



Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А.

Разработка высокочувствительной и селективной методики количественного определения тетрахлорэтилена в питьевой воде для контроля и мониторинга

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровья населения»
Роспотребнадзор, 614045, Пермь, Россия

РЕЗЮМЕ

Введение. Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) — опасное хлорорганическое соединение, представляющее серьёзную угрозу для здоровья человека. Это вещество относится ко 2-му классу опасности и считается возможным канцерогеном (класс 2A по классификации Международного агентства по исследованию рака). Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен, C_2Cl_4) — хлорорганический растворитель, который широко применяется в различных отраслях промышленности благодаря своим свойствам.

Цель исследования — разработка высокочувствительной и селективной методики контроля тетрахлорэтилена в питьевой воде методом газохроматографического анализа равновесной паровой фазы (ГХ/ПФА) для обеспечения контроля и мониторинга гигиенической безопасности.

Материалы и методы. Предметом исследования являлись хроматографические условия анализа количественного содержания в воде тетрахлорэтилена и сопутствующих хлорорганических соединений (хлороформ, тетрачлорметан, 1,2-дихлорэтан). Этапы исследований включали подготовку пробы воды для химического анализа, изучение степени экстракции методом «введено — найдено», подбор оптимальной колонки и температурного режима для достижения эффективного разделения, количественного определения токсиканта. Для повышения точности и количественного анализа применяли газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл», специфический детектор электронного захвата (ЭЗД), для анализа тетрахлорэтилена в питьевой воде использовали метод парового анализа (ПФА) с автоматизированным дозированием ГХ/ПФА, что позволило исключить стадию жидкостной экстракции органическими растворителями (опасны для здоровья) и минимизировать матричные помехи.

Результаты. Обоснованы оптимальные условия максимального извлечения тетрахлорэтилена (100%) из образцов воды при паровом анализе: температура плюс 80 °C, время установления равновесия 30 мин с добавлением 5 г сульфата натрия. Диапазон концентраций тетрахлорэтилена, в котором подтверждена линейность градуировочного графика, составил 0,0001–0,03 мг/дм³.

Ограничения исследования. В данном исследовании ограничения отсутствуют.

Заключение. Методика определения тетрахлорэтилена (C_2Cl_4) в питьевой воде, основанная на газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы (ГХ/ПФА), газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и детектировании электронно-захватным детектором (ЭЗД) обеспечивает предел обнаружения на уровне 0,0001 мг/дм³ при погрешности методики 39%, повторяемости 8,4% и внутрилабораторной прецизионности 19%. Низкие пределы обнаружения тетрахлорэтилена в воде (0,0001 мг/дм³) существенно повышают возможности контроля качества питьевой воды. Это позволяет своевременно выявлять даже незначительные загрязнения, минимизировать риск хронического воздействия токсиканта на население и обеспечивать более высокий уровень безопасности особенно уязвимых групп.

Ключевые слова: тетрахлорэтилен; питьевая вода; газохроматографический анализ равновесной паровой фазы (ГХ/ПФА); детектор электронного захвата

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует предоставления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А. Разработка высокочувствительной и селективной методики количественного определения тетрахлорэтилена в питьевой воде для контроля и мониторинга. *Гигиена и санитария*. 2026; 105(6): 696–702. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2026-105-6-696-702>
<https://elibrary.ru/murhig>

Для корреспонденции: Нурисламова Татьяна Валентиновна, e-mail: nurtat@ferisk.ru

Вклад авторов: Нурисламова Т.В. — концепция, научная консультация актуальность, заключение; Попова Н.А. — материалы и методы, результаты; Мальцева О.А. — актуальность, результаты, обсуждение, заключение. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех её частей.

Использование инструментов искусственного интеллекта (ИИ). Программа на основе ИИ Gemini Gemini. ИИ помог структурировать текст, искать источники, на которые сделаны ссылки по тексту статьи. Дата использования ИИ — 4–5 мая 2026 г., версия программы, которая используется в поисковой системе Google, — Gemini, NotebookLM.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 26.03.2026 / Поступила после доработки: 06.05.2026 / Принята к печати: 18.06.2026 / Опубликовано: 31.07.2026

Tatyana V. Nurislamova, Nina A. Popova, Olga A. Maltseva

Development of a highly sensitive and selective method for the quantitative determination of tetrachloroethylene in drinking water for control and monitoring

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Tetrachloroethylene (perchloroethylene) is a hazardous chlorinated organic compound posing a serious threat for human health. This chemical referred to the hazard category II is considered a potential carcinogen (class 2A according to the International Agency on Cancer Research classification). Tetrachloroethylene (perchloroethylene, C_2Cl_4) is a chlorinated organic solvent commonly used in various industries due to its properties.

The aim of this study was to develop high-sensitive and selective method to quantify tetrachloroethylene in drinking water by using equilibrium vapor phase gas chromatography (equilibrium vapor phase GC) to provide control and monitoring for hygienic safety.

Materials and methods. The study focused on investigating chromatographic conditions for quantification of tetrachloroethylene and concomitant chlorinated organic compounds (chloroform, tetrachloromethane, 1,2-dichloroethane) in drinking water. The research stages included preparing the water sample for chemical analysis; investigating the extraction degree by the 'introduced — found' method; selecting an optimal column and temperature mode for achieving effective division;

quantifying the toxicant. To raise quantification precision, we used Chromatek-Krystal gas chromatographer, specific Electron Capture Detector (ECD), and an automated device for water sample introduction (DAZH-2M 3D) to conduct analysis by equilibrium vapor phase gas chromatography (equilibrium vapor phase GC).

Results. We substantiated the optimal conditions for maximum tetrachloroethylene extraction (100%) from water samples by using vapor phase analysis: temperature 80°C, time for achieving equilibrium over 30 minutes with adding 5 g of sodium sulfate. The tetrachloroethylene concentration range, within which the calibration graph was confirmed to be linear, was 0.0001–0.03 mg/dm³.

Limitations. No limitations can be outlined for this study.

Conclusion. The method for tetrachloroethylene (C₂Cl₄) quantification in drinking water by equilibrium vapor phase gas chromatography (equilibrium vapor phase GC), using gas chromatographic division on a capillary column and detection by the Electron Capture Detector (ECD) provides the limit of detection equal to 0.0001 mg/dm³ with the method inaccuracy equal to 39%, reproducibility 8.40% and intralaboratory precision 19%.

Keywords: tetrachloroethylene; drinking water; equilibrium vapor phase gas chromatography (equilibrium vapor phase GC); Electron Capture Detector

Compliance with ethical standards. The study does not require the provision of a biomedical ethics comm other documents.

For citation: Nurislamova T.V., Popova N.A., Maltseva O.A. Development of a highly sensitive and selective method for the quantitative determination of tetrachloroethylene in drinking water for control and monitoring. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2026; 105(6): 696–702. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2026-105-6-696-702> <https://elibrary.ru/murhig> (In Russ.)

For correspondence: Tatyana V. Nurislamova, e-mail: nurtat@fcrisk.ru

Contributions: Nurislamova T.V. — study concept, scientific advice, relevance and conclusions; Popova N.A. — materials and methods, results; Maltseva O.A. — relevance, results, discussion and conclusions. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Using AI. Gemini Gemini AI-based program. AI helped to structure the text and search for sources referenced in the text of the article. The AI usage date is May 4–5, 2026, the version of the program that is used in the Googl, Gemini, and NotebookLM search engines.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Funding. The study had no sponsorship.

Received: March 26, 2026 / Revised: May 6, 2026 / Accepted: June 18, 2026 / Published: July 31, 2026

Введение

Доступ к безопасной питьевой воде имеет большое значение для охраны здоровья и развития на национальном, региональном и местном уровнях. В рамках стратегий по управлению рисками (отражённых в национальных стандартах и деятельности по мониторингу) основное внимание следует уделять химическим веществам, представляющим угрозу для здоровья населения или оказывающим существенное воздействие на качество питьевой воды [1]. Использование поверхностных водоёмов в условиях дефицита подземных источников расширяется, что усложняет задачу очистки и подготовки питьевой воды. Поверхностные воды чаще подвержены антропогенному загрязнению, в том числе попаданию в них хлорированных алифатических и ароматических углеводородов — веществ с канцерогенным, гонадотоксическим, эмбриотоксическим и аллергенным потенциалом. К таким соединениям относится и тетрахлорэтилен (C₂Cl₄), известный также как перхлорэтилен [2, 3]. Методики, обеспечивающие контроль и мониторинг качества питьевой воды, являются неотъемлемой частью системы гигиенической безопасности, и их совершенствование необходимо для адаптации к вызовам, связанным с загрязнением источников питьевого водоснабжения населения. Развитие и внедрение более эффективных методов позволяет оперативно реагировать на изменения в окружающей среде, минимизировать риски для здоровья человека и стабильно обеспечивать население безопасной питьевой водой [3, 4]. Необходимость разработки более чувствительных методик анализа обусловлена ужесточением гигиенических нормативов, требующих выявления в различных средах обитания человека (воздух, вода, почва, продукты питания) крайне низких концентраций токсичных веществ, в том числе канцерогенных, обладающих беспороговым действием. Современная наука и законодательство стремятся обеспечить более высокий уровень безопасности для здоровья человека, поэтому требуется возможность обнаружения даже следовых количеств загрязнителей, чтобы эффективно контролировать их присутствие и предотвращать возможные негативные последствия для здоровья населения [5, 6].

В Российской Федерации действующая методика МУК 4.1.1205–03¹ позволяет определять тетрахлорэтилен в диа-

пазоне концентраций 0,03–20 мг/дм³. Эта методика основана на газохроматографическом анализе с использованием динамической газовой экстракции, концентрирования на твёрдом полимерном сорбенте, термодесорбции и детектирования фотоионизационным детектором (ФИД). Согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 31951–2012², метод анализа равновесной паровой фазы позволяет определять массовую концентрацию тетрахлорэтилена в диапазоне от 0,0006 до 0,025 мг/дм³. Otson R., Williams D.T. [7] разработали методику определения тетрахлорэтилена в воде методом парофазного анализа с нижним пределом обнаружения < 0,0001 мг/дм³. Хромато-масс-спектрометрическая методика [8], разработанная Baykut G., Voigt A., позволяет определять тетрахлорэтилен в воде в диапазоне концентраций 0,000010–0,000030 мг/дм³.

Цель исследования — разработка высокочувствительной и селективной методики определения тетрахлорэтилена в питьевой воде методом газохроматографического анализа равновесной паровой фазы (ГХ/ПФА) для обеспечения контроля и мониторинга гигиенической безопасности.

Материалы и методы

Объектом исследования были стандартные образцы тетрахлорэтилена, пробы питьевой воды. **Предмет исследования** — технология разработки газохроматографической методики. При подготовке пробы воды для извлечения тетрахлорэтилена из образцов воды применяли метод статического парофазного анализа. При хроматографическом разделении методом газовой хроматографии использовали капиллярные колонки с различными неподвижными жидкими фазами (НЖФ) и улучшенными характеристиками для достижения более высокого разрешения и разделения сложных смесей [9–13]. В целях достижения высокой аналитической специфичности при определении тетрахлорэтилена в пробах воды и минимизации влияния матричных эффектов, а также сопутствующих хлорорганических соединений в хроматографическом анализе применяли селективный детектор электронного захвата (ЭЗД).

Для обеспечения достоверности результатов проводили экспериментальное подтверждение пригодности методики для решения поставленных аналитических задач и получе-

¹ МУК 4.1.1205–03 Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде.

² ГОСТ 31951–2012 «Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией».

Таблица 1 / Table 1

Результаты экспериментально отработанных условий хроматографирования стандартного образца тетрахлорэтилена и сопутствующих соединений**Results of experimentally tested conditions for chromatography of a standard sample of tetrachloroethylene and related compounds**

Режим Mode	Режим хроматографической колонки с программированием, °C Chromatographic column mode with programming, °C		Газ-носитель (азот), см/с Carrier gas flow, cm/s	Температурный режим испарителя, °C Evaporator temperature range, °C	Коэффициент деления, мл/мин Division coefficient, mL/min
	Колонка Column	Скорость нагрева, °C/мин Heating speed, °C/min			
2	70–225	70 °C (1 мин) со скоростью нагрева 10 °C/мин до 140 °C (0 мин), нагрев со скоростью 5 °C/мин до 200 °C (2 мин), нагрев со скоростью 25 °C/мин до 225 °C (2 мин) 70 °C (1 min) with a heating rate of 10 °C/min up to 140 °C (0 min), heating at a speed of 5 °C/min up to 200 °C (2 min), heating at a speed of 25 °C/min up to 225 °C (2 min)	Температура плюс 28 °C Temperature plus 28 °C	Температура плюс 220 °C Temperature plus 220 °C	C делением потока «азот – воздух» 9.976 With flow split nitrogen – air 9.976

ния достоверных результатов: предела обнаружения (LOD), предела количественного определения (LOQ), линейности, правильности, точности и воспроизводимости. Эти параметры являются ключевыми при валидации аналитических методов, поскольку позволяют оценить пригодность метода для получения достоверных и надёжных результатов.

Этапы исследования включали подготовку пробы воды для химического анализа, экстракцию целевого соединения методом ГХ/ПФА, оценку степени экстракции методом «введено – найдено», количественное определение тетрахлорэтилена.

Химические материалы, реагенты, приборная техника, режимы использования. Для приготовления градуировочных растворов с исходной концентрацией тетрахлорэтилена 0,0032 мг/дм³ использовали стандартные образцы ГСО 7212–95, стандартные образцы ГСО с исходной концентрацией хлороформа ГСО 7288–96, 1,2-дихлорэтана ГСО 7332–96, тетрахлорметана ГСО 7211–95, газообразный азот – генератор азота модели «Кристалл Азот 20.400 ОСЧ» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия). Газовый хроматограф («Хроматэк-Кристалл» Россия) в составе: ЭЗД, режим с делением потока и экономией газа 9,976 мл/мин, температура детектора плюс 270 °C, кварцевая колонка серии CR-VOL 60 м × 0,32 мм × 1,8 мкм; дозатор автоматический ДАЖ-2М ЗД парофазный (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия): температура шприца – плюс 80 °C, температура термостата дозатора – плюс 80 °C. Объём шприца – 1 см³, объём вводимой пробы в испаритель хроматографа – 0,8 см³. Скорость отбора пробы – 20 см³/мин. Градуировочную характеристику устанавливали методом абсолютной градуировки на градуировочных смесях тетрахлорэтилена. Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме (мм²) от концентрации компонента (мг/дм³) и строится по двум сериям растворов для градуировки. Раствор для градуировки готовили в колбе 1–25–2, содержащей 25 см³ метанола. В колбу вводили микрошприцем по 1 мм³ стандартного образца (ГСО 7212–95) тетрахлорэтилена. Весовое содержание компонента в исходном растворе составляет (с учётом плотности и содержания основного вещества) 0,06492 мг/дм³. Затем в пенициллиновый флакон, содержащий 10 мл воды, вносили микрошприцем 5; 2,5; 1; 0,5 мкл градуировочного раствора и анализировали газохроматографическим методом. Для определения нижнего диапазона измеряемых концентраций (0,0001 мг/дм³) был приготовлен дополнительный градуировочный раствор. Для этого 0,8 см³ градуировочного раствора (концентрация 0,06492 мг/дм³) вносили в колбу объёмом 50 мл и доводили до метки метанолом. В пенициллиновый флакон, содержащий 10 см³ воды, вносили микрошприцем 1 мм³ полученного раствора и анализировали газохроматографическим методом.

Результаты

Для достижения эффективного разделения тетрахлорэтилена с хлорорганическими соединениями (хлороформ, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан), присутствующими в питьевой воде, комплексно учитывали полярность НЖФ, температурный режим, толщину плёнки, скорость газ-носителя и характеристики анализируемых соединений. Тестирование различных комбинаций параметров и использование программного обеспечения для моделирования хроматографических процессов помогло оптимизировать условия анализа.

Для обеспечения селективности колонки необходимо правильно выбрать НЖФ. Важной характеристикой НФ является её полярность. Экспериментально отработаны условия разделения тетрахлорэтилена и сопутствующих хлорорганических соединений (хлороформ, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан) на кварцевых капиллярных колонках с различными НЖФ: средней полярности DB-624, низкой полярности HP-1 и высокой полярности HP-FFAP. Оптимальное разделение соединений было получено при использовании капиллярной хроматографической колонки CR VOL (60 м × 0,32 мм × 1,8 мкм).

Для разделения стандартного образца тетрахлорэтилена с сопутствующими компонентами (хлороформ, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан) применяли режим программирования температуры колонки (с вариацией скоростей нагрева): с температуры плюс 70 °C (1 мин) со скоростью нагрева 10 °C/мин до температуры плюс 140 °C (0 мин); нагрев со скоростью 5 °C/мин до температуры плюс 200 °C (2 мин); нагрев со скоростью 25 °C/мин до температуры плюс 225 °C (2 мин). Такой режим обеспечивал полное разделение хлороформа, тетрахлорметана, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорэтилена, высокую селективность за счёт поэтапного подбора условий для групп веществ и приемлемое время анализа (15–20 мин). Для эффективного разделения тетрахлорэтилена и сопутствующих компонентов отработаны расход газ-носителя с делением потока «азот – воздух» и без деления потока «азот – воздух». Результаты отработанных условий хроматографирования представлены в табл. 1.

Для достижения эффективного разделения при низких концентрациях важны следующие параметры. Колонка кварцевая капиллярная, например, CR-VOL 60 м × 0,32 мм × 1,8 мкм, обеспечивает высокую эффективность и селективность для хлорорганических соединений. Газ-носитель – азот высокой чистоты (≥ 99,99%) обеспечивает стабильность потока и низкую фоновую проводимость, температурный режим (программирование). Детектор ЭЗД имеет высокую чувствительность к галогенсодержащим соединениям, температура детектора плюс 250–300 °C предотвращает конденсацию

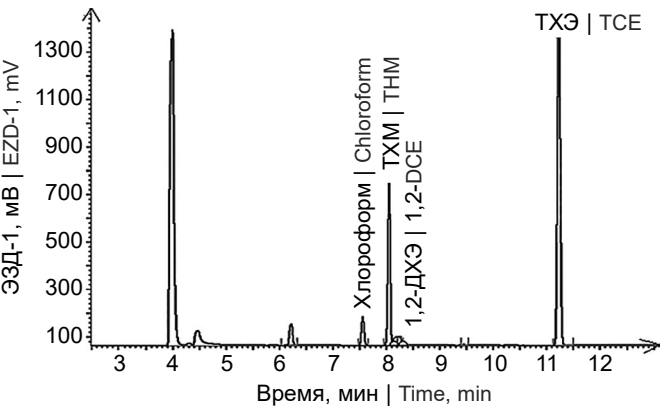


Рис. 1. Хроматографическое разделение стандартного образца тетрахлорэтилена в присутствии хлороформа, 1,2-дихлорэтана и тетрахлорметана.

Fig. 1. Chromatographic division of the standard tetrachloroethylene sample in the presence of chloroform, 1,2-dichloroethane, and tetrachloromethane.

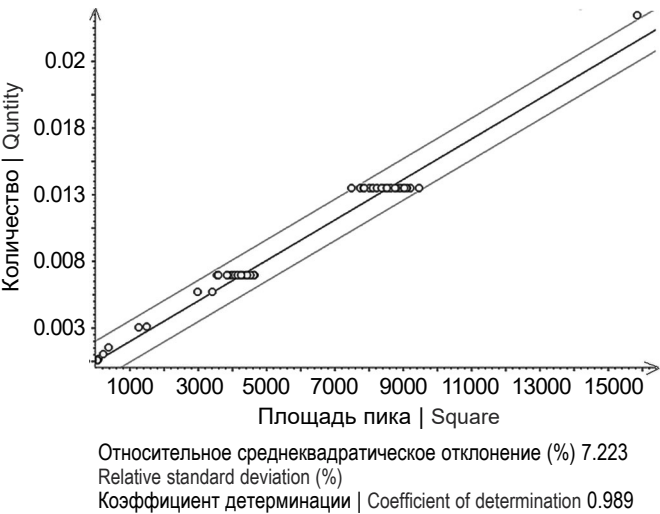


Рис. 2. Градуировочный график определения тетрахлорэтилена в питьевой воде.

Fig. 2. Calibration graph for determining tetrachloroethylene in drinking water.

компонентов, температура испарителя плюс 220–250 °С обеспечивает полное испарение пробы без разложения (режим 2, см. табл. 1). Хроматограмма стандартного раствора тетрахлорэтилена и сопутствующих хлорорганических соединений при отработанных газохроматографических условиях анализа представлена на **рис. 1**.

Градуировочный график определения тетрахлорэтилена в питьевой воде представлен на **рис. 2**.

Для оптимизации условий газовой экстракции тетрахлорэтилена из водных образцов применяли метод паровозной экстракции (ПФА). С помощью автоматического жидкостного дозатора (ДАЖ) и анализа стандартных образцов установили зависимость эффективности экстракции от температуры.

Экспериментальная отработка параметров паровозной экстракции с применением ДАЖ позволила определить оптимальную температуру нагрева образца (плюс 80 °С) для эффективного извлечения тетрахлорэтилена (97–100%) с сохранением селективности разделения, минимизировать влияние матричных эффектов (испарения воды) и фоновых шумов, достичь пределов обнаружения, соответствующих требованиям ГОСТ 31951–2012 (до 0,0006 мг/дм³), обеспечить высокую воспроизводимость результатов (СКО ≤ 10%). Результаты представлены в **табл. 2**.

Полученные результаты (см. табл. 2) показали, что максимальная степень извлечения (экстракции) тетрахлорэти-

Таблица 2 / Table 2

Температура нагрева образца аналитического стандарта тетрахлорэтилена, влияющая на эффективность его извлечения из проб воды

Heating temperature of the standard tetrachloroethylene sample, affecting the efficiency of its extraction from water samples

Температура нагрева ДАЖ, °С Heating temperature of the DAZ, °C	Тетрахлорэтилен, мкг/см ³ Tetrachloroethylene, µg/cm ³		Степень экстракции, % Extraction rate, %
	введено introduced	найдено found	
+ 70	0.00653	0.00647	99.08
+ 80	0.00653	0.00653	100
+ 90	0.00653	0.00639	97.86

Таблица 3 / Table 3

Средние значения степени экстракции тетрахлорэтилена из образцов воды с использованием различного времени установления межфазового равновесия при термостатировании пробы при температуре плюс 80 °С

Average values of extraction of tetrachloroethylene from water samples using different times of establishing interphase equilibrium during thermostating the sample at 80 °C

Время установления межфазового равновесия, мин Time to establish interphase equilibrium, min	Тетрахлорэтилен, мкг/см ³ Tetrachloroethylene, µg/cm ³		Степень экстракции, % Extraction rate, %
	введено introduced	найдено found	
20	0.00653	0.00635 ± 0.0015	97.2
30	0.00653	0.00653 ± 0.0025	100.0
40	0.00653	0.00643 ± 0.0023	98.47

лена (100%) из проб воды достигается при температуре нагрева ДАЖ плюс 80 °С.

В процессе исследования определяли оптимальное время термостатирования пробы при температуре плюс 80 °С, которое обеспечивает полное межфазовое равновесие между фазами без потери анализируемого вещества. Равновесие фиксировали по стабилизации сигнала детектора (площади пика тетрахлорэтилена). Результаты изучения полноты экстракции тетрахлорэтилена из проб воды представлены в **табл. 3**.

Отработанные условия паровозной экстракции: нагрев до температуры плюс 80 °С с выдержкой 30 мин обеспечивают максимальное извлечение тетрахлорэтилена (99–100%) за счёт достижения межфазового равновесия, минимизацию матричных эффектов воды (низкий фон, отсутствие уширения пиков), высокую точность и воспроизводимость результатов (RSD ≤ 5%). Метод высаливания (солевого осаждения) применяли для повышения эффективности извлечения целевого аналита из раствора. Механизм основан на снижении растворимости аналита в водной фазе, что способствует его концентрированию и последующему переводу в паровую фазу [12].

Для извлечения тетрахлорэтилена из проб воды применяли нейтральные соли щелочных и щёлочноземельных металлов различной массы [14, 15]. В процессе исследования установлено, что добавление нейтральных солей (высаливание) при паровозном анализе повышает чувствительность и точность определения тетрахлорэтилена в пробах воды за счёт снижения его растворимости и, следовательно, увеличения перехода в паровую фазу. В качестве высаливателей

Таблица 4 / Table 4

Средние значения полноты экстракции тетрахлорэтилена из образцов воды с использованием различных высаливающих реагентов (концентрация, мкг/см³)

Average values of tetrachloroethylene extraction completeness from water samples using various salting-out reagents (concentration, µg/cm³)

Способ пробоподготовки Method of sample preparation	Тетрахлорэтилен Tetrachloroethylene		
	введено introduced	найдено found	степень экстракции, % extraction degree, %
С высаливающим реагентом: 2 г NaCl With salting-out reagent: 2 g NaCl	0.0066	0.0060	92
С высаливающим реагентом: 3 г NaCl With salting-out reagent: 3 g NaCl	0.0066	0.0061	93
С высаливающими реагентами: 5 г Na ₂ SO ₄ With salting-out reagents: 5 g Na ₂ SO ₄	0.0066	0.0068	103
С высаливающими реагентами: 3 г Na ₂ SO ₄ With salting-out reagents: 3 g Na ₂ SO ₄	0.0066	0.0066	100
С высаливающими реагентами: 2 г Na ₂ SO ₄ With salting-out reagents: 2 g Na ₂ SO ₄	0.0066	0.0067	102
С высаливающими реагентами: 2 г MgSO ₄ With salting-out reagents: 2 g MgSO ₄	0.0066	0.0034	56.5
С высаливающими реагентами: 1 г Na ₂ SO ₄ With salting-out reagents: 1 g Na ₂ SO ₄	0.0066	0.0066	100

использовали NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄. Известно, что тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) имеет *кислую среду* (pH ≥ 5,5), может проявлять слабокислотные свойства из-за электроноакцепторного влияния атомов хлора [16].

Для оценки систематической погрешности, правильности и воспроизводимости методики применяли метод «введено — найдено». Изучена степень экстракции тетрахлорэтилена из образцов воды с применением нейтральных и щёлочноземельных солей при $n = 5$ и $p = 0,95$. Результаты представлены в табл. 4.

В процессе исследований установлено, что использование сульфата натрия в количестве 5 г на 10 см³ пробы обеспечивает максимальную степень извлечения тетрахлорэтилена (100%) за счёт сильного высаливающего эффекта, высокую воспроизводимость результатов (СКО ≤ 5%), минимизацию матричных помех и фонового сигнала. Применение метода «введено — найдено» на стандартных растворах, приготовленных на основе дистиллированной воды, позволило подтвердить правильность и воспроизводимость результатов определения тетрахлорэтилена методом ГХ/ПФА с условием строгого соблюдения методики приготовления растворов и анализа. При отработанных оптимальных параметрах подготовки пробы воды к химическому анализу строили калибровочный график методом абсолютной градуировки с применением стандартных образцов тетрахлорэтилена.

При построении калибровочного графика соблюдали следующий алгоритм. В качестве исходных материалов использовали аттестованные стандартные образцы, обеспечивающие метрологическую прослеживаемость результатов, готовили 5–8 стандартных растворов с концентрациями, охватывающими диапазон измеряемых концентраций, для каждой концентрации выполняли не менее трёх параллельных измерений. Проверили линейность градуировочной зависимости (коэффициент корреляции $r \geq 0,99$) и воспроизводимость параллельных измерений (относительное стандартное отклонение ≤ 5%).

Заключительным этапом исследований была валидация методики, направленная на подтверждение соответствия установленным метрологическим требованиям, доказательство надёжности и пригодности методики и обеспечение возможности получения достоверных результатов анализа³.

Результаты валидации:

1. Определению тетрахлорэтилена в образцах воды не мешают летучие хлорорганические соединения (хлороформ, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан и др.), что подтверждено газохроматографическим анализом стандартной смеси с использованием детектора электронного захвата.

³ CITAC Guide / Eurachem. Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation. Edition 2016.

2. Предел обнаружения (LOD), полученный в результате построения градуировочной зависимости, составил 0,00001 мг/дм³.

3. Предел количественного определения (ПКО, LOQ) для тетрахлорэтилена в воде $C_{lim} = 0,0001$ мг/дм³. LOQ рассчитывали по уравнению (1):

$$LOQ = 10 \cdot S / b, \quad (1)$$

где S — стандартное отклонение аналитического сигнала; b — коэффициент чувствительности, представляющий собой отношение аналитического сигнала к определяемой величине [17].

По рекомендациям СИТАС (комитет по аналитической координации) за предел количественного определения LOQ принимали величину 10So (стандартное отклонение холостого опыта), где So — стандартное отклонение аналитического сигнала. So является показателем чувствительности метода, определяющим минимальную концентрацию вещества, которую можно надёжно количественно определить в воде [18].

В ходе валидации методики количественного определения тетрахлорэтилена в питьевой воде использовали метод градуировочного графика. Установленное относительное среднеквадратическое отклонение (СКО = 7,22%) свидетельствовало о достаточной прецизионности метода. Это позволило надёжно определять концентрации тетрахлорэтилена в воде в диапазоне 0,0001–0,03 мг/дм³, добиться хорошей воспроизводимости результатов (СКО < 10%), что соответствует общепринятым критериям приемлемости для аналитических методик, и повысить точность измерений за счёт статистической обработки данных трёх серий градуировочных растворов, включающей расчёт среднего значения и оценку разброса результатов.

Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов с использованием линейной модели. Рассчитаны величины: угловой коэффициент (b) и коэффициент корреляции (r). Использованы линейные зависимости, отвечающие условию $|r| \geq 0,99$ с доверительной вероятностью $P = 99,9\%$. Полученные статистические показатели подтверждают высокую точность и надёжность разработанной методики количественного определения тетрахлорэтилена методом градуировочного графика.

Обсуждение

Методика определения тетрахлорэтилена в водных средах методом ГХ/ПФА с ЭЗД основана на сочетании двух технологий: парового анализа и селективного детектирования галогенсодержащих соединений. Этот подход позволяет анализировать летучие хлорорганические со-

единения с высокой чувствительностью и селективностью [19]. Эксплуатация закрытого радионуклидного источника ионизирующего излучения соответствует государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам согласно санитарно-эпидемиологическому заключению № 59.55.20.000.М.000337.03.26 от 13.03.2026 г.

Методика обеспечивает высокочувствительное и селективное определение опасного хлорорганического соединения тетрахлорэтилена в питьевой воде в присутствии сопутствующих хлорорганических соединений в диапазоне концентраций 0,0001–0,03 мг/дм³ [20]. Техника выполнения анализа основана на извлечении аналита из водных сред с помощью автоматизированного устройства ввода проб ДАЖ-2М 3Д, которое обеспечивает точное дозирование равновесной паровой фазы и повышает воспроизводимость анализа. Количественное определение тетрахлорэтилена в водных средах выполнено методом градуировки.

Существующая в Российской Федерации методика МУК 4.1.1205–03 не позволяет определять тетрахлорэтилен в диапазоне, соответствующем гигиеническому нормативу СанПиН 1.2.3685–21. Диапазон определения тетрахлорэтилена составляет 0,03–20 мг/дм³ по МУК 4.1.1205–03, в то же время гигиенический норматив СанПиН 1.2.3685–21 для тетрахлорэтилена в питьевой воде централизованного водоснабжения составляет 0,005 мг/дм³. Нижний предел определения по МУК 4.1.1205–03 (0,03 мг/дм³) превышает этот норматив в шесть раз, что не позволяет достоверно контролировать соответствие воды требованиям безопасности.

Разработанная методика с нижним диапазоном 0,0001 мг/дм³ обладает в шесть раз более низким минимальным пределом определения по сравнению с методом по ГОСТ 31951–2012 (0,0006 мг/дм³). Таким образом, разработанная методика позволяет обнаруживать тетрахлорэтилен в воде при значительно более низких концентрациях, что расширяет возможности контроля качества воды.

Разработанная газохроматографическая методика определения тетрахлорэтилена в воде по нижнему диапазону измерения концентраций коррелирует по типу детектора, условиям анализа, способу пробоподготовки с методиками, разработанными зарубежными авторами. Так, Otson R., Williams D.T. [7] разработали методику определения 42 органических загрязнителей в воде методом газовой хроматографии с анализом паровой фазы. В данной методике были применены легкосборная автоматизированная система продувки, улавливание на колонке и одновременное использование пламенно-ионизационного и электролитического кондуктометрического детекторов с нижним пределом обнаружения тетрахлорэтилена в воде < 0,0001 мг/дм³. Хромато-масс-спектрометрическая методика [8], разработанная Baykut G., Voigt A., позволяет выполнять определение тетрахлорэтилена в воде в диапазоне концентраций 0,00001–0,00003 мг/дм³. Аналитический обзор зарубежных методов определения тетрахлорэтилена в воде показал, что высокая селективность и чувствительность методов до-

стигаются за счёт современного аналитического оборудования с низким порогом обнаружения количеств вещества в пробе [7, 8]. Актуальные методики пробоподготовки проб к анализу включают эффективные и автоматические методы экстракции и концентрирование токсиканта из образцов воды. Основные методы определения тетрахлорэтилена за рубежом — использование газохроматографического анализа паровой фазы с различными типами детекторов, а также анализ с помощью хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения, что позволяет селективно разделять тетрахлорэтилен с сопутствующими хлорорганическими соединениями в воде и обнаруживать концентрации вещества на более низких уровнях [13–17]. Вместе с тем к недостаткам зарубежных методик относятся высокая стоимость оборудования, значительные вложения в ремонт, замену расходных материалов.

Обзор зарубежной и отечественной методической литературы показал, что оптимальным вариантом для количественного определения тетрахлорэтилена в водных средах является метод капиллярной газовой хроматографии с ЭЗД, для идентификации необходимо применять хромато-масс-спектрометрию, что позволяет выйти на высокий уровень количественного определения тетрахлорэтилена в водных средах. Задача оценки содержания токсичных органических соединений (тетрахлорэтилен) в воде остаётся актуальной, поскольку до сих пор не предложено высокочувствительных и селективных методик определения с использованием высокотехнологичного оборудования.

Таким образом, в настоящее время существует задача разработки современных и эффективных методик анализа с высокой прецизионностью определения потенциально токсичных хлорорганических соединений в концентрациях существенно более низких, чем нормированное предельно допустимое содержание, и комбинированием методов ГХ/МС.

Разработанная газохроматографическая методика обеспечивает надёжный контроль тетрахлорэтилена в питьевой воде на уровне ниже ПДК, что важно для обеспечения безопасности водоснабжения.

Заключение

1. Газохроматографическая методика с использованием детектора электронного захвата является эффективным инструментом для санитарно-гигиенического контроля хлорорганических соединений тетрахлорэтилена (C₂Cl₄) в питьевой воде, обеспечивает точный и чувствительный анализ в диапазоне концентраций 0,0001–0,03 мг/дм³.

2. Низкие пределы обнаружения тетрахлорэтилена в воде (0,0001 мг/дм³) существенно повышают возможности контроля качества питьевой воды. Это позволяет своевременно выявлять даже незначительные загрязнения, минимизировать риск хронического воздействия токсиканта на население и обеспечивать более высокий уровень безопасности особенно уязвимых групп.

Литература

(п.п. 7, 8, 13, 17, 18 см. References)

- ВОЗ. Руководство по обеспечению качества питьевой воды, 4-е издание; 2011. Доступно: <https://who.int/ru/publications/i/item/9789241548151?ysclid=mpqer9ksiy367481860>
- Михайлова Н.Н., Гасан-заде Е.И., Шавшукова С.Ю. Разработка методов определения загрязняющих веществ в природных водных средах с развитой нефтехимической промышленностью. *НефтеГазоХимия*. 2023; (3–4): 51–3. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-3-4-51-53> <https://elibrary.ru/qlsxvg>
- Рахманин Ю.А., Новиков С.М., Авалиани С.Л., Синицына О.О., Шашина Т.А. Современные проблемы оценки риска воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения и пути его совершенствования. *Анализ риска здоровью*. 2015; (2): 4–11. <https://elibrary.ru/rzdzodk>
- Тулакин А.В., Цыплакова Г.В., Амплеева Г.П., Козырева О.Н., Пивнева О.С., Трухина Г.М. Региональные проблемы обеспечения гигиенической надежности питьевого водопользования. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(11): 1025–8. <https://elibrary.ru/xsnrnp>
- Фомин Г.С. *Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник*. М.: Проектор; 2010.
- Рахманин Ю.А., Онищенко Г.Г. Гигиеническая оценка питьевого водоснабжения населения Российской Федерации: проблемы и пути рационального их решения. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(10): 1158–66. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166> <https://elibrary.ru/hkiarc>
- Другов Ю.С., Родин А.А. *Мониторинг органических загрязнений природной среды*. М.: Бином. Лаборатория знаний; 2009. <https://elibrary.ru/qjkdwb>
- Зайцева Е.А. Обзор методов классификации неподвижных фаз в газовой хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020; 20(2): 175–96. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2772> <https://elibrary.ru/gtjwno>

11. Долгоносоев А.М. Критерий выбора неподвижных фаз для повышения производительности хроматографического анализа. *Журнал аналитической химии*. 2019; 74(4): 279–84. <https://doi.org/10.1134/S0044450219040042> <https://elibrary.ru/yuelpn>
12. Витенберг А.Г. Статический паровый газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения. *Российский химический журнал*. 2003; 47(1): 7–22.
14. Лешев С.М., Михнюк О.Н., Крыжний К.Д., Заяц М.Ф. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения. *Аналитика и контроль*. 2019; 23(4): 494–500. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004> <https://elibrary.ru/yuxxwt>
15. Ищенко А.А., ред. *Аналитическая химия и физико-химические методы анализа*. М.: Академия; 2010.
16. Меганорм. ОФС.1.1.0012. Общая фармакопейная статья. Валидация аналитических методик; 2023. Доступно: https://megannorm.ru/mega_doc/norm/gosudarstvennaya-farmakopeya/1/ofs_1_1_0012_obschaya_farmakopeynaya_statya_validatsiya.html
19. Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О. Паровый анализ летучих органических соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии. *Гигиена и санитария*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjz>
20. Клейн С.В., Веквшинина С.А. Приоритетные факторы риска питьевой воды систем централизованного питьевого водоснабжения, формирующие негативные тенденции в состоянии здоровья населения. *Анализ риска здоровью*. 2020; (3): 49–60. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.06> <https://elibrary.ru/tyvfdn>

References

1. WHO. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition; 2011. Available at: <https://who.int/publications/i/item/9789241548151>
2. Mikhaylova N.N., Gasanzade E.I., Shavshukova S.Yu. Development of methods for determining pollution in natural water in regions with a developed petrochemical industry. *NefteGazKimiya*. 2023; (3–4): 51–3. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-3-4-51-53> <https://elibrary.ru/qlsxvg> (in Russian)
3. Rakhmanin Y.A., Novikov S.M., Avaliani S.L., Sinitsyna O.O., Shashina T.A. Actual problems of environmental factors risk assessment on human health and ways to improve it. *Health Risk Analysis*. 2015; (2): 4–9. <https://elibrary.ru/cwdqgf>
4. Tulakin A.V., Tsyplakova G.V., Ampleeva G.P., Kozyreva O.N., Pivneva O.S., Trukhina G.M. Regional problems of the provision of hygienic reliability of drinking water consumption. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2016; 95(11): 1025–8. <https://elibrary.ru/xsnrnp> (in Russian)
5. Fomin G.S. *Water. Control of Chemical, Bacterial and Radiation Safety According to International Standards: Encyclopedia Reference Book [Voda. Kontrol' khimicheskoi, bakterial'noi i radiatsionnoi bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam: Entsiklopedicheskii spravochnik]*. Moscow: Proektor; 2010. (in Russian)
6. Rakhmanin Yu.A., Onishchenko G.G. Hygienic assessment of drinking water supply of the population of the Russian Federation: problems and the way their rational decision. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(10): 1158–66. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166> <https://elibrary.ru/hkiarc> (in Russian)
7. Otson R., Williams D.T. Headspace chromatographic determination of water pollutants. *Anal. Chem.* 1982; 54(6): 942–6. <https://doi.org/10.1021/ac00243a023>
8. Baykut G., Voigt A. Spray extraction of volatile organic compounds from aqueous systems into the gas phase for gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1992; 64(6): 677–81. <https://doi.org/10.1021/ac00030a020>
9. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Monitoring of Organic Pollution of the Natural Environment [Monitoring organicheskikh zagryaznenii prirodnoi sredy]*. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy; 2009. <https://elibrary.ru/qjkdab> (in Russian)
10. Zaitseva E.A. Review of the methods of stationary phase classification in gas chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2020; 20(2): 175–96. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2772> <https://elibrary.ru/gtjwno> (in Russian)
11. Dolgonosov A.M. Criterion for the selection of stationary phases to increase the productivity of chromatographic analysis. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2019; 74(4): 279–84. <https://doi.org/10.1134/S0044450219040042> <https://elibrary.ru/yuelpn> (in Russian)
12. Vitenberg A.G. Static vapor-phase gas chromatographic analysis. Physico-chemical bases and fields of application. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2003; 47(1): 7–22. (in Russian)
13. Hu H., Li T., Sun X., Zhang X., Zhang X., Zhong Z., et al. Determination of benzene series compounds and chlorobenzenes in water sample by static headspace gas chromatography with flame ionization detection. *J. Sep. Sci.* 2015; 38(11): 1916–23. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401434>
14. Leshchev S.M., Mikhniuk O.N., Kryzhny K.D., Zayats M.F. The use of salting out for the extraction of hydrophilic biologically active substances from the aqueous solutions for their further chromatographic determination. *Analitika i kontrol'*. 2019; 23(4): 494–500. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004> <https://elibrary.ru/yuxxwt> (in Russian)
15. Ishchenko A.A., ed. *Analytical Chemistry and Physico-Chemical Methods of Analysis [Analiticheskaya khimiya i fiziko-khimicheskie metody analiza]*. Moscow: Akademiya; 2010. (in Russian)
16. Meganorm. OFS.1.1.0012. General pharmacopoeia article. Validation of analytical techniques; 2023. Available at: https://megannorm.ru/mega_doc/norm/gosudarstvennaya-farmakopeya/1/ofs_1_1_0012_obschaya_farmakopeynaya_statya_validatsiya.html (in Russian)
17. Negishi S., Nakazono Y., Iwata Y.T., Kanamori T., Tsujikawa K., Kuwayama K., et al. Differentiation of regioisomeric chloroamphetamine analogs using gas chromatography-chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Forensic Toxicol.* 2015; 33(2): 338–47. <https://doi.org/10.1007/s11419-015-0280-y> <https://elibrary.ru/pioupo>
18. Association of American Feed Control Officials. CITAC/EURACHEM Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry, AN Aid to Accreditation; 2002. Available at: <https://aafco.org/document/citaceurachem-guide-guide-to-quality-in-analytical-chemistry-an-aid-to-accreditation-citaceurachem-2002/>
19. Sotnikov E.E., Zagaynov V.F., Mikhaylova R.I., Milochkin D.A., Ryzhova I.N., Kornilov I.O. Headspace analysis of volatile organic compounds (VOC) in drinking water by the method of gas chromatography. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjz> (in Russian)
20. Kleyn S.V., Vekovshinina S.A. Priority risk factors related to drinking water from centralized water supply system that create negative trends in population health. *Health Risk Analysis*. 2020; (3): 48–59. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.06> <https://elibrary.ru/sqzgc1>

Сведения об авторах

Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зав. лаб. методов газовой хроматографии отдела химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Попова Нина Анатольевна, ст. науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии отд. химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: popova@fcrisk.ru

Мальцева Ольга Андреевна, канд. биол. наук, науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: maltceva@fcrisk.ru

About the authors

Tatyana V. Nurislamova, DSc (Biology), Head of the Laboratory of gas chromatography methods, Department of Chemical-analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical and Technological Research, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-2344-3037> E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Nina A. Popova, Senior Researcher, Laboratory of gas chromatography methods, Department of Chemical-analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical and Pharmaceutical Technologies and Ural Health Sciences, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9730-9092> E-mail: popova@fcrisk.ru

Olga A. Maltseva, PhD (Biology), research associate, Laboratory of gas chromatography methods, Department of Chemical-analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical Technologies and Ural Health Sciences, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-7664-3270> E-mail: maltceva@fcrisk.ru