

0716669-1

На правах рукописи

**НАЗАРКИНА СВЕТЛАНА ГЕННАДЬЕВНА**

**КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
ОДНОГО ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАЙОНОВ ГОРОДА САМАРЫ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Специальность 03.00.16 – Экология

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

*Назаркина*

Казань - 2000

Работа выполнена в лаборатории хроматографии Института прикладной экологии при Самарском государственном университете

Научные руководители: заслуженный деятель науки и техники РФ,  
чл.-корр. РАН, доктор химических наук,  
профессор Пурыгин П.П.,  
доктор химических наук, профессор Буланова А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Евгенийев М.И.,  
кандидат химических наук, доцент Рошупкина И.Ю.

Ведущая организация: Самарский технический университет

Защита диссертации состоитс 21 июня 2000 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
Диссертационного совета К 053.29.24 при Казанском государственном  
университете по адресу: 420008, Казань, Кремлевская, 18, Казанский  
государственный университет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государст-  
венного университета.

Автореферат разослан 19 мая 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947821

Ученые секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук,  
доцент

Евтюгин Г.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Экологический контроль объектов окружающей среды уже несколько десятилетий является важнейшей проблемой человечества. В последнее время его актуальность не только не уменьшилась, но и возросла, поскольку с развитием различного рода производств возросло и число источников загрязнения внешней среды.

Особое место среди токсикантов, требующих наиболее жесткий контроль за их содержанием в объектах окружающей среды, занимают полиароматические углеводороды (ПАУ), так как они обладают канцерогенной активностью и провоцируют образование опухолей у человека и животных. Под влиянием канцерогенов и у растений возникает гипертрофия роста и алломорфия, подавляется митоз, появляются патологические разрастания, напоминающие опухоли животных.

Канцерогенные факторы, особенно антропогенного происхождения, могут со временем вызывать глубокие нарушения в биоценозах – более сложные, чем последствия действия токсических и мутагенных агентов. Таким образом, актуальность контроля содержания ПАУ в объектах окружающей среды очевидна, из чего после анализа состояния проблемы вытекает цель данной работы.

Состояние проблемы. В разработку методов и приемов, позволяющих осуществлять постоянный скрининг ПАУ в объектах окружающей среды, внесли свой вклад такие отечественные и зарубежные ученые как Ревельский И.А., Ланин С.Н., Сониасси Р., Ли М.Л. и др.

В литературе разработаны методы контроля ПАУ в водоемах, почве, воздухе. Однако их реализация требует или применения дорогостоящего оборудования, или анализ осуществляется значительное время, что в большинстве случаев может иметь катастрофические последствия.

Большую роль в экологическом контроле содержания токсикантов в объектах окружающей среды играет подготовка пробы для анализа, выбор метода концентрирования загрязнителей, подходящей аппаратуры и материалов. В условиях ужесточения требований к предельно допустимым уровням загрязнения становится чрезвычайно актуальным поиск новых методов и сорбентов для концентрирования ПАУ. В настоящее время ведется синтез новых сорбентов, обеспечивающих высокие степени извлечения ПАУ из реальных растворов со сложной матрицей.

Тема настоящей работы связана с экологическим контролем ПАУ в почве и талой воде, поскольку снежный покров является аккумулятором всех загрязнителей, находящихся в воздухе.

В рамках настоящего исследования осуществляли поиск эффективных методов пробоподготовки, контроля содержания ПАУ в объектах окружающей среды; экологический анализ состояния загрязнений полиароматическими углеводородами одного из районов города Самары.

Цель работы. Разработка нового способа экологического контроля содержания микроколичеств полиароматических углеводородов в снежном покрове и почве, основанного на экспрессной пробоподготовке, исключающей

искажение состава пробы реального образца и обеспечивающего возможность экспрессного хроматографического анализа, а также проведение экологического контроля загрязнения полиароматическими углеводородами Октябрьского района города Самары.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

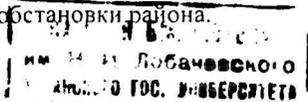
- изучить возможности и ограничения существующих методов анализа снежного покрова и почвы на содержание в них полиароматических углеводородов;
- исследовать возможности пробоподготовки, обеспечивающей хроматографический корректный анализ всего количества полиароматических углеводородов, присутствующих в пробе;
- изучить возможности сорбционного концентрирования полиароматических углеводородов синтетическими сверхсшитыми полимерными сорбентами отечественного производства;
- разработать способы экспрессного обнаружения полиароматических углеводородов в талой воде и почве на уровне ПДК, обеспечивающие возможность быстрого скрининга проб на их содержание на этом уровне.

#### Научная новизна работы.

1. Разработана оригинальная установка для концентрирования ПАУ из образца водных проб. Подобраны условия концентрирования: объемы, скорости движения реэкстрагента и водного раствора, масса сорбента.
2. Предложена и адаптирована к реальным условиям методика газохроматографического определения бенз(а)пирена в талых водах.
3. Предложена и адаптирована к реальным условиям методика определения полиароматических углеводородов в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.
4. Впервые исследованы адсорбционные свойства отечественных синтетических полимерных сорбентов типа «стиросорб» при концентрировании полиароматических углеводородов.
5. Впервые осуществлен экологический анализ состояния загрязнения полиароматическими углеводородами Октябрьского района города Самары.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработан способ концентрирования ПАУ из вод и предложены методики хроматографического экспрессного анализа методом капиллярной газовой хроматографии. Разработана оригинальная установка, позволяющая осуществлять концентрирование ПАУ в количествах, определяемых методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии на уровнях, не превышающих ПДК. Получены данные по адсорбционной активности отечественных синтетических сверхсшитых полимерных сорбентов типа «стиросорб» и оценена их способность концентрировать полиароматические углеводороды из водных проб.

Построена экологическая карта распространения ПАУ в Октябрьском районе города Самары, анализ которой позволит выработать рекомендации по улучшению экологической обстановки района.



Разработанные способы концентрирования ПАУ и хроматографические методики их определения в талых водах могут быть использованы при составлении единой нормативно-методической базы эколого-аналитического и санитарно-гигиенического контроля.

В настоящее время результаты работы использованы в ИФХ РАН, химическом факультете СамГУ и лаборатории физико-химических методов анализа центра мониторинга загрязнения окружающей среды.

На защиту выносятся следующие положения:

- новое аппаратное оформление процесса концентрирования микропримесей ПАУ в водах;
- впервые предложенные и адаптированные к реальным условиям методики определения ПАУ в талых водах и почве;
- результаты изучения закономерностей сорбции (твердофазной экстракции) и десорбции микроколичеств ПАУ на отечественных сорбентах типа «стиросорб»;
- экологический анализ состояния загрязнения ПАУ Октябрьского района города Самары.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международном симпозиуме по хроматографии и спектроскопии (Дюссельдорф, Германия, 1998 г.), на Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза (Москва, 1998 г.), на Всероссийском симпозиуме по химии поверхности, адсорбции и хроматографии (Москва, 1999 г.), на Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» (Москва, 2000 г.).

Публикации. По материалам исследований опубликовано 11 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 112 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Оборудование, исходные вещества и методика эксперимента.

Работу проводили с использованием газового хроматографа «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором и жидкостного хроматографа «Милихром 1» с УФ-детектором.

В качестве модельных полициклических ароматических соединений использовали: нафталин, аценафтилен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен (все вещества марки «ч.д.а.»).

Газохроматографическое разделение смеси ПАУ проводили на капиллярной кварцевой колонке длиной 25 м и внутреннем диаметром 0,32 мм, с привитой неподвижной фазой OV-101, толщина пленки которой составляла 0,4 мкм. Газом-носителем служил азот. Скорость газа-носителя через колонку составляла 3 мл/мин.

С целью достижения условий эффективного разделения смеси при минимальном времени анализа (для быстрого обзорного анализа), потерь компонентов внутри хроматографической системы, минимизации предела

детектирования проводили оптимизацию условий газохроматографического разделения пробы. Эксперименты по выбору условий разделения показали, что наиболее оптимальными являются следующие условия газохроматографического анализа:

температура испарителя – 400 °С,

температура детектора – 400 °С,

начальная температура колонки – 200°С (изотерма в течение 1 мин),

скорость программирования температуры – 4°С/мин,

конечная температура колонки – 310°С (изотерма в течение 2 мин).

При разделении смеси ПАУ методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии использовали колонку длиной 64 мм и внутренним диаметром 2 мм, заполненной силикагелем Separon SGX RPS (удельная поверхность 320 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 5-7 мкм) с привитыми октадецильными группами. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрила с водой (70:30). Скорость потока подвижной фазы - 100 мкл/мин, детектирование проводили при длине волн УФ-спектра 254 нм.

Разделение смеси ПАУ в нормально-фазовом варианте жидкостной хроматографии проводили на колонке размером 64×2 мм, заполненной силикагелем марки Силасорб 600 (размер частиц 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали н-гексан, объемная скорость элюента составляла 100 мкл/мин. Длина волны УФ- спектра - 254 нм.

В качестве элюентов использовали очищенный активированным углем, осушенный и дважды перегнанный н-гексан, ацетонитрил (λ 200нм).

Параметрами оптимизации условий ВЭЖХ разделения являются состав подвижной фазы и скорость потока элюента через колонку.

Были проведены эксперименты разделения модельных соединений при различных скоростях подвижной фазы через колонку (50, 100, 200 мкл/мин), и при различных составах подвижной фазы в случае обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (чистый ацетонитрил и при следующих соотношениях ацетонитрил: вода: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40). Эксперимент показал, что наилучшее разделение смеси ПАУ наблюдается при скорости потока элюента – 100 мкл/мин, и при использовании в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила с водой в соотношении 70:30.

В качестве растворителей-экстрагентов использовали гексан, ацетонитрил, циклогексан, диэтиловый эфир, бензол, хлороформ (все вещества марки «ч.д.а.»).

В качестве модельных соединений при изучении твердофазной экстракции были выбраны следующие соединения: нафталин, аценафтилен, фенантрен, хризен. Такой выбор обусловлен тем, что необходимо исследовать ряд ПАУ, составляющих широкий диапазон физико-химических свойств, который бы примерно охватывал весь диапазон свойств соединений группы ПАУ.

Были исследованы адсорбционные свойства полимерных сорбентов – стирсорбтов – MN 100, MT-65, MOP 169, синтезированные в ИНЭОС РАН.

Стирсорбты относят к классу сверхсшитых полимеров на основе полистирола. Эти сорбенты получают сшиванием растворенных в органических растворителях (дихлорэтан и циклогексан) цепей линейного полистирола с бифункциональными соединениями в присутствии катализатора Фиделя-Крафтса. Стирсорбты MN 100, МТ-65 являются бипористыми адсорбентами: они содержат микропоры размером 0,6 нм и мезопоры размером около 100 нм; удельная поверхность у этих сорбентов достигает  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ; размеры частиц составляют 200-600 мкм. Образец MN 100 в отличие от образца МТ-65 содержит аминогруппы в количестве 0.2-0.4 мг-экв/г. Сорбент МОР 169 является микропористым, размеры микропор которого 0.6 нм, размеры частиц – 5-10 мкм.

При изучении адсорбционных свойств сорбентов сорбционное концентрирование проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Твердофазную экстракцию проводили в динамических условиях. Стеклообразную колонку с внутренним диаметром 3,5 мм заполняли исследуемым сорбентом и помещали в термостат, позволяющий поддерживать температуру в пределах от 40 до 100 °С.

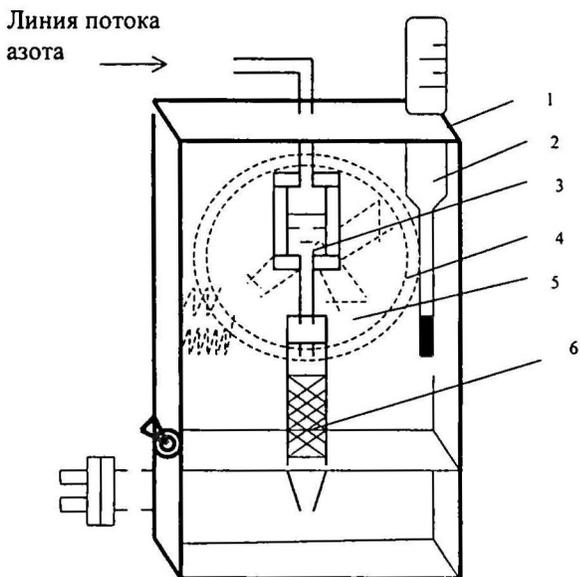


Рис.1. Установка для концентрирования ПАУ из проб  
1-корпус термостата, 2-термометр, 3-емкость с растворителем, 4-нагревательный элемент, 5-вентилятор, 6-колонка с сорбентом

Водные растворы модельных соединений, содержащие  $4.2 \cdot 10^{-5}$  г/л нафталина,  $9.9 \cdot 10^{-5}$  г/л фенантрена,  $8.4 \cdot 10^{-6}$  г/л аценафтилена и  $9.0 \cdot 10^{-6}$  г/л хризена, объемом 50-200 мл пропускали через колонку при помощи специального устройства. При этом водные растворы вытеснялись из колбы (объемом 250 мл) потоком азота из баллона. Затем колонку сушили 20 мин в токе азота. Поглощенные сорбентом соединения смывали нагретым до  $60^{\circ}\text{C}$  н-гексаном.

Количественное определение выполняли с помощью метода абсолютной градуировки. Для чего готовили не менее пяти стандартных растворов каждого углеводорода, затем вводили в хроматограф определенный объем стандарта и измеряли высоту пика. Для каждого вещества строили калибровочные графики в координатах: высота пика полиароматического углеводорода - концентрация его в стандартном растворе. Стабильность работы хроматографической системы позволила использовать в качестве определяющего параметра высоту пика. Построение градуировочной зависимости по экспериментальным данным осуществляли методом наименьших квадратов. После определения калибровочного коэффициента  $k$ , являющегося тангенсом угла наклона калибровочного графика и равного отношению высоты пика  $h$  к его концентрации, находили концентрацию  $c$  определяемого вещества из соотношения:

$$c = \frac{h}{k} \quad (1)$$

Математическую обработку результатов корреляционного анализа осуществляли с использованием математической компьютерной программы "MicroCal ORIGIN 3.0

Оценка степени загрязнения полиароматическими углеводородами снежного покрова и почвы одного из промышленных районов города Самары.

В работе для оценки степени техногенного загрязнения ПАУ был исследован Октябрьский район города Самары. Нами было определено содержание некоторых ПАУ в снежном покрове и в почве.

Снег обладает высокой сорбционной способностью и аккумулирует из атмосферы на земную поверхность значительную часть токсичных веществ. Исследование снежного покрова позволяет выявить зоны загрязнения и количественно определить суммарное содержание загрязняющих веществ, в частности бенз(а)пирена, в известной степени являющегося индикатором присутствия в атмосфере веществ групп ПАУ, которые накапливаются в нем за весь зимний период.

Для получения достоверной информации о суммарном содержании бенз(а)пирена в воздухе пробоподготовку осуществляли в период более полного накопления последнего в снежном покрове - в марте, и проводили трехкратный отбор проб с интервалом в неделю. Отбор проб снега проводили в десяти точках Октябрьского района города Самары (рис. 2).

Отобранный снег подвергали таянию при комнатной температуре. Талую воду фильтровали через бумажный фильтр и измеряли ее объем, затем

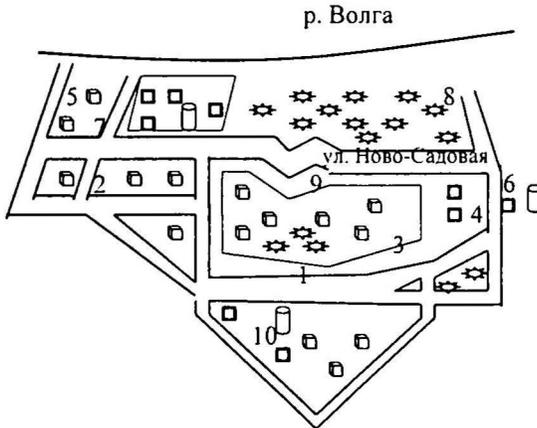


Рис.2. Карта Октябрьского района города Самары  
(точками указаны места отбора проб)

Условные обозначения:

- - жилые массивы,
- ★ - зеленые массивы,
- □ - промышленные зоны

отмеряли 0,5 л и переносили в бутылку, в которую далее добавляли 15 г хлорида натрия. Пробы для анализа хранили в холодильнике не более суток.

Извлечение бенз(а)пирена из отобранных проб осуществляли методом жидкофазной экстракции. Экстрагентом служил диэтиловый эфир. Проводили трехкратную экстракцию с различными количествами экстрагента (50, 50, 30 мл). Все экстракты объединяли и упаривали на роторном испарителе до полного удаления эфира. Сухой остаток растворяли в 2 мл бензола.

Для проверки надежности и правильности выбранного способа концентрирования - жидкофазной экстракции - нами была проведена пробоподготовка с использованием модельных смесей со следующим содержанием бенз(а)пирена: 15,70, 5,92, 2,82 нг/л и определена степень извлечения. Результаты приведены в таблице 1.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно что значения степеней извлечения бенз(а)пирена при его содержании в пробах на уровне предельно допустимого и при использовании выбранного метода пробоподготовки, а именно жидкофазной экстракции, составляют 91 – 95%. Таким образом, проведенное нами исследование показало возможность использования жидкофазной экстракции для анализе талых вод.

Выделение зоны основного компонента и предварительный скрининг проб осуществляли методом тонкослойной хроматографии с помощью комплекта оборудования “КТСХ-01”. Пластинки «Silufol» с силикагелем (толщина слоя 5-7 мкм) погружали в 4%-ный раствор кофеина в хлороформе, а затем активировали в сушильном шкафу 30 минут при 100 °С.

Результаты экстракционного концентрирования бенз(а)пирена ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Содержание бенз(а)пирена в модельной смеси, нг/л | Количество бенз(а)пирена по данным хроматографического анализа, нг/л<br>$\bar{x} \pm \varepsilon$ | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|--|---|-----------------------|---------------|-------|
| 15.7   | $14.9 \pm 0.9$  | 95                    | 0.213         | 0.024 |
| 6.3  | $5.9 \pm 0.2$   | 94                    | 0.037         | 0.011 |
| 3.1  | $2.8 \pm 0.1$   | 91                    | 0.034         | 0.020 |

После охлаждения в эксикаторе слой предварительно промывали хлороформом для устранения возможных примесей и опять активировали 30 минут при 100 °С. Пробы, растворенные в бензоле, наносили на пластины с помощью шприца "Газохром 101" (ТУ 25.05-2152-76) и осуществляли хроматографирование смесью циклогексан - н-гексан (16:1). Идентификацию проводили визуально по свечению пятна в УФ-свете при длине волны 254 нм. В качестве свидетеля использовали стандартный раствор бенз(а)пирена.

Использование метода тонкослойной хроматографии дало возможность быстрого качественного определения присутствия в пробе веществ группы ПАУ, количественный анализ осуществлялся методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии.

Идентификацию бенз(а)пирена проводили путем сравнения со временем удерживания стандартного образца. Время удерживания бенз(а)пирена составило 28 мин.

Проблема хроматографического анализа бенз(а)пирена в объектах окружающей среды заключается в трудности установления однозначной принадлежности пика на хроматограмме, так как в пробе возможно присутствие изомеров бенз(а)пирена - бенз(е)пирена и перилена, имеющих близкие температуры кипения. Однако применение предварительного скрининга, капиллярной хроматографии и использование стандартных растворов бенз(а)пирена позволило свести погрешность анализа к минимуму.

На рисунке 3 представлена хроматограмма экстракта талой воды. Нетрудно видеть, что выбранные нами условия хроматографического анализа оптимальны и обеспечивают удовлетворительное разделение присутствующих в анализируемой пробе компонентов.

В таблице 2 приведены данные о распространении бенз(а)пирена в снежном покрове контролируемого района. Карта распространения бенз(а)пирена в снежном покрове города Самары представлена на рисунке 4.

Из приведенных данных видно, что наиболее неблагоприятная обстановка с точки зрения загрязнения воздушной среды канцерогенным

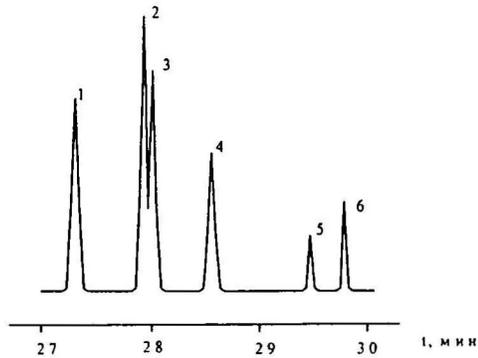


Рис.3. Хроматограмма экстракта, выделенного из снега  
 Колонка - 25м×0.32мм×0.4мм, OV-101.  
 Газ-носитель – азот (3 мл/мин).  
 3 – бенз(а)пирен

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа талой воды (n = 5, P = 0.95)

| Место отбора проб (рис.2) | Содержание бенз(а)пирена, 10 <sup>-11</sup> г/л<br>$\bar{x} \pm \epsilon$ | S <sub><math>\bar{x}</math></sub> | S <sub>r</sub> |
|---------------------------|---|-----------------------------------|----------------|
| 1                         | 0.18 ± 0.02   | 0.007                             | 0.083          |
| 2                         | 0.14 ± 0.01   | 0.003                             | 0.042          |
| 3                         | 0.38 ± 0.03   | 0.010                             | 0.068          |
| 4                         | 0.48 ± 0.04   | 0.014                             | 0.064          |
| 5                         | 0.10 ± 0.01   | 0.003                             | 0.060          |
| 6                         | 0.23 ± 0.02   | 0.007                             | 0.065          |
| 7                         | 0.13 ± 0.02   | 0.007                             | 0.115          |
| 8                         | 0.10 ± 0.02   | 0.007                             | 0.150          |
| 9                         | 0.17 ± 0.01   | 0.003                             | 0.035          |
| 10                        | 0.23 ± 0.03   | 0.010                             | 0.096          |

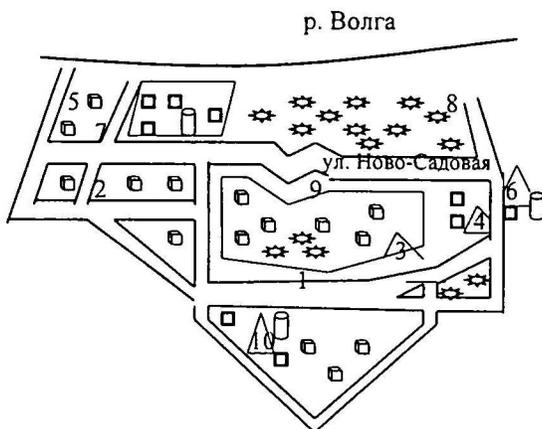


Рис.4. Карта распространения бенз(а)пирена в снежном покрове Октябрьского района города Самары

Условные обозначения:

-  - содержание бенз(а)пирена выше ПДК
-  - жилые массивы,
-  - зеленые массивы,
-   - промышленные зоны

бенз(а)пиреном наблюдается на участках с интенсивным движением автотранспортного потока, на перекрестках - в местах скопления автотранспортных средств и вблизи промышленных предприятий (места отбора проб №3, №4, №6, №10). На участках, прилегающих к реке Волге (№5, №8) и вблизи зеленых массивов (№1, №9), содержание бенз(а)пирена соответствует ПДК в воздухе.

Нами было проведено исследование по определению содержания некоторых ПАУ в почве Октябрьского района города Самары.

Был проведен отбор проб в шести точках Октябрьского района города Самары, находящихся вблизи промышленных предприятий и крупных транспортных путей (рис. 2, места отбора проб почвы - №3, №4, №5, №7, №9, №10).

Пробы (около 1 кг) отбирали по профилю их почвенных горизонтов с расчетом, чтобы в каждом случае проба представляла собой часть почвы, типичной для данных почв. Пробу тщательно перемешивали, освобождая от камней и корней. Почву доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали в фарфоровой ступке, просеивали через сито с ячейками 1 мм и готовили три навески по 10 г каждая. Из проб почвы ПАУ извлекали двукратной экстракцией смесью ацетон : петролейный эфир - 3:1(100, 50 мл). Хроматографический анализ проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Хроматограммы, полученные при анализе проб почвы, и такой же пробы, в которую добавлены модельные ПАУ (для точки №5), представлены на рисунке 5. На основании сопоставления времен удерживания на обеих хроматограммах определяли присутствие того или иного ароматического углеводорода в пробе.

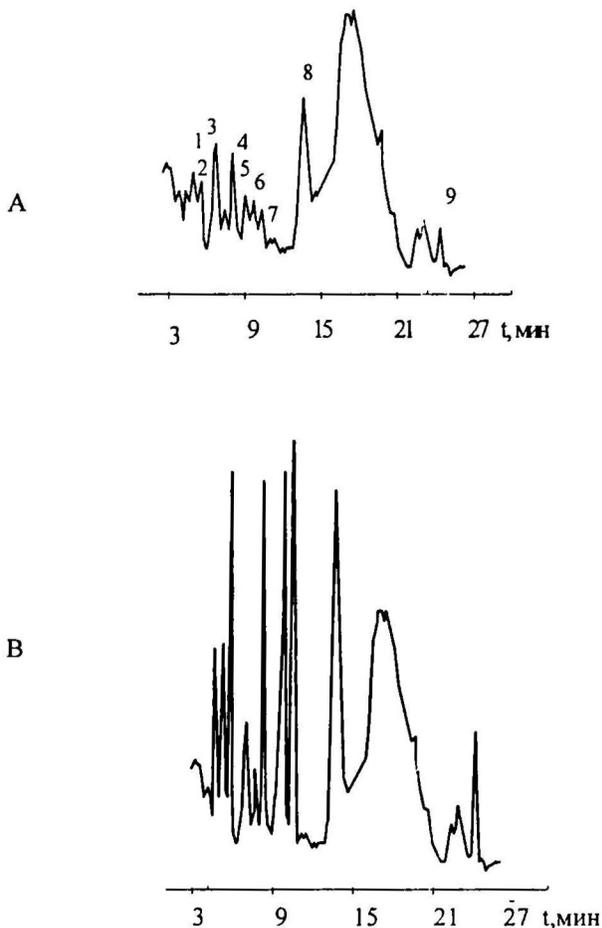


Рис.5. Хроматограммы, полученные при анализе почвы  
Хроматограмма А – почва, отобранная на участке 10,  
Хроматограмма В – та же проба почвы, в которую введены  
модельные ПАУ.

1-нафталин, 2-аценафтилен, 3-флуорен, 4-фенантрен, 5-антрацен,  
6-флуорантен, 7-пирен, 8-хризен, 9-бенз(а)пирен

В таблице 3 приведены данные количественного эксперимента. Карта распространения ПАУ в почве Октябрьского района представлена на рисунке 6.

Из приведенных данных видно, что в анализируемых пробах определены все исследуемые полиароматические углеводороды. Наиболее распространенными загрязнителями являются – аценафтилен, фенантрен, антрацен, пирен, хризен. Содержание канцерогенного бенз(а)пирена, присутствующий в пробах №4, №5, №10, не превышает предельно допустимого значения.

Сравнение карт распространения ПАУ в почве и снежном покрове позволяет предположить, что наибольший вклад в загрязнение района вносит автомобильный транспорт.

Полученные экспериментальные результаты показывают необходимость проведения более детальных исследований с целью выявления источников загрязнения и выработке конкретных мер по уменьшения техногенной нагрузки на природную среду района и города.

Изучение твердофазной экстракции модельных полиароматических углеводородов из воды. Одной из задач настоящего исследования являлась разработка способа сорбционного концентрирования ПАУ с использованием в качестве сорбентов стирсорбтов. При этом ставилась задача подобрать оптимальные условия концентрирования, обеспечивающие возможность быстрого анализа проб. В связи с этим необходимо было минимизировать продолжительность анализа, которое включает время, затрачиваемое на проведение самой твердофазной экстракции и хроматографический анализ. Время, затрачиваемое на твердофазную экстракцию, тем меньше, чем меньше объем водной пробы, отобранной для анализа и чем больше скорость пропускания воды через колонку с сорбентом.

При изучении твердофазной экстракции модельных соединений из водных растворов проводили пропускание воды через колонку с сорбентом, удаление влаги продувкой колонки азотом, десорбцию сорбированных соединений растворителем ; последующий ВЭЖХ анализ полученного экстракта. Прежде всего, нами было проведена, твердофазная экстракция растворителя (воды) - холостой опыт. Это было необходимо для выявления возможных источников примесей, мешающих проведению целевого исследования, и влияющих на точность анализа. Для устранения примесей, адсорбирующихся из воздуха на поверхность сорбента, было решено проводить удаление влаги с сорбента просушиванием его при температуре 120 – 150 °С в течение 1 ч. Проведенный эксперимент показал, что дистиллированная вода не содержит мешающих посторонних примесей и может быть использована для приготовления модельных растворов.

При выборе оптимального объема растворителя–реэкстрагента был проведен эксперимент, при котором на этапе (I), поглощенные сорбентом соединения смывали 2 мл н-гексана. Полученный экстракт количественно анализировали на жидкостном хроматографе. Эксперимент повторяли

Результаты хроматографического анализа пробы почвы (n = 3, P = 0.95)

| Место отбора проб (рис.6) | Ароматический углеводород | Содержание ПАУ, нг/г $\bar{x} \pm \epsilon$ | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|---------------------------|---------------------------|---|---------------|-------|
| 1                         | 2                         | 3   | 4             | 5     |
| 3                         | Нафталин                  | 171.1±20.8                                  | 4.85          | 0.03  |
|                           | Аценафтилен               | 353.5±28.9                                  | 6.74          | 0.02  |
|                           | Фенантрен                 | 8.0±1.7                                     | 0.40          | 0.05  |
|                           | Антрацен                  | 2.2±0.9                                     | 0.21          | 0.10  |
|                           | Флуорантен                | 44.5±3.5                                    | 0.81          | 0.02  |
|                           | Хризен                    | 54.8±4.3                                    | 1.01          | 0.02  |
| 4                         | Аценафтилен               | 583.3±37.9                                  | 8.82          | 0.02  |
|                           | Флуорен                   | 48.1±1.6                                    | 0.38          | 0.01  |
|                           | Фенантрен                 | 18.1±1.1                                    | 0.26          | 0.02  |
|                           | Антрацен                  | 7.1±0.4                                     | 0.09          | 0.01  |
|                           | Пирен                     | 245.0±6.2                                   | 1.44          | 0.01  |
|                           | Хризен                    | 92.6±5.2                                    | 1.20          | 0.01  |
|                           | Бенз(а)пирен              | 4.1±1.0                                     | 0.24          | 0.06  |
| 5                         | Аценафтилен               | 498.8±15.3                                  | 3.55          | 0.01  |
|                           | Флуорен                   | 32.8±4.6                                    | 1.06          | 0.03  |
|                           | Фенантрен                 | 15.3±1.9                                    | 0.45          | 0.03  |
|                           | Антрацен                  | 3.3±0.1                                     | 0.01          | 0.01  |
|                           | Флуорантен                | 86.7±9.5                                    | 2.21          | 0.03  |
|                           | Пирен                     | 48.0±11.1                                   | 2.59          | 0.05  |
|                           | Хризен                    | 15.0±4.2                                    | 0.98          | 0.06  |
|                           | Бенз(а)пирен              | 1.9±0.4                                     | 0.10          | 0.05  |
| 7                         | Нафталин                  | 386.7±31.2                                  | 7.26          | 0.02  |
|                           | Аценафтилен               | 781.7±18.3                                  | 4.41          | 0.01  |
|                           | Фенантрен                 | 18.7±0.5                                    | 0.12          | 0.01  |
|                           | Антрацен                  | 115.0±16.4                                  | 3.82          | 0.03  |
| 9                         | Нафталин                  | 200.0±31.0                                  | 7.21          | 0.04  |
|                           | Аценафтилен               | 380.8±42.3                                  | 9.83          | 0.03  |
|                           | Флуорен                   | 49.0±13.1                                   | 3.05          | 0.06  |
|                           | Фенантрен                 | 12.2±2.9                                    | 0.68          | 0.05  |
|                           | Антрацен                  | 3.6±0.4                                     | 0.09          | 0.03  |
|                           | Флуорантен                | 38.2±19.2                                   | 4.58          | 0.12  |
|                           | Пирен                     | 45.2±16.7                                   | 3.89          | 0.09  |
|                           | Хризен                    | 69.5±17.3                                   | 4.02          | 0.06  |

| 1  | 2            | 3          | 4    | 5    |
|----|--------------|------------|------|------|
| 10 | Нафталин     | 112.5±31.0 | 7.22 | 0.06 |
|    | Аценафтилен  | 231.6±39.9 | 9.28 | 0.04 |
|    | Флуорен      | 31.5±4.1   | 0.96 | 0.03 |
|    | Фенантрен    | 5.2±1.9    | 0.43 | 0.08 |
|    | Антрацен     | 2.9±1.1    | 0.26 | 0.09 |
|    | Флуорантен   | 44.7±6.6   | 1.54 | 0.03 |
|    | Пирен        | 16.4±5.4   | 1.26 | 0.08 |
|    | Хризен       | 65.8±9.1   | 2.11 | 0.03 |
|    | Бенз(а)пирен | 4.5±1.9    | 0.45 | 0.11 |

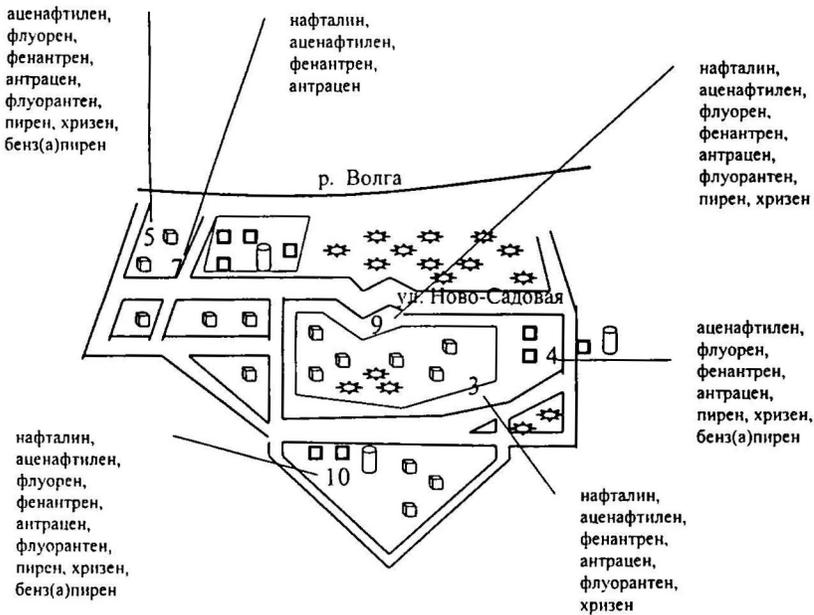


Рис.6. Карта распространения ПАУ в почве  
Октябрьского района города Самары  
Условные обозначения:

- - жилые массивы,
- ★ - зеленые массивы,
- - промышленные зоны

дважды, проводя повторную десорбцию 2 мл гексана (этапы-II,III). Результаты приведены в таблицах 4-6. Из полученных данных видно, что для полной десорбции ПАУ с поверхности сорбента достаточно 4 мл н-гексана.

Для изучения зависимости степени извлечения от объема водного раствора модельных соединений был проведен эксперимент с различным объемом раствора – 50, 100, 200 мл – при постоянной массе сорбента 80 мг. Полученные данные приведены в таблицах 7, 8. Нетрудно видеть, что с увеличением объема водной смеси, пропущенного через колонку с сорбентами МТ-65 и MN 100, степень извлечения исследуемых веществ при десорбции в одних и тех же условиях н-гексаном уменьшается. Это может быть обусловлено как медленной диффузией молекул в поры адсорбентов на стадии адсорбции, так и неполной десорбцией их из пор сорбентов гексаном на стадии регенерации, так как емкость минимального количества (80 мг) стирсорба намного превышает содержание адсорбируемых веществ в максимальном пропущенном объеме водного раствора ПАУ. Очевидно, основная часть микропор исследуемых стирсорбов остается недоступной для больших молекул аценафтилена и хризена.

При выборе оптимального количества сорбента для твердофазной экстракции исходили из соображений необходимости обеспечения высокой степени извлечения модельных соединений из водного раствора и экономного расходования сорбента. Для этого проводили эксперимент при постоянном объеме модельной смеси - 100 мл и различных массах сорбентов - 80, 120, 180 мг. Результаты эксперимента для сорбентов МТ-65 и MN 100 приведены в таблицах 9, 10. Из полученных данных видно, что с ростом

Таблица 4

Результаты количественного анализа модельной смеси  
Сорбент - стирсорб МТ-65, масса сорбента 80 мг

| Вещество    | Концентрация в модельной смеси, г/л | Этапы десорбции | Определено в результате хроматографического анализа, г/л |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|--|
| Нафталин    | $2.1 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $1.1 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.6 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Аценафтилен | $4.2 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $2.7 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | -  |
|             |                                     | III             | -  |
| Фенантрен   | $5.0 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $2.6 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | $1.3 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Хризен      | $4.5 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $1.5 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | -  |
|             |                                     | III             | -  |

Таблица 5

Результаты количественного анализа модельной смеси  
Сорбент - стирсорб MN 100, масса сорбента 80 мг

| Вещество    | Концентрация в модельной смеси, г/л | Этапы десорбции | Определено в результате хроматографического анализа, г/л |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|--|
| Нафталин    | $2.1 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $0.3 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.3 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Аценафтилен | $4.2 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $0.6 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.7 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Фенантрен   | $5.0 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $1.1 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.9 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Хризен      | $4.5 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $0.7 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.8 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |

Таблица 6

Результаты количественного анализа модельной смеси  
Сорбент - стирсорб МОР 169, масса сорбента 80 мг

| Вещество    | Концентрация в модельной смеси, г/л | Этапы десорбции | Определено в результате хроматографического анализа, г/л |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|--|
| Нафталин    | $2.1 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $0.2 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.1 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Аценафтилен | $4.2 \cdot 10^{-5}$                 | I               | $2.6 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.5 \cdot 10^{-5}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Фенантрен   | $5.0 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $2.0 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | $0.7 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |
| Хризен      | $4.5 \cdot 10^{-6}$                 | I               | $1.9 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | II              | $1.4 \cdot 10^{-6}$                                      |
|             |                                     | III             | -  |

Таблица 7

Результаты количественного анализа модельной смеси ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )  
Сорбент - стирсорб МТ-65, масса сорбента 80 мг, высота слоя – 1.5 см

| Вещество    | Объем водной смеси, мл | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 50                     | 81.3±4.4              | 1.58          | 0.09  |
|             | 100                    | 24.8±1.5              | 0.54          | 0.11  |
|             | 200                    | 10.4±0.7              | 0.04          | 0.02  |
| Аценафтилен | 50                     | 54.5±6.7              | 2.41          | 0.04  |
|             | 100                    | 21.4±5.6              | 2.01          | 0.09  |
|             | 200                    | 19.4±4.2              | 1.51          | 0.08  |
| Фенантрен   | 50                     | 95.6±4.8              | 1.73          | 0.02  |
|             | 100                    | 67.5±2.8              | 1.01          | 0.01  |
|             | 200                    | 33.2±0.7              | 0.25          | 0.01  |
| Хризен      | 50                     | 32.3±10.7             | 3.85          | 0.12  |
|             | 100                    | 10.9±1.9              | 0.68          | 0.06  |
|             | 200                    | 10.5±2.9              | 1.04          | 0.09  |

Таблица 8

Результаты количественного анализа модельной смеси ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )  
Сорбент - стирсорб MN 100, масса сорбента 80 мг, высота слоя – 1.5 см

| Вещество    | Объем водной смеси, мл | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 50                     | 28.7±1.7              | 0.61          | 0.02  |
|             | 100                    | 21.5±4.1              | 1.48          | 0.07  |
|             | 200                    | 7.9±0.8               | 0.29          | 0.04  |
| Аценафтилен | 50                     | 26.2±3.6              | 1.29          | 0.05  |
|             | 100                    | 10.8±1.7              | 0.61          | 0.06  |
|             | 200                    | 8.5±1.1               | 0.39          | 0.05  |
| Фенантрен   | 50                     | 49.3±3.3              | 1.19          | 0.02  |
|             | 100                    | 24.6±1.0              | 0.36          | 0.01  |
|             | 200                    | 22.0±2.1              | 0.76          | 0.03  |
| Хризен      | 50                     | 31.1±2.5              | 0.89          | 0.03  |
|             | 100                    | 15.0±2.5              | 0.89          | 0.06  |
|             | 200                    | 12.0±2.5              | 0.89          | 0.07  |

Таблица 9

Результаты количественного анализа модельной смеси ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )

Сорбент - стирсорб МТ- 65, объем модельной смеси – 100 мл

| Вещество    | Масса сорбента, мг | Высота слоя, см | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 80                 | 1.5             | 24.8±1.5              | 0.54          | 0.11  |
|             | 120                | 2.2             | 34.5±1.8              | 0.65          | 0.02  |
|             | 180                | 3.2             | 97.2±7.1              | 2.55          | 0.03  |
| Аценафтилен | 80                 | 1.5             | 21.4±5.6              | 2.01          | 0.09  |
|             | 120                | 2.2             | 33.5±1.0              | 0.36          | 0.01  |
|             | 180                | 3.2             | 34.8±2.6              | 0.94          | 0.03  |
| Фенантрен   | 80                 | 1.5             | 67.5±2.8              | 1.01          | 0.01  |
|             | 120                | 2.2             | 92.4±1.5              | 0.54          | 0.01  |
|             | 180                | 3.2             | 94.2±4.3              | 1.55          | 0.02  |
| Хризен      | 80                 | 1.5             | 10.9±1.9              | 0.68          | 0.06  |
|             | 120                | 2.2             | 12.3±1.5              | 0.54          | 0.04  |
|             | 180                | 3.2             | 16.1±1.6              | 0.58          | 0.04  |

Таблица 10

Результаты количественного анализа модельной смеси ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )

Сорбент - стирсорб MN 100, объем модельной смеси – 100 мл

| Вещество    | Масса сорбента, мг | Высота слоя, см | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 80                 | 1.5             | 21.5±4.1              | 1.48          | 0.07  |
|             | 120                | 2.2             | 57.9±1.7              | 0.61          | 0.01  |
|             | 180                | 3.2             | 96.3±6.6              | 2.37          | 0.02  |
| Аценафтилен | 80                 | 1.5             | 10.8±1.7              | 0.61          | 0.06  |
|             | 120                | 2.2             | 32.4±0.5              | 0.18          | 0.01  |
|             | 180                | 3.2             | 33.3±4.2              | 1.51          | 0.04  |
| Фенантрен   | 80                 | 1.5             | 24.6±1.0              | 0.36          | 0.01  |
|             | 120                | 2.2             | 50.7±3.2              | 1.26          | 0.02  |
|             | 180                | 3.2             | 95.8±4.6              | 1.65          | 0.02  |
| Хризен      | 80                 | 1.5             | 15.0±2.5              | 0.89          | 0.06  |
|             | 120                | 2.2             | 17.9±0.1              | 0.04          | 0.01  |
|             | 180                | 3.2             | 18.9±1.6              | 0.58          | 0.03  |

навески и высоты слоя сорбента с одной стороны, улучшаются условия массообмена, а с другой стороны, увеличивается доля пор, доступных для адсорбции. Об этом свидетельствует и тот факт, что при увеличении высоты слоя сорбента степень извлечения исследуемых углеводородов возрастает (таблицы 9, 10). При уменьшении объема модельной смеси до 50 мл и навески сорбента до 80 мг наилучшее извлечение ПАУ при десорбции н-гексаном

наблюдается на стирсорбе МТ-65. Так, для фенантрена степень извлечения равна 96 %, для нафталина - 81 %, для аценафтилена - 55 %, а на стирсорбе МN 100 степень извлечения для этих веществ не превышает 50 %.

Эксперимент показал, что наиболее эффективно извлекается этими сорбентами фенантрен и нафталин. Очевидно, что основным типом взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента в данном случае является дисперсионное. Низкая степень извлечения аценафтилена, по-видимому, связана с наличием двойной связи в молекуле адсорбата, приводящей к увеличению электронной плотности в ароматическом фрагменте молекулы, и, таким образом, этот ПАУ способен проявлять более сильные межмолекулярные взаимодействия. Наличие на поверхности стирсорба МN 100 небольшого количества аминогрупп, являющихся донором электронной пары, увеличивает возможность образования донорно-акцепторных комплексов с молекулами аценафтилена, вследствие этого, образуются прочные связи с сорбентом и степень извлечения будет меньше, чем на стирсорбе МТ-65, поверхность которого не имеет таких групп. Слабую адсорбцию хризена можно объяснить большими размерами молекул (около 0,9 нм), превышающими размеры пор адсорбента (0,6 нм).

Несколько иные закономерности наблюдаются при адсорбции ПАУ на стирсорбе МОР 169, содержащим только микропоры (табл.11, 12). С увеличением массы и высоты слоя этого сорбента, степень извлечения исследуемых ПАУ уменьшается. Наилучшее извлечение при десорбции н-гексаном наблюдается, когда масса сорбента в колонке составляет 80 мг (высота слоя - 1.8 см), а объем модельной смеси - 50 мл. На наш взгляд, это связано с тем, что часть молекул ПАУ, взаимодействуя с активными центрами адсорбента, прочно связываются с его поверхностью. Сила взаимодействия оставшихся в растворе молекул значительно слабее, и при десорбции они смываются с поверхности сорбента растворителем. С увеличением концентрации ПАУ при постоянной массе сорбента (количество активных центров не изменяется), по-видимому, будет расти доля несвязанных с сорбентом молекул, которые, не сорбируясь, вымываются вместе с водой.

Низкая степень извлечения нафталина связана, очевидно, с тем, что, имея небольшие размеры молекул, по сравнению с другими исследуемыми ПАУ, он способен проникать в микропоры и сильнее удерживаться сорбентом.

При выборе оптимальной скорости пропускания водного раствора модельных соединений через слой сорбента исходили из следующих предпосылок: скорость пропускания должна обеспечивать наиболее полное извлечение анализируемых соединений из водного раствора; скорость пропускания должна быть максимально возможной в целях уменьшения общей продолжительности анализа. Для нахождения оптимальной скорости пропускания водного раствора модельных соединений пропускали 100 мл водного раствора через колонку, содержащей 180 мг сорбента, с различными скоростями - 2.5, 5.0, 8.0 мл/мин. Результаты приведены в таблицах 13, 14.

Таблица 11

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)  
Сорбент - стирсорб МОР 169, масса сорбента 80 мг, высота слоя – 1.8см

| Вещество    | Объем водной смеси, мл | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 50                     | 17.8 $\pm$ 1.1        | 0.41          | 0.02  |
|             | 100                    | 10.0 $\pm$ 0.5        | 0.19          | 0.02  |
|             | 200                    | 2.9 $\pm$ 0.9         | 0.32          | 0.11  |
| Аценафтилен | 50                     | 62.6 $\pm$ 3.5        | 1.27          | 0.02  |
|             | 100                    | 60.6 $\pm$ 2.7        | 0.98          | 0.02  |
|             | 200                    | 9.8 $\pm$ 1.2         | 0.41          | 0.04  |
| Фенантрен   | 50                     | 65.5 $\pm$ 3.2        | 1.13          | 0.02  |
|             | 100                    | 54.6 $\pm$ 5.3        | 1.92          | 0.04  |
|             | 200                    | 20.1 $\pm$ 1.3        | 0.47          | 0.02  |
| Хризен      | 50                     | 38.3 $\pm$ 1.4        | 0.49          | 0.01  |
|             | 100                    | 35.7 $\pm$ 1.2        | 0.44          | 0.01  |
|             | 200                    | 22.7 $\pm$ 1.2        | 0.43          | 0.01  |

Таблица 12

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)  
Сорбент - стирсорб МОР 169, объем модельной смеси – 100 мл

| Вещество    | Масса сорбента, мг | Высота слоя, см | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 80                 | 1.8             | 10.0 $\pm$ 0.5        | 0.19          | 0.02  |
|             | 120                | 2.0             | 6.4 $\pm$ 1.0         | 0.23          | 0.04  |
|             | 180                | 2.4             | 3.1 $\pm$ 1.0         | 0.23          | 0.08  |
| Аценафтилен | 80                 | 1.8             | 60.6 $\pm$ 2.7        | 0.99          | 0.02  |
|             | 120                | 2.0             | 20.2 $\pm$ 1.0        | 0.35          | 0.02  |
|             | 180                | 2.4             | 13.8 $\pm$ 1.4        | 0.52          | 0.04  |
| Фенантрен   | 80                 | 1.8             | 54.6 $\pm$ 5.3        | 1.92          | 0.04  |
|             | 120                | 2.0             | 51.5 $\pm$ 1.3        | 0.49          | 0.01  |
|             | 180                | 2.4             | 45.0 $\pm$ 0.3        | 0.10          | 0.01  |
| Хризен      | 80                 | 1.8             | 35.7 $\pm$ 1.4        | 0.49          | 0.01  |
|             | 120                | 2.0             | 14.9 $\pm$ 1.0        | 0.36          | 0.02  |
|             | 180                | 2.4             | 9.7 $\pm$ 1.4         | 0.50          | 0.05  |

Таблица 13

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)  
 Сорбент - стирсорб МТ-65, объем модельной смеси – 100 мл, масса сорбента – 180 мг, скорость пропускания гексана через колонку – 2.5 мл/мин.

| Вещество    | Скорость пропускания модельной смеси через колонку, мл/мин | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 2.5  | 97.2+7.1              | 2.55          | 0.03  |
|             | 5.0  | 52.9+2.6              | 0.93          | 0.02  |
|             | 8.0  | 20.9+2.3              | 0.85          | 0.04  |
| Аценафтилен | 2.5  | 34.8+2.6              | 0.94          | 0.03  |
|             | 5.0  | 25.7+2.9              | 1.08          | 0.04  |
|             | 8.0  | 14.8+1.1              | 0.39          | 0.03  |
| Фенантрен   | 2.5  | 94.2+4.3              | 1.55          | 0.02  |
|             | 5.0  | 68.1+1.8              | 0.67          | 0.01  |
|             | 8.0  | 26.3+1.7              | 0.61          | 0.02  |
| Хризен      | 2.5  | 16.1+1.6              | 0.58          | 0.04  |
|             | 5.0  | 10.6+1.0              | 0.35          | 0.03  |
|             | 8.0  | 6.8+0.8               | 0.27          | 0.04  |

Таблица 14

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)  
 Сорбент - стирсорб MN 100, объем модельной смеси – 100 мл, масса сорбента – 180 мг, скорость пропускания гексана через колонку – 2.5 мл/мин.

| Вещество    | Скорость пропускания модельной смеси через колонку, мл/мин | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 2.5  | 96.3+6.6              | 2.37          | 0.02  |
|             | 5.0  | 32.3+1.7              | 0.62          | 0.02  |
|             | 8.0  | 20.5+1.8              | 0.68          | 0.03  |
| Аценафтилен | 2.5  | 33.3+4.2              | 1.51          | 0.04  |
|             | 5.0  | 28.1+1.9              | 0.70          | 0.03  |
|             | 8.0  | 18.2+1.0              | 0.36          | 0.02  |
| Фенантрен   | 2.5  | 95.8+4.6              | 1.65          | 0.02  |
|             | 5.0  | 49.0+6.0              | 2.22          | 0.05  |
|             | 8.0  | 11.9+1.3              | 0.48          | 0.04  |
| Хризен      | 2.5  | 18.9+1.6              | 0.58          | 0.03  |
|             | 5.0  | 15.6+1.7              | 0.19          | 0.05  |
|             | 8.0  | 3.6+0.5               | 0.61          | 0.04  |

Нами было проведено также исследование зависимости степени извлечения от скорости протекания реэкстрагента-гексана. Для этого гексан пропускали через слой сорбента с различными скоростями: 1.0, 2.5, 4.0 мл/мин. Результаты приведены в таблицах 15, 16. Полученные экспериментальные данные (таблицы 13-16) свидетельствуют, о том что наиболее полное поглощение исследуемых ПАУ сорбентом и эффективное извлечение этих веществ при смывании н-гексаном наблюдается при скорости пропускания водного раствора и растворителя 2.5 мл/мин.

Так как размеры частиц стирсорба МОР 169 намного меньше, чем у стирсорбов MN 100 и МТ-65, то для варьирования скорости пропускания воды и гексана требуются системы, создающие более высокое давление необходимое для пропускания их через колонку.

Поэтому нами был проведен эксперимент при одной скорости потока водного раствора и растворителя – 0.8 мл/мин.

Параметрические характеристики стирсорба МОР 169 делают его перспективным сорбентом для твердофазной экстракции при on-line или off-line вариантах сочетания этого метода экстракции с ВЭЖХ, газовой хроматографией или хромато-масс-спектрометрией.

Приведенные экспериментальные данные, свидетельствуют о том, что сверхштитые полистиролы - стирсорбы MN 100 и МТ-65 - являются подходящими адсорбентами для концентрирования фенантрена и нафталина при использовании в качестве растворителя н-гексана и соблюдении

Таблица 15

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)

Сорбент - стирсорб МТ - 65, объем модельной смеси – 100 мл, масса сорбента – 180 мг, скорость пропускания модельной смеси через колонку – 2.5 мл/мин.

| Вещество    | Скорость пропускания гексана через колонку, мл/мин | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 1.0  | 97.5±2.0              | 0.72          | 0.01  |
|             | 2.5  | 97.2±7.1              | 2.55          | 0.03  |
|             | 4.0  | 68.9±3.4              | 1.18          | 0.02  |
| Аценафтилен | 1.0  | 36.9±3.3              | 1.19          | 0.03  |
|             | 2.5  | 34.8±2.6              | 0.94          | 0.03  |
|             | 4.0  | 29.8±2.6              | 0.95          | 0.03  |
| Фенантрен   | 1.0  | 95.3±0.9              | 0.34          | 0.01  |
|             | 2.5  | 94.2±4.3              | 1.55          | 0.02  |
|             | 4.0  | 72.6±1.6              | 0.58          | 0.01  |
| Хризен      | 1.0  | 18.4±1.8              | 0.66          | 0.04  |
|             | 2.5  | 16.1±1.6              | 0.58          | 0.04  |
|             | 4.0  | 8.8±1.7               | 0.63          | 0.07  |

Результаты количественного анализа модельной смеси (n=5, P=0.95)  
 Сорбент - стирсорб MN 100, объем модельной смеси – 100 мл,  
 масса сорбента – 180 мг, скорость пропускания модельной  
 смеси через колонку – 2.5 мл/мин.

| Вещество    | Скорость пропускания гексана через колонку, мл/мин | Степень извлечения, % | $S_{\bar{x}}$ | $S_r$ |
|-------------|--|-----------------------|---------------|-------|
| Нафталин    | 1.0  | 95.8±2.4              | 0.88          | 0.01  |
|             | 2.5  | 96.3±6.6              | 2.37          | 0.02  |
|             | 4.0  | 79.4±1/8              | 0.66          | 0.01  |
| Аценафтилен | 1.0  | 32.7±3.3              | 1.20          | 0.04  |
|             | 2.5  | 33.3±4.2              | 1.51          | 0.04  |
|             | 4.0  | 24.8±2.0              | 0.79          | 0.03  |
| Фенантрин   | 1.0  | 96.3±2.1              | 0.75          | 0.01  |
|             | 2.5  | 95.8±4.6              | 1.65          | 0.02  |
|             | 4.0  | 51.4±1.7              | 0.60          | 0.01  |
| Хризен      | 1.0  | 19.2±2.0              | 0.74          | 0.04  |
|             | 2.5  | 18.9±1.6              | 0.58          | 0.03  |
|             | 4.0  | 7.2±1.5               | 0.55          | 0.07  |

следующих условий концентрирования: масса адсорбента в колонке не должна быть менее 180 мг, а объем смеси, пропущенной через колонку, не более 100 мл, а стирсорб MOP 169 является перспективным сорбентом при on-line или off-line сочетании твердофазной экстракции с хроматографическими методами анализа.

#### Основные выводы

1. Разработана оригинальная установка для концентрирования ПАУ при осуществлении экологического контроля за их содержанием в водах различного происхождения.. Подобраны оптимальные условия концентрирования: высота слоя, объем раствора, скорости пропускания водного раствора и реэкстрагента через колонку. Оптимальная высота слоя для стирсорбов MN 100 и MT-65 составляет 3.2 см, стирсорба MOP 169 – 2.4 см, объем растворителя н-гексана – 4 мл, скорости пропускания водного раствора и реэкстрагента через колонку, заполненную стирсорбом MN 100 или MT-65 – 2.5 мл/мин.
2. Впервые изучены адсорбционные свойства при концентрировании ПАУ из водных растворов отечественными синтетическими сверхсшитыми полистиролами типа «стирсорб». Показано, что стирсорбы MN 100 и MT-65 являются подходящими адсорбентами для концентрирования фенантрена и нафталина при проведении экологического контроля их содержания в водах; определены оптимальные условия концентрирования:

масса адсорбента в колонке - 180 мг, а объем смеси, пропущенной через колонку - 100 мл.

3. Установлено, что стирсорб МОР 169 является перспективным сорбентом для концентрирования аценафтилена и фенантрена при экологическом контроле их содержания в водах. Условия концентрирования: высота слоя сорбента - 1.8 см, при внутреннем диаметре сорбционной колонки 3.5 мм.
4. Разработана и адаптирована к реальным условиям газохроматографическая методика для экологического контроля бенз(а)пирена в талых водах. Методика предполагает использование капиллярных колонок и позволяет определять бенз(а)пирен в количествах  $10^{-12}$ г/л.
5. Адаптирована к реальным условиям методика для экологического контроля почв на содержание в них полиароматических углеводородов, таких как нафталин, аценафтилен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен, с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показана возможность обнаружения нормируемых в почве ПАУ на уровне 1нг/г.
6. Впервые осуществлен экологический анализ состояния загрязнения бенз(а)пиреном Октябрьского района города Самары на основании контроля его содержания в снежном покрове. Показано, что вблизи заводов и транспортных магистралей содержание бенз(а)пирена превышает предельно допустимый уровень, а вблизи р.Волги и зеленых массивов оно соответствует ПДК в воздухе.
7. Впервые осуществлен экологический анализ распространения ПАУ в почве Октябрьского района города Самары. Показано, что содержание бенз(а)пирена в почве ниже ПДК.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Nazarkina S.G., Bulanova A.V., Larionov O.G., Purygin P.P. Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Environment by LC and TLC./ 3-d International Symposium "Chromatography and Spectroscopy in Environmental Analysis and Environmental Toxicology".( Duesseldorf, Germany, March 24-25, 1998).P.166.
2. Назаркина С.Г., Михайлова О.К., Ларионов О.Г., Пурьгин П.П. Пробоподготовка и хроматографический контроль содержания полиароматических углеводородов в снежном покрове./ Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза. (Москва, Россия, апрель 13-17, 1998).С. 109.
3. Назаркина С.Г., Надопта Е.К./ Контроль содержания полиароматических углеводородов в воздушном бассейне промышленных районов хроматографическими методами./ Всероссийская научная конференция «Молодежь и химия»( Красноярск, Россия, 1998).С.20.
4. Назаркина С.Г., Пурьгин П.П. Определение бенз(а)пирена в одном из промышленных районов города Самары./ Международный семинар «Нелинейное моделирование и управление». (Самара, Россия, 30 сентября-1 октября, 1998).С. 96.

5. Тарасов Ю.С., Имашева Н.Б., Теряева Н.В., Пурыгин П.П., Назаркина С.Г. Медицинские аспекты проектирования и эксплуатации рекреационных зон на открытых водоемах./ 3-я Всероссийская научно-практическая конференция «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». (Санкт-Петербург, июнь 16-18, 1998). С. 326-332.
6. Назаркина С.Г., Буланова А.В. Концентрирование полиароматических углеводов методом твердофазной экстракции./ Всероссийский симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии. (Москва, Россия, апрель 12-16, 1999). С. 224.
7. Назаркина С.Г., Буланова А.В., Ларионов О.Г. Концентрирование ПАУ из жидких проб методом твердофазной экстракции./ Всероссийская конференция «Химический анализ веществ и материалов». (Москва, Россия, апрель 16-21, 2000). С. 298.
8. Назаркина С.Г., Буланова А.В., Пурыгин П.П. Определение полиароматических углеводов в почве с использованием ВЭЖХ./ Всероссийская конференция «Химический анализ веществ и материалов». (Москва, Россия, апрель 16-21, 2000). С. 129.
9. Назаркина С.Г., Буланова А.В., Пурыгин П.П., Ларионов О.Г. Хроматографический анализ полиароматических углеводов в снежном покрове.// Заводская Лаборатория (диагностика материалов). 2000. № 8. С.14-18.
10. Назаркина С.Г., Буланова А.В., Ларионов О.Г. Твердофазная экстракция полиароматических углеводов с использованием полимерных сорбентов.// ЖАХ. в печати
11. Назаркина С.Г., Буланова А.В., Пурыгин П.П., Ларионов О.Г. Капиллярная газовая хроматография в экологическом контроле талых вод.// Вестник СамГУ.2000. №2.С. 81-85.

ЛП №020316 от 04.12.96. Подписано в печать 15.05. 2000. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 406. Издательство «Самарский университет». УОП СамГУ ПЛД № 67-43 от 19.02.98.