

16. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / Гл. ред. Б. П. Никольский. М.-Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.
17. Liang P., Xu J., Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 609. № 1. P. 53–58.
18. Xu J., Liang P., Zhang T. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. № 1. P. 4–5.
19. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjal R. M. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples // *Journ. of Chromatogr. A.* 2007. V. 1172. № 2. P. 105–112.
20. Psillakis E., Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // *Journ. of Chromatogr. A.* 2003. V. 999. № 1–2. P. 145–153.
21. Пат. 2179563 РФ. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров / Маркович Р.П., Веетен А.Р.; заявлено 21.02.1997; опубл. 20.02.2002.
22. Пат. 2230089 РФ. Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из неё, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А.; заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.
23. Усков Т.Н. Содержание фталатов в воде Новосибирского водохранилища в разные гидрологические периоды // *Вода: химия и экология.* 2013. № 3. С. 100–105.
24. Brossa L., Marce R.M., Borrull F., Pocurull E. Determination of endocrine-disrupting compounds in water samples by on-line solid-phase extraction-programmed-temperature vaporisation-gas chromatography-mass spectrometry // *Journ. of Chrom. A.* 2003. V. 998. P. 41–50.
25. Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., Raposo J. C., Etxebarria N., Fernandez L. A. MultiSimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polysyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples // *Journ. of Chrom. A.* 2002. V. 978. P. 165–175.

УДК 543.27.05.

## Концентрирование полициклических ароматических углеводородов из воздуха с применением отверждённой воды как коллектора примесей

© 2013. В. А. Крылов<sup>1,2</sup>, д.х.н., зав. кафедрой, зав. лабораторией, П. В. Мосягин<sup>1</sup>, к.х.н., ст. преподаватель, О. А. Савельева<sup>1</sup>, магистрант,

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых,

e-mail: k658995@mail.ru, mospv@mail.ru, ola\_saveleva@mail.ru

Разработан новый метод концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании отверждённой атмосферной влаги в качестве коллектора примесей. Извлечение из водного конденсата проводилось микроэкстракцией. Интегральный коэффициент концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха в экстракт составил  $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$ , достигнуты пределы обнаружения  $(2-5) \cdot 10^{-5}$  мкг/м<sup>3</sup>. Анализ экстракта проводился методом хромато-масс-спектрометрии.

The new method of preconcentration of PAH from the air, which based on the use of solidification atmospheric moisture as a collector of the impurities was developed in this work. The recovery from the water condensed phase was executed by the microextraction. The integrated enrichment factor of PAH from the air to the extract was at the level  $6,8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^5$ , the reached limits of detection were at the level  $(2-5) \cdot 10^{-5}$  µg/m<sup>3</sup>. The analysis of the extract was carried out using gas-chromatography-mass-spectrometry.

Ключевые слова: анализ воздуха, конденсационное концентрирование, полициклические ароматические углеводороды, жидкостная микроэкстракция, хромато-масс-спектрометрия  
 Keywords: analysis of air, preconcentration by condensation, polycyclic aromatic hydrocarbons, liquid microextraction, gas-chromatography-mass-spectrometry

Использование атмосферной влаги в качестве естественного коллектора примесей, содержащихся в атмосферном воздухе, находит всё большее применение в оценке эколо-

гического состояния атмосферы. В литературе описаны исследования сорбции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) атмосферной влагой, находящейся в виде дождя [1], тумана [2], снега [1, 3 – 5]. В работе [5] устанавливали динамику загрязнённости атмосферы ПАУ с помощью исследования ледников. Авторы [6] проводили корреляцию между количеством ПАУ в снежном покрове г. Новосибирска и уровнем автомобильных выбросов в атмосферу.

Развитие подобных подходов обусловлено рядом преимуществ по сравнению с использованием традиционных методов анализа воздуха: высокие коэффициенты концентрирования для труднолетучих примесей, отказ от дорогостоящих искусственных сорбентов, решение проблемы фона сорбента, отсутствие операций десорбции, осушения и т. д. [7]. Однако определение примесного состава воздуха с помощью сконденсированной атмосферной влаги имеет ряд принципиальных недостатков. Во-первых, отсутствует однозначный приём пересчёта содержания загрязнений в атмосферной влаге к концентрации в воздухе. Во-вторых, применение этого метода лимитировано географическими и сезонными факторами.

Для решения обозначенных проблем авторами статьи впервые разработан метод количественного анализа воздуха, использующий отверждённую воду в качестве коллектора примесей из воздуха.

### Материалы и методы

**Реагенты.** В качестве экстрагента для извлечения ПАУ из водного конденсата использован четырёххлористый углерод марки ос.ч. 18-4 (ТУ 6-09-3219-84), дополнительно очищенный высокоэффективной ректификацией [8]. Диспергирующим агентом выступал этиловый спирт (ос.ч. 20-5), также дополнительно очищенный ректификацией.

В качестве индивидуальных примесных веществ использовали стандартную смесь ПАУ в ацетонитриле РАН-16 Supelco # 4-7940-U.

**Оборудование.** Для определения примесей использовали хромато-масс-спектрометр ThermoFinnigan Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, программное обеспечение управления хромато-масс-спектрометра и обработки данных XCalibur 1.4, библиотеку масс-спектров NIST-2005.

Разделение примесей проводили с помощью капиллярных колонок с неподвижной фазой

FFAP (50м × 0,32 мм × 0,5 мкм), DB-5ms (30м × 0,25 мм × 0,25 мкм) и Rtx-5 (30 м × 0,25 мм × 0,1 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий марки «60».

Отбор анализируемого воздуха проводили портативным аспиратором ПУ-2Э со встроенным термометром и барометром. Для определения влажности использовался гигрометр Center 310. При приготовлении образцов сравнения взвешивание веществ проводили на электронных весах Shimadzu AW-220 первого класса точности. Разрушение эмульсии после проведения микроэкстракции проводили с помощью центрифуги ОПН-8.

**Конденсационное извлечение ароматических углеводородов из воздуха в структуру льда.**

*Конструкция концентратора.* Концентрирование примесей из воздуха проводилось с помощью проточного концентратора (рис.), который представляет собой U-образную трубку, имеющую длину колена 500 мм, а расстояние между коленами концентратора 100 мм. Диаметр трубки 7,5 мм определён в качестве оптимального, т. к. использование меньшего диаметра приводит к забивке просвета трубки образующимся инеем, а применение большего диаметра трубки увеличивает вероятность «проскока» примесей. Трубка концентратора изготавливалась из молибденового стекла. На внутренней поверхности трубки криоконцентратора сделаны выступы. Они способствовали увеличению скорости массопереноса примесей к стенкам концентратора благодаря турбулизации потока, а также увеличивали площадь контакта между аспирируемым воздухом и поверхностью трубки концентратора, что позволяло повысить эффективность теплопередачи.

Для повышения экспрессности методики конденсационный концентратор изготавливали из четырёх трубок, через которые проводилось аспирирование параллельных потоков воздуха. Собранная система погружалась в сосуд Дьюара таким образом, чтобы нижняя часть концентратора находилась над жидким азотом. Сосуд Дьюара с концентратором закрывался крышкой из пенополиуретана, которая выполняла роль термоизолятора сосуда и фиксатора трубок.

*Температура концентрирования.* Конденсация атмосферной влаги в виде инея происходила во входном колене концентратора. Температура зоны конденсации составляла от -40 °С (верхняя часть) до -70 °С (нижняя часть).

Температуру криоконцентратора определяли с помощью хромель-медных и копель-

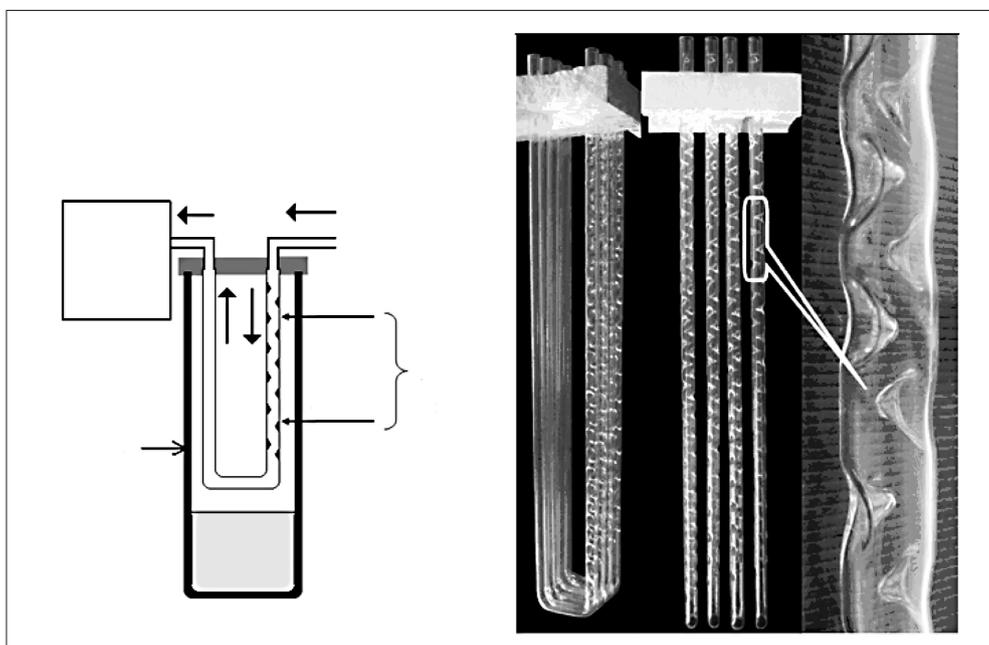


Рисунок. Схема работы и внешний вид проточного конденсатора

медных термопар, зафиксированных на трубке концентратора. Регулирование температурного режима осуществлялось путём перемещения трубок в сосуде Дьюара в вертикальной плоскости. Температурный градиент в зоне конденсации составлял  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$  и поддерживался постоянным в течение всего времени аспирирования благодаря обеспечению стабильности температуры и потоков воздуха.

Температура анализируемого воздуха изменялась от  $0$  до  $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Объём пробы воздуха.* Аспирирование анализируемого воздуха через концентратор проводилось в течение  $1\text{--}2$  часов. Величина отбираемого объёма зависит от влажности воздуха. Для получения необходимого объёма водного конденсата (не менее  $5\text{ мл}$ ) необходимо аспирирование  $250\text{--}500\text{ л}$  воздуха. Увеличение объёма отбираемого воздуха свыше  $500\text{ л}$  ведёт к заполнению трубок выделяющимся инеем, что затрудняет дальнейшее аспирирование.

После проведения аспирирования воздуха концентратор вынимали из сосуда Дьюара, частично оттаивали лёд в концентраторе и извлекали талую воду со льдом в центрифужную пробирку. Пробирку герметизировали фторопластовой крышкой и проводили дальнейшее плавление льда.

**Экстракция ароматических углеводородов из водного конденсата.** Для извлечения примесей из водного конденсата (талой воды) использована микроэкстракция с диспергированием экстрагента [9]. Для этого в во-

ду одномиллилитровым шприцем вводился раствор экстрагента (четырёххлористого углерода высокой степени чистоты) в диспергирующем агенте (этиловом спирте). Соотношение объёмов спиртового раствора и анализируемой воды составляло  $1:6$ . Концентрация четырёххлористого углерода в спирте –  $1,5\%$  (об.). Образовавшаяся эмульсия тетрахлометана в воде разрушалась в центрифуге в течение  $3\text{ мин}$  при скорости вращения ротора  $6000\text{ об./мин}$ . Осевший в кончике центрифужной пробирки экстрагент отбирали микрошприцем МШ-10 (ТУ 2.833.106) и вводили в испаритель хроматографа.

**Анализ экстракта.** Хромато-масс-спектрометрический анализ четырёххлористого углерода проводили в следующих условиях: энергия ионизирующих электронов  $70\text{ эВ}$ , напряжение на электронном умножителе  $1244\text{ В}$ , температура источников ионов  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура интерфейса хроматограф–масс-спектрометр  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Примеси в четырёххлористом углероде идентифицировали по временам удерживания. Детектирование проводилось в режиме селективного ионного детектирования (SIM) по пику молекулярного иона. Во время выхода основного компонента – четырёххлористого углерода, питание катода, линз и ускоряющего напряжения отключали для предотвращения выхода из строя вышеперечисленных элементов детектора.

Газохроматографическое разделение примесей проводили в следующих условиях: начальную температуру колонки  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  поддер-

живали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С·мин<sup>-1</sup> до 120 °С, затем производился нагрев со скоростью 10 °С·мин<sup>-1</sup> до 280 °С и выдерживали эту температуру в течение 15 мин. Линейная скорость газа-носителя в колонке составляла 27–37 см·сек<sup>-1</sup>. Объём пробы, вводимой в колонку, составлял 1 мкл. Температура испарителя 300 °С. Дозирование проб осуществляли микрошприцем МШ-10 (ТУ 2.833.106).

**Определение степени извлечения веществ из воздуха.** Степень извлечения воды из воздуха определялась как отношение массы сконденсированной воды в криоконцентрате к массе воды, содержащейся в воздухе, пропущенном через криоконцентратор. Масса сконденсированной воды устанавливалась путём взвешивания трубки криоконцентратора до и после проведения криоконденсации. Масса воды, содержащейся в воздухе, рассчитывалась исходя из влажности воздуха, которая определялась гигрометром.

Степень извлечения ПАУ из воздуха в конденсат  $R_{возд \rightarrow конд}^{np}$  определяли из соотношения массы примеси в полученном водном конденсате к массе примеси в модельной газовой смеси, прошедшей через криоконцентратор.

Введение ПАУ в поток модельного аспирируемого газа (азот ВЧ, ГОСТ 9293–74, с изм. 1, 2, 3) осуществляли пропусканием потока газа через стеклянный фильтр, установленный на входе в криоконцентратор и заполненный стекловатой, на которую нанесено известное количество

ПАУ. Азот ВЧ, содержащий не более 0,0005% об. кислорода, использовался вместо воздуха во избежание окисления ПАУ при нагреве. С помощью электрического нагревательного элемента поддерживалась температура фильтра 300–350 °С. Нагрев необходим для испарения высококипящих ПАУ и их уноса потоком газа. Для создания модельной газовой смеси, приближенной по содержанию влаги к воздуху, поток азота насыщали парами воды барботированием через бидистиллированную воду. Относительная влажность азота контролировалась с помощью гигрометра и составляла 97,0±2,5%.

### Результаты и их обсуждение

*Степень извлечения.* В таблице представлены величины степени извлечения ПАУ ( $R_{возд \rightarrow конд}^{np}$ ) из воздуха в водный конденсат. Они составили от 90±20% для «лёгких» ПАУ и до 100±20% для пятичленных ПАУ. Таким образом, результаты определения степени извлечения ароматических углеводородов и воды из воздуха свидетельствуют о незначимости проскока примесных компонентов при аспирировании тока воздуха через криогенный концентратор. Для практики важна не только степень извлечения примесей из воздуха в воду, но и степень извлечения воды из трубки концентратора. Установлено, что степень извлечения ароматических углеводородов из концентратора ( $R_{из конц}^{np}$ ) находилась в диапазоне от 80 до 90%.

Таблица

Характеристики конденсационного концентрирования.

Вещество	$R_{возд \rightarrow конд}^{np}$ , %	$R_{из конц}^{np}$ , %	$R_{возд \rightarrow конд}^{np}$	$K_{шт}^{np} \times 10^{-3}$	$C_{min}$ , мкг/м <sup>3</sup>
Нафталин	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 <sup>-5</sup>
Аценафтилен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	77 ± 16	3·10 <sup>-5</sup>
Аценафтен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	88 ± 18	3·10 <sup>-5</sup>
Флуорен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 <sup>-5</sup>
Фенантрен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	68 ± 15	3·10 <sup>-5</sup>
Антрацен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	98 ± 21	5·10 <sup>-5</sup>
Флуорантен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	78 ± 17	5·10 <sup>-5</sup>
Пирен	90 ± 20	80 ± 20	130 ± 30	78 ± 17	5·10 <sup>-5</sup>
Бенз[a]антрацен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	84 ± 18	2·10 <sup>-5</sup>
Хризен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	84 ± 18	2·10 <sup>-5</sup>
Бенз[b]флуорантен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>
Бенз[k]флуорантен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>
Бенз[a]пирен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>
Дибенз[a,h]антрацен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>
Бенз[g,h,i]перилен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>
Индено[1,2,3-c,d]пирен	100 ± 20	90 ± 20	140 ± 30	140 ± 30	3·10 <sup>-5</sup>

*Коэффициент концентрирования.* Определён коэффициент концентрирования ароматических углеводородов из воздуха в водный конденсат  $K_{возд \rightarrow конд}^{np}$  (табл.). Под этой величиной понималось отношение концентрации примеси  $C_{конд}^{np}$  (в масс. %) в водном конденсате к концентрации примеси  $C_{возд}^{np}$  (в масс. %) в воздухе:

$$K_{возд \rightarrow конд}^{np} = \frac{C_{конд}^{np}}{C_{возд}^{np}} \quad (1).$$

Для увеличения предельных возможностей методики примеси из водного конденсата в экстракт концентрировали с помощью жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента. В этом случае показателем эффективности концентрирования служит *интегральный коэффициент концентрирования примеси*  $K_{инт}^{np}$ , который представляет собой отношение концентрации примеси  $C_{экстр}$  (в масс. %) в экстракте к концентрации примеси  $C_{возд}$  (в масс. %) в воздухе:

$$K_{инт}^{np} = \frac{C_{экстр}^{np}}{C_{возд}^{np}} = K_{возд \rightarrow конд}^{np} \cdot K_{конд \rightarrow экстр}^{np}, \quad (2)$$

где  $K_{конд \rightarrow экстр}^{np}$  – коэффициент концентрирования примесей из водного конденсата в экстракт при проведении микроэкстракции. Эта величина составляла от 520 для нафталина до 1020 для пятичленных ПАУ.

Как видно из таблицы, значения интегрального коэффициента концентрирования достигают величин  $10^4$ – $10^5$ , что находится на уровне лучших результатов, получаемых при использовании традиционных сорбционных методов.

*Предел обнаружения.* Предел обнаружения методики (в масс. %) рассчитывался путём деления прямого предела обнаружения ароматических углеводородов на интегральный коэффициент концентрирования:

$$C_{мин}(масс. \%) = \frac{C_{мин}^{прям}}{K_{инт}^{np}} \quad (3).$$

Предел обнаружения (в г/м<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле:

$$C_{мин}(г/м^3) = C_{мин}(масс. \%) \cdot \rho_{возд}, \quad (4)$$

где  $\rho_{возд}$  – плотность воздуха, г/м<sup>3</sup>.

Разработанный метод позволил решить проблему эффективности пробоподготовки образцов воздуха. При использовании традиционных методов определения ПАУ необходимо производить аспирование значительных объёмов

воздуха, что приводит к существенному снижению экспрессности пробоотбора и необходимости в использовании высокопроизводительных аспираторов. Так, в работе [10] проводили отбор 50832 м<sup>3</sup> воздуха в течение 24 часов, при этом пределы обнаружения ПАУ были на уровне значений, полученных в настоящей работе. Это связано с тем, что только незначительная доля ПАУ в пересчёте на весь отобранный воздух попадает в аналитический прибор. Доля пробы, поступающей в прибор при использовании традиционных методов, составляет от 1/100 до 1/10000, в то время как метод, описанный в настоящей статье, позволяет вводить 1/5 пробы в пересчёте на весь отобранный воздух.

Только использование прямой десорбции в инжекторе позволяет реализовывать более низкие пределы обнаружения (при равных объёмах аспирируемого воздуха), чем полученные авторами настоящей статьи. Однако прямая десорбция в инжекторе редко используется, вследствие затруднённости термодесорбции высококипящих ПАУ.

## Выводы

Разработан новый эффективный метод концентрирования полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании отверждённой воды. Метод может быть использован для мониторинга загрязнённости атмосферы. Сочетание концентрирования ПАУ отверждённой атмосферной влагой и жидкостной микроэкстракции позволило реализовать высокие коэффициенты концентрирования, не уступающие значениям при использовании традиционных методов пробоподготовки, а также решить проблемы, связанные с фоном сорбента. Реализованные пределы обнаружения ПАУ на 2–5 порядков меньше ПДК для воздуха населённых мест, что позволяет проводить мониторинг состояния атмосферы задолго до наступления критической ситуации.

## Литература

1. Lei Y. D., Wania F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? // Atmospheric Environ. 2004. V. 38. № 22. P. 3557–3571.
2. Valsaraj K.T Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air-water interface and its role in atmospheric deposition by fog droplets // Environ. Toxicology and Chemistry. 2004. V. 23. № 10. P. 2318–2323.
3. Domine F., Cincinelli A., Bonnaud E., Martellini T., Picaud S. Adsorption of Phenanthrene on Natural Snow // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. № 1. P. 6033–6038.

4. Wania F., Mackay D., Hoff J.T. The Importance of Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyl and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 1. P. 195–197.

5. Herbert B.M.J., Halsall C.J., Fitzpatrick L., Villa S., Jones K.C., Thomas G.O. Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs) // *Chemosphere.* 2004. V. 56. № 3. P. 227–237.

6. Рапута В.Ф., Коковкин В.В., Девятова А.Ю. Сравнительная оценка состояния длительного загрязнения атмосферы и снежного покрова г. Новосибирска на сети стационарных постов гидрометеослужбы // *Оптика атмосферы и океана.* 2010. Т. 23. № 6. С. 499–504.

7. Крылов В.А., Мосягин П.В., Михирев Д.А., Еремин С.А., Крылов А.В. Методы определения органиче-

ских веществ в воздухе. Обзор // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. № 6. С. 587–600.

8. Мурский Г.Л., Логинов А.В., Родченков В.И., Сорочкин А.М. Глубокая очистка четыреххлористого углерода // *Высокочистые вещества.* 1988. № 3. С. 78–80.

9. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О., Бочкарева Л.В. Сравнение возможностей микроэкстракции с диспергированием и микроэкстракции в отдельную каплю при концентрировании ароматических и хлорорганических соединений из воды // *Вода: химия и экология.* 2010. № 7. С. 29–35.

10. Karthikeyan S., Balasubramanian R., See S. W. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter // *Talanta.* 2006. V. 69. № 1. P. 79–86.