

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

***Г. В. Карпов<sup>1</sup>, О. А. Виноградова<sup>2</sup>, Е. С. Васильев<sup>1</sup>, Н. И. Бутковская<sup>1</sup>,  
И. И. Морозов<sup>1\*</sup>, Ю. И. Петров<sup>1</sup>, А. Г. Сыромятников<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, \*e-mail: morozov@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

При трансформации хлоруглеводородов в атмосфере образуются токсичные хлоруксусные кислоты. Эти кислоты представляют серьезную опасность для растительного и животного мира. Методом электрораспыления водных растворов монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот получены масс-спектры их водных растворов. Было обнаружено, что масс-спектры содержат кислотный остаток, окруженный несколькими молекулами воды. Масс-спектр состоит из гидратной серии ионов кислотного остатка и продуктов распада членов этой серии во время электрораспыления. Наблюдаются распады трех типов: отрыв молекул воды из внешней сферы гидратной оболочки ионов кислотного остатка и распад самих ионов кислотного остатка с разрывом связей C-Cl и C-C.

*Ключевые слова:* хлоруксусные кислоты, водный раствор, масс-спектры, идентификация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Монреальский и Киотский протоколы [1, 2] обязывают страны с развитой экономикой вывести из оборота вещества, которые причиняют вред окружающей среде – хлорфторуглеводороды (ХФУ), гидрофторуглероды и перфторуглеводороды. В процессе исследований оказалось, что при их трансформации в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты [3, 4].

Хлоруксусные кислоты – это производные уксусной кислоты, содержащие в молекуле 1, 2 или 3 атома хлора (монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты). Хлоруксусные кислоты (ХК) присутствуют в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Эти кислоты представляют опасность для окружающей среды: загрязняют атмосферный воздух, изменяют органолептические показатели воды, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительный покров и почву. Благодаря своей устойчивости, хлоруксусные кислоты могут накапливаться, и их негативное

воздействие может приобрести немалые масштабы [5]. Эти кислоты представляют серьезную опасность для растительности и животного мира. Проблема сохранится и при выводе из оборота ХФУ. Образование хлорсодержащих кислот в атмосфере также связывают в значительной степени с деградацией хлорвинила, широко используемого в производстве поливинилхлорида и образующегося при его утилизации [5, 6].

*Монохлоруксусная кислота* (МХК) является одним из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений, а именно 1,1,1-трихлорэтана и тетрахлорэтана.

Эмиссия от химической промышленности, использующей хлорные процессы, а также сжигание отходов – два наземных потенциальных источника МХК. Количественно ее эмиссия точно не определена.

*Дихлоруксусная кислота* (ДХК) и ее эфиры используют в качестве интермедиатов в органическом синтезе. На ее основе получают глиоксиловую кислоту, диалкокси- и диарилоксикислоты, сульфамиды, а также хелаты железа, которые используют в сельском хозяйстве [7]. ДХК находит применение в производстве лавсана (полиэтилентерефталата), а также в некоторых случаях в качестве дезинфицирующего средства взамен формалина. Эфиры дихлоруксусной кислоты находят применение в производстве антибиотиков, дихлорацетамида, средств защиты сельскохозяйственных культур, а также в производстве красителей, полимерных материалов. Ее эфиры с глицерином и гликолем являются пластификаторами производных целлюлозы. В медицинской практике дихлоруксусная кислота используется как прижигающий агент.

*Трихлоруксусная кислота* (ТХК) является одним из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений, а именно 1,1,1-трихлорэтана и тетрахлорэтана. Аналогично МХК, потенциальными наземными источниками ТХК являются эмиссия от хлорных процессов и сжигание отходов, при этом размеры эмиссии на данный момент точно не определены. Помимо сжигания отходов на промышленных предприятиях, горение биомассы также может быть источником образования трихлоруксусной кислоты.

Горение биомассы, будучи повсеместно распространенным источником, безудержно происходит как в Северном, так и в Южном полушариях и испускает большой спектр хлорированных продуктов, таких, к примеру, как хлороформ. Еще одним источником ТХК в атмосфере может быть эмиссия от таких хлорных процессов, как отбеливание бумаги и использование трихлоруксусной кислоты для дезинфекции.

ТХК является очень сильной кислотой с  $pK_a = 0,66$  в водном растворе при  $T = 298^\circ K$ . Она обладает гербицидным действием. Хлорорганические пестициды, отличающиеся очень низкой растворимостью в воде и хорошо выраженными сорбционными свойствами, мигрируют преимущественно с твердой фазой. В настоящее время сведения о возможном вредоносном действии ТХК – причина, по которой ее использование как гербицида запрещено в Европейском союзе. Трихлоруксусная кислота образуется в

атмосфере в результате химических реакций с участием некоторых хлорорганических соединений, которые широко используются в промышленности для очистки и обезжиривания материалов. Повышенная концентрация ТХК в приземном воздухе вредит растениям и животным, что особенно заметно в регионах с неблагоприятными климатическими условиями: в степях, полупустынях, северных и высокогорных территориях [8, 9]. Особенность ТХК в том, что при малых концентрациях она повышает жизнедеятельность растений, выступая в роли своеобразного допинга. Однако при достижении некоторого порога ее воздействие становится сугубо негативным: устьица листьев закрываются, обмен веществом с окружающей средой становится хуже, и растение приходит в угнетенное состояние.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На примере водного раствора монохлоруксусной кислоты рассмотрим процесс диссоциации хлоруксусных кислот, который протекает по схеме:



после чего идет процесс гидратации иона  $\text{CClH}_2\text{COO}^-$



Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов хлоруксусных кислот в вакууме (ЭРРЭв) был использован при изучении водных растворов МХК, ДХК и ТХК.

Метод состоит в том, что анализируемый раствор по капилляру непрерывно подается непосредственно в высоковакуумную камеру масс-спектрографа. К капилляру приложен высокий электрический потенциал (несколько киловольт). При определенной скорости подачи раствора на выходном конце капилляра, находящегося в высоком вакууме, происходит электрораспыление раствора, и в газовой фазе появляются ионы, эмитируемые из раствора. Знак заряда эмитированных ионов совпадает со знаком высокого потенциала, поэтому метод ЭРРЭв можно использовать для анализа ионов как положительных, так и отрицательных. Эмитированные ионы далее проходят через энергетический фильтр, превращаясь в моноэнергетический пучок ионов, который далее, в магнитном поле, разворачивается в масс-спектр. Поскольку электрораспыление происходит импульсами, используется интегрирующий способ записи масс-спектра с помощью фотопластинки или фотопленки. Механизм электрораспыления раствора кислоты происходит следующим образом [10, 11]: при подаче на капилляр высокого потенциала на выходном конце капилляра образуется электрическое поле, провисающее внутрь канала капилляра. Когда поверхность раствора, подаваемого по капилляру в масс-спектрограф, попадает в это поле, возникает движение ионов раствора, в результате чего на поверхности раствора образуется слой ионов со знаком заряда, совпадающим по знаку с высоким потенциалом, поданным на капилляр.

Потенциал этого слоя стремится стать равным потенциалу капилляра. Под влиянием электрического поля, созданного потенциалом капилляра, из заряженной поверхности раствора вдоль направления поля начинают вытягиваться жидкие «иголки», в которых силы расталкивания зарядов (которые служат причиной вытягивания «иголок» по полю) противостоят силам поверхностного натяжения (пропорциональным радиусу тела «иголки»), которые стремятся сохранить целостность «иголок». При достижении в каком-либо месте вдоль тела «иголки» критической величины радиуса, кончик «иголки» в этом месте взрывообразно разрушается, и в газовой фазе появляются ионы, эмитированные из объема раствора. Гидратированные ионы, содержащие слабо связанные молекулы воды, при этом разрушаются. Поэтому метод позволяет изучать только гидратированные ионы, прочно связанные с молекулами воды. При определенных условиях детектируются и ионы, эмитированные с поверхности раствора (*полевое испарение*).

В работе использовался масс-спектрограф ЭМАЛ-2 с двойной фокусировкой. Схема экспериментальной установки подробно описана в нашей статье [12]. Водный раствор кислоты из пробирки подается через медный капилляр в вакуумную камеру масс-спектрографа. Водный раствор кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  был приготовлен с концентрацией 0,01 моль/л. Внешний диаметр капилляра 1,0 мм, внутренний – 0,3 мм; длина капилляра ~30 см. При типичной величине скорости подачи раствора в масс-спектрограф ( $\sim 10^{-5}$  г/сек) раствор проходит в масс-спектрограф за несколько секунд. На капилляр подавался потенциал -10,0 кВ. Масс-спектры регистрировались на фотопленку УФ-4. Концентрации ионов определялись по измерению почернения фотоэмульсии соответствующих пиков. При этом учитывалась зависимость почернения фотоэмульсии от скорости ионов различных масс. Координаты двух ионов с известной массой использовались для калибровки шкалы масс. Для этого выбирались ионы, гидратированные в объеме раствора. Масс-спектры положительных ионов малоинформативны, так как содержат только ионы водорода, гидратированные молекулами воды, а масс-спектры отрицательных ионов содержат гидратированные ионы кислотных остатков, по которым можно определить исходную кислоту. Поэтому в настоящей работе исследовались в основном масс-спектры отрицательных ионов МХК, ДХК и ТХК.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены масс-спектры водных растворов хлорсодержащих кислот. Характерный масс-спектр МХК представлен в таблице 1.

Ионы, содержащие кислотный остаток,  $(\text{H}_2\text{ClC-COO})^-$ , образуют две серии линий 93, 111, 129, 147 и 95 и, 113 и, 131 и, 149. Линии этих серий использовались в качестве калибровочных при определении величины масс ионов, составляющих масс-спектр.

**Таблица 1.** Масс-спектр отрицательных ионов монохлоруксусной кислоты

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
17	15	OH <sup>-</sup>
	200*	
35	97	<sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> , (OH <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
	980*	
37	20	<sup>37</sup> Cl <sup>-</sup>
	150*	
49	20	(H <sub>2</sub> <sup>35</sup> ClC) <sup>-</sup>
51	4.6	(H <sub>2</sub> <sup>37</sup> ClC) <sup>-</sup>
53	19	(OH <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , ( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
55	3,8	( <sup>37</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
71	19	(OH <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , ( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
73	4,3	( <sup>37</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
89	8,8	(OH <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> , ( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
93	100	(H <sub>2</sub> <sup>35</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )
95	28	(H <sub>2</sub> <sup>37</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )
111	52	(H <sub>2</sub> <sup>35</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
113	16	(H <sub>2</sub> <sup>37</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
129	27	(H <sub>2</sub> <sup>35</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
131	12	(H <sub>2</sub> <sup>37</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
147	22	(H <sub>2</sub> <sup>35</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
149	7	(H <sub>2</sub> <sup>37</sup> ClC-COO <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>

Примечание: значком \* отмечены интенсивности ионов, эмитированных с помощью полевого испарения; остальные ионы эмитированы электрораспылением.

Раздвоенные линии (дуплеты) 17, 35 и 37 измерялись на фоне больших линий дуплетов и поэтому точность измерения этих интенсивностей мала. Интенсивность больших линий измерена с точностью (10-15%). При определении масс ионов, образующих масс-спектр, было установлено, что малоинтенсивные линии дуплетов образуются при электрораспылении, а интенсивные линии дуплетов – при полевым испарением.

Отдельные ионы хлора образуются в результате отрыва от кислотного остатка в ходе электрораспыления:



Резкое отличие величины отношения интенсивностей для негидратированных изотопов хлора в дуплетах (~5 и ~6) от табличного значения (3, 13) дает основание полагать, что при электрораспылении образуются две серии, в которых гидратированные ионы совпадают по массе. Первую серию составляют ионы с массами 17 (головной ион), 35, 53, 71 и 89. Вторая серия – это ионы с массами 35 (головной ион), 53, 71 и 89. Используя серию хлора-37 и табличное отношение распространенности изотопов хлор-35 и хлор-37, мы определили вклад каждой серии в налагающихся линиях спектра и получили следующие распределения интенсивностей ионов в каждой серии: 17(15), 35(37), 53(7,6), 71(6,1) и 35(60), 53(11,4), 71(12,9) (в скобках показаны интенсивности ионов).

Анализ спектров позволил установить, что 61% кислотных остатков эмитируют в газовую фазу через полевое испарение, полностью распадаясь при этом на ион хлора и нейтральный фрагмент. Остальные 39% кислотных остатков эмитируют через электрораспыление. При этом распадается 31% из этого количества, а оставшиеся 69% доходят до регистрирующей фотопленки, сохраняя тот состав, который они имели в растворе.

Анализируя полученные результаты, можно понять, на какие именно ионы распадается кислота при электролитической диссоциации и при электрораспылении (рисунок 1).

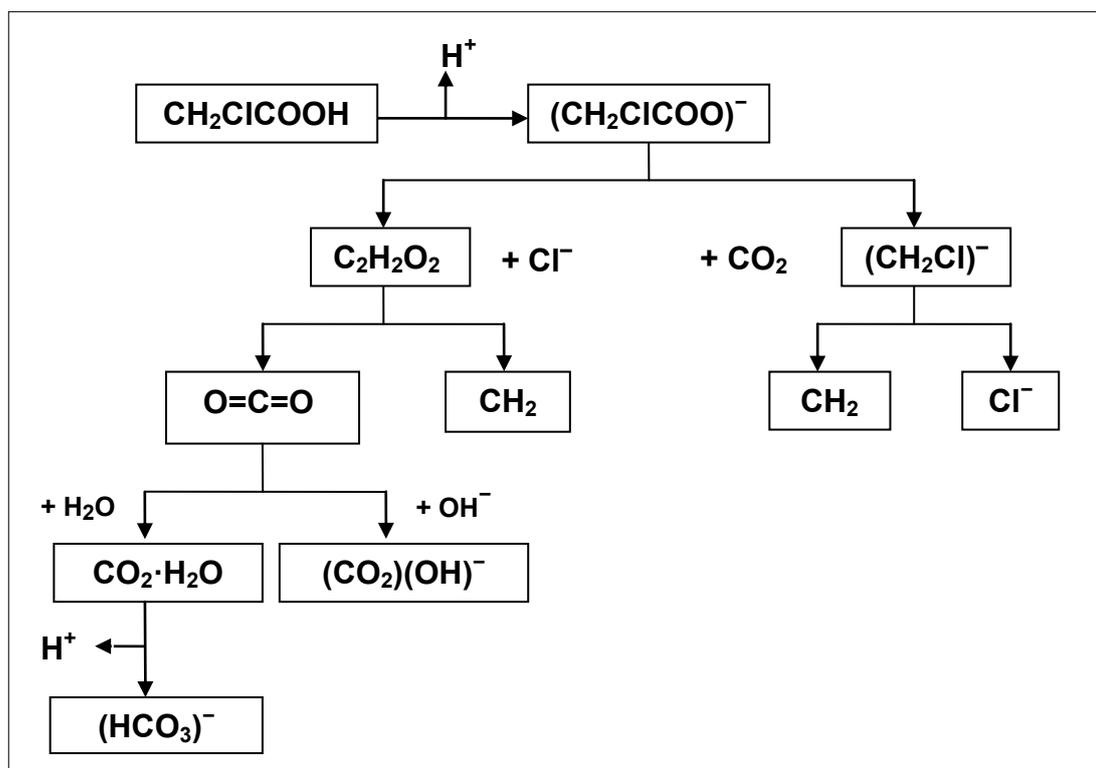


Рис. 1. Схема фрагментации ионов МХК в водном растворе.

Масс-спектр водного раствора анализируемой ДХК также представляет собой серии гидратированных и негидратированных ионов. Каждая серия начинается с головного, негидратированного иона. Это ионы 35 ( $\text{Cl}^-$ ) и 127 ( $\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-$ ). Каждый последующий член в таких сериях отличается по

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

массе от предыдущего члена на величину массы молекулы воды. Это ионы 53, 71, 89, 107 и 125 (головной ион – хлор-35) и 167, 183, 201, 219 (головной ион – кислотный остаток  $(\text{HCl}_2\text{C-COO})^-$ ). Серии гидратированных ионов отражают состав ионов в растворе исследуемого электролита. Одиночные ионы образуются в газовой фазе, где плотность паров воды незначительна, и поэтому эти ионы не гидратируются. Интенсивности линий масс-спектра дихлоруксусной кислоты представлены в таблице 2:

**Таблица 2.** Масс-спектр водного раствора ДХК (0,01 моль/л)

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
35	341	$^{35}\text{Cl}^-$ , $(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})$
37	134	$^{37}\text{Cl}^-$
53	61,3	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$ , $(^{35}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})$
55	31,2	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})$
71	56	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$ , $(^{35}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
73	22,8	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
83	190,6	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C}^-)$
85	165	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}^-)$
87	19,4	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C}^-)$
89	51,5	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
91	24	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
107	22,7	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$
109	15,6	$(^{37}\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
111	6	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-CO}^-)$
125	11,3	$(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_6$
127	358,5	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)$
129	245	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)$
131	34,55	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)$
145	282,4	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
147	180,2	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
149	19,7	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})$
163	210,8	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
165	149,6	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
167	15	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_2$
181	114,8	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
183	55	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
185	13,4	$(\text{H}^{37}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3$
199	42,3	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
201	28,7	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_4$
217	26,1	$(\text{H}^{35}\text{Cl}_2\text{C-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$
219	13,9	$(\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC-COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$

В масс-спектре ДХК присутствуют тройные линии ионов (т.н. триады), которые не наблюдаются в масс-спектре монохлоруксусной кислоты. Такая особенность масс-спектра объясняется тем, что в молекуле ДХК присутствуют два атома хлора.

Анализируя масс-спектры, делаем вывод о том, как фрагментируется дихлоруксусная кислота (рисунок 2):

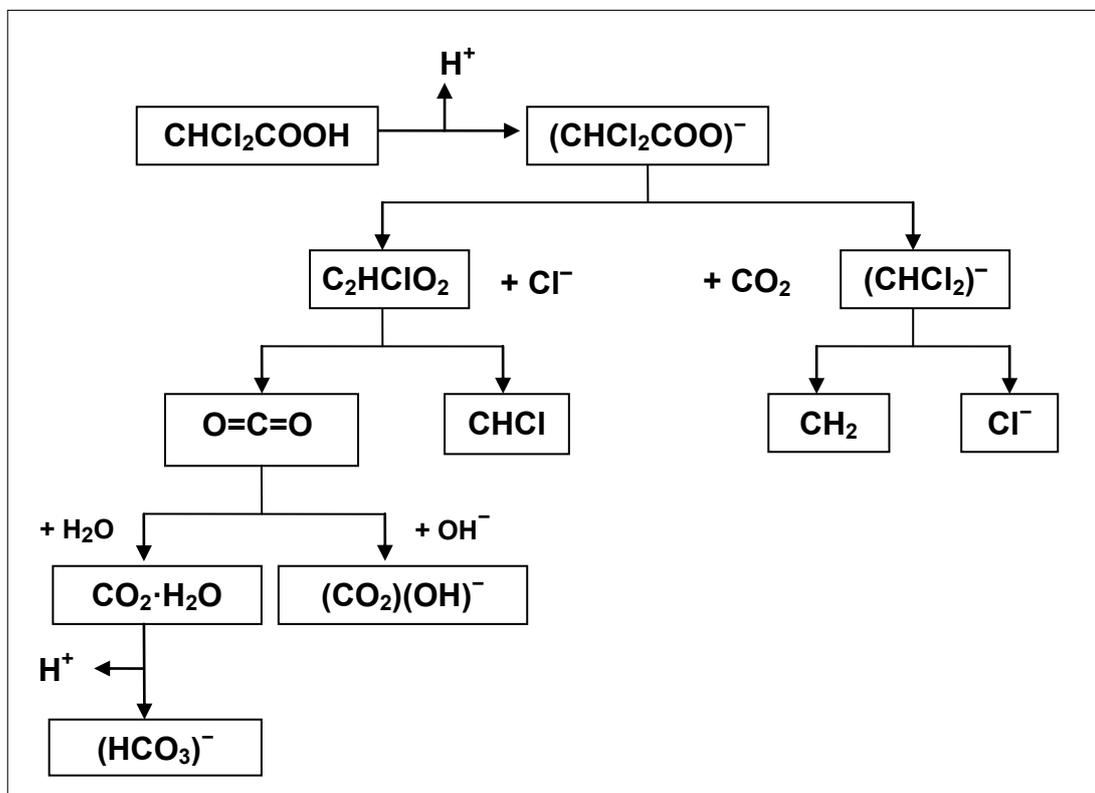


Рис. 2. Схема фрагментации ионов ДХК в водном растворе.

В масс-спектре ТХК линии кислотного остатка представлены головным ионом с массой 161 –  $(\text{CCl}_3\text{COO})^-$ . Этой группе ионов соответствуют четыре серии, соответствующие изотопам трех атомов хлора. Массы головных ионов этих серий 161, 163, 165 и 167. Табличные величины интенсивностей одинаково гидратированных членов этих серий должны относиться как 1 : 0,97 : 0,31 : 0,034. Соответствующие средние экспериментальные отношения для первых трех серий выглядят как 1 : 0,93 : 0,26. Последняя серия (масса головного иона 167) в масс-спектре не проявилась из-за ее слабой интенсивности [13].

Числовые величины интенсивностей линий масс-спектра трихлоруксусной кислоты представлены в таблице 3.

Полученные результаты в совокупности с анализом растворов МХК, ДХК и ТХК различных концентраций дали основание предположить, каким образом происходит гидратирование ионов в растворах. Вид распределения ионов по степени гидратации четко связан с концентрацией электролита в исходном растворе. Это происходит из-за конкуренции ионов кислоты за молекулы воды.

**Таблица 3.** Масс-спектр водного раствора ТХК (0,01 моль/л)

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
17	8	ОН <sup>-</sup>
35	81	Cl <sup>-</sup>
37	26	
53	16	( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O)
61	16	(ОН) <sup>-</sup> (COO)
71	—	( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
79	21	(ОН) <sup>-</sup> (COO)(H <sub>2</sub> O)
89	13	( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
97	25	(ОН) <sup>-</sup> (COO)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
107	12	( <sup>35</sup> Cl <sup>-</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
115	30	(ОН) <sup>-</sup> (COO)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
117	87	CCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>
119	78	
121	30	
133	31	
151	20	(ОН) <sup>-</sup> (COO)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
161	160	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>
163	155	
165	43	
179	278	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)
181	263	
183	64	
197	340	
199	298	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
201	76	
215	227	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
217	203	
219	65	
233	114	
235	101	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
237	42	
251	70	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
253	68	
255	24	
269	40	
271	43	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
273	18	
287	26	
289	24	(CCl <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>

Чем больше концентрация ионов, тем меньше молекул воды приходится в среднем на каждый ион, соответственно, конкуренция возрастает, и не всем ионам хватает воды в достаточном количестве. При меньшей концентрации кислоты, воды достаточно для того, чтобы ион «удовлетворил» свои способности в образовании гидратной оболочки.

Поскольку при концентрации 0,01 моль/л в литре воды находится 0,01 моля растворенного вещества, а в 1 литре воды 55 молей  $H_2O$  (1000 г/18(г/моль)), то на 0,01 моля кислотного остатка приходится 55 молей  $H_2O$  или на 1 молекулу кислотного остатка – 5500 молекул  $H_2O$ , тогда как при концентрации 0,001 моль/л молекул  $H_2O$  уже 55000.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложен метод идентификации токсичных хлоруксусных кислот с помощью электрораспыления водных растворов с МС регистрацией. Получены масс-спектры водных растворов МХК, ДХК и ТХК.

2. Метод электрораспыления позволяет анализировать вещества в природных водах, что очень важно в экологических исследованиях. При этом молекулы исследуемого вещества не разрушаются, что позволяет увидеть поведение вещества таким, каким бы оно было в природных условиях [14, 15].

3. Во время эмиссии при помощи электрораспыления примерно треть ионов кислотного остатка ХК (по которым возможна идентификация органической кислоты) распадается на заряженный атом хлора и нейтральный остаток. Остальные ионы, содержащие кислотный остаток, сохраняют свой состав до момента регистрации и являются главным результатом анализа. Исследования показали, что значительная доля напускаемых ионов сохраняется в характерном для природной среды виде (примерно 70%).

4. Хлор в молекуле кислоты определяет поведение кислотного остатка, причем ионы чистого хлора имеют те же свойства, что и ионы хлора, содержащие в своей оболочке помимо воды еще и кислотный остаток. Наличие атома хлора в молекуле кислот повышает их активность. В связи с этим токсичность кислот возрастает, а вместе с тем и влияние на водоемы и окружающую среду.

5. Показано, что реализуются два пути эмиссии ионов из раствора в газовую фазу: электрораспыление и полевое испарение. Оба пути эмиссии проявляются в масс-спектре отрицательных ионов хлорсодержащих кислот. Информацию о состоянии ионов в объеме раствора дают ионы, эмитированные при помощи электрораспыления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432.*

Список литературы:

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой // Монреаль, 16.08.1987 г. С. 9-13.

2. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата. // Киото, декабрь 1997 г. С. 11-26.
3. *Weissflog L., Krueger G., Elansky N.* // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 975.
4. *Sidebottom H., Franklin J.* // *Pure Appl. Chem*. 1996. V. 68. P. 1757.
5. *Флид М.Р., Трезер Ю.А.* Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008. С. 146.
6. *Franklin J.* // *Toxicol. Environ. Chem*. 1994. V. 46. P. 169.
7. *O'Neil M.J., Heckelman P.E., Roman C.B.* The Merck Index - 14th edition. N.J.: Merck, 2006.
8. *Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Березина Е.В.* Состав атмосферы над Северной Евразией: Эксперименты ТРОИКА. М.: Издательство «Агроспас», 2009. С. 7.
9. *Hoekstra E.J.* // *Chemosphere*. 2003. V. 52. P. 333.
10. *Карнов Г.В.* // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 1. С. 100.
11. *Золотой Н.Б., Карнов Г.В.* // *ДАН*. 2007. Т. 416. № 5. С. 637.
12. *Karpov G.V., Morozov I.I., Vasiliev E.S., Strokovna N.E., Savilov S.V., Lunin V.V.* // *Chem. Phys. Lett*. 2013. V. 586. P. 40.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, Editor-in-Chief David R. Lide. N.J.: CRC Press, 1997.
14. Экотоксикология – основы токсикологии. <http://odtdocs.ru/biolog/1249/index.html?page=3> (дата обращения 20.10.2017).
15. Dichloroacetic Acid in Drinking-water. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/dichloroaceticacid0505.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/dichloroaceticacid0505.pdf) (дата обращения 20.10.2017).

---

## IDENTIFICATION OF TOXIC CHLORINE-CONTAINING ACIDS IN AQUEOUS MEDIA

*G. V. Karpov, O. A. Vinogradova<sup>1</sup>, E. S. Vasiliev, N. I. Butkovskaya,  
I. I. Morozov\*, Yu. I. Petrov, and A. G. Syromyatnikov*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,  
\*e-mail: morozov@chph.ras.ru

<sup>1</sup>Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Received October 20, 2017

**Abstract** – Transformations of chlorohydrocarbons in the atmosphere result in formation of toxic chloroacetic acids. These acids pose a serious threat to flora and fauna. Mass spectra of aqueous solutions of monochloroacetic, dichloroacetic and trichloroacetic acids have been obtained using the method of electrospraying aqueous solutions of the title compounds. It has been found that the mass spectra contain an acidic residue surrounded by several water molecules. A typical mass spectrum contains a hydrated series of acidic radical ions and degradation products referred to members of the series formed in the course of electrospray procedure. Three types of decay pattern are observed: abstraction of water molecules from the outer sphere of the hydrated shell of acid residue ions and degradation of the acidic residue ions with the disruption of the C-Cl and C-C bonds.

**Keywords:** chloroacetic acids, trichloroacetic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, aqueous solution, mass spectra, identification.