | -              | -              | -  | -              | -  | -              |
| M-Cl                                    | -  | -  | <b>322/100</b>   | 322/8          | -              | <b>356/100</b>   | -              | <b>390/100</b>   | -              |
| M-NO <sub>2</sub>                       | 243/16   | <b>277/100</b>   | -  | 311/7          | <b>311/100</b> | -  | 345/8          | -  | -              |
| M-Cl, CO                                | -  | 260/5  | 294/2  | 294/3          | -              | -  | -              | -  | 362/5          |
| M-Cl, NO                                | -  | -  | 292/8  | -              | -              | 326/7  | -              | 360/6  | 360/8          |
| M-NO <sub>2</sub> , CO                  | 215/41   | -  | -  | 283/12         | 283/3          | -  | 317/2          | -  | 351/9          |
| M-NO <sub>2</sub> , NO                  | -  | 247/7  | 281/5  | 281/6          | 281/5          | -  | 315/3          | -  | -              |
| M-CO                                    | -  | -  | -  | -              | -              | -  | -              | 397/6  | 397/26         |
| M-NO                                    | 259/24   | 293/13   | -  | 327/8          | 327/2          | 361/3  | 361/24         | -  | -              |
| M-NO, CO                                | 231/1  | -  | -  | -              | -              | -  | 333/10         | -  | 367/9          |
| M-2(NO <sub>2</sub> )                   | 197/11   | 231/9  | 265/2  | 265/19         | 265/7          | 299/2  | 299/17         | -  | 333/16         |
| M-Cl, NO, CO                            | -  | -  | 264/1  | 264/9          | 264/1          | 298/6  | 298/10         | 332/6  | 332/24         |
| M-NO <sub>2</sub> , 2(NO)               | 183/9  | 217/13   | -  | 251/7          | 251/11         | 285/2  | 285/2          | -  | -              |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , CO              | -  | -  | 248/4  | 248/8          | 248/3          | 282/23   | 282/3          | 316/22   | 316/4          |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), CO               | 169/68   | 203/66   | -  | 237/15         | 237/66         | 271/1  | 271/7          | -  | 305/11         |
| M-Cl, 3(NO)                             | -  | -  | 232/5  | 232/4          | 232/6          | 266/2  | -              | -  | -              |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), Cl               | -  | 196/15   | -  | 230/12         | 230/17         | 264/2  | -              | -  | -              |
| M-NO <sub>2</sub> , 2(NO), CO           | 155/10   | 189/19   | -  | 223/10         | 223/6          | 257/1  | 257/13         | -  | 291/20         |
| M-3(NO <sub>2</sub> )                   | 151/43   | 185/4  | 219/8  | 219/14         | -              | 253/4  | 253/34         | -  | 287/20         |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), HNO <sub>2</sub> | <b>150/100</b>   | -  | -  | -              | -              | -  | -              | -  | -              |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO          | -  | 184/7  | -  | 218/15         | -              | 252/8  | 252/12         | 286/11   | 286/21         |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), NO, CO           | 139/77   | 173/35   | 207/13   | 207/26         | 207/24         | 241/5  | 241/19         | 275/5  | 275/16         |

Продолжение таблицы В.5

| Ион                                     | <i>m/z / I, %</i>   |                       |                         |        |        |                         |        |                         |        |
|---|---------------------|-----------------------|-------------------------|--------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
|   | $C_{12}H_7(NO_2)_3$ | $C_{12}H_6Cl(NO_2)_3$ | $C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_3$ |        |        | $C_{12}H_4Cl_3(NO_2)_3$ |        | $C_{12}H_3Cl_4(NO_2)_3$ |        |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), 2Cl              | -                   | -                     | 195/1                   | 195/3  | 195/2  | -                       | -      | -                       | 263/8  |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , NO,<br>2(CO)    | -                   | 156/9                 | 190/52                  | 190/15 | 190/4  | 224/5                   | 224/5  | 258/8                   | 258/11 |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), Cl               | -                   | 150/42                | 184/20                  | 184/83 | 184/8  | 218/23                  | 218/70 | 252/26                  | 252/77 |
| M-Cl, 2(NO <sub>2</sub> ), 2(CO)        | -                   | 140/76                | 174/13                  | 174/37 | 174/57 | 208/18                  | 208/16 | 242/16                  | 242/23 |
| M-Cl, NO <sub>2</sub> , 2(NO),<br>2(CO) | -                   | 126/30                | 160/6                   | 160/16 | 160/12 | 194/6                   | 194/9  | 228/5                   | 228/12 |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), 3Cl              | -                   | 126/30                | 160/6                   | 160/16 | 160/12 | 194/6                   | 194/9  | 228/5                   | 228/12 |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), 2Cl              | -                   | -                     | 149/11                  | 149/47 | 149/12 | 183/12                  | 183/25 | 217/12                  | 217/31 |
| M-2Cl, 2(NO <sub>2</sub> ), CO,<br>NO   | -                   | -                     | 137/12                  | 137/54 | 137/45 | 171/20                  | 171/30 | 205/29                  | 205/45 |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), 3Cl              | -                   | -                     | -                       | -      | -      | 148/9                   | 148/15 | 182/11                  | 182/40 |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), 4Cl              | -                   | -                     | -                       | -      | -      | -                       | -      | 147/11                  | 147/11 |

Таблица В.6 – Данные масс-спектров тетранитропроизводных бифенила и 3-хлорбифенила

| Ион                                    | <i>m/z</i> / I, %  |                |  |                |
|--|--|----------------|--|----------------|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |                |
| M                                      | 334/70   | 334/1          | 368/40   | 368/7          |
| M-O                                    | 318/4  | 318/1          | -  | -              |
| M-NO <sub>2</sub>                      | 288/8  | <b>288/100</b> | 322/41   | <b>322/100</b> |
| M-NO <sub>2</sub> , O                  | -  | 272/5          | 306/2  | 306/1          |
| M-NO <sub>2</sub> , NO                 | 258/16   | 258/9          | 292/3  | 292/2          |
| M-NO                                   | 304/13   | 304/6          | 338/3  | -              |
| M-2(NO <sub>2</sub> )                  | 242/31   | -              | -  | 276/2          |
| M-NO <sub>2</sub> , HNO <sub>2</sub>   | 241/15   | 241/4          | 275/1  | -              |
| M-NO <sub>2</sub> , NO, CO             | 230/10   | 230/4          | -  | -              |
| M-NO <sub>2</sub> , 2(NO)              | 228/6  | 228/6          | 262/3  | 262/3          |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), CO              | <b>214/100</b>   | 214/30         | <b>248/100</b>   | 248/22         |
| M-NO <sub>2</sub> , 3(NO)              | 198/13   | 198/2          | 232/2  | -              |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), NO, CO          | -  | -              | 218/3  | 218/4          |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), 2(NO)           | -  | -              | 216/7  | 216/2          |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), CO              | -  | -              | 202/10   | 202/4          |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), NO              | 166/22   | 166/4          | 200/5  | 200/3          |
| M-4(NO <sub>2</sub> )                  | 150/61   | 150/3          | -  | 184/16         |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), 2(CO)           | -  | -              | 174/34   | 174/10         |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), NO, CO          | -  | -              | 172/7  | 172/5          |
| M-2(NO <sub>2</sub> ), 2(NO),<br>2(CO) | -  | -              | 160/8  | 160/3          |
| M-4(NO <sub>2</sub> ), Cl              | -  | -              | 149/11   | 149/9          |
| M-3(NO <sub>2</sub> ), NO, CO, Cl      | -  | -              | 137/57   | 137/16         |

Таблица В.7 – Данные масс-спектров аминопроизводных ПХБ

| Ион                            | <i>m/z</i> / I, %   |                     |                         |                         |                         |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                | $C_{12}H_4Cl_5NH_2$ | $C_{12}H_3Cl_6NH_2$ | $C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$ | $C_{12}H_3Cl_5(NH_2)_2$ | $C_{12}H_2Cl_6(NH_2)_2$ |
| M                              | <b>339/100</b>      | <b>373/100</b>      | <b>320/100</b>          | <b>354/100</b>          | <b>388/100</b>          |
| M-Cl                           | -                   | 338/3               | -                       | -                       | -                       |
| M-HCl                          | -                   | -                   | 284/5                   | 318/17                  | 354/3                   |
| M-HCl, Cl                      | 269/35              | 303/43              | 250/25                  | 284/40                  | 318/45                  |
| M-3Cl                          | 234/8               | 268/6               | 213/5                   | 249/10                  | 283/10                  |
| M-3Cl, HCl                     | 198/8               | 232/7               | 179/5                   | 213/10                  | 247/11                  |
| M-3Cl, HCl, H <sub>2</sub> CN  | 170/8               | 205/7               | 151/5                   | 185/5                   | 220/6                   |
| M-3Cl, 2HCl, H <sub>2</sub> CN | 134/18              | 171/3               | -                       | -                       | -                       |
| M-4Cl, 2H <sub>2</sub> CN      | -                   | -                   | 124/13                  | 158/5                   | 192/9                   |

Таблица В.8 – Данные масс-спектров монобромированных ПХБ

| Ион      | <i>m/z</i> / I, %                                 |   |   |   |   |
|----------|---|---|---|---|---|
|          | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> Br | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> Br | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> Br | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> Br | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> Br |
| M        | <b>300/100</b>                                    | <b>334/100</b>                                    | <b>368/100</b>                                    | <b>402/100</b>                                    | <b>436/100</b>                                    |
| M-Cl     | 265/2   | 299/14  | 333/13  | 367/12  | 401/26  |
| M-2Cl    | 230/3   | 264/7   | 298/7   | 332/24  | 366/28  |
| M-Br     | -   | 255/14  | 289/36  | -   | -   |
| M-Br-Cl  | 186/51  | 220/83  | 254/75  | 288/48  | 322/42  |
| M-Br-2Cl | 151/20  | 185/14  | 219/9   | 253/13  | 287/12  |
| M-Br-3Cl | -   | 150/38  | 184/32  | 218/59  | 252/46  |
| M-Br-4Cl | -   | -   | 149/5   | 183/20  | 217/14  |
| M-Br-5Cl | -   | -   | -   | 148/61  | 182/19  |
| M-Br-6Cl | -   | -   | -   | -   | 147/17  |

Таблица В.9 – Данные масс-спектров дибромированных ПХБ

| Ион       | <i>m/z</i> / I, %   |                     |                     |                     |                     |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|           | $C_{12}H_6Cl_2Br_2$ | $C_{12}H_5Cl_3Br_2$ | $C_{12}H_4Cl_4Br_2$ | $C_{12}H_3Cl_5Br_2$ | $C_{12}H_2Cl_6Br_2$ |
| M         | <b>378/100</b>      | <b>412/100</b>      | <b>446/100</b>      | <b>480/100</b>      | <b>514/100</b>      |
| M-Cl      | 343/16              | 377/21              | 411/4               | 445/15              | 479/24              |
| M-2Cl     | -                   | -                   | -                   | 410/10              | 444/8               |
| M-Br      | 299/22              | 333/14              | 367/21              | -                   | -                   |
| M-Br-Cl   | 264/37              | 298/44              | 332/51              | 366/41              | 400/40              |
| M-Br-3Cl  | -                   | -                   | -                   | 296/9               | 330/11              |
| M-2Br     | 220/59              | 254/32              | 288/32              | 322/10              | 356/7               |
| M-2Br-Cl  | 185/19              | 219/10              | 253/8               | 287/11              | 321/10              |
| M-2Br-2Cl | 150/64              | 184/22              | 218/44              | 252/48              | 286/49              |
| M-2Br-3Cl | -                   | 149/5               | 183/12              | 217/15              | 251/13              |
| M-2Br-4Cl | -                   | -                   | 148/13              | 182/40              | 216/29              |
| M-2Br-5Cl | -                   | -                   | -                   | 147/27              | 181/34              |
| M-2Br-6Cl | -                   | -                   | -                   | -                   | 146/65              |

Таблица В.10 – Данные масс-спектров трибромированных ПХБ

| Ион       | <i>m/z</i> / I, %   |                     |                     |                     |                   |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|           | $C_{12}H_5Cl_2Br_3$ | $C_{12}H_4Cl_3Br_3$ | $C_{12}H_3Cl_4Br_3$ | $C_{12}H_2Cl_5Br_3$ | $C_{12}HCl_6Br_3$ |
| M         | <b>456/100</b>      | <b>490/100</b>      | <b>524/100</b>      | <b>558/100</b>      | <b>592/100</b>    |
| M-Cl      | 421/6               | 455/8               | 489/10              | 523/15              | 557/14            |
| M-Br      | 377/84              | 411/5               | 445/38              | 479/75              | 513/31            |
| M-Br-Cl   | 342/27              | 376/27              | 410/34              | 444/28              | 478/22            |
| M-2Br     | 298/38              | 332/11              | 366/33              | 400/49              | 434/43            |
| M-2Br-Cl  | 263/3               | 297/2               | 331/6               | 365/7               | 399/10            |
| M-2Br-2Cl | 228/7               | 262/5               | 296/16              | 330/29              | -                 |
| M-3Br     | -                   | -                   | -                   | -                   | 355/6             |
| M-3Br-Cl  | 184/56              | 218/32              | 252/43              | 286/71              | 320/36            |
| M-3Br-2Cl | 149/35              | 183                 | 217/10              | 251/21              | -                 |
| M-3Br-3Cl | -                   | 148                 | 182/27              | 216/48              | 250/25            |
| M-3Br-4Cl | -                   | -                   | 147/11              | 181/23              | 215/31            |
| M-3Br-5Cl | -                   | -                   | -                   | 146/96              | 180/18            |
| M-3Br-6Cl | -                   | -                   | -                   | -                   | 145/23            |

Таблица В.11 – Данные масс-спектров тетра- и пентабромированных ПХБ

| Ион       | <i>m/z</i> / I, %   |                     |                     |                     |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|           | $C_{12}H_4Cl_2Br_4$ | $C_{12}H_3Cl_3Br_4$ | $C_{12}H_2Cl_4Br_4$ | $C_{12}H_2Cl_3Br_5$ |
| M         | <b>534/100</b>      | <b>568/100</b>      | <b>602/100</b>      | <b>646/100</b>      |
| M-Cl      | 499/6               | 533/12              | 567/16              | 611/11              |
| M-Br      | 455/14              | 489/55              | 523/39              | 567/47              |
| M-Br-Cl   | 420/16              | 454/32              | 488/31              | 532/18              |
| M-2Br     | 376/44              | 410/40              | 444/25              | 488/34              |
| M-2Br-Cl  | 341/4               | 375/5               | 409/5               | 453/4               |
| M-2Br-2Cl | -                   | 340/7               | 374/17              | 418/9               |
| M-2Br-4Cl | -                   | -                   | 304/15              | -                   |
| M-3Br     | 297/11              | -                   | -                   | -                   |
| M-3Br-Cl  | 262/21              | 296/30              | 330/43              | 374/32              |
| M-3Br-3Cl | -                   | 226/13              | 260/10              | -                   |
| M-3Br-4Cl | -                   | -                   | 225/32              | -                   |
| M-4Br     | 218/27              | 252/21              | 286/26              | 330/28              |
| M-4Br-Cl  | 183/20              | -                   | -                   | 295/7               |
| M-4Br-2Cl | 148/19              | -                   | -                   | 260/21              |
| M-4Br-3Cl | -                   | 147/14              | -                   | -                   |
| M-4Br-4Cl | -                   | -                   | 146/18              | -                   |
| M-5Br-Cl  | -                   | -                   | -                   | 216/19              |
| M-5Br-3Cl | -                   | -                   | -                   | 146/16              |

Таблица В.12 – Данные масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенолкоричных кислот

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %   |                       |                     |                |                       |                     |
|--|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|---------------------|
|  | $C_{12}H_5Cl_4-R^*$ | $C_{12}H_4Cl_4Br-R^*$ | $C_{12}H_4Cl_5-R^*$ |                | $C_{12}H_3Cl_5Br-R^*$ | $C_{12}H_3Cl_6-R^*$ |
| M  | 416/23              | 494/4                 | 450/22              | 450/5          | 528/5                 | 484/4               |
| M-Cl   | -                   | 459/12                | -                   | 415/9          | 493/11                | 449/9               |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>                                    | 360/12              | 438/4                 | 394/10              | 394/6          | 472/1                 | 428/2               |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , OH                               | 343/16              | 421/10                | 377/12              | 377/15         | 455/12                | 411/9               |
| M-Cl, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>                                | -                   | <b>403/100</b>        | -                   | <b>359/100</b> | <b>437/100</b>        | <b>393/100</b>      |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , OH, CO                           | 315/43              | -                     | 349/28              | 349/3          | -                     | -                   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> , HCl            | 280/95              | 358/4                 | 314/62              | 314/14         | 392/2                 | 348/13              |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> , 2Cl            | 246/49              | 324/3                 | 278/1               | 278/17         | 356/2                 | 314/11              |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> , 2Cl, HCl       | 210/56              | 289/3                 | 244/41              | 244/10         | -                     | 278/9               |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> , 2Cl,<br>2(HCl) | 174/25              | 254/3                 | 208/13              | 208/8          | -                     | 242/5               |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>                                      | <b>57/100</b>       | 57/6                  | <b>57/100</b>       | 57/4           | 57/4                  | 57/4                |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                                      | 41/39               | 41/10                 | 41/34               | 41/11          | 41/11                 | 41/9                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                      | 29/27               | 29/9                  | 29/23               | 28/9           | 29/9                  | 29/8                |

\* - R = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Таблица В.13 – Данные масс-спектров гидроксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион           | <i>m/z</i> / I, %                                 |   |   |  |  |  |  |
|---------------|---|---|---|--|--|--|--|
|               | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| M             | <b>272/100</b>                                    | <b>306/100</b>                                    | <b>340/100</b>                                    | <b>220/100</b>                                     | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   |
| M-Cl          | -   | 271/15  | 305/20  | 185/5  | 219/25   | -  | -  |
| M-Cl, HCO     | -   | -   | -   | 156/10   | 190/20   | 224/15   | -  |
| M-2Cl         | 202/30  | 236/40  | 270/60  | -  | 184/97   | 218/20   | 252/25   |
| M-2Cl, HCO    | 173/45  | 207/35  | 241/30  | -  | 155/20   | 189/45   | 223/30   |
| M-3Cl, HCO    | 138/40  | 172/25  | 206/25  | -  | -  | -  | 188/7  |
| M-4Cl, HCO    | -   | 137/30  | 171/30  | -  | -  | -  | -  |
| M-5Cl, HCO    | -   | -   | 136/40  | -  | -  | -  | -  |
| M-Cl, 2(HCO)  | -   | -   | -   | 127/30   | -  | -  | -  |
| M-2Cl, 2(HCO) | -   | -   | -   | -  | 126/30   | 160/12   | -  |
| M-3Cl, 2(HCO) | -   | -   | -   | -  | -  | 125/20   | 159/12   |
| M-4Cl, 2(HCO) | -   | -   | -   | -  | -  | -  | 124/7  |

Таблица В.14 – Данные масс-спектров ацилированных уксусным ангидридом гидроксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион                                      | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OCOCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OCOCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>OCOCH <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub><br>(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M <sup>+</sup>                           | 314/8  | 348/8  | 382/3  | 372/5  | 406/3  |
| M-CH <sub>2</sub> CO                     | <b>271/100</b>   | <b>306/100</b>   | <b>340/100</b>   | 330/25   | 364/20   |
| M-CH <sub>2</sub> CO, HCl                | 236/15   | 270/23   | 304/2  | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CO, 2Cl                | 202/28   | 236/25   | 270/15   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CO, 2Cl, HCO           | 173/22   | 207/20   | 241/18   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CO, 2Cl, HCO, HCl      | 137/11   | 171/7  | 205/8  | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CO, 2Cl, HCO, 2Cl      | -  | 137/7  | 171/11   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CO, 2Cl, HCO, 2Cl, HCl | -  | -  | 135/2  | -  | -  |
| M-2CH <sub>2</sub> CO                    | -  | -  | -  | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   |
| M-2CH <sub>2</sub> CO, HCl               | -  | -  | -  | 252/25   | 286/20   |
| M-2CH <sub>3</sub> OCO, HCl              | -  | -  | -  | 218/12   | 252/6  |
| M-2CH <sub>2</sub> CO, HCO, 2Cl          | -  | -  | -  | 189/10   | 223/10   |
| M-2CH <sub>2</sub> CO, 2HCO, 2Cl         | -  | -  | -  | 160/7  | 194/10   |
| CH <sub>3</sub> CO                       | 43/45  | 43/52  | 43/35  | 43/50  | 43/47  |

Таблица В.15 – Данные масс-спектров ацилированных трифторуксусным ангидридом гидроксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>OCOCF <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>OCOCF <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>OCOCF <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M <sup>+</sup>                                    | <b>368/100</b>  | <b>402/100</b>  | <b>436/100</b>  | <b>480/100</b>  | <b>514/100</b>  |
| M-CO  | 340/10  | 374/11  | 408/9   | -   | -   |
| M-Cl  | 333/2   | 367/7   | 401/12  | 445/20  | 479/15  |
| M-CF <sub>3</sub> CO                              | 271/35  | 305/12  | 339/14  | 383/6   | 417/2   |
| M-CF <sub>3</sub> OCO                             | 255/2   | 289/3   | 323/30  | 367/12  | 401/8   |
| M-CF <sub>3</sub> CO, CO                          | 243/35  | 277/33  | 311/30  | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CO, HCl                         | 235/5   | 241/10  | -   | 348/10  | 382/12  |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, Cl                         | 220/8   | 254/6   | 288/9   | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CO, Cl, CO                      | 207/12  | -   | 276/12  | 320/60  | 354/45  |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, 2Cl                        | 185/7   | 219/5   | 253/25  | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CO, CO, 2Cl                     | 173/45  | 207/35  | 241/25  | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, 3Cl                        | 150/4   | 184/4   | 218/5   | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CO, CO, 2Cl, HCl                | 137/15  | 171/10  | 205/10  |   |   |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, 4Cl                        | -   | 149/2   | 183/7   | -   | -   |
| M-2CF <sub>3</sub> CO                             | -   | -   | -   | 286/6   | 320/8   |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, CF <sub>3</sub> CO         | -   | -   | -   | 270/50  | 304/55  |
| M-2CF <sub>3</sub> OCO                            | -   | -   | -   | 254/20  | 288/12  |
| M-2CF <sub>3</sub> CO, Cl, CO                     | -   | -   | -   | 223/30  | 257/25  |
| M-CF <sub>3</sub> OCO, CF <sub>3</sub> CO, Cl, CO | -   | -   | -   | 207/25  | 241/20  |
| M-2CF <sub>3</sub> CO, 2Cl, 2CO                   | -   | -   | -   | 160/20  | 194/25  |
| CF <sub>3</sub>                                   | 69/25   | 69/25   | 69/30   | 69/50   | 69/65   |

Таблица В.16 – Данные масс-спектров монометоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион                               | <i>m/z</i> / I, %  |                |                |  |                |                |  |                |                |  |
|-----------------------------------|--|----------------|----------------|--|----------------|----------------|--|----------------|----------------|--|
|                                   | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> |                |                | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub> |                |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> |                |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> |
| M                                 | 252/85   | <b>252/100</b> | <b>252/100</b> | 286/60   | <b>286/100</b> | <b>286/100</b> | <b>320/100</b>   | <b>320/100</b> | <b>320/100</b> | <b>354/100</b>   |
| M-CH <sub>3</sub>                 | 237/15   | -              | 237/12         | -  | 271/10         | 273/22         | 305/10   | 305/15         | 305/10         | 339/5  |
| M-Cl                              | 217/7  | 217/20         | -              | 251/25   | 251/7          | -              | 285/10   | -              | -              | -  |
| M-CH <sub>3</sub> , CO            | 209/7  | 209/7          | 209/18         | -  | 245/30         | 245/30         | -  | 277/35         | 277/30         | 311/22   |
| M-CH <sub>3</sub> Cl              | <b>202/100</b>   | 202/55         | 202/85         | <b>236/100</b>   | 236/20         | 236/35         | 270/55   | 270/3          | -              | 304/7  |
| M-2Cl                             | 182/8  | 182/10         | 182/5          | 216/20   | 216/10         | 216/7          | 250/15   | -              | -              | -  |
| M-CH <sub>3</sub> CO, HCl         | 173/18   | 173/12         | 173/18         | 207/10   | 207/7          | 207/10         | 241/10   | 241/5          | 241/6          | 275/5  |
| M-2Cl, CH <sub>3</sub> CO         | 139/30   | 139/25         | 139/30         | 173/25   | 173/35         | 173/35         | 207/30   | 207/32         | 207/25         | 241/25   |
| M-2Cl, CH <sub>3</sub> CO,<br>HCl | -  | -              | -              | 137/10   | 137/10         | 137/8          | 171/10   | 171/5          | 171/5          | 205/5  |

Таблица В.17 – Данные масс-спектров диметокси- и триметоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %         |                           |                |                           |                |                           |                           |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
|  | $C_{12}H_6Cl_2-(OCH_3)_2$ | $C_{12}H_5Cl_3-(OCH_3)_2$ |                | $C_{12}H_4Cl_4-(OCH_3)_2$ |                | $C_{12}H_5Cl_2-(OCH_3)_3$ | $C_{12}H_4Cl_3-(OCH_3)_3$ |
| M  | <b>282/100</b>            | <b>316/100</b>            | <b>316/100</b> | <b>350/100</b>            | <b>350/100</b> | <b>312/100</b>            | <b>346/100</b>            |
| M-CH <sub>3</sub>                              | 267/22                    | 301/15                    | 301/30         | -                         | 335/60         | 297/20                    | 331/3                     |
| M-HCl  | 246/5                     | 282/10                    | -              | 314/7                     | -              | -                         | -                         |
| M-CH <sub>3</sub> , CO                         | 239/10                    | -                         | 273/40         | -                         | 307/55         | 269/12                    | 303/8                     |
| M-CH <sub>3</sub> Cl                           | 232/50                    | 266/62                    | 266/8          | 300/55                    | -              | 262/45                    | 296/40                    |
| M-CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub>          | 217/22                    | 251/32                    | -              | 285/30                    | -              | 247/20                    | 281/25                    |
| M-CH <sub>3</sub> CO, HCl                      | 203/5                     | -                         | -              | -                         | -              | -                         | -                         |
| M-CH <sub>3</sub> CO, 2Cl                      | -                         | -                         | -              | 237/8                     | -              | -                         | -                         |
| M-CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CO       | 189/18                    | 223/20                    | 223/10         | 257/20                    | 257/10         | 219/18                    | 253/10                    |
| M-CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CO, COCl | 126/12                    | 160/20                    | 160/20         | 194/20                    | 194/20         | -                         | -                         |
| M-CH <sub>3</sub> CO, 2(CH <sub>3</sub> O)     | -                         | -                         | -              | -                         | -              | 207/7                     | -                         |

Таблица В.18 – Данные масс-спектров метокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов

| Ион                                    | <i>m/z</i> / I, %  |                |  |                |  |
|--|--|----------------|--|----------------|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )OH |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )OH |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )OH |
| M                                      | <b>268/100</b>   | <b>268/100</b> | <b>302/100</b>   | <b>302/100</b> | <b>336/100</b>   |
| M-CH <sub>3</sub>                      | 253/4  | 253/2          | 287/3  | 287/14         | 321/4  |
| M-Cl                                   | 233/30   | 233/6          | 267/10   | 267/2          | 301/10   |
| M-HCl                                  | 232/7  | 232/2          | 266/5  | 266/1          | 300/10   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO                 | 225/12   | 225/28         | 259/2  | 259/21         | 293/3  |
| M-CH <sub>3</sub> , Cl                 | 218/89   | 218/19         | 252/72   | 252/9          | 286/25   |
| M-2Cl                                  | 198/6  | 198/10         | 232/32   | 232/9          | 266/83   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, HCl            | 189/8  | 189/7          | 223/10   | 223/5          | 257/11   |
| M-CH <sub>3</sub> , 2Cl                | 183/2  | 183/6          | 217/13   | 217/6          | 251/13   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, OH, Cl         | 173/1  | 173/13         | 207/9  | 207/2          | 241/5  |
| M-CH <sub>3</sub> , 2(CO), Cl          | 162/4  | 162/7          | 196/7  | 196/3          | 230/11   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, 2Cl            | 155/9  | 155/13         | 189/22   | 189/20         | 223/29   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, O, 2Cl         | 139/5  | 139/9          | 173/6  | 173/4          | 207/13   |
| M-CH <sub>3</sub> , 2(CO), Cl, HCl     | 126/21   | 126/17         | 160/21   | 160/13         | 194/2  |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, OH, 3Cl        | -  | -              | 137/7  | 137/5          | 171/8  |
| M-CH <sub>3</sub> , 2(CO), 3Cl         | -  | -              | 126/16   | 126/9          | 160/21   |
| M-CH <sub>3</sub> , CO, O, 4Cl         | -  | -              | -  | -              | 137/9  |
| M-CH <sub>3</sub> , 2(CO), 2Cl, 2(HCl) | -  | -              | -  | -              | 123/13   |

Таблица В.19 – Данные масс-спектров этоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |
| M   | 266/42   | 300/55   | 334/30   | 368/20   | 310/40   | 344/65   | 378/25   | <b>354/100</b>   | <b>388/100</b>   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                   | <b>238/100</b>   | <b>272/100</b>   | <b>306/100</b>   | <b>340/100</b>   | 282/30   | 316/30   | 350/10   | 326/15   | 360/20   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH              | 209/7  | -  | 277/3  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCl             | 202/50   | 236/32   | 271/15   | 305/12   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Cl             | -  | -  | 254/20   | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Cl, CO          | 175/10   | 209/7  | 243/12   | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl             | 168/20   | 202/60   | 236/15   | 270/32   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl, Cl        | 149/6  | 184/5  | 219/8  | 253/7  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl, CO         | 139/30   | 173/42   | 207/35   | 241/35   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 3Cl, HCO        | -  | 137/15   | 171/8  | 206/15   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )              | -  | -  | -  | -  | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   | 298/22   | 332/15   |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl         | -  | -  | -  | -  | 218/50   | 252/20   | 287/20   | 262/18   | 296/10   |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl, HCO    | -  | -  | -  | -  | 189/40   | -  | -  | -  | -  |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl         | -  | -  | -  | -  | 184/22   | 218/35   | 252/12   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl, HCO    | -  | -  | -  | -  | 155/18   | 189/20   | 223/20   | 200/7  | 234/62   |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), Cl, 2(HCO)  | -  | -  | -  | -  | -  | 196/12   | -  | -  | -  |
| M- 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl, 2(HCO) | -  | -  | -  | -  | 126/25   | 160/28   | 194/8  | -  | 205/10   |
| M- 3(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )              | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 270/25   | 304/65   |
| M- 3(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 234/35   | 268/42   |
| M- 3(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl, HCO    | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 205/20   | 239/15   |

Таблица В.20 – Данные масс-спектров *n*-пропоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> |
| M  | 314/20   | 348/15   | 382/11   | 338/52   | 372/13   | 406/11   | 396/32   | 430/28   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                      | <b>272/100</b>   | <b>306/100</b>   | <b>340/100</b>   | 296/42   | 330/8  | 364/12   | 354/15   | 388/20   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl                | 236/50   | 270/22   | 304/5  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl                | 202/80   | 236/51   | 270/20   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO           | 173/12   | 207/35   | 241/22   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 3Cl, HCO           | 138/5  | 172/10   | 206/6  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )                 | -  | -  | -  | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   | 312/25   | 346/18   |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl            | -  | -  | -  | -  | 252/21   | 286/28   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl, HCO       | -  | -  | -  | -  | 223/8  | 257/5  | -  | 281/8  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl            | -  | -  | -  | 184/18   | 218/32   | 252/12   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl, HCO       | -  | -  | -  | 155/27   | 189/18   | 223/18   | -  | 247/7  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl,<br>2(HCO) | -  | -  | -  | -  | 160/12   | 194/18   | -  | -  |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )                 | -  | -  | -  | -  | -  | -  | <b>270/100</b>   | <b>304/100</b>   |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl            | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 234/28   | 268/20   |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl, HCO       | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 205/18   | 239/7  |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl            | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 200/28   | 234/42   |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl, HCO       | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 171/8  | 205/15   |

Таблица В.21 – Данные масс-спектров *изо*-пропоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> |
| M  | 280/10   | 314/14   | 348/5  | 338/11   | 372/12   | 406/4  | 396/12   | 430/11   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                      | <b>238/100</b>   | <b>272/100</b>   | <b>306/100</b>   | 296/5  | 330/5  | 364/5  | 354/5  | 388/4  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl                | 202/25   | 236/15   | 271/7  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl                | 168/50   | 202/33   | 236/27   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO           | 139/30   | 173/19   | 207/22   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 3Cl, HCO           | -  | 138/7  | 172/7  | -  | -  | -  | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )                 | -  | -  | -  | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   | 312/10   | 346/7  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl            | -  | -  | -  | 218/16   | 252/14   | 286/72   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), HCl, HCO       | -  | -  | -  | 191/5  | 225/3  | 257/3  | -  | 283/12   |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl            | -  | -  | -  | 184/24   | 218/36   | 252/24   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl, HCO       | -  | -  | -  | 155/6  | 189/9  | 223/17   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl,<br>2(HCO) | -  | -  | -  | 126/8  | 160/8  | 194/19   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 3Cl,<br>2(HCO) | -  | -  | -  | -  | 125/5  | 159/6  | -  | -  |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )                 | -  | -  | -  | -  | -  | -  | <b>270/100</b>   | <b>304/100</b>   |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), Cl             | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 235/12   | 269/8  |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl            | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 200/12   | 234/27   |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), Cl, CO         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 207/5  | 241/3  |
| M- 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), 2Cl, CO        | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 172/5  | 206/6  |

Таблица В.22 – Данные масс-спектров *n*-бутоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> |
| M  | 328/22   | 362/18   | 366/30   | 400/10   | 434/11   | 438/50   | 472/15   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>                      | <b>272/100</b>   | <b>306/100</b>   | 310/7  | 344/7  | 378/12   | 382/28   | 416/7  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , HCl                | 236/33   | 270/40   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl                | 202/65   | 236/62   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, HCO           | 173/37   | 207/38   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 3Cl, CO            | 137/15   | 173/40   | -  | -  | -  | -  | -  |
| M-2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )                  | -  | -  | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   | 326/20   | 360/15   |
| M- 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), HCl            | -  | -  | 218/18   | 252/15   | 286/15   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), 2Cl            | -  | -  | 184/28   | 218/35   | 252/35   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), 2Cl, HCO       | -  | -  | -  | 189/3  | 223/13   | -  | -  |
| M- 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), 2Cl,<br>2(HCO) | -  | -  | 126/12   | 160/8  | 194/12   | -  | -  |
| M- 3(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )                 | -  | -  | -  | -  | -  | <b>270/100</b>   | <b>304/100</b>   |
| M- 3(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), HCl            | -  | -  | -  | -  | -  | 234/25   | 268/20   |
| M- 3(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), 2Cl            | -  | -  | -  | -  | -  | 200/45   | 234/35   |

Таблица В.23 – Данные масс-спектров *втор*-бутилоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион                            | <i>m/z</i> / I, %            |                              |                              |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                | $C_{12}H_6Cl_3-O-sec-C_4H_9$ | $C_{12}H_5Cl_4-O-sec-C_4H_9$ | $C_{12}H_4Cl_5-O-sec-C_4H_9$ |
| M                              | 328/28                       | 362/6                        | 396/4                        |
| M- $C_4H_8$                    | <b>272/100</b>               | <b>306/100</b>               | <b>340/100</b>               |
| M- $C_4H_8$ , HCl              | 236/12                       | 270/20                       | 304/12                       |
| M- $C_4H_8$ , 2Cl              | 202/25                       | 236/45                       | 270/21                       |
| M- $C_4H_8$ , 2Cl, HCO         | 173/48                       | 207/30                       | 241/23                       |
| M- $C_4H_8$ , 2Cl, HCl,<br>HCO | 137/18                       | 173/15                       | 207/12                       |
| M- $C_4H_8$ , 4Cl, HCO         | -                            | 137/18                       | 171/21                       |

Таблица В.24 – Данные масс-спектров аллилоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |                |  |                |  |                |  |  |                |  |
|--|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|--|----------------|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -(OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -(OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -(OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -(OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |
| M  | 312/45   | <b>312/100</b> | 346/80   | <b>346/100</b> | <b>368/100</b>   | 368/38         | <b>402/100</b>   | 390/99   | <b>390/100</b> | <b>424/100</b>   |
| M-HCO  | 283/10   | -              | 317/20   | 317/15         | 339/7  | 338/20         | 373/5  | <b>361/100</b>   | 361/22         | 395/20   |
| M-Cl   | 277/10   | 277/22         | 311/10   | 311/12         | 333/51   | -              | 367/7  | 355/7  | -              | 389/42   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>                | 272/5  | 272/38         | <b>306/100</b>   | 306/70         | -  | -              | 362/8  | -  | 350/4          | 384/3  |
| M-COCl   | 249/31   | 249/25         | -  | 283/12         | 305/23   | 305/8          | -  | 327/11   | -              | 361/40   |
| M-2Cl  | 242/45   | 242/20         | -  | 276/11         | -  | -              | -  | 321/43   | 321/4          | 354/30   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , Cl           | 236/95   | 237/32         | 271/20   | 271/28         | -  | -              | -  | -  | -              | 349/21   |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl          | <b>202/100</b>   | 202/68         | 236/65   | 236/60         | -  | -              | -  | 281/21   | 281/7          | 314/7  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl, HCO     | 173/70   | 173/80         | 207/80   | 207/82         | -  | -              | -  | 252/20   | 252/3          | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , HCO          | -  | -              | 277/21   | 277/28         | 299/20   | <b>299/100</b> | 333/18   | -  | -              | -  |
| M-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , Cl, OH       | -  | 220/22         | 254/20   | 254/7          | 276/71   | 276/12         | -  | 298/20   | 298/12         | 332/55   |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )            | -  | -              | -  | -              | 288/20   | 288/18         | 322/30   | 310/17   | -              | 344/10   |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), HCl       | -  | -              | -  | -              | 252/42   | 252/12         | -  | -  | -              | 308/10   |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), HCO       | -  | -              | -  | -              | 259/10   | 259/15         | 293/18   | 281/20   | 281/7          | 315/10   |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl       | -  | -              | -  | -              | 218/95   | 218/18         | 252/18   | -  | -              | -  |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), HCO, COCl | -  | -              | -  | -              | 236/38   | 236/12         | 270/13   | 258/12   | 258/6          | 292/22   |
| M-2(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl, HCO  | -  | -              | -  | -              | 189/32   | 189/8          | 223/28   | 211/10   | 211/3          | 245/5  |
| M-3(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), HCl       | -  | -              | -  | -              | 212/11   | 212/5          | -  | 234/13   | 234/7          | 268/30   |
| M-3(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl       | -  | -              | -  | -              | -  | -              | -  | 200/20   | 200/15         | 234/40   |

Таблица В.25 – Данные масс-спектров бензилоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %          |                            |                            |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|   | $C_{12}H_6Cl_3OCH_2C_6H_5$ | $C_{12}H_5Cl_4OCH_2C_6H_5$ | $C_{12}H_4Cl_5OCH_2C_6H_5$ |
| M   | 362/6                      | 396/4                      | 430/3                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         | 271/1                      | 305/1                      | 339/1                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO     | 243/<1                     | 277/<1                     | 311/1                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,Cl     | 236/4                      | 270/3                      | 304/<1                     |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO,Cl  | 208/1                      | 242/<1                     | 276/<1                     |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO,2Cl | 173/4                      | 207/3                      | 241/2                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO,3Cl | 138/2                      | 172/1                      | 206/1                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO,4Cl | -                          | 137/1                      | 171/1                      |
| M-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,CO,5Cl | -                          | -                          | 136/<1                     |
| CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>           | <b>91/100</b>              | <b>91/100</b>              | <b>91/100</b>              |
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                           | 65/6                       | 65/6                       | 65/6                       |

Таблица В.26 – Данные масс-спектров 2,2,2-трифторэтоксипроизводных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |                |  |  |                |  |  |                |  |
|---|--|----------------|--|--|----------------|--|--|----------------|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> |                | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M   | <b>354/100</b>   | <b>354/100</b> | <b>418/100</b>   | <b>388/100</b>   | <b>388/100</b> | <b>452/100</b>   | <b>422/100</b>   | <b>422/100</b> | <b>486/100</b>   |
| M-Cl  | 319/3  | 319/3          | 383/3  | -  | 353/7          | -  | -  | -              | 453/13   |
| M-CF <sub>3</sub>                                 | 285/3  | 285/22         | -  | -  | 319/2          | -  | -  | -              | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                 | -  | 271/8          | 335/3  | -  | 305/11         | 369/12   | -  | 339/11         | 403/22   |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CO            | -  | 243/30         | -  | -  | 277/27         | -  | -  | 313/33         | 377/11   |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , Cl            | 236/80   | -              | 300/65   | 270/80   |                | 334/43   | 306/18   | -              | 368/10   |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , Cl, HCO       | 207/4  | 207/6          | -  | -  |                | -  | -  | -              | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , 2Cl, CO       | 173/22   | 173/27         | -  | 207/27   | 207/23         | -  | 243/22   | 241/23         | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , 3Cl, HCO      | 137/8  | 137/6          | -  | 171/10   | 171/4          | -  | 205/13   | 205/12         | -  |
| M-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , 4Cl, CO       | -  | -              | -  | 137/10   | 137/7          | -  | 171/10   | 171/12         | -  |
| M-2(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ), Cl         | -  | -              | 217/3  | -  | -              | 251/8  | -  | -              | 285/7  |
| M-2(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ), Cl, CO     | -  | -              | 189/10   | -  | -              | 223/23   | -  | -              | 257/7  |
| M-2(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ), Cl, 2(CO)  | -  | -              | 161/1  | -  | -              | 195/6  | -  | -              | 229/8  |
| M-2(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ), 2Cl, 2(CO) | -  | -              | 126/10   | -  | -              | 160/11   | -  | -              | 194/14   |

Таблица В.27 – Данные масс-спектров этокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH |
| M   | 316/50   | 350/30   | 326/45   | 360/45   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                 | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   | 298/20   | 332/25   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Cl            | 252/15   | 287/15   | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl           | 218/85   | 252/20   | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl, HCO      | 189/65   | 223/50   | -  | -  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )             | -  | -  | <b>268/100</b>   | <b>304/100</b>   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), CO         | -  | -  | 240/20   | -  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl        | -  | -  | 234/20   | 268/50   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), Cl, CO     | -  | -  | 205/30   | 240/10   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl, Cl    | -  | -  | 200/20   | 234/75   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), Cl, 2(CO)  | -  | -  | 178/20   | 212/12   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 2Cl, 2(CO) | -  | -  | -  | 176/20   |

Таблица В.28 – Данные масс-спектров метокси(этокси)производных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %   |   |  |
|--|---|---|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |
| M  | 296/75  | 330/80  | <b>340/100</b>   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                    | 268/70  | <b>302/100</b>  | 312/20   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCl                              | -   | -   | 276/18   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl               | <b>218/100</b>  | 252/95  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, HCO          | 189/15  | -   | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, Cl           | -   | 218/60  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, Cl, HCO      | -   | 189/25  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, 2(HCO)       | 160/12  | -   | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, Cl, 2(HCO)   | -   | 160/58  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, HCO, Cl, CO  | 126/25  | -   | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, HCO, 2Cl, CO | -   | 126/20  | -  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )                                | -   | -   | 284/30   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), HCl                           | -   | -   | 248/25   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), CH <sub>3</sub> Cl            | -   | -   | 234/15   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), CH <sub>3</sub> Cl, HCO       | -   | -   | 205/10   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                      | 29/10   | 29/25   | 29/18  |

Таблица В.29 – Данные масс-спектров (диэтиленгликолокси)- и гидрокси(диэтиленгликолокси)производных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>2</sub> H) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>2</sub> H) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>2</sub> H) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>2</sub> H)OH |
| M   | 360/15  | 394/12  | 428/17  | 376/10  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                | 272/45  | 306/49  | 340/40  | 288/55  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH, HCl           | 236/8   | 270/10  | 304/8   | 251/5   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH, Cl, OH        | 22/20   | 254/13  | 288/3   | -   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH, 2Cl           | 202/20  | 236/15  | 270/10  | 218/23  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH, 2Cl, HCO      | 173/23  | 207/11  | -   | 189/13  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH, 2Cl, HCO, HCl | <b>137/8</b>  | <b>171/8</b>  | -   | -   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H                      | 89/18   | 89/16   | 89/20   | 89/15   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)H                                    | 45/100  | 45/100  | 45/100  | 45/100  |

Таблица В.30 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **152-157** (рисунок 3.99)

| Ион   | <i>m/z / I, %</i>  |  |  |   |   |   |
|---|--|--|--|---|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH<br><b>(152)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH<br><b>(154)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH<br><b>(156)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub><br><b>(153)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub><br><b>(155)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub><br><b>(157)</b> |
| M   | 324/23   | 358/25   | 392/13   | 426/23  | 460/21  | 494/9   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH                        | <b>238/100</b>   | <b>272/100</b>   | <b>306/100</b>   | 340/12  | 374/19  | 408/5   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, Cl                    | 202/18   | 236/20   | 272/5  | -   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 2(HCl)                | 168/24   | 202/25   | 236/10   | -   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 2(HCl), HCO           | 139/12   | 173/13   | 207/10   | -   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 3(HCl), HCO           | -  | 137/4  | 173/3  | -   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 4(HCl), HCO           | -  | -  | 137/3  | -   | -   | -   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH)                     | -  | -  | -  | <b>254/100</b>  | <b>288/100</b>  | <b>322/100</b>  |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH), HCl                | -  | -  | -  | 218/14  | 254/10  | 287/9   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH), HCl, Cl            | -  | -  | -  | 184/10  | 218/10  | 252/5   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH), HCl, Cl, HCO       | -  | -  | -  | 155/8   | 188/5   | 222/5   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH), HCl, Cl,<br>2(HCO) | -  | -  | -  | 126/3   | 159/2   | 193/2   |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH                          | 86/5   | 86/6   | 86/5   | 86/4  | 86/2  | 86/8  |

Таблица В.31 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **158-160** (рисунок 3.99)

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %                               |   |   |
|--|---|---|---|
|  | $C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OH$<br><b>(158)</b> | $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OH$<br><b>(159)</b> | $C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OH$<br><b>(160)</b> |
| M  | 340/20  | 374/200   | 408/15  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH                 | <b>254/100</b>                                  | <b>288/100</b>                                  | <b>322/100</b>                                  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, HCl            | 218/15  | 252/17  | 286/17  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 2(HCl)         | 184/20  | 218/25  | 252/20  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 2(HCl), HCO    | 155/5   | 189/10  | 222/10  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, 2(HCl), 2(HCO) | 126/5   | 160/10  | 191/5   |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH                   | 86/2  | 86/7  | 86/15   |

Таблица В.32 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **161,162,168-170** (рисунок 3.99)

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH)-<br>OCH <sub>3</sub> ( <b>161</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH)-<br>OCH <sub>3</sub> ( <b>162</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH)-<br>OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <b>168</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH)-<br>OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <b>169</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OH)-<br>OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <b>170</b> ) |
| M   | 388/19   | 422/14   | 396/21   | 430/15   | 464/25   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH  | <b>302/100</b>   | <b>336/100</b>   | 310/9  | 344/2  | 378/5  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, CH <sub>3</sub>                                 | 287/5  | 321/7  |  | -  | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl                              | 252/31   | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl, HCO                         | 223/5  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, CH <sub>3</sub> , HCO                           | -  | 292/4  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | -  | -  | <b>254/100</b>   | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCl             | -  | -  | 218/9  | 252/52   | 287/16   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCl, Cl         | -  | -  | 184/8  | 218/15   | 252/6  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCl, Cl,<br>HCO | -  | -  | 155/4  | 189/10   | 223/3  |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH  | 86/6   | 86/1   | 86/3   | 86/5   | 86/15  |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | -  | -  | 57/8   | 57/12  | 57/6   |

Таблица В.33 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **163,164** (рисунок 3.99)

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |
|---|---|---|
|   | $C_{12}H_5Cl_2(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$<br><b>(163)</b> | $C_{12}H_4Cl_3(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$<br><b>(164)</b> |
| M   | 424/36  | 458/31  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH  | <b>338/100</b>  | <b>372/100</b>  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | 281/46  | 315/27  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCO, Cl         | 218/7   | 252/20  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 2(HCO), Cl      | 189/5   | 224/3   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 3(HCO), Cl      | 160/3   | 196/8   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 3(HCO), 2Cl     | 126/3   | 161/4   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 3(HCO), 3Cl     | -   | 125/7   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                   | 270/27  | 304/30  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl             | 234/2   | 268/13  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, HCO        | 205/8   | 239/7   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, 2(HCO)     | 177/3   | 211/8   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, 3(HCO)     | 149/2   | 183/4   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, 3(HCO), Cl | 113/2   | 148/8   |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH  | 86/1  | 86/7  |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | 69/34   | 69/49   |
| C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | 55/8  | 55/17   |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | 41/27   | 41/37   |

Таблица В.34 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **171-173,179** (рисунок 3.99)

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %                    |                                      |                                      |  |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
|   | $C_{12}H_6Cl_2O_2C_5H_{10}$<br>(171) | $C_{12}H_5Cl_3O_2C_5H_{10}$<br>(172) | $C_{12}H_4Cl_4O_2C_5H_{10}$<br>(173) | $C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})_2$<br>(179) |
| M   | <b>322/100</b>                       | <b>356/100</b>                       | <b>390/100</b>                       | <b>422/100</b>                           |
| M-CH <sub>3</sub>   | 307/10                               | 341/2                                | 375/2                                | 407/2                                    |
| M-2(CH <sub>3</sub> )   | 292/10                               | 326/1                                | 360/2                                | 392/1                                    |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                 | 265/75                               | 299/82                               | 333/68                               | 365/29                                   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CO                            | 237/11                               | 271/2                                | 304/58                               | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CO, Cl                        | 202/10                               | 236/13                               | 270/11                               | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CO, Cl, HCO                   | 173/18                               | 207/19                               | 241/11                               | -  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CO, 2Cl, HCO                  | 139/10                               | 173/7                                | 207/13                               | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                 | 254/45                               | 288/45                               | 322/82                               | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl                           | 218/20                               | 252/24                               | 287/11                               | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, HCO                      | 189/20                               | 223/19                               | 259/6                                | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, HCO, CO                  | 161/10                               | 195/8                                | 231/5                                | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, HCO, CO, Cl              | 126/18                               | 160/17                               | 194/7                                | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , HCl, HCO, CO, 2Cl             | -                                    | 125/4                                | 159/5                                | -  |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub>               | -                                    | -                                    | -                                    | 338/1                                    |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> | -                                    | -                                    | -                                    | 297/12                                   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )                             | -                                    | -                                    | -                                    | 286/11                                   |
| M-2(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ), Cl, CO                     | -                                    | -                                    | -                                    | 223/2                                    |
| C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>                                   | 69/37                                | 69/66                                | 69/92                                | 69/37                                    |
| C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>                                   | 55/10                                | 55/2                                 | 55/15                                | 55/10                                    |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                                   | 41/24                                | 41/35                                | 41/37                                | 41/30                                    |

Таблица В.35 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **175,176,178** (рисунок 3.99)

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |
|---|---|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )OH<br>( <b>175</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>3</sub><br>( <b>176</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub><br>( <b>178</b> ) |
| M   | <b>372/100</b>  | <b>352/100</b>  | 394/52  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 315/79  | 295/83  | -   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCO                                     | -   | 266/2   | -   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCO, Cl                                 | -   | 231/7   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   | 304/68  | 284/65  | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , Cl                                      | 269/17  | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , Cl, CO                                  | 241/15  | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , Cl, CO, HCO                             | 212/7   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, CO, HCO                            | 176/7   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, CO, 2(HCO)                         | 147/8   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , 3Cl, CO, 2(HCO)                         | 113/5   | -   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub>                         | -   | 269/5   | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> O                       | -   | 253/20  | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> O, Cl                   | -   | 218/20  | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> O, Cl, HCO              | -   | 189/10  | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> O, Cl, 2(HCO)           | -   | 160/14  | -   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>3</sub> O, 2Cl, 2(HCO)          | -   | 125/5   | -   |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | -   | -   | <b>338/100</b>  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>           | -   | -   | 281/62  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCO     | -   | -   | 252/13  |
| M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , HCO, Cl | -   | -   | 218/16  |

Продолжение таблицы В.35

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %                        |   |   |
|---|--|---|---|
|   | $C_{12}H_4Cl_3(O_2C_5H_{10})OH$<br>(175) | $C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OCH_3$<br>(176) | $C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OC_4H_9$<br>(178) |
| M- $C_4H_8$ , $C_4H_9$ , 2(HCO), Cl         | -  | -   | 189/10  |
| M- $C_4H_8$ , $C_4H_9$ , 3(HCO), Cl         | -  | -   | 160/8   |
| M- $C_4H_8$ , $C_4H_9$ , 3(HCO), 2Cl        | -  | -   | 126/6   |
| M- $C_4H_8$ , $C_4H_9$ , 3(HCO), 3Cl        | -  | -   | 91/3  |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$                      | -  | -   | 270/41  |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$ , HCl                | -  | -   | 234/20  |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$ , HCl, HCO           | -  | -   | 205/13  |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$ , HCl, HCO, CO       | -  | -   | 177/3   |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$ , HCl, HCO, 2(CO)    | -  | -   | 149/3   |
| M- $C_4H_8$ , $C_5H_8$ , 2(HCl), HCO, 2(CO) | -  | -   | 114/2   |
| $C_5H_9$                                    | 69/60                                    | 69/24                                       | 69/40   |
| $C_4H_9$                                    | -  | -   | 57/10   |
| $C_4H_7$                                    | 55/14                                    | 55/9  | 55/12   |
| $C_3H_5$                                    | 41/31                                    | 41/25                                       | 41/37   |

Таблица В.36 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **180,181** (рисунок 3.103)

| Ион  | <i>m/z / I, %</i>                                       |   |
|--|---|---|
|  | $C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$<br><b>(180)</b> | $C_{12}H_5Cl_4OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$<br><b>(181)</b> |
| M  | 388/9   | 422/9   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>            | <b>272/100</b>  | <b>306/100</b>  |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , 2Cl      | 202/23  | 236/12  |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , HCO, 2Cl | 173/12  | 207/10  |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , HCO, 3Cl | 138/5   | 172/3   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , HCO, 4Cl | -   | 137/2   |

Таблица В.37 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **182,183** (рисунок 3.103)

| Ион  | <i>m/z / I, %</i>  |  |
|--|--|--|
|  | $C_{12}H_5Cl_3-$<br>OCH <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> OH<br><b>(182)</b> | $C_{12}H_4Cl_4-$<br>OCH <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> OH<br><b>(183)</b> |
| M  | 404/15   | 438/10   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>            | <b>288/100</b>   | <b>322/100</b>   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , Cl       | 253/15   | 287/20   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , 2Cl      | -  | 252/12   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , HCO, 2Cl | 189/10   | 223/10   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , HCO, 3Cl | -  | 188/5  |

Таблица В.38 – Данные масс-спектров производных полихлорбифенилов **186-188** (рисунок 3.103)

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |
|---|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OH<br><b>(186)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OH<br><b>(187)</b> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> OH<br><b>(188)</b> |
| M   | <b>352/100</b>   | <b>386/100</b>   | <b>420/100</b>   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 323/16   | 357/18   | 391/20   |
| M-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O              | 265/40   | 299/45   | 333/25   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | 254/75   | 288/80   | 322/70   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O, Cl          | 219/20   | 253/15   | -  |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O, 2(HCO), 2Cl | 126/20   | 160/25   | 194/28   |
| M-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O, 2(HCO), 3Cl | -  | 125/8  | 159/12   |

Таблица В.39 – Данные масс-спектров [тетра(этиленгликоокси)]производных полихлорбифенилов

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |  |
|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> (O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>4</sub> H) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> (O[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>4</sub> H) |
| M  | 448/5  | 482/3  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)             | -  | 394/3  |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)             | 316/4  | 350/3  |
| M-4(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)             | 272/12   | 306/15   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> H | 177/8  | 177/10   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> H | <b>133/20</b>  | <b>133/15</b>  |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H | 89/50  | 89/48  |
| (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)H               | 45/100   | 45/100   |

Таблица В.40 – Данные масс-спектров (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |  |  |   |   |
|---|---|---|---|--|--|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH |
| M   | 315/-   | 349/-   | 383/-   | 374/-  | 408/-  | 331/-   | 365/-   |
| M-HCl   | 279/5   | 313/4   | 347/4   | 338/3  | 372/2  | 295/2   | 329/3   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub>                  | 272/2   | 306/<1  | 340/<1  | 331/<1   | 365/<1   | 288/1   | 322/1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl             | 237/<1  | 271/<1  | -   | -  | -  | 253/<1  | 287/<1  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2Cl            | -   | 236/1   | 270/1   | -  | -  | -   | -   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl, HCO        | 208/<1  | -   | -   | -  | -  | 224/<1  | 258/<1  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 2Cl       | 173/5   | 207/2   | 241/2   | -  | -  | 189/1   | 223/1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 3Cl       | 138/2   | 172/1   | 206/1   | -  | -  | -   | -   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2(HCO),<br>2Cl | -   | -   | -   | -  | -  | 160/1   | 194/1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2(HCO),<br>3Cl | -   | -   | -   | -  | -  | 125/1   | 159/1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 4Cl       | -   | 137/2   | 171/2   | -  | -  | -   | -   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2(HCO),<br>4Cl | -   | -   | -   | -  | -  | -   | 124/1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 5Cl       | -   | -   | 136/<1  | -  | -  | -   | -   |
| M-Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>  | 220/3   | 254/2   | 288/2   | -  | -  | 236/<1  | 270/1   |
| M-2Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | 185/1   | 219/1   | 253/1   | -  | -  | -   | -   |
| M-3Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | 150/2   | 184/2   | 218/2   | 209/1  | -  | -   | -   |
| M-4Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | -   | 149/1   | 183/1   | -  | -  | -   | -   |
| M-5Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | -   | -   | 148/<1  | -  | -  | -   | -   |

Продолжение таблицы В.40

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |  |  |   |   |
|---|---|---|---|--|--|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH |
| M-Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO  | -   | -   | -   | -  | -  | 207/2   | 241/1   |
| M-2Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO | -   | -   | -   | -  | -  | 172/1   | 206/1   |
| M-3Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO | -   | -   | -   | -  | -  | 137/2   | 171/2   |
| M-4Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO | -   | -   | -   | -  | -  | -   | 136/1   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> )                    | -   | -   | -   | 288/1  | 322/<1   | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ), Cl                | -   | -   | -   | 253/<1   | -  | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ), 2Cl               | -   | -   | -   | -  | 252/1  | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ), Cl,<br>HCO        | -   | -   | -   | 224/<1   | -  | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ), 2Cl,<br>HCO       | -   | -   | -   | -  | 223/<1   | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ),<br>2(HCO), Cl     | -   | -   | -   | 195/<1   | -  | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ),<br>2(HCO), 2Cl    | -   | -   | -   | 160/1  | -  | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ),<br>2(HCO), 3Cl    | -   | -   | -   | 125/1  | 159/<1   | -   | -   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> ),<br>2(HCO), 4Cl    | -   | -   | -   | -  | 124/<1   | -   | -   |
| M-Cl, 2(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> )    | -   | -   | -   | -  | -  | -   | -   |
| M-2Cl, 2(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> )   | -   | -   | -   | -  | 218/<1   | -   | -   |

Продолжение таблицы В.40

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |  |  |   |   |
|---|---|---|---|--|--|---|---|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NH <sub>2</sub> )OH |
| M-3Cl, 2(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) | -   | -   | -   | 149/<1   | 183/1  | -   | -   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>             | <b>44/100</b>   | <b>44/100</b>   | <b>44/100</b>   | <b>44/100</b>  | <b>44/100</b>  | <b>44/100</b>   | <b>44/100</b>   |
| CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                           | 30/49   | 30/72   | 30/99   | 30/42  | 30/43  | 30/44   | 30/61   |

Таблица В.41 – Данные масс-спектров ацилированных трифторуксусным ангидридом 2-аминоэтокси- и гидрокси (2-аминоэтокси)производных полихлорбифенилов

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |   |  |  |
|---|---|---|---|---|---|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> )-<br>(OCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> )-<br>(OCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M   | 411/1   | 445/1   | 479/<1  | 523/<1  | 557/<1  | 566/<1   | 600/<1   |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub>                              | 272/16  | 306/14  | 340/3   | 384/3   | -   | 427/1  | 461/<1   |
| M-(CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> )    | -   | -   | -   | 287/1   | 321/2   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,Cl                          | 237/2   | 271/2   | 305/1   | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> , 2Cl                        | 202/5   | 236/55  | 270/2   | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> , 2Cl,<br>HCO                | 173/8   | 207/8   | 241/3   | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> , 3Cl,<br>HCO                | 138/4   | 172/3   | 206/1   | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> , 4Cl,<br>HCO                | -   | 137/6   | 171/3   | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> , 5Cl,<br>HCO                | -   | -   | 136/<1  | -   | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> , Cl  | -   | -   | -   | 252/2   | 286/2   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> , 2Cl | -   | -   | -   | 217/<1  | 251/2   | -  | -  |

Продолжение таблицы В.41

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |   |  |  |
|---|---|---|---|---|---|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> )-<br>(OCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> )-<br>(OCOCF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>NHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> , 2Cl, HCO    | -   | -   | -   | 188/<1  | -   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> , 3Cl, HCO    | -   | -   | -   | 153/<1  | 187/1   | -  | -  |
| M-CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ,<br>COCF <sub>3</sub> , 3Cl, 2(HCO) | -   | -   | -   | 124/1   | 158/1   | -  | -  |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> )                                  | -   | -   | -   | -   | -   | 288/14.8   | 322/4.0  |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ),Cl                               | -   | -   | -   | -   | -   | 253/1  | 287/<1   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CHNHCOCF <sub>3</sub> ),<br>2Cl                          | -   | -   | -   | -   | -   | 218/2  | 252/1  |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CH-NH-COCF <sub>3</sub> ),<br>2Cl, HCO                   | -   | -   | -   | -   | -   | 189/<1   | 223/1  |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CH-NH-COCF <sub>3</sub> ),<br>3Cl, HCO                   | -   | -   | -   | -   | -   | 154/<1   | 188/<1   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CH-NH-COCF <sub>3</sub> ),<br>3Cl, 2(HCO)                | -   | -   | -   | -   | -   | 125/<1   | 159/<1   |
| M-2(CH <sub>2</sub> =CH-NH-COCF <sub>3</sub> ),<br>4Cl, 2(HCO)                | -   | -   | -   | -   | -   | -  | 124/0.5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NHCOCF <sub>3</sub>                             | <b>140/100</b>  | <b>140/100</b>  | <b>140/100</b>  | <b>140/100</b>  | <b>140/100</b>  | <b>140/100</b>   | <b>140/100</b>   |
| CF <sub>3</sub>   | 69/36   | 69/26   | 69/22   | 69/42   | 69/58   | 69/41  | 69/28  |

Таблица В.42 – Данные масс-спектров моно- и диметилowych эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион                           | <i>m/z</i> / <b>I</b> , %   |   |   |   |  |  |  |  |
|-------------------------------|---|---|---|---|--|--|--|--|
|                               | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl-<br>(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M                             | 280/75  | 314/60  | 348/73  | 382/55  | 304/60   | 338/35   | 372/40   | 406/35   |
| M-CH <sub>3</sub> O           | <b>249/100</b>  | <b>283/100</b>  | <b>317/100</b>  | <b>351/100</b>  | <b>273/100</b>   | <b>307/100</b>   | <b>341/100</b>   | <b>375/100</b>   |
| M-CH <sub>3</sub> OCO         | 221/7   | 255/30  | 289/3   | -   | -  | 279/8  | 313/7  | -  |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, Cl     | -   | 220/60  | 254/52  | 288/47  | -  | -  | -  | -  |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, 2Cl    | 151/30  | 185/20  | 219/12  | 253/12  | -  | -  | -  | -  |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, 3Cl    | -   | 150/22  | 184/30  | 218/20  | -  | -  | -  | -  |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, 4Cl    | -   | -   | 149/9   | 183/12  | -  | -  | -  | -  |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, 5Cl    | -   | -   | -   | 148/14  | -  | -  | -  | -  |
| M-2(CH <sub>3</sub> O), CO    | -   | -   | -   | -   | 214/6  | 248/6  | 282/7  | 316/8  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO)      | -   | -   | -   | -   | 186/10   | 220/10   | 254/9  | 288/9  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), Cl  | -   | -   | -   | -   | -  | 185/14   | 219/12   | 253/12   |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), 2Cl | -   | -   | -   | -   | -  | 150/10   | 184/11   | 218/10   |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), 3Cl | -   | -   | -   | -   | -  | -  | 149/40   | 183/9  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), 4Cl | -   | -   | -   | -   | -  | -  | -  | 148/4  |

Таблица В.43 – Данные масс-спектров три-, тетра- и пентаметиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl-(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl-(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> -(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> |
| M   | 362/62   | 396/30   | 430/23   | 420/50   | 454/20   | 444/28   |
| M-CH <sub>3</sub> O                         | <b>331/100</b>   | <b>365/100</b>   | <b>399/100</b>   | <b>389/100</b>   | <b>423/100</b>   | <b>413/100</b>   |
| M-CH <sub>3</sub> OCO                       | 303/3  | 337/3  | 371/8  | 361/7  | 395/5  | 385/10   |
| M-CH <sub>3</sub> OCO, CH <sub>3</sub>      | 288/5  | 322/4  | 356/8  | -  | -  | -  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO)                    | 272/6  | 306/3  | 340/5  | 330/5  | 364/3  | 354/3  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), CH <sub>2</sub>   | 230/5  | 264/5  | 298/4  | -  | 322/8  | -  |
| M-2(CH <sub>3</sub> OCO), CH <sub>3</sub> O | 213/3  | 247/5  | 281/5  | -  | 305/6  | 295/5  |
| M-3(CH <sub>3</sub> OCO)                    | 185/8  | 219/7  | 253/4  | -  | 277/3  | -  |
| M-3(CH <sub>3</sub> OCO), Cl                | 150/13   | 184/8  | 218/8  | -  | -  | -  |
| M-3(CH <sub>3</sub> OCO), 2Cl               | -  | 149/8  | 183/18   | -  | -  | -  |
| M-3(CH <sub>3</sub> OCO), 3Cl               | -  | -  | 148/4  | -  | -  | -  |
| M-4(CH <sub>3</sub> OCO)                    | -  | -  | -  | 184/8  | -  | 208/5  |
| M-4(CH <sub>3</sub> OCO), Cl                | -  | -  | -  | 149/5  | 183/5  | -  |
| M-4(CH <sub>3</sub> OCO), 2Cl               | -  | -  | -  | -  | 148/4  | -  |
| M-5(CH <sub>3</sub> OCO)                    | -  | -  | -  | -  | -  | 149/6  |

Таблица В.44 – Данные масс-спектров моно- и диэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |  |  |  |  |
|--|---|---|---|---|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |
| M  | 294/90  | 328/50  | 362/40  | 396/15  | 366/40   | 400/14   | 434/11   | 468/6  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                      | 266/20  | 300/52  | 336/27  | 368/10  | 338/12   | 372/5  | 406/2  | 440/20   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O                                    | <b>249/100</b>  | <b>283/100</b>  | <b>317/100</b>  | <b>351/100</b>  | <b>321/100</b>   | 355/20   | 389/20   | 423/28   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO                                  | 221/5   | 255/2   | -   | 323/40  | 293/30   | <b>327/100</b>   | <b>361/100</b>   | 395/70   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | -   | -   | -   | -   | -  | 299/5  | -  | <b>367/100</b>   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O | -   | -   | -   | -   | -  | 282/8  | 316/8  | 350/15   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, Cl                              | 186/73  | 220/65  | 254/45  | 288/35  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, 2Cl                             | 151/25  | 185/15  | 219/10  | 253/25  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, 3Cl                             | -   | 150/30  | 184/25  | 218/15  | -  | -  | -  | -  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, 4Cl                             | -   | -   | 149/5   | 183/10  | -  | -  | -  | -  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)                               | -   | -   | -   | -   | 220/7  | 254/5  | 288/3  | 322/18   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), Cl                           | -   | -   | -   | -   | -  | 2190/10  | 253/6  | 287/8  |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 2Cl                          | -   | -   | -   | -   | -  | 184/8  | 218/6  | 252/10   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 3Cl                          | -   | -   | -   | -   | -  | 149/3  | -  | -  |

Таблица В.45 – Данные масс-спектров три-, тетра- и пентаэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %   |  |  |  |   |  |  |
|---|---|--|--|--|---|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub><br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub><br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub><br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl<br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub><br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub><br>(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> |
| M   | 404/70  | 438/25   | 472/15   | 442/11   | 476/75  | 510/12   | 514/45   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 376/5   | 410/6  | 444/5  | 414/2  | 448/1   | 482/2  | 486/3  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O                                       | 359/50  | 393/35   | 427/40   | <b>397/100</b>   | 431/75  | 465/30   | 469/85   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO                                     | <b>331/100</b>  | <b>365/100</b>   | <b>399/100</b>   | 369/10   | <b>403/100</b>  | <b>437/100</b>   | 441/95   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>      | 303/15  | 337/18   | 371/12   | 341/30   | -   | 409/12   | 413/100  |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O    | 286/10  | 320/10   | 354/10   | 324/10   | 358/25  | -  | 396/45   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)                                  | -   | 292/8  | 326/7  | 296/5  | 330/12  | 364/23   | 368/15   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | -   | 264/2  | 298/2  | -  | 302/8   | 336/3  | 340/25   |
| M-2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O | -   | 247/4  | 281/12   | 251/10   | 285/12  | 319/2  | 323/10   |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)                                  | 185/20  | 219/3  | 253/8  | 223/7  | 257/10  | 291/8  | 295/8  |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | -   | -  | -  | -  | 229/8   | 263/6  | 267/13   |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O | -   | -  | -  | -  | 212/6   | 246/6  | 250/8  |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), Cl                              | -   | 184/10   | 218/10   | -  | -   | -  | -  |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 2Cl                             | -   | 149/16   | 183/10   | -  | -   | -  | -  |
| M-3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 3Cl                             | -   | -  | 148/2  | -  | -   | -  | -  |
| M-4(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)                                  | -   | -  | -  | 150/2  | 184/1   | 218/11   | 222/9  |

Таблица В.46 – Данные масс-спектров моно-2,2,2-трифторэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %   |   |   |   |   |
|--|---|---|---|---|---|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) |
| M  | <b>348/100</b>  | <b>382/100</b>  | <b>416/100</b>  | <b>450/100</b>  | <b>484/100</b>  |
| M-F  | 329/5   | 363/4   | 397/3   | 431/3   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O        | 249/60  | 283/78  | 317/75  | 351/90  | 385/95  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO      | -   | 255/8   | -   | -   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, Cl  | 186/55  | 220/65  | 254/50  | 288/52  | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, 2Cl | 151/12  | 185/11  | -   | 253/12  | 287/25  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, 3Cl | -   | 150/15  | 184/14  | 218/22  | 252/28  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, 4Cl | -   | -   | 149/6   | 183/8   | -   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, 5Cl | -   | -   | -   | 148/25  | 182/26  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO, 6Cl | -   | -   | -   | -   | 147/9   |

Таблица В.47 – Данные масс-спектров ди-2,2,2-трифторэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl-<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| M   | <b>440/100</b>   | 474/60   | 508/65   | 542/60   | 576/60   |
| M-F   | 421/12   | 455/3  | 489/4  | 523/2  | -  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O           | 341/75   | <b>375/100</b>   | <b>409/100</b>   | <b>443/100</b>   | <b>477/100</b>   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO         | -  | 347/2  | -  | -  | 449/23   |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)        | 242/10   | -  | -  | -  | -  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O),CO     | 214/12   | 248/5  | 282/7  | 316/7  | -  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO)      | 186/30   | 220/6  | 254/30   | 288/23   | 322/8  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), Cl  | 151/25   | 185/9  | 219/10   | 253/21   | 287/23   |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 2Cl | -  | 150/10   | -  | 218/20   | 252/27   |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 3Cl | -  | -  | 149/6  | 183/10   | -  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 4Cl | -  | -  | -  | 148/9  | 182/8  |

Таблица В.48 – Данные масс-спектров три-2,2,2-трифторэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион   | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |
|---|--|--|--|
|   | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl-<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| M   | 566/20   | 600/40   | 634/45   |
| M-F   | 547/3  | 581/5  | 615/10   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O   | <b>467/100</b>   | <b>501/100</b>   | <b>535/100</b>   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO                                     | 439/2  | -  | 507/8  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), CO                                  | -  | 374/4  | -  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | -  | 247/7  | 281/4  |
| M-3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO)                                    | 185/28   | 219/4  | 253/12   |
| M-3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), Cl                                | 150/12   | 184/5  | 218/45   |
| M-3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 2Cl                               | -  | 149/6  | 183/6  |
| M-3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 3Cl                               | -  | -  | 148/10   |

Таблица В.49 – Данные масс-спектров тетра- и пента-2,2,2-трифторэтиловых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl-<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -<br>(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> |
| M  | 658/20   | 692/5  | 726/38   | 784/2  |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O  | <b>559/100</b>   | <b>593/100</b>   | <b>627/100</b>   | <b>685/100</b>   |
| M-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O,CO   | 531/2  | 565/3  | -  | -  |
| M-2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO),<br>CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | 305/30   | -  | 373/5  | 431/1  |
| M-3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO),<br>CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | 178/4  | -  | 246/4  | -  |
| M-4(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO)                                       | 150/8  | 184/20   | -  | 276/10   |
| M-4(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), Cl                                   | -  | 149/23   | 183/6  | -  |
| M-4(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 2Cl                                  | -  | -  | 148/6  | -  |

Таблица В.50 – Данные масс-спектров моно-, ди- и триэтиловых эфиров бифенил- и хлорбифенилкарбоновых кислот

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %  |   |   |  |
|--|--|---|---|--|
|  | C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) |
| M  | 226/80   | 298/40  | 370/60  | 260/62   |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 198/30   | 270/3   | 342/5   | 232/20   |
| M-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | <b>181/100</b>   | 253/20  | 325/55  | <b>215/100</b>   |
| M-HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | 152/60   | -   | -   | -  |
| M-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                     | -  | <b>225/100</b>  | <b>297/100</b>  | 186/2  |
| M-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Cl                                | -  | -   | -   | 152/60   |
| M-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>     | -  | 197/7   | 269/25  | -  |
| M-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | -  | 181/10  | 253/10  | -  |
| M-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) | -  | -   | 241/6   | -  |
| M-2(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )                                 | -  | 152/18  | 225/5   | -  |
| M-3(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )                                 | -  | -   | 152/11  | -  |
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 76/18  | 76/1  | 76/1  | 76/10  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 29/2   | 29/3  | 29/5  | 29/3   |

Таблица В.51 - Данные масс-спектров этиловых эфиров 3-(бифенилил-, хлор- и дихлорбифенилил)пропионовой кислоты

| Ион  | <i>m/z</i> / I, %           |                               |                                 |
|--|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|  | $C_{12}H_9-C_2H_4COOC_2H_5$ | $C_{12}H_8Cl-C_2H_4COOC_2H_5$ | $C_{12}H_7Cl_2-C_2H_4COOC_2H_5$ |
| M  | 254/50                      | 288/44                        | 322/24                          |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 226/1                       | -                             | 293/2                           |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH                                       | 209/7                       | 243/5                         | 277/6                           |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH, HCO                                  | <b>180/100</b>              | <b>214/100</b>                | 248/80                          |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH, H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O      | -                           | 201/55                        | 235/26                          |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH, HCO, CH <sub>3</sub>                 | 165/41                      | 199/1                         | -                               |
| M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , OH, H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O, HCl | -                           | 165/51                        | 199/17                          |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 77/10                       | 77/14                         | 77/8                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 29/29                       | 29/76                         | <b>29/100</b>                   |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
**Федеральное государственное учреждение здравоохранения**  
**«Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области»**  
 Аккредитованный Испытательный лабораторный центр

пер.Отдельный, 3, г.Екатеринбург, 620078 тел. (343) 374-13-79; факс (343) 374-47-03  
 ОКПО 01944619 ОГРН 1056603530510 ИНН/КПП 6670081969/667001001  
 УФК по Свердловской области л/сч 03621794560 р/сч 40503810400001000060  
 в ГРКЦ ГУ Банка России по Свердловской обл. г.Екатеринбург БИК 046577001

АТТЕСТАТ "Системы" № ГСЭН.RU.ЦОА.069  
 от 30 мая 2008 г.  
 зарегистрирован в Госреестре  
 № РОСС.RU.0001.510116 от 30 мая 2008 г.  
 Действителен до 30 мая 2013 года

УТВЕРЖДАЮ

и.о.Зам.главного врача Центра гигиены  
 и эпидемиологии в Свердловской области,  
 Зам. Руководителя ИЛЦ



В. Чистяков  
 2009 г.

**ПРОТОКОЛ**  
**ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**  
 № 971 от 29 сентября 2009 г.

1. Наименование предприятия, организации (заявитель): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
2. Юридический адрес: г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
3. Наименование образца (пробы), дата изготовления: Ди(полиоксисэтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №1
4. Изготовитель (фирма, предприятие, организация): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20  
 страна: РОССИЯ
5. Место отбора: Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
6. Время и дата отбора: 9 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.  
 Ф.И.О., должность: Ентус В.А. зав. отделом  
 Условия доставки: соответствуют НД  
 Доставлен в ИЛЦ: 10 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.

## 7. Средства измерений:

| № п/п | Тип прибора                | Заводской номер | № свидетельства о поверке | Срок действия |
|-------|----------------------------|-----------------|---------------------------|---------------|
| 1     | весы лабораторные ВЛТЭ-500 | A108            | 144676                    | 05.08.2010    |

## 8. Дополнительные сведения: Экспертиза

## 9. НД на продукцию:

10. НД, регламентирующие объем лабораторных исследований и их оценку:  
 МУ 2.2.2.1844-04 "Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции нефтепереработки и нефтехимии"

## 11. Код образца (пробы): 10.9.971 1

| №№ п/п  | Определяемые показатели                             | Единицы измерения | Результаты исследований | Величина допустимого уровня | НД на методы исследований |
|---|---|-------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1   | 2   | 3                 | 4                       | 5                           | 6                         |
| <b>ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>   |   |                   |                         |                             |                           |
| Образец поступил 14.09.2009 10:10<br>Регистрационный № пробы 971 в журнале; № 971 протокола испытаний;<br>дата начала исследований 21.09.2009 дата выдачи результата 29.09.2009 08:32 |   |                   |                         |                             |                           |
| 1   | ЛД 50 (острая токсичность при пероральном введении) | мг/кг             | более 5200              | не норм.                    | МУ 1.1.578-96, МУ 2163-80 |

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Ентус В.А. зав. отделом

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Средняя смертельная доза при пероральном введении лабораторным животным пробы из образца № 971 Ди(полиоксисэтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №1 более 5200мг/кг.

Специалист, ответственный за заключение:  Ентус В.А. зав. отделом

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
Федеральное государственное учреждение здравоохранения  
«Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области»  
Аккредитованный Испытательный лабораторный центр

пер. Отдельный, 3, г. Екатеринбург, 620078 тел. (343) 374-13-79; факс (343) 374-47-03  
ОКПО 01944619 ОГРН 1056603530510 ИНН/КПП 6670081969/667001001  
УФК по Свердловской области л/сч 03621794560 р/сч 40503810400001000060  
в ГРКЦГУ Банка России по Свердловской обл. г. Екатеринбург БИК 046577001

АТТЕСТАТ "Системы" № ГСЭН.RU.ЦОА.069

от 30 мая 2008 г.  
зарегистрирован в Госреестре  
№ РОСС.RU.0001.510116 от 30 мая 2008 г.  
Действителен до 30 мая 2013 года

УТВЕРЖДАЮ

и.о.Зам.главного врача ФГУ «Центр гигиены  
и эпидемиологии в Свердловской области»,  
Зам. Р.У. Лагунова



В. Чистякова  
2009 г.

### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 980 от 29 сентября 2009 г.

1. Наименование предприятия, организации (заявитель): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Пастова УрО РАН
2. Юридический адрес: г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
3. Наименование образца (пробы), дата изготовления: Ди(полиоксиэтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №2
4. Изготовитель (фирма, предприятие, организация): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Пастова УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20  
страна: РОССИЯ
5. Место отбора: Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Пастова УрО РАН г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
6. Время и дата отбора: 9 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.  
Ф.И.О., должность: Ентус В.А. зав. отделом  
Условия доставки: соответствуют НД  
Доставлен в ИЛЦ: 10 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.
7. Средства измерений:
 

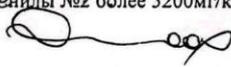
| № п/п | Тип прибора                | Заводской номер | № свидетельства о поверке | Срок действия |
|-------|----------------------------|-----------------|---------------------------|---------------|
| 1     | весы лабораторные ВЛТЭ-500 | A108            | 144676                    | 05.08.2010    |
8. Дополнительные сведения: Экспертиза
9. НД на продукцию:
10. НД, регламентирующие объем лабораторных исследований и их оценку:  
МУ 2.2.2.1844-04 "Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции нефтепереработки и нефтехимии"
11. Код образца (пробы): 10.9.980 1

| № п/п   | Определяемые показатели                             | Единицы измерения | Результаты исследований | Величина допустимого уровня | НД на методы исследований |
|---|---|-------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1   | 2   | 3                 | 4                       | 5                           | 6                         |
| <b>ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>   |   |                   |                         |                             |                           |
| Образец поступил 14.09.2009 10:10<br>Регистрационный № пробы 980 в журнале; № 980 протокола испытаний;<br>дата начала исследований 21.09.2009 дата выдачи результата 29.09.2009 08:31 |   |                   |                         |                             |                           |
| 1   | ЛД 50 (острая токсичность при пероральном введении) | мг/кг             | более 5200              | не норм.                    | МУ 1.1.578-96, МУ 2163-80 |

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Ентус В.А. зав. отделом

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

Средняя смертельная доза при пероральном введении лабораторным животным пробы из образца № 971 Ди(полиоксиэтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №2 более 5200мг/кг

Специалист, ответственный за заключение:  Ентус В.А. зав. отделом

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»



Головной орган государственной службы стандартных образцов  
620000 Екатеринбург, ГСП-824 ул. Красноармейская, 4, ФГУП «УНИИМ»  
Телефон: (343) 350-21-79, 350-25-33, телефакс: (343) 350-20-39, e-mail: metron@uniim.ru

### СВИДЕТЕЛЬСТВО № 253.01-03.11.252/2005 об аттестации МВИ

**Методика выполнения измерений** массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почвах, природных и сточных водах методом газожидкостной хроматографии.

**МВИ № 88-16358-25-2000** разработана ИОС УрО РАН.

**МВИ аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8. 563 - 96.** Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментального исследования МВИ.

**Результаты аттестации.** МВИ соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям. Значения основных метрологических характеристик (диапазон измерений и характеристики погрешности результатов измерений при доверительной вероятности  $P=0.95$ ) приведены в таблице.

Таблица

**Метрологические характеристики МВИ**

| Объект                                    | Диапазон измерений,                | Относительное стандартное отклонение повторяемости, $S_p$ , % | Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, $S_R$ , % | Границы интервала относительной погрешности, $\delta$ , % |
|---|------------------------------------|---|---|---|
| Промышленные выбросы, воздух рабочей зоны | От 0.1 до 2.0 мг/м <sup>3</sup>    | 7   | 9   | 21  |
| Природные и сточные воды                  | От 0.5 до 2.0 мкг/дм <sup>3</sup>  | 8   | 10  | 23  |
|   | Св. 2.0 до 5.0 мкг/дм <sup>3</sup> | 5   | 6   | 16  |
| Почвы                                     | От 30 до 100 мкг/кг                | 7   | 9   | 19  |
|   | Св. 100 до 120 мкг/кг              | 4   | 5   | 13  |

Дата выдачи свидетельства

25 марта 2005 г.

Зам. директора по научной работе

С.В. Медведевских



## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж



Федеральная служба по надзору в сфере защиты  
прав потребителей и благополучия человека

**Федеральное бюджетное  
учреждение здравоохранения  
«Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской  
области»**  
(ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в  
Самарской области»)

Проезд Георгия Митирева, д. 1, г. Самара, Самарская  
область, 443079

Тел.: (846)260-37-97; Факс: (846)260-37-99  
E-mail: [all@fguzsamo.ru](mailto:all@fguzsamo.ru); <http://www.fguzsamo.ru>  
ОКПО 76776370; ОГРН 1056316020155;  
ИНН 6316098875; КПП 631601001

06.06.2024 № 63-20-10/08-2223-1024

на

Директору ИОС  
им. И.Я. Постовского УрО РАН  
д.х.н. Вербицкому Е.В.

620108, РФ, г. Екатеринбург,  
ул. С. Ковалевской, д.22

ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области» информирует, что по методике МВИ «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почвах, природных и сточных водах методом газожидкостной хроматографии» (Свидетельство об аттестации 253.01-03.11.252/2005) санитарно-гигиеническая лаборатория проводит испытания массовой концентрации полихлорированных бифенилов в природных и сточных водах, в почвах, грунтах, твердых промышленных отходах, донных отложениях и в воздухе рабочей зоны с 2009 года по настоящее время. За период использования МВИ проведено около 2500 исследований.

Врио главного врача

Вандышева Т.В.

Исп. Назарова Е.Г.

8-846-2603812

## ПРИЛОЖЕНИЕ И



620028, г. Екатеринбург, ул. Кирова 28 пом. 205 E-mail: [info@triazavirin.ru](mailto:info@triazavirin.ru) Тел (343) 270-75-71

13.09.2024 № 60/8

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Настоящая справка составлена о том, что методика МВИ «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почвах, природных и сточных водах методом газожидкостной хроматографии» (Свидетельство об аттестации 253.01-03.11.252/2005) представляет практический интерес и признана пригодной для качественной и количественной оценки загрязненности полихлорбифенилами объектов окружающей среды при проведении экологического мониторинга территорий компании ООО «Завод Медсинтез».

Методика является простой, чувствительной, экспрессной, использует доступные и недорогие приёмы пробоотбора, пробоподготовки и аналитическое оборудование, не требующие специфической квалификации персонала и позволяет обнаруживать полихлорбифенилы на уровне: в воздухе рабочей зоны и промвыбросах – 0.1 мг/м<sup>3</sup> (0.1 ПДК), в сточных и природных водах – 0.5 мкг/дм<sup>3</sup> (0.5 ПДК), почвах и донных отложениях – 30 мкг/кг (0.5 ПДК).

Генеральный директор



А.Б. Подкорытов