



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 543.053

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_219-28

Н.Х. Байматова*, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: nasya_baimat_77@mail.ru

Скрининг полициклических ароматических углеводородов в воздухе методом газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией

Скрининг токсичных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) играет очень значимую роль в экологическом мониторинге и позволяет определить характер и источники поступления данных загрязнителей в окружающую среду. Целью данной работы было разработать методику скрининга ПАУ в воздухе методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией. Разработка включала оптимизацию параметров детектирования, толщины экстракционного покрытия – полидиметилсилоксана (ПДМС), времени экстракции, апробацию на реальных образцах и сравнение затрат определения ПАУ в воздухе с аналогичными стандартными методиками.

Для достижения максимальной чувствительности и формы пиков ПАУ разработана программа масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM), включающая 6 последовательно детектируемых групп молекулярных ионов аналитов. Наибольший отклик всех ПАУ обеспечивает покрытие ПДМС толщиной 100 мкм, что обусловлено его большими объемом и емкостью. Увеличение времени приводит к увеличению откликов ПАУ, насыщение покрытия происходит начиная от 6 (для более легких ПАУ) до 24 часов. Оптимальным было выбрано время экстракции 24 часа, которое обеспечивает наибольший отклик всех ПАУ и позволяет получать среднесуточный отклик и проводить на его основании ежедневный мониторинг атмосферного воздуха.

Апробация разработанной методики в воздухе города Алматы показала присутствие всех ПАУ в изученных образцах, кроме бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, которые не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 до 40 раз.

Разработанная методика существенно превосходит стандартные по временным и финансовым затратам на 1 анализ, а также по экологичности. Методика может быть рекомендована для скрининга и мониторинга ПАУ в атмосферном воздухе населенных пунктов, а также для проведения научных исследований.

Ключевые слова: скрининг; воздух; полициклические ароматические углеводороды; твердофазная микроэкстракция; газовая хроматография; масс-спектрометрия.

Н.Х. Байматова, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова

Қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен ауадағы полициклді ароматты көмірсутектер скринингін өткізу

Полициклді ароматты көмірсутектер (ПАК) мутагенді және канцерогенді заттар болып келеді. ПАК скринингі қоршаған ортаға түсетін ластағыштардың сипатын және көздерін анықтауда маңызды рөл атқарады. Осы жұмыстың мақсаты – қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен Алматы қаласының ауасында ПАК скринингінің әдістемесін шығару. Әдістемені шығару анықтау параметрлерін оңтайлаудан, оңтайлы экстракциялық жабынды – полидиметилсилоксанның (ПДМС) – қалыңдығын, экстракция уақытын анықтаудан, реалды сынамадрда қолданудан және ұқсас стандартты әдістемелермен салыстырудан тұрады.

Максималды сезімталдықты және ПАК шыңдарының дұрыс формасын алу үшін таңдамалы иондардың мониторингі режимінде масс-спектрометрлік анықтаудың программасы шығарылды. Осы программаға анықталатын заттардың дәйекті түрде анықталатын 6 молекулалық иондар топтары енгізілген. Барлық ПАК максималды сигналының қалыңдығы 100 мкм ПДМС жабындысы қамтамасыз етеді. Бұл осы жабындының үлкен көлемі және сыйымдылығымен түсіндіріледі. Экстракция уақытын жоғарылату ПАК сигналдарының жоғарылануына әкеледі. Ал жабындының қанығуы 6 сағаттан (жеңіл ПАК үшін) 24 сағатқа созылады. Оңтайлы болып 24 сағат алынды, өйткені осы уақытта барлық ПАК максималды сигнал беріп, орташа тәуліктік сигнал алынады, және оның негізінде атмосфералық ауаның күн сайынғы мониторингі өткізіледі.

Шығарылған әдістемені реалды сынамаларда қолдану бензо [ghi] пирен және индено [1,2,3-cd] пиреннен басқа барлық ПАК зерттелінген сынамаларда бар екенін көрсетті. Аталған екі зат ауа сынамаларының 50%-ында анықталды. Басқа ПАК экстракциялық жабындыдағы максималды және минималды мөлшері 2,9-40 есе өзгерді. Бұл қаладағы әртүрлі коиматтық жағдайларына байланысты болуы мүмкін.

Шығарылған әдістеме стандартты әдістемелерден 1 талдауға жұмсалатын уақыт және қаржы шығындары жағынан тиімділігі және экология бойынша асып түседі. Әдістеме елді мекендердегі атмосфералық ауада ПАК скринингі және мониторингі үшін сондай-ақ, ғылыми зерттеулерді өткізу үшін қолдануға ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: скрининг, ауа, полициклді ароматты көмірсутектер, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

N.Kh. Baimatova, B.N. Kenessov, S.Ye. Batyrbekova

Screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in air by gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase microextraction

Screening of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) plays very important role allowing to determine the nature and sources of pollutants in the environment. The aim of this work was to develop a screening method of PAHs in air of Almaty by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in combination with solid-phase microextraction (SPME). Method development included optimization of parameters of MS detection, thickness of fiber coating - polydimethylsiloxane (PDMS), extraction time, application for real samples and comparison with analogous standard techniques.

The program of mass spectrometric detection in the selected ion monitoring mode (SIM) was developed; it included 6 groups of PAHs molecular ions. The highest response of all PAHs was obtained by PDMS coating having thickness 100 μm due to its large volume and capacity. Increase of extraction time increases response of PAHs, saturation of coating starts after 6 (for lighter PAHs) to 24 hours. Optimum extraction time was chosen as 24 hours providing greatest response of all PAHs and their average daily concentrations.

Approbation of the developed technique showed the presence of all PAHs in studied air samples, except benzo[ghi]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene, which were not detected in 50% of the air samples. During screening, maximum and minimum masses of other PAHs on fiber coating varied from 2.9 to 40 times.

Compared to standard methods, the developed technique is environmentally friendly and requires lower time and cost per analysis. The technique can be recommended for screening and monitoring of PAHs in ambient air of cities, as well as for research.

Key words: screening; air; polycyclic aromatic hydrocarbons; solid-phase microextraction; gas chromatography; mass spectrometry.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются мутагенными и канцерогенными соединениями. В список приоритетных ПАУ включены 16 соединений: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,б]антрацен, бензо[g,h,i]антрацен, индено [1,2,3-c,d]пирен. Канцерогенность ПАУ зависит от их структуры. Наибольшую токсичность имеют бенз[а]пирен и дибенз[а,h]антрацен [1]. Бенз[а]пирен опасен для человека даже при малой концентрации, по-

скольку обладает свойством биоаккумуляции. Даже в очень малой дозе ПАУ вызывают злокачественные опухоли как на местах воздействия, так и в различных органах при поступлении через рот или легкие. Предельно допустимая концентрация (ПДК) основного маркера и наиболее опасного ПАУ – бенз[а]пирена, в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 1 нг/м³ [2]. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз[а]пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие.

ПАУ образуются в основном при неполном сгорании органических веществ. Основными источниками загрязнения атмосферного возду-

ха являются автомобильный транспорт, а также предприятия металлургической, коксохимической, нефтеперерабатывающей, алюминиевой промышленности и ТЭЦ.

Для определения ПАУ в воздухе применяют методы на основе газовой и жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования [3]. Для достижения необходимых пределов обнаружения требуются длительные и сложные пробоотбор и пробоподготовка [4]. В существующих методиках определения ПАУ в воздухе используются насосы больших размеров, дорогостоящие фильтры, сорбционные катриджи [5-6]. Также данные методы требуют использования растворителей для извлечения ПАУ из фильтров или сорбентов. Экстракцию ПАУ проводят на аппарате Сокслета неполярными органическими растворителями в течение длительного времени (4 часа и более). Экстракты концентрируют упариванием на концентраторе Кудерна Даниша. Также необходима очистка экстрактов через фильтры, силикагели или оксид алюминия. Для снижения себестоимости и сложности определения ПАУ необходимо использование современных подходов и методов.

Анализ литературных данных [7-10] показал, что твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) для определения ПАУ в воздухе является наиболее эффективным методом. Метод ТФМЭ сочетает сразу два этапа: извлечение и концентрирование. ТФМЭ не требует использования органических растворителей, гарантирует высокую конечную чувствительность и может быть полностью автоматизирована.

С использованием ТФМЭ и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) авторы работы [11] идентифицировали более 100 химических загрязнителей в воздухе города Алматы, среди которых такие ПАУ, как нафталин, фенантрен, ацетонафталин, флуорен, флуорантен и пирен. Для экстракции были использованы 3 различных экстракционных покрытия – 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (ПДМС) 65 мкм ПДМС/дивинилбензол (ДВБ) и 100 мкм ПДМС.

Количественное определение ПАУ в воздухе методом ТФМЭ затруднительно ввиду сложности калибровки и выделения наименее летучих ПАУ в твердую фазу. Однако метод ТФМЭ может быть легко использован для скрининга ПАУ в воздухе. В современной аналитической прак-

тике скрининг загрязнителей является неотъемлемым этапом, позволяющим с минимальными затратами оценить степень загрязнения объектов окружающей среды.

Целью данной работы было разработать методику скрининга приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ-МС. Разработка включала оптимизацию параметров детектирования, толщины экстракционного покрытия – полидиметилсилоксана (ПДМС), времени экстракции, апробацию на реальных образцах и сравнение затрат определения ПАУ в воздухе с аналогичными стандартными методиками.

Эксперимент

Реактивы и оборудования. Гелий марки «А» (Оренбург, РФ), виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрасиликоновыми прокладками, газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосамплером CTC Compi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью проведения твердофазной микроэкстракции и станцией кондиционирования волокон.

Параметры хроматографирования. Разработку методики проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США). Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-35MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 45°C (выдержка 1 мин) до 200°C (выдержка 20 мин) со скоростью нагрева 45°C/мин, до 225 °C со скоростью 2,5°C/мин, до 266°C со скоростью 3°C/мин, до 300°C со скоростью 5°C/мин, до 320°C со скоростью 10°C/мин (выдержка 10 мин). Полное время хроматографирования составляло 67 минут. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов МСД составляли 320, 150°C и 230°C, соответственно.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (молекулярные ионы ПАУ: 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276 и 278 а.е.м.). Для достижения лучшей формы пиков ПАУ все ионы

были разделены на 6 последовательно детектируемых групп (таблица 1). Оптимальное время регистрации каждого иона составило 50 мс.

Градуировка отклика газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором в зависимости от концентраций ПАУ. Для построения калибровки использовали стандартный образец ПАУ в ацетонитриле с концентрацией 10 мкг/мл каждого компонента (кат. номер 47940-U, Sigma-Aldrich, США). Для приготовления раствора ПАУ с концентрацией 1 мкг/мл (раствор А) 200 мкл стандартного

раствора смешивали с 1800 мкл гексана. Из раствора А было приготовлено 9 растворов с заданными концентрациями объемом 1 мл: 1,00, 3,00, 5,00, 10,00, 30,00 50,00 100,00 300,00 и 500,00 пг/мкл.

Для обеспечения большей точности каждый градуировочный образец анализировали трижды, на основании чего рассчитывали среднюю площадь пика и среднеквадратичное отклонение. Результаты обработки полученных хроматограмм и полученные градуировочные зависимости приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Программа масс-спектрометрического детектирования ПАУ в режиме регистрации выбранных ионов

Время удерживания, мин	Соединение	Регистрируемый ион, m/z	Номер группы	Время группы, мин
4,95	Нафталин	128	1	0-10
6,56	Ацетонафтилен	152		
6,62	Ацетонафтен	154		
7,52	Флуорен	166	2	10-20
11,02	Антрацен	178		
11,23	Фенантрен	178		
22,26	Флуорантен	202	3	20-40
26,32	Пирен	202		
42,56	Бензо[b]антрацен	228	4	40-50
43,26	Хризен	228		
52,31	Бензо[b]флуорантен	252	5	50-57
52,47	Бензо[k]флуорантен	252		
54,68	Бензо[a]пирен	252		
60,00	Бензо[ghi]перилен	276	6	57-67
61,32	Индено[1,2,3-cd]пирен	276		
63,77	Дибензо[a,h]антрацен	278		

Таблица 2 – Результаты калибровки масс-спектрометрического детектора

Соединение	Масса аналита, введенная в ГХ-МС, пг	Тангенс угла наклона	R ²
Нафталин	1-500	2553	0,9974
Ацетонафтилен	1-500	389	0,9996
Ацетонафтен	1-500	1134	0,9997
Флуорен	1-500	3199	0,9995
Антрацен	1-500	4641	0,999
Фенантрен	1-500	4674	0,999
Флуорантен	1-500	4852	0,9997
Пирен	1-500	4541	0,9997
Бензо[a]антрацен	1-500	2777	0,9987
Хризен	1-500	2670	0,9991
Бензо[b]флуорантен	1-500	1538	0,9998
Бензо[k]флуорантен	1-500	1573	0,9998
Бензо[a]пирен	1-500	997	0,9993
Бензо[ghi]перилен	1-500	473	0,9972
Индено[1,2,3-cd]пирен	1-500	278	0,9987

Методика твердофазной микроэкстракции. Образцы воздуха отбирали при температуре окружающей среды, обнажая экстракционное покрытие на 24 ч. Анализируемые вещества десорбировали в испарителе газового хроматографа при температуре 270°C в режиме без деления потока. Перед отбором пробы покрытие кондиционировали в устройстве для ввода проб ГХ при температуре 270°C в течение 20 минут. В качестве экстракционного покрытия был использован полидиметилсилоксан (ПДМС), обладающий наибольшей гидрофобностью и селективностью к ПАУ. Оптимальную толщину покрытия устанавливали экспериментально.

Методика пробоотбора ПАУ на взвешенных частицах. Отбор проб проводили, используя стандартную методику [12], а анализ согласно [13]. Образцы воздуха отбирали аспиратором ПУ-3Э на фильтры Whatman АФА-ХА-20 в течение 30 минут при температуре окружающей среды, фиксируя объем пропущенного воздуха. ПАУ экстрагировали с фильтров на аппарате Сокслета 70 мл гексана в течение 3 часов. Полученный экстракт упаривали до 1 мл для достижения максимальной чувствительности определения ПАУ. Анализируемый образец объемом 1 мкл вводили в газовый хроматограф при температуре 320°C. Определение ПАУ проводили по

калибровочной зависимости, полученной в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM).

Результаты и обсуждения

Выбор толщины экстракционного покрытия. Как известно из литературных данных, наиболее часто используемыми экстракционными покрытиями для ПАУ являются покрытия на основе полидиметилсилоксана. Для обеспечения наибольшей селективности экстракции ПАУ рекомендуют использовать ПДМС толщиной 7 мкм. Целью данного эксперимента было установить толщину покрытия, обеспечивающую максимальный отклик ПАУ. Эксперимент проводили, анализируя 5 мл раствора ПАУ в метаноле с концентрацией каждого из 16 ПАУ 30 мкг/мл при комнатной температуре в виале объемом 20 мл при времени экстракции 24 ч.

По данным эксперимента (таблица 3) установлено, что наибольший отклик всех ПАУ обеспечивает покрытие на основе 100 мкм ПДМС. Разница в отклике составляет от 3,5 до 25 раз. Высокая эффективность данного покрытия объясняется его большими толщиной, объемом и емкостью. По-видимому, покрытие толщиной 7 мкм насыщается задолго до окончания времени экстракции (24 ч). Последующие эксперименты проводили с использованием экстракционного покрытия 100 мкм ПДМС.

Таблица 3 – Сравнение эффективности различных покрытий при твердофазной микроэкстракции ПАУ из газовой фазы над его раствором

Соединение	CAS number	Масса, мг	
		ПДМС 7 мкм	ПДМС 100 мкм
Нафталин	91-20-3	1,8	22,7
Ацетонафтилен	208-96-8	0,5	12,6
Ацетонафтен	83-32-9	1,3	32,1
Флуорен	86-73-7	1,1	17,9
Антрацен	120-12-7	7,7	58,0
Фенантрен	85-01-8	5,1	31,8
Флуорантен	206-44-0	22,5	78,6
Пирен	129-00-0	24,5	83,8
Бензо[а]антрацен	56-55-3	21,1	71,9
Хризен	218-01-9	21,5	86,5
Бензо[б]флуорантен	205-99-2	8,9	73,5
Бензо[к]флуорантен	207-08-9	10,1	68,2
Бензо[а]пирен	50-32-8	7,1	57,0
Бензо[ghi]перилен	191-24-2	4,5	44,5
Индено[1,2,3-cd]пирен	193-39-5	11,0	58,5
Дибензо[а,h]антрацен	53-70-3	2,7	23,1

Определение оптимального времени экстракции. Время экстракции оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для оптимизации данного параметра изучены времена экстракции 1, 3, 6, 12 и 24 ч. Экстракцию проводили при комнатной температуре из газовой фазы над стандартным раствором ПАУ в метаноле с концентрацией каждого аналита 30 мкг/мл.

Как показали результаты эксперимента (рисунок 1), увеличение времени экстракции влияет на отклик каждого ПАУ по-разному. Насыщение покрытия происходит начиная от 6 (для более легких ПАУ) до 24 часов. Оптимальным было выбрано время экстракции 24 часа, которое обеспечивает наибольший отклик всех ПАУ. Другим преимуществом данного времени экстракции является возможность получать среднесуточный отклик ПАУ и проводить на его основании ежедневный мониторинг атмосферного воздуха.

Апробация разработанной методики. Разработанная методика была успешно апробирована для анализа атмосферного воздуха в г. Алматы (рисунок 2), в котором были обнаружены 15 из 16 приоритетных ПАУ. Пики матрицы на полученных хроматограммах не перекрывали пики ПАУ и не препятствовали их обнаружению, что обусловлено селективностью сильногидрофобного покрытия и метода детектирования (SIM).

По результатам сравнительного анализа воздуха, разработанная методика обладает большей чувствительностью по сравнению со стандартной методикой определения ПАУ на взвешенных частицах (ГОСТ 17.2.4.05-83 и ГОСТ ИСО

12884-2007) (таблица 4), обладающей чувствительностью на уровне 1 нг/м³.

Разработанная методика на основе ТФМЭ превосходит стандартную методику по временным и финансовым затратам на 1 анализ (таблица 4). Кроме того, методика не требует применения органических растворителей, что делает ее экологически безопасной.

Мониторинг ПАУ в атмосферном воздухе. В апреле 2013 г. на пересечении улиц Масанчи и Богенбай батыра в течение 23 дней проводили скрининг ПАУ с использованием разработанной методики. Результаты скрининга приведены на рисунках 3.

Все ПАУ, кроме бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, были обнаружены во всех изученных образцах воздуха. Бензо[ghi]перилен и индено[1,2,3-cd]пирен не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Согласно полученным данным, максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 (хризен) до 40 (бензо[b]антрацен) раз. Такая разница откликов может быть вызвана различными климатическими условиями в городе (ветер, температура воздуха, влажность и др.).

Отдельное влияние может оказывать температура экстракции (варьировалась в указанный период от -10°C до 20°C), так как с уменьшением температуры экстракции эффективность экстракционного покрытия возрастает. Также при снижении температуры давление паров ПАУ снижается, что может приводить к выделению наименее летучих ПАУ в твердую фазу и резкому снижению эффективности их твердофазной микроэкстракции.

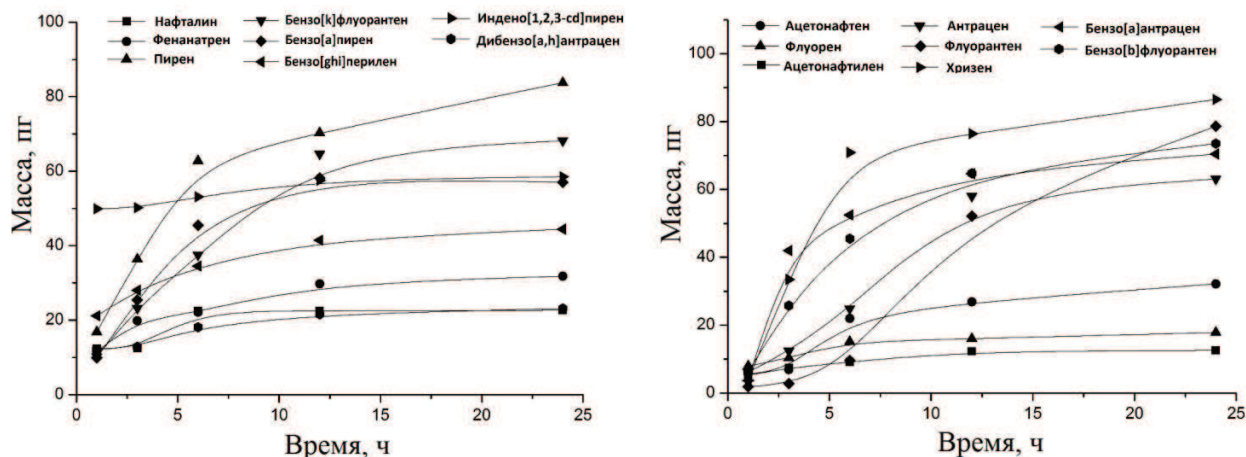
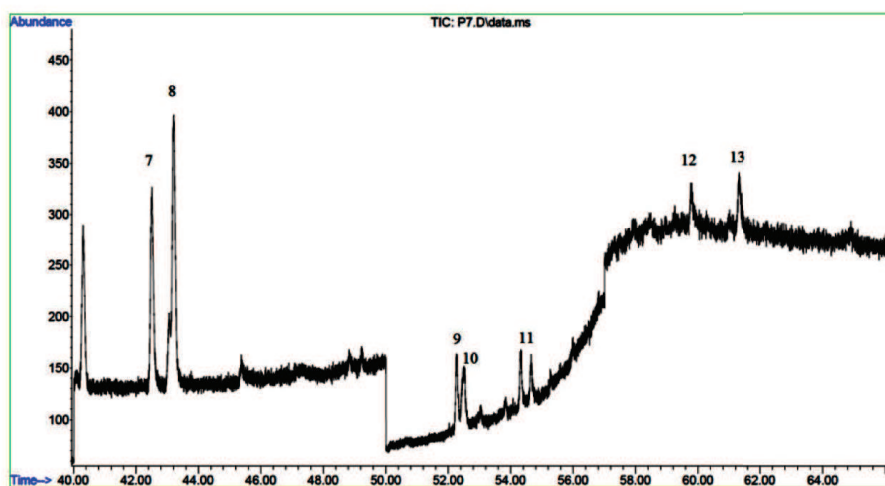
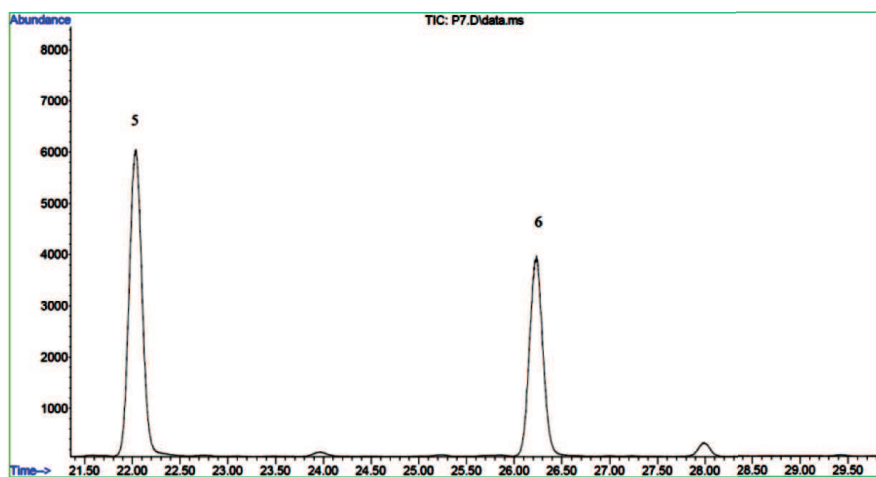
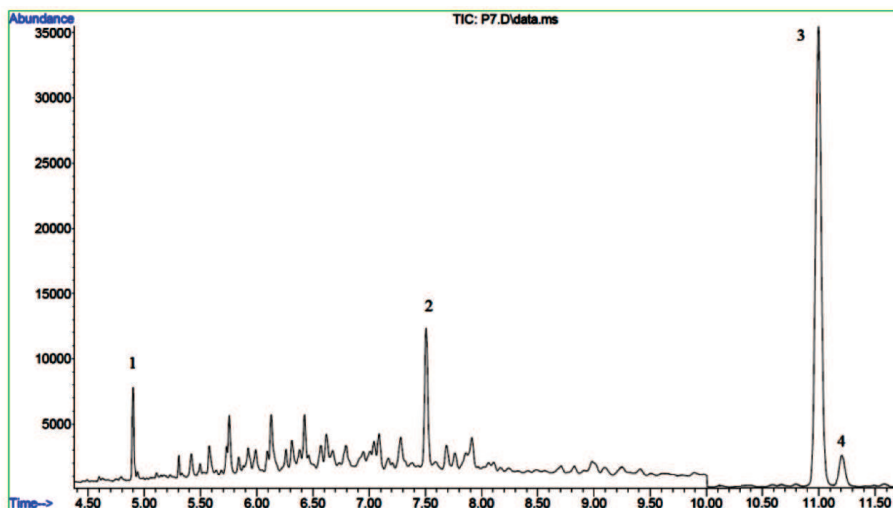


Рисунок 1 – Зависимость отклика детектора от времени экстракции



1 – нафталин (128); 2 – флуорен (166); 3 – антрацен (178); 4 – фенантрен (178);
 5 – флуорантен (202); 6 – пирен (202); 7 – бензо[b]антрацен (228); 8 – хризен (228);
 9 – бензо[b]флуорантен (252); 10 – бензо[k]флуорантен (252); 11 – бензо[a]пирен (252);
 12 – бензо[ghi]перилен (276); 13 – дибензо[a,h]антрацен (278)

Рисунок 2 – Хроматограмма идентифицированных ПАУ в воздухе города Алматы

Таблица 4 – Масса извлеченных ПАУ различными методиками

Соединение	Масса аналитов, зарегистрированная детектором, пг	
	ГОСТ 17.2.4.05-83 и ГОСТ ИСО 12884-2007	ТФМЭ
Нафталин	1,5	98,4
Ацетонафтилен	2,5	44,1
Ацетонафтен	3,3	45,9
Флуорен	2,1	23,4
Антрацен	80,6	148,7
Фенантрен	8,6	7,7
Флуорантен	69,5	54,7
Пирен	52,0	351,2
Бензо[b]антрацен	4,2	27,3
Хризен	6,6	54,0
Бензо[b]флуорантен	2,3	18,6
Бензо[k]флуорантен	2,1	19,1
Бензо[a]пирен	2,4	16,0
Бензо[ghi]перилен	2,2	25,7
Индено[1,2,3-cd]пирен	6,5	75,1
Дибензо[a,h]антрацен	3,3	н/о

Таблица 5 – Сравнение затрат при сравнении методик определения ПАУ в воздухе

Метод	Пробоотбор и пробоподготовка	Характеристики			
		Затраты за 1 анализ		Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу	Себестоимость 1 анализа, тг
		органических растворителей	временные трудозатраты		
Метод определения ПАУ на взвешенных частицах	Пробоотбор пылеуловителем. Экстракция гексаном в аппарате Сосклета. Концентрирование с заменой растворителя на гексадекан	Гексан – 70 мл Гексадекан – 20 мкл	5 ч	среднее	4000
ТФМЭ	Размещение экстракционного покрытия на месте отбора	-	1 ч	-	1000

Заключение

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

Наибольший отклик ПАУ обеспечивает экстракционное покрытие на основе полидиметилсилоксана толщиной 100 мкм.

Время экстракции – Скрининг ПАУ в атмосферном воздухе в апреле 2013 г. на пересечении улиц Масанчи и Богенбай батыра в течение 23 дней с использованием разработанной методики показал присутствие всех ПАУ, кроме

бензо[ghi]перилена и индено[1,2,3-cd]пирена, во всех изученных образцах воздуха. Бензо[ghi]перилен и индено[1,2,3-cd]пирен не были обнаружены в 50% образцов воздуха. Согласно полученным данным, максимальные и минимальные содержания остальных ПАУ в экстракционном покрытии в ходе скрининга различались от 2,9 (хризен) до 40 (бензо[b]антрацен) раз. Такая разница откликов может быть вызвана различными климатическими условиями в городе (ветер, температура воздуха, влажность и др.).

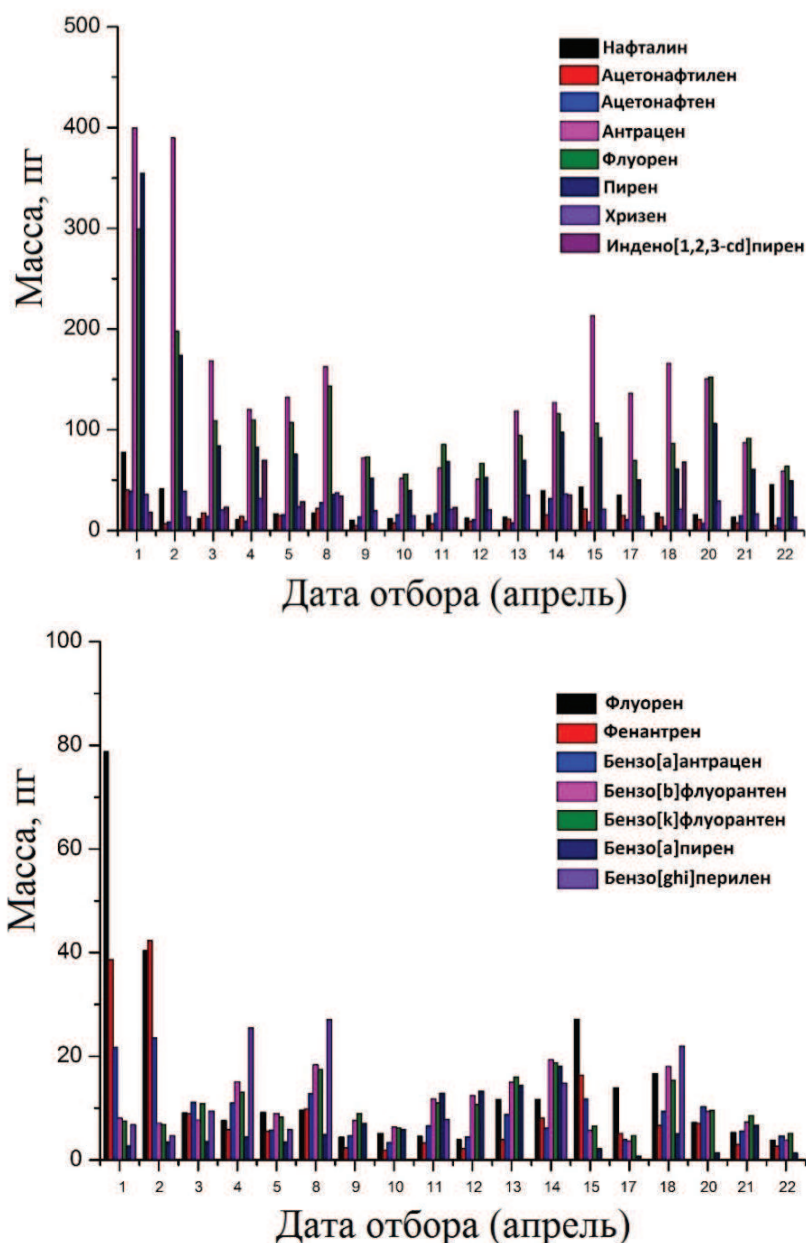


Рисунок 3 – Диаграмма скрининга ПАУ в воздухе г. Алматы

Метод ТФМЭ превосходит стандартную методику по временным и финансовым затратам на 1 анализ. Кроме того, методика не требует применения органических растворителей, что делает ее экологически безопасной. Сочетание метода ТФМЭ с ГХ/МС обеспечивает высокую степень разделения ПАУ.

Разработанная методика может быть рекомендована для скрининга и мониторинга ПАУ в атмосферном воздухе населенных

пунктов, а также для проведения научных исследований.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка методических основ контроля органических экотоксикантов в Республике Казахстан с применением методов зеленой аналитической химии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

- 1 Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
- 2 Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. – СПб: Анатолия, 2002. – 755 с.
- 3 Harvath P.V. Quantitative analysis of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons in the coal conversion atmosphere // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1983. – Vol.44. – P.739-745.
- 4 Karlesky D.L., Ramelow G., Ueno Y. Survey of polynuclear aromatic compounds in oil refining areas // *Environmental Pollution*. – 1987. – Vol.43. – P.195-207.
- 5 NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; National Institute for Occupational Safety and Health; U.S. Department of Health and Human Services: Cincinnati, OH, 1994.
- 6 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed. Environmental Protection Agency; Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1996.
- 7 Koziel J., Odziemkowski M., Pawliszyn J. Sampling and Analysis of Airborne Particulate Matter and Aerosols Using In-Needle Trap and SPME Fiber Devices // *Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol.73. – P.47-54.
- 8 Li-bin L., Yan L., Jin-Ming L., Ning T., Kazuichi H., Tsuneaki M. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review // *Journal of Environmental Sciences*. – 2007. – Vol.19. – P.1-11.
- 9 Menezes H.C., Cardeal Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol.1218. – P.3300-3305.
- 10 Kolar K., Ciganek M., Malecha J. Air/polymer distribution coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase microextraction sampling // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol.1029. – P.263-266.
- 11 Baimatova N., Carlsen L., Kenessov B., Kenessova O. Assessment of the Air Quality of Almaty Focussing on the Traffic Component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Is.1(5). – P.49-69.
- 12 ГОСТ 17.2.4.05-83 Охрана природы. Атмосфера. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц пыли. – Введ. 1983-20-12. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 4 с.
- 13 ГОСТ ИСО 12884-2007 Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии. – Введ. 2007-27-12. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 4-10 с.

References

- 1 Maystrenko VN, Khamitov RZ, Budnikov GK (1996) *Ecological and analytical monitoring super toxicants [Ekologo-analiticheskiy monitoring supertoksikantov]*. - Moscow, Russia. ISBN 5724511002
- 2 Drugov YS, Rodin AA (2002) *Environmental analytical chemistry [Ekologicheskaya analiticheskaya himiya]*. Saint Petersburg, Russia. ISBN: 5888510343
- 3 Harvath PV (1983) *Am Ind Hyg Assoc J* 44:739-745.
- 4 Karlesky DL, Ramelow G, Ueno Y (1987) *Environmental Pollution* 43:195-207.
- 5 NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; National Institute for Occupational Safety and Health; U.S. Department of Health and Human Services: Cincinnati, OH, 1994.
- 6 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed. Environmental Protection Agency; Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1996.
- 7 Koziel J, Odziemkowski M, Pawliszyn J (2001) *Anal Chem* 73:47-54.
- 8 Li-bin L, Yan L, Jin-Ming L, Ning T, Kazuichi H, Tsuneaki M (2007) *J Environ Sci* 19:1-11.
- 9 Menezes HC, Cardeal Z (2011) *J Chromatogr A* 1218:3300-3305.
- 10 Kolar K, Ciganek M, Malecha J (2004) *J Chromatogr A* 1029:263-266.
- 11 Baimatova N, Carlsen L, Kenessov B, Kenessova O (2013) *International Journal of Biology and Chemistry* 1:49-69.
- 12 GOST 17.2.4.05-83 Nature protection. Atmosphere. The gravimetric method for the determination of suspended dust particles [Ohrana prirodyi. Atmosfera. Gravimetricheskii metod opredeleniya vzveshennyih chastits pyili]. Gosudarstvennyiyy komitet po standartam, Moscow, Russia, 1983. P.4.
- 13 GOST ISO 12884-2007 Determination of total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (from gaseous and particulate matter form). Sampling on a filter and the sorbent followed by analysis by gas chromatography-mass spectrometry [Vozduh atmosferynyy. Opredelenie obshego soderzhaniya politsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov (v gazoobraznom sostoyanii i v vide tverdyih vzveshennyih chastits). Otbor prob na filtr i sorbent s posleduyuschim analizom metodom hromato-mass-spektrometrii]. Standartinform Press, Moscow, Russia, 2007. P.4-10.