

## Występowanie substancji chloroorganicznych w wodzie po procesie utleniania oraz możliwości ich analizy

*Rafał Schmidt*

*Powiatowa Stacja Sanitarно-Epidemiologiczna, Koszalin*

### 1. Wstęp

W technologii wody wykorzystuje się różne metody jej oczyszczania m.in. adsorpcję, wymianę jonową, procesy membranowe i utlenianie chemiczne. Nie wszystkie jednak procesy usuwają z wody zanieczyszczenia. Na przykład chemiczne procesy mogą współstrącać substancje, zmieniać ich charakter lub tworzyć inne, mniej lub bardziej toksyczne. W wyniku utleniania i dezynfekcji wody zawierającej prekursorów organicznych powstają mikrozanieczyszczenia do których należą: trihalometany (THM), kwasy halogenoocetowe, halogenoacetonitryle, halogenouracyle, MX i COHC [1, 2, 15]. Powstawanie tych związków zależy od jakości uzdatnianej wody, od rodzaju dezynfektanta i jego dawki, oraz od warunków prowadzenia procesu dezynfekcji. Trihalometany (THM) stanowią największą grupę związków powstających w wyniku procesów utleniania i dezynfekcji. Grupę tę tworzą chlorowcowe pochodne metanu o ogólnym wzorze  $CHX_3$ , w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu oraz ich kombinacje [15]. W wodzie najczęściej spotykane są: chloroform  $CHCl_3$ , bromodichlorometan  $CHBrCl_2$ , chlorodibromometan  $CHBr_2Cl$  oraz bromoform  $CHBr_3$ . Obniżanie pH wody chlorowanej zmniejsza ilości powstających trihalometanów. Spośród tych czterech związków w największych stężeniach występuje chloroform – nawet do 300  $\mu\text{g/L}$  – norma 30  $\mu\text{g/L}$  wg polskiego prawodawstwa [4, 6].

MX, inaczej 3-chloro-4-dichlorometylo-5-hydrokso-2(5H)-furanon został po raz pierwszy zidentyfikowany w latach osiemdziesiątych w chlorowanych wodach [1, 2]. Jest to związek o niezwykle dużej aktywności mutagennej, odpowiedzialny jest on za około 15-57% [9, 10] aktywności mutagennej eks-

traktów ogólnych wody i 50-100% pochodnych substancji humusowych. Ze wzrostem pH reakcji chlorowania maleje stężenie MX, najczęściej powstaje przy pH 2. Stężenie MX rośnie ze wzrostem dawki  $\text{Cl}_2$  i czasu reakcji [10, 11]. Prekursorami MX głównie są: kwas benzoesowy, aldehyd benzoesowy, kwasy aminowe, kwasy aromatyczne. Związki te są również prekursorami  $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  o nazwie 2- chloro-5-okso-3-heksen diacyl chlorku (COHC) o mutagenności podobnej do MX [11, 12]. Związek ten wykryto w wielu chlorowanych wodach powierzchniowych. Oprócz wyżej wymienionych związków analizuje się cały szereg połączeń chloro- i halogenoorganicznych będącymi typowymi zanieczyszczeniami antropogennymi środowiska. Najczęściej stosowaną metodą oznaczania THM jest ich ekstrakcja z zastosowaniem n-pentanu (ewentualnie heksanem, heptanem, eterem naftowym, metyloetylocykloheksanem lub 2,2,4-trimetylopentanem) [14]. Wyekstarhowane związki oznaczane są za pomocą GC, sprzężonego układu GC/GC oraz GC/MS. W wielu laboratoriach najczęściej stosowaną techniką analityczną jest GC z detektorem ECD. Zanieczyszczenia zawarte w rozpuszczalnikach mogą powodować znaczne problemy analityczne. Aby uniknąć interferencji konieczne jest analizowanie ekstraktów na kolumnach kapilarnych wysokiej rozdzielczości. W celu uzyskania odpowiedniej oznaczalności konieczne jest stosowanie kolumn o średnicach nie mniejszych niż 0,25 mm, umożliwiającących wprowadzenie optymalnej objętości próbki do kolumny.

Biorąc pod uwagę czynniki, które mogą wpływać na oznaczenie stężenia substancji chloroorganicznych w wodzie (pH, ekstrakcja i oczyszczanie) oraz na możliwość występowania interferentów przyjęto przebadać rozdział i odzysk dziesięciu substancji chloroorganicznych za pomocą chromatografu GC z użyciem kolumny kapilarnej wysokiej rozdzielczości w zmiennych warunkach separacji.

## 2. Badania własne

Badania wykonano zgodnie z polskimi normami, procedurami badawczymi i wytycznymi jednostek naukowo-badawczych. Do badań zastosowano standardy firmy FLUKA: dichloroetan, chloroform, 1,1,1 – trichloroetan, trichloroetylen, 1,3 dichloropropan, tetrachlorometan, dichlorobromometan, tetrachloroetylen, dobromochlorometan, tribromometan oraz rozpuszczalnik n-pentan i metanol o czystości do GC firmy Merck.

### Warunki prowadzenie procesu

Oznaczenia analityczne prowadzono chromatografem gazowym GC3400XT firmy VARIAN z dozownikiem split/splitless (podział 1:100) i z programowaniem temperatury. Do badań zastosowano kolumnę kapilarną

firmy Varian typu FactorFour Capillary Columns VF-624ms. Kolumna miała średnicę 0,25  $\mu\text{m}$  i długość 30m. Warunki rozdziału chromatograficznego były stałe: temperatura dozownika 150°C i detektora wychwytu elektronów ECD 240°C. Detektory wychwytu elektronów wymagają dodatkowego zasilania azotem lub mieszaniną argon/metan z szybkością przepływu 40÷60 mL/min. Sygnał detektora i poziom linii podstawowej zależy od obecności zanieczyszczeń, szczególnie tlenu. Zawartość tlenu i pary wodnej nie powinna przekraczać 1ppm. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 2°C co 2 minuty. Cykl ten trwał przez 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 7°C co 2 minuty aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C a następnie zmieniano warunki temperaturowe, które opisano pod rysunkami. Do badań zastosowano azot o czystości 5.0 firmy Meeser. Próbkę o objętości 2  $\mu\text{L}$  nastrzykiwano do dozownika, którego temperatura była stała i wynosiła 150°C.

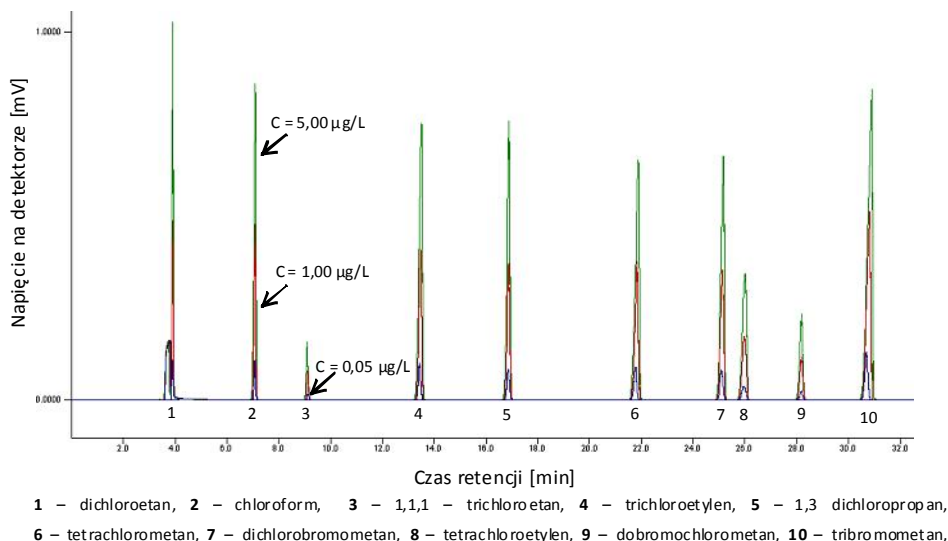
Dodatkowo przedstawiono wyniki badań powstawania substancji chloroorganicznych w wyniku utleniania kwasów humusowych podchlorynem sodu (I) i dioksydanem przedstawionych w pracach [1, 2], których autor niniejszej pracy jest współautorem.

### **3. Opis i analiza wyników badań**

Analiza chromatograficzna GC stwarza szereg trudności podczas optymalizacji i separacji analizowanych substancji. Do najczęściej występujących problemów należy: programowanie narostu temperatury kolumn, temperatura dozownika i temperatura detektora. Należy wówczas uwzględnić dodatkowe czynniki, które będą istotnie wpływały na czas retencji, selektywność rozdzielania analizowanych związków czy indeks retencji. Na rys. 1 pokazano krzywą kalibracji. Wykonano ją 5 punktową z 10 standardów.

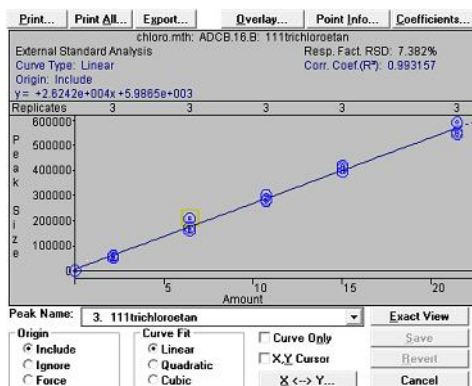
Współczynnik korelacji wynosi od 0,998 do 0,999 (rys. 2), natomiast współczynnik zmienności dla wzorca o najniższym stężeniu 0,05  $\mu\text{g/L}$  wynosi 4,11%, dla najwyższego 5,00  $\mu\text{g/L}$  – 1,23%.

Z przedstawionego rys. 1 i 2 widać, że uzyskuje się bardzo dobry rozdział i wysoką sprawność zoptymalizowanego układu. Zgodnie z danymi producenta jest to kolumna specjalnego przeznaczenia – do rozdzielania substancji chloroorganicznych. Następnie zmieniano warunki narostu temperatury w kolumnie. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 1°C co 2 minuty. Cykl ten trwał przez 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 5°C co 2 minuty aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C. Otrzymane zależności przedstawiono na rys. 3. Rozdział związków chloroorganicznych jest znacznie gorszy w porównaniu do metody przedstawionej na rys. 1. Czas analizy wydłużył się o 30% a powierzchnia i wysokość pików roztworu o stałym stężeniu nie jest stabilna a różnica wynosi nawet 50%.

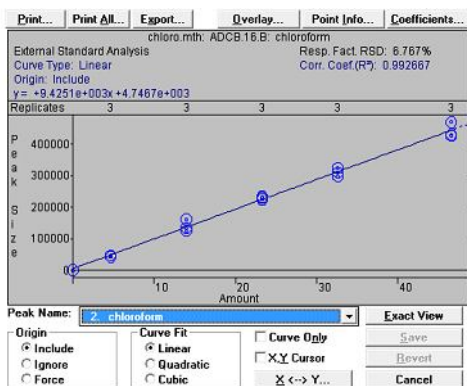


**Rys. 1.** Chromatogram separacji substancji chloroorganicznych – kolumna FactorFour Capillary Columns VF-624ms, długość 30 metrów, średnica zewnętrzna 0,25 mm. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 2°C co 2 minuty. Cykl ten trwał przez 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 7°C co 2 minuty aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C

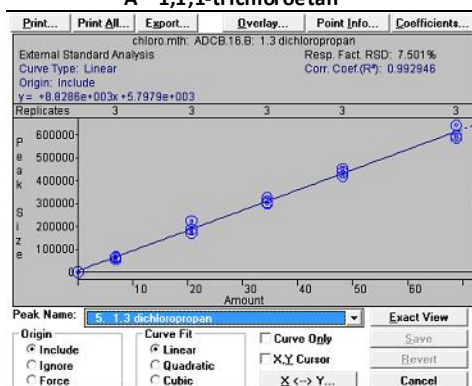
**Fig. 1.** The separation of chloroorganic substances – the column – Factor Four Capillary Columns VF624 ms (30 meters of length, with external diameter of 0.25 mm). The initial column temperature 35°C and was growing 2°C every 2 minutes. The duration of the cycle reached 20 minutes. After that the temperature growth rate was 7°C every 2 minutes until the temperature of the column reached 180°C



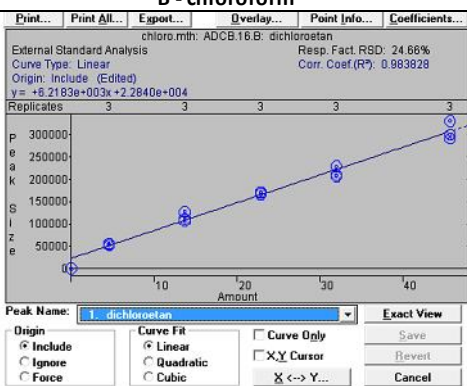
A – 1,1,1-trichloroetan



B - chloroform



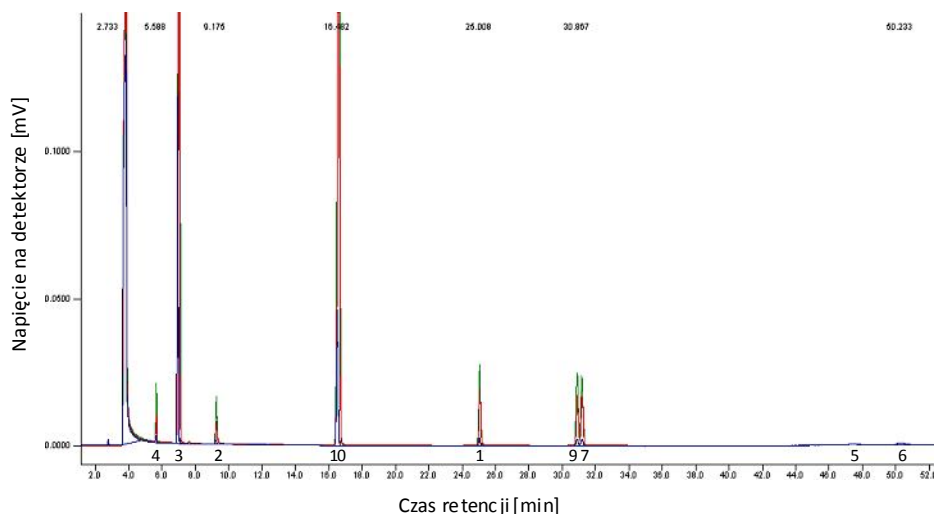
C – 1,3 – dichloropropan



D - dichloroetan

Rys. 2. Współczynnik kalibracji wybranych substancji chloroorganicznych oznaczanych na kolumnie FactorFour Capillary Columns VF-624ms, długość 30 metrów, średnica zewnętrzna 0,25 mm

Fig. 2. The coefficient of calibration of some chloroorganic substances determined using FactorFour Capillary Columns VF-624ms (30 meters of length and with external diameter of 0.25 mm)



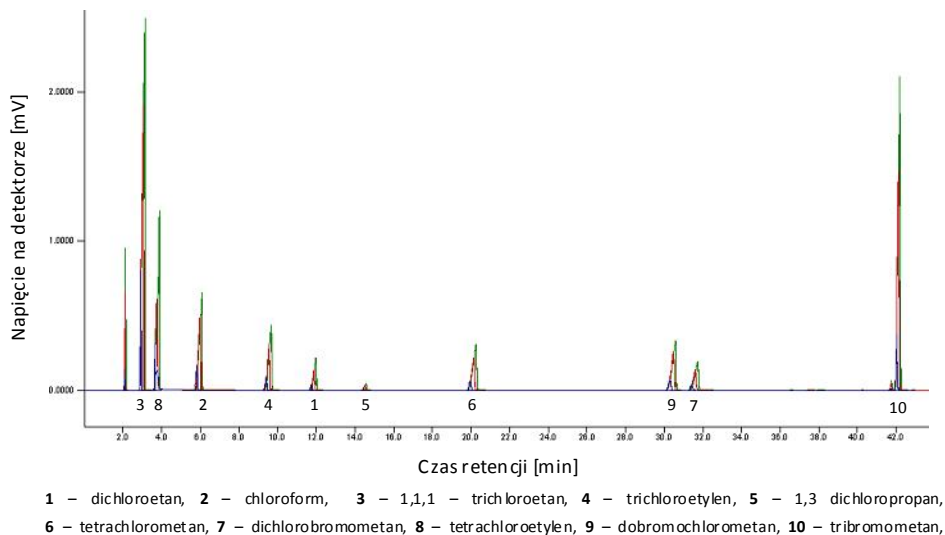
1 – dichloroetan, 2 – chloroform, 3 – 1,1,1 – trichloroetan, 4 – trichloroetylen, 5 – 1,3 dichloropropan, 6 – tetrachlorometan, 7 – dichlorobromometan, 8 – tetrachloroetylen, 9 – dobromochlorometan, 10 – tribromometan,

**Rys. 3.** Chromatogram separacji substancji chloroorganicznych – kolumna FactorFour Capillary Columns VF-624ms, 30 metrów, średnica zewnętrzna 0,25 mm. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 1°C co 2 minuty. Cykl ten trwał przez 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 5°C co 2 minuty aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C

**Fig. 3.** The separation of chloroorganic substances – the column – Factor Four Capillary Columns VF624 ms (30 meters of length, with external diameter of 0.25 mm). The initial column temperature 35°C and was growing 1°C every 2 minutes. The duration of the cycle reached 20 minutes. After that the temperature growth rate was 5°C every 2 minutes until the temperature of the column reached 180°C

Zastosowanie specjalnych procedur oczyszczania n-pentanu nie dało pożądaných rezultatów. Pik pochodzący od n-pentanu pokrywa się z pikiem od tetrachloroetyleny i oznaczenie tego związku w tych warunkach jest niemożliwe. Na zmianę kolejności elucji niektórych związków wpływa nie tylko zmiana warunków temperaturowych ale również i rodzaj zastosowanej kolumny. Wg [4, 9, 13] analizy można prowadzić również na kolumnach niepolarnych jeżeli nie jest wymagane oznaczenie lotnych związków chloroorganicznych. Może to być szczególnie przydatne w przypadku badania ścieków zanieczyszczonych trudno lotnymi związkami. Następna zmiana warunków pracy chromatografu gazowego przedstawiona na rys. 4. Zmiana ta również nie zapewniła dobrego rozdziału oznaczanych związków. Czas analizy wydłużył się o 25% a powierzchnia i wysokość pików zmalała o 50%. W związku z powyższym uzysku-

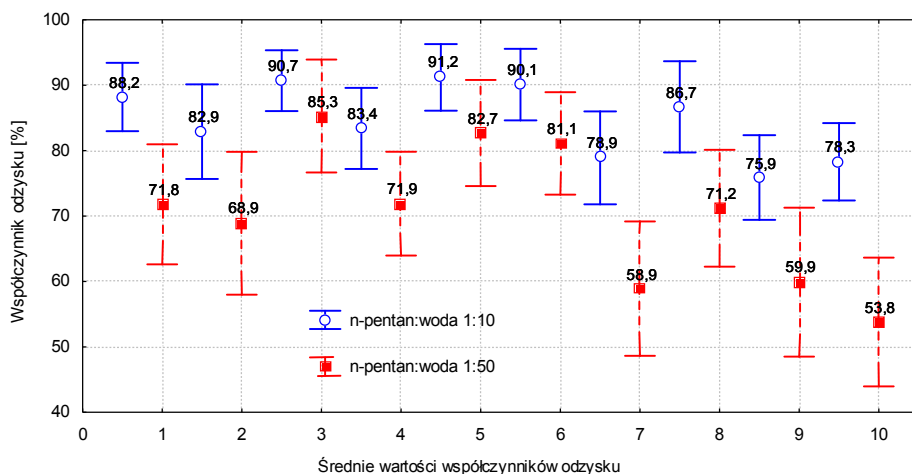
je się wyższą granicę oznaczania ilościowego i mniejsza powtarzalność, która wynosi dla wzorca 0,05 µg/L 13,45% a dla 5,00 µg/L 9,86 %.



**Rys. 4.** Chromatogram separacji substancji chloroorganicznych – kolumna FactorFour Capillary Columns VF-624ms, 30 metrów, średnica zewnętrzna 2,5 mm. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 2°C co 3 minuty. Cykl ten trwał przez 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 7°C co 3 minuty aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C

**Fig. 4.** The separation of chloroorganic substances – the column – Factor Four Capillary Columns VF624 ms (30 meters of length, with external diameter of 0,25 mm). The initial column temperature 35°C and was growing 2°C every 3 minutes. The duration of the cycle reached 20 minutes. After that the temperature growth rate was 7°C every 3 minutes until the temperature of the column reached 180°C

W większości metod analizy organicznych zanieczyszczeń wody stosowany jest etap wydzielenia oznaczanych związków z matrycy. Jego celem jest nie tylko oddzielenie go od wody lecz także soli nieorganicznych, rozpuszczonych wielkocząsteczkowych substancji organicznych oraz zanieczyszczeń mechanicznych. Ekstrakcja ciecz-ciecz jest najczęściej stosowaną techniką izolacji analitów ze środowiska wodnego. Do wydzielenia substancji chloroorganicznych najczęściej stosuje się n-pentan, rzadziej heksan. W badaniach odzysku używano wody dejonizowanej aby wyeliminować dodatkowe czynniki przeszkadzające. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5 i w tabeli 1 i 2.



1 – dichloroetan, 2 – chloroform, 3 – 1,1,1 – trichloroetan, 4 – trichloroetylen,  
5 – 1,3 dichloropropan, 6 – tetrachlorometan, 7 – dichlorobromometan, 8 – tetrachloroetylen,  
9 – dobromochlorometan, 10 – tribromometan,

**Rys. 5.** Współczynnik odzysku substancji chloroorganicznych w zależności stosunku ekstrahenta do wody

**Fig. 5.** The recovery coefficient of chloroorganic substances against proportion of the extraction solvent to water

**Tabela 1.** Odzysk chlorowcopochodnych z wody dejonizowanej, n-pentan : woda 1:10

**Table 1.** The recovery of halogens derivatives from deionised water, n-pentane:water 1:10

Nazwa związku	Stężenie [µg/L]	Ilość pomiarów	Odzysk [%]	Odchylenie standardowe [%]
dichloroetan,	30	10	88,2	5,22
chloroform,	15	10	82,9	7,23
1,1,1 – trichloroetan	30	10	90,7	4,65
trichloroetylen	30	10	83,4	6,19
1,3 dichloropropan	30	10	91,2	5,09
tetrachlorometan,	30	10	90,1	5,47
dichlorobromometan,	15	10	78,9	7,11
tetrachloroetylen	30	10	86,7	6,98
dobromochlorometan	15	10	75,9	6,48
tribromometan	15	10	78,3	5,92



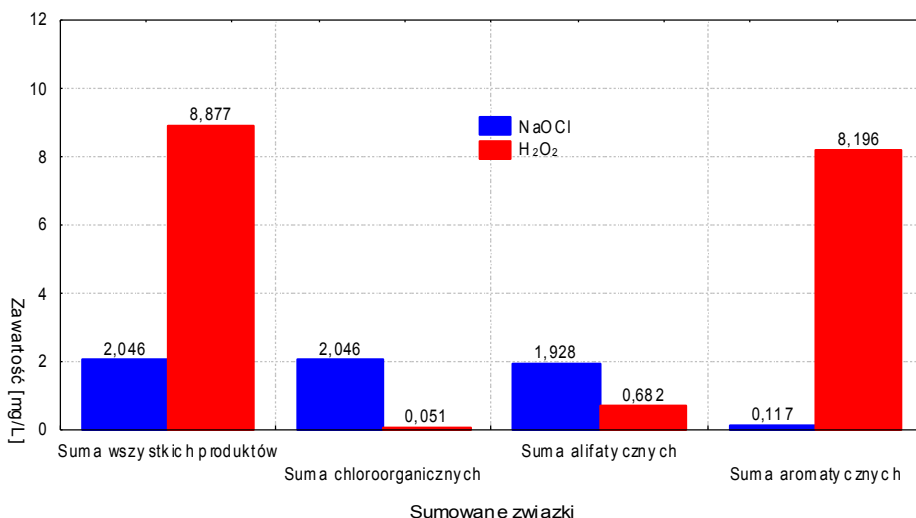
**Tabela 2.** Odzysk chlorowcopochodnych z wody dejonizowanej, n-pentan : woda 1:50  
**Table 2.** The recovery of halogens derivatives from deionised water, n-pentane:water 1:50

Nazwa związku	Stężenie [µg/L]	Ilość pomiarów	Odzysk [%]	Odchylenie standardowe [%]
dichloroetan,	30	10	71,8	9,18
chloroform,	15	10	68,9	10,92
1,1,1 – trichloroetan	30	10	85,3	8,64
trichloroetylen	30	10	71,9	7,94
1,3 dichloropropan	30	10	82,7	8,11
tetrachlorometan,	30	10	81,1	7,83
dichlorobromometan,	15	10	58,9	10,27
tetrachloroetylen	30	10	71,2	8,94
dobromochlorometan	15	10	59,9	11,38
tribromometan	15	10	53,8	9,85

Najlepsze wyniki odzysku uzyskano dla ekstrahenta n-pentanu w stosunku do wody 1 : 10. Średni odzysk wynosi 85% przy stężeniu początkowym 15 i 30 µg/L. Większy błąd pomiaru otrzymuje się przy mniejszym stężeniu i określany jest jako odchylenie standardowe. Do zalet zastosowanej metody można zaliczyć proste wykonanie, możliwość zastosowania dodatkowych etapów przygotowania próbki, analiza próbek wielofazowych z zawiesinami i osadami. Natomiast do wad słaba selektywność, pik rozpuszczalnika może utrudniać rozdział oraz konieczność użycia różnych rozpuszczalników.

Analizując rysunki 1÷4 można zauważyć, że najlepszą powtarzalność wyników, asymetrię pików i czas analizy uzyskano stosując kolumnę FactorFour Capillary Columns VF-624ms, długość 30 metrów, średnica zewnętrzna 0,25 mm a parametry pracy kolumny następujące: początkowa temperatura kolumny wynosiła 35°C i narastała o 2°C co 2 minuty do 20 minut, następnie przyrost temperatury wynosił 7°C co 2 minuty, aż temperatura kolumny osiągnęła 180°C. Metodę tę sprawdzono na próbkach rzeczywistych. W pracy [1, 2] autorzy przedstawili wyniki badań wpływu dawki i rodzaju utleniacza na ilość powstających substancji niebezpiecznych (węglowodory aromatyczne, octany, chloroorganiczne). Badane uboczne produkty utleniania podzielono na: substancje chloroorganiczne, alifatyczne i aromatyczne. Na rys. od 6 przedstawiono sumę wszystkich oznaczanych związków oraz sumy produktów należących do wymienionych grup substancji powstających przy dawce utleniacza 1:2. Suma stężeń wszystkich oznaczanych związków była ponad czterokrotnie większa przy utlenianiu dioksydanem. Zwiększając dawkę utleniacza uzyskano porównywalne wartości wszystkich substancji organicznych. Związki chloroorganiczne wykryto głównie w próbce utlenianej podchlorynem sodu. W próbce, w której

kwasy fulwowe poddawane były działaniu NaOCl, występowało więcej związków o budowie alifatycznej. Zatem w wyniku utleniania chlorynem (I) sodu powstawały głównie związki łańcuchowe, zawierające w swojej cząsteczce atom chloru, natomiast, gdy utleniaczem był  $H_2O_2$ , powstawały związki aromatyczne.



**Rys. 6.** Sumy zawartości oznaczanych produktów utleniania dla stosunku OWO:NaOCl ( $H_2O_2$ ) 1:2

**Fig. 6.** Sums of content of determined oxidation products for the proportion TOC:NaOCl ( $H_2O_2$ ) 1:2

Produktami utleniania chlorynem (I) sodu były: dichlorometan, trichlorometan (THM), 1,3-dichloropropan, tetrachloropropan, trichlorometan, 1,3-dichlorobenzen, dichloroetan, benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, octan propylu, propylobenzen. W porównaniu z próbą zawierającą mniejszą dawkę utleniacza, zawartości dichlorometanu, trichlorometanu, tetrachloroetanu, trichloroetanu, dichloroetan, 1,2-dichlorobenzen uległy zmniejszeniu. Powstające organiczne produkty utleniania dioksydanem kwasów fulwowych są bardziej toksyczne od produktów utleniania chlorynem (I) sodu. Stosując jako utleniacz dioksydant powstaje znacznie mniej związków chloroorganicznych w porównaniu do NaOCl. Możliwe, że związki te powstają w wyniku podstawienia chloru pochodzącego od NaOCl do form organicznych powstałych w wyniku utlenienia KF. Na powyższy proces ma wpływ dawka i rodzaj utleniacza oraz pH roztworu początkowego.

Produktami utleniania chlorynem (I) sodu są również: dichlorometan, trichlorometan (THM), 1,3 dichloropropan, tetrachloropropan, trichlorometan, 1,3-dichlorobenzen, dichloroetan, benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, octan propylu, propylbenzen.

Analiza próbek rzeczywistych wykazała wysoką powtarzalność i dokładność wykonanych analiz. Analiza ta wymagała dokładnego oczyszczenia próbki i porówniania trzech ekstrahentów z uwagi na duże stężenie substancji wielkocząsteczkowych (kwasów fulwowych).

#### 4. Wnioski

- Przedstawiona metoda oznaczania substancji chloroorganicznych jest metodą powtarzalną i dokładną,
- Ekstrakcja n-pentanem ze środowiska wodnego substancji chloroorganicznych wynosi średnio 85%,
- Badania „trudnych” próbek rzeczywistych potwierdziły, że metoda ta jest selektywna,
- Oznaczenia ilościowe opisanych związków powinny być przeprowadzone z co najmniej dwóch kolumn o różnych właściwościach, szczególnie jeżeli analizowane są próbki o nieznanym składzie.

#### Literatura

1. **Anielak A.M., Grzegorzczuk M., Schmidt R.:** *Produkty procesu utleniania kwasów fulwowych chlorynem (I) sodu i dioksydanem.* Przemysł chemiczny 87/6, 2008.
2. **Anielak A.M., Grzegorzczuk M., Schmidt R.:** *Wpływ chlorków na powstawanie substancji chloroorganicznych w procesie utleniania kwasów fulwowych.* Przemysł chemiczny 87/5, 2008.
3. **Vedat Uyak:** Environment International 32, 12-21, 2005.
4. **Villanueva C.M., Kogevinas M., Grimalt J.O.:** Water Research, 37, 953-958, 2003.
5. **Wan-Kuen Jo, Ki-Dong Kwon, Jong-In Dong, Yong Chung:** Science of the Total Environment 339 143-152, 2005.
6. **Mohamed A. El-Dib, Rizka K. Ali:** Wat. Res. Vol. 29, No 1, 375-378, 1995.
7. **Burcu Tokmak, Goksen Capar, Filiz B. Dilek, and Ulku Yetis:** Environmental Research 96, 345-352, 2004.
8. **Yeyong Yoon, Youshik Choi, Soonhang Cho, Dongsoo Lee:** The Science of the Total Environment 302, 157-166, 2003.
9. **Zou Huixian, Xu Xu, Hang Jinqi, Zhu Zhen:** Chemosphere, Vol. 30, No 12, 2219-2225, 1995.
10. **Zou Huixian, Lu Junhe, Chen Zhou, Yang Chengyong, Zhang Jinqi and Zhou Wen:** Wat Res. Vol. 34, No. 1, 225-229, 2000.

11. **Chen Zhuo, Yang Chengyong, Lu Junhe, Zou Huixian, Zhang Jinqi:** *Chemosphere* 45, 379-385, 2001.
12. **Junhe Lu, Huixian Zou, Zirui Yu, Xu Xu, Jinqi Hang:** *Chemosphere* 48, 29-33, 2002.
13. **Långvik V.A., Hormi O.:** *Chemosphere* 28, 1111-1117.
14. **Nawrocki J., Andrzejewski P., Kronberg L., Jeleń H.:** *Journal of Chromatography A*, 790, 242-247, 1997.
15. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Chemia i Środowisko, 1995.

## **Occurrence of Chlororganic Substances in Water after Oxidation and their Analysis Capabilities**

### **Abstract**

Chromatographic analysis GC makes several problems during optimisation and separation of analysed substances. Programming of temperature increase, temperature of feeder and temperature of detector are the most common problems. Than it is necessary to take into consideration other factors, which will have significant impact on retention time, selectivity of separation of analysed compounds or retention index.

The chosen results of the research into the influence of various oxidants on forms and quantity of the occurrence of THM, MX-THAT and the Purgeable Halogenoacetic acids in drinking water have been presented in this paper.

As a result of conducted research the influence of chemical composition of water, a dose and a sort of applied oxidant on the quantity of the formed chlororganic substances has been shown. It also has been shown that these substances are also formed as a result of oxidation with compounds not containing chlorine.

According to the form of the occurring chlororganic compounds and their concentration after hydrogen dioxide oxidation, various toxic compounds are possible to be formed. They are cancerogenic and mutagenic ones.

The concentration of by-products of oxidation depends on the presence and a sort of precursors, a sort of disinfectant, temperature, season, time of contact and reaction of solution. The kinds and quantity of oxidation by-products also depend on a kind of oxidant and the concentration of the catalyst. Such catalysts in natural waters are inorganic compounds. The capabilities of their quantification using gas chromatography have also been presented.

Analysis of real samples showed high repeatability and accuracy of conducted determinations. Such analysis required accurate sample purification and comparison of three extractants because of high concentration of high molecular substances (fulvic acids).