

На правах рукописи



ГАЛАКТИОНОВА ЕЛЕНА БОРИСОВНА

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ**

02.00.02 – Аналитическая химия

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

Казань 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Башкирского государственного университета и в ГУ Управление государственного аналитического контроля (УГАК) Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кудашева Флорида Хусаиновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Будников Герман Константинович

кандидат химических наук
Абульханов Альфред Гильманович

Ведущая организация: Самарский государственный университет

Защита состоится 24 декабря 2009 г. в 14 час. 30 мин. на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета. С авторефератом можно ознакомиться на сайте КГУ (www.ksu.ru)

Автореферат диссертации разослан «_____» ноября 2009 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент

Казымова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из быстро развивающихся направлений аналитической химии является экоаналитика. В соответствии с Водным кодексом, вступившем в действие в 2006 году, обязательным объектом мониторинга стали донные отложения. Аккумулируя загрязняющие вещества и являясь средой, менее динамичной по сравнению с водной, донные отложения могут использоваться в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения водного объекта. Сведения о содержании летучих органических соединений (ЛОС) в донных отложениях в литературе крайне ограничены, однако отмечается, что эти вещества могут накапливаться вблизи длительно воздействующих источников загрязнения, создавая тем самым серьезную угрозу для бентоса и водной экосистемы в целом. К летучим веществам относятся хлорированные и ароматические углеводороды, такие как хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол, толуол и ряд других. Для части из них доказана канцерогенная активность. Шестьдесят соединений этого класса в США и в странах Европейского Сообщества включены в список приоритетных загрязняющих веществ воды.

Проблема загрязнения воды и донных отложений летучими органическими соединениями актуальна и для Республики Башкортостан, поскольку на ее территории находится ряд крупных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, в том числе по производству хлорорганической продукции, которые сбрасывают свои сточные воды в р. Белую – главную водную артерию республики.

Получить достоверные сведения о содержании органических соединений, обладающих высокой летучестью, в донных отложениях достаточно трудно, так как донные отложения являются специфическим природным объектом, сложным для анализа. Общепризнанным методом определения ЛОС в объектах любого агрегатного состояния является газохроматографический анализ с использованием различных типов детекторов, в том числе масс-селективного. Следует отметить, что масс-спектрометрическое детектирование применяется в 15-20 % методов, принятых ЕРА для определения различных примесей в воде, и особенно рекомендуется при необходимости подтверждения правильности идентификации компонентов.

Существующая в России в настоящее время методика определения ЛОС в донных отложениях основана на использовании газожидкостного хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и предназначена для анализа небольшого перечня ингредиентов. Поэтому разработка метода, обеспечивающего определение широкого спектра летучих соединений, надежность их идентификации и точность определения, является актуальной задачей.

Цель работы: разработка способа количественного определения летучих органических соединений в донных отложениях, включающего в себя статический парофазный анализ в сочетании с хромато-масс-спектрометрией, и позволяющего одновременно определять 51 ингредиент.

Задачи исследования:

- идентифицировать летучие органические соединения по масс-спектрам, установить характеристические ионы и параметры удерживания;
- подобрать временные окна – интервалы времени для селективного ионного детектирования этих соединений;
- изучить влияние степени увлажнения образцов донных отложений, введения минеральной соли, продолжительности ультразвуковой обработки, температуры и времени термостатирования пробы на чувствительность парофазного анализа летучих органических соединений и найти их рабочие значения;
- разработать и аттестовать методику количественного определения летучих органических соединений в донных отложениях (рассчитать показатели точности, правильности и прецизионности);
- применить аттестованную методику для оценки степени загрязненности р. Белой летучими органическими соединениями.

Научная новизна:

1. Разработан способ анализа донных отложений на содержание летучих органических соединений, основанный на парофазной экстракции с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением каждого компонента.
2. Идентифицированы ароматические соединения, хлорированные и бромированные алифатические и ароматические углеводороды в смеси (51 ингредиент) по масс-спектрам, установлены характеристические ионы и параметры удерживания, выбраны временные окна для селективного ионного детектирования этих соединений.
3. С помощью техники селективного ионного детектирования повышена чувствительность и селективность определения соединений с близкими временами удерживания.
4. Установлены рабочие параметры парофазного анализа для хромато-масс-спектрометрического определения летучих органических соединений в донных отложениях.
5. Предложены интегральные критерии для оценки степени загрязненности донных отложений р. Белой летучими органическими соединениями (суммарный показатель загрязнения и химические ассоциации).

Практическая значимость:

1. Разработана, аттестована, внесена в Федеральный реестр и внедрена в практику экоаналитического мониторинга методика выполнения измерения массовых концентраций летучих органических соединений в донных отложениях методом статического парофазного анализа в сочетании с хромато-масс-спектрометрией (ФР.1.31.2009.06313).

2. Проведена оценка загрязненности донных отложений р. Белой летучими органическими соединениями по интегральным критериям. Установлена зависимость степени загрязнения от антропогенной насыщенности территорий. Показана возможность использования химических ассоциаций летучих органических соединений в донных отложениях для установления источника их поступления в водный объект.

3. Установлен перечень приоритетных летучих органических соединений, загрязняющих р. Белую на всей исследованной акватории. Это ароматические углеводороды – бензол, хлорбензол, толуол, другие алкилбензолы и хлорированные алифатические углеводороды – дихлорэтан, трихлорпропан, тетрахлорэтилен и другие, локализованные в районе г. Стерлитамака.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006» (Самара, 2006); I Всероссийской конференции Лабораторно-техническое и методическое обеспечение аналитического контроля в области охраны окружающей среды «Экомониторинг – 2006» (Санкт-Петербург, 2006); Международной научно-технической конференции «Наука – Образование – Производство в решении экологических проблем» (Уфа, 2006); II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России – 2007» (Краснодар, 2007); I Межрегиональном Экологическом форуме экологов Прикамья «Экология Прикамья» (Набережные Челны, 2007); V Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Экология-2008), (Уфа, 2008).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 научных работах, в том числе две – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Структура работы. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов, библиографического списка из 134 наименований, содержит 27 таблиц, 14 рисунков и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана необходимость мониторинга летучих органических соединений в водных объектах, актуальность разработки метода их определения в донных отложениях. Определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор) приведены физико-химические свойства летучих органических соединений, источники поступления и содержание в воде и донных отложениях, показана роль донных отложений в водном объекте, рассмотрены существующие методы и методики анализа ЛОС.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследования.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись реальные образцы донных отложений, отобранные на различных участках р. Белой:

- донные отложения, в которых присутствовали летучие органические соединения, – для изучения параметров, влияющих на чувствительность парофазного анализа;

- донные отложения, не содержащие ЛОС, – для разработки методики и наработки массива данных с целью метрологической аттестации. На их основе готовили стандартные образцы донных отложений с внесением различных количеств определяемых компонентов в виде раствора калибровочной смеси фирмы “Supelco”, состоящей из бензола, толуола, бромбензола, бромформа, бромдихлорметана, бромхлорметана, бутилбензола, втор-бутилбензола, трет-бутилбензола, гексахлорбутадиена, дибромметана, дибромхлорметана, 1,2-дибромэтана, 1,2-дихлорпропана, 1,3-дихлорпропана, 1,2,3-трихлорпропана, 1,2-дибром-3-хлорпропана, 1,1-дихлорпропена, цис-1,3-дихлорпропена, транс-1,3-дихлорпропена, 1,2-дихлорбензола, 1,3-дихлорбензола, 1,4-дихлорбензола, 1,1-дихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтена, транс-1,2-дихлорэтена, цис-1,2-дихлорэтена, изопропилбензола, 4-изопропилтолуола, м(п)-ксилолов, о-ксилола, хлорбензола, этилбензола, пропилбензола, 2-хлортолуола, 4-хлортолуола, нафталина, тетрахлорэтилена (перхлорэтилена), 1,1,1,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, трихлорэтилена, 1,2,4-триметилбензола, 1,3,5-триметилбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,2,3-трихлорбензола, 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана, хлористого метилена, хлороформа, четыреххлористого углерода.

Количественное определение летучих органических соединений проводили методом внутреннего стандарта.

При аттестации методики для обработки массива полученных данных использовали методы математической статистики.

Для оценки загрязненности р. Белой летучими органическими соединениями в качестве объектов использовались пробы поверхностной воды и донных отложений, отобранные одновременно в одном и том же створе реки.

Пробы воды и донных отложений отбирали согласно требованиям нормативных документов.

Аналитические работы проводили на хромато-масс-спектрометрической системе GCMS-QP2010 фирмы “Shimadzu” (Япония), включающей газовый хроматограф, квадрупольный масс-спектрометрический детектор, автосамплер АОС-5000 и приставку для парофазного анализа, состоящую из термостата для поддержания температуры на определенном уровне и обогреваемого шприца.

Анализ поверхностных вод на содержание летучих органических соединений выполняли в соответствии с методикой ФР.1.31.2005.01411.

В третьей главе содержатся результаты работы и их обсуждение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия хромато-масс-спектрометрического определения и статического парофазного анализа летучих органических соединений в донных отложениях

Подбор условий хроматографического разделения и установление времен удерживания летучих соединений проводили на капиллярной колонке средней полярности VOCOL (60m x 0,32mm x 1,8µm) фирмы “Supelco” в режиме

сканирования полного ионного тока, анализируя образец донных отложений с внесенной калибровочной смесью (стандартный образец).

Ввод пробы осуществляли с использованием лайнера Splitless с малым внутренним объемом. Хроматографическое разделение проводили при следующих условиях:

- объем отбираемой паровой фазы – 1 см³;
- температура шприца – 100 °С;
- скорость ввода пробы в газовый хроматограф – 1 см³/сек;
- режим ввода с делением потока (коэффициент деления – 3,0);
- температура инжектора – 230 °С;
- программирование температуры хроматографа: 35 °С в течение 2 мин, нагрев до 140°С со скоростью 6°С/мин, нагрев до 210 °С/мин со скоростью 4 °С/мин;
- расход газа-носителя – 1,5 см³/мин;
- температура ионного источника – 200 °С;
- энергия ионизирующих электронов – 70 эВ;
- температура интерфейса – 230 °С.

Хроматограмма стандартного образца донных отложений, снятая по полному ионному току, представлена на рис. 1.

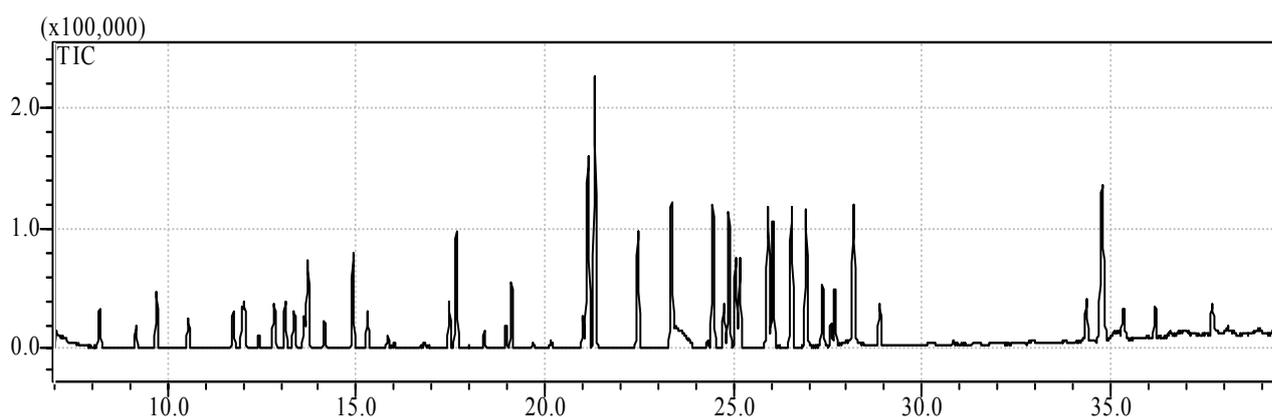


Рис. 1 Хроматограмма образца донных отложений с внесенными ЛОС (0,1 мг/кг), снятая по полному ионному току

1–1,1-дихлорэтан, 2–хлористый метилен, 3–транс-1,2-дихлорэтан, 4–1,1-дихлорэтан, 5–цис-1,2-дихлорэтан, 6–хлороформ, 7–бромхлорметан, 8–1,1,1-трихлорэтан, 9–1,1-дихлорпропен, 10–четырёххлористый углерод, 11–1,2-дихлорэтан, 12–бензол, 13–трихлорэтилен, 14–1,2-дихлорпропан, 15–бромдихлорметан, 16–цис-1,3-дихлорпропен, 17–дибромметан, 18–транс-1,3-дихлорпропен, 19–толуол, 20–1,1,2-трихлорэтан, 21–1,3-дихлорпропан, 22–тетрахлорэтилен, 23–дибромхлорметан, 24–1,2-дибромэтан, 25–хлорбензол, 26–этилбензол, 27–1,1,1,2-тетрахлорэтан, 28–м,п-ксилолы, 29–о-ксилол, 30–изопропилбензол, 31–бромформ, 32–1,1,2,2-тетрахлорэтан, 33–1,2,3-трихлорпропан, 34–пропилбензол, 35–бромбензол, 36–1,3,5-триметилбензол, 37–2-хлортолуол, 38–4-хлортолуол, 39–трет-бутилбензол, 40–1,2,4-триметилбензол, 41–втор-бутилбензол, 42–4-изопропилтолуол, 43–1,3-дихлорбензол, 44–1,4-дихлорбензол, 45–бутилбензол, 46–1,2-дихлорбензол, 47–1,2-дибром-3-хлорпропан, 48–1,2,4-трихлорбензол, 49–гексахлорбутадиен, 50–нафталин, 51–1,2,3-трихлорбензол

Идентификацию определяемых веществ выполняли путем сравнения полученных масс-спектров в стандартном образце с масс-спектрами эталонов, взятых из библиотеки масс-спектрометра.

Режим сканирования полного ионного тока не обеспечивал достаточной чувствительности для большинства хлорированных соединений (пики 7, 15-18, 20, 23 и др.) даже при высоких концентрациях (рис. 1). К тому же некоторые определяемые соединения имеют близкие или одинаковые времена удерживания (рис. 2).

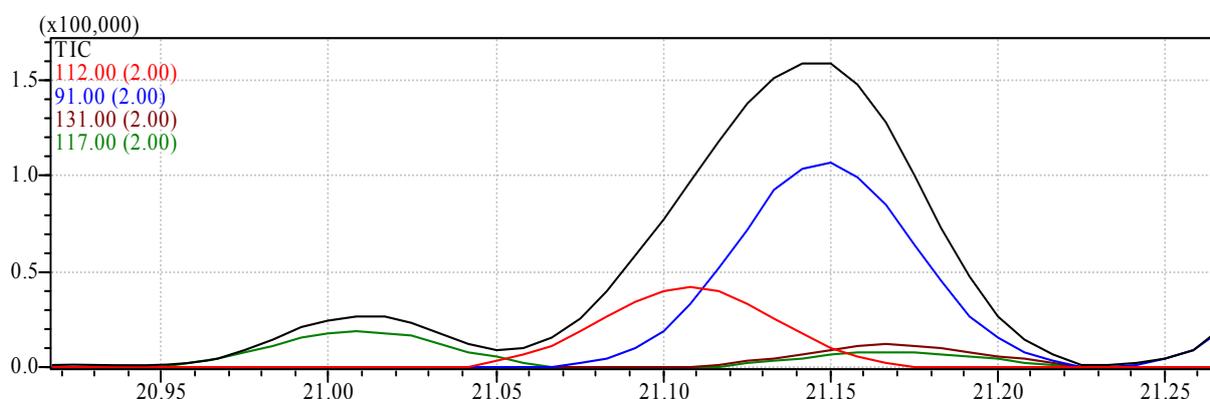


Рис.2 Фрагмент хроматограммы (пики 25-27), зарегистрированной по полному ионному току и масс-хроматограммы по току ионов с m/z 117, m/z 112, m/z 91 и m/z 131, характерных для хлорбензола-d5 (внутренний стандарт), хлорбензола (25), этилбензола (26) и 1,1,1,2-тетрахлорэтана (27)

Устранить эти недостатки возможно с помощью селективного ионного детектирования, заключающегося в том, что исходя из времени удерживания определяемых соединений, устанавливаются временные окна – интервалы времени, в каждом из которых регистрируется не более 2-4 характеристических ионов.

Для регистрации выбирали характеристические ионы, имеющие высокую интенсивность в масс-спектре и в наибольшей степени характеризующие определяемое соединение (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические ионы хлорбензола-d5, хлорбензола, этилбензола и 1,1,1,2-тетрахлорэтана

Соединение	Брутто-формула	Мол. масса	Характеристические ионы m/z (I, %)*	Регистрируемый ион
Хлорбензол-d5 (внутренний стандарт)	C_6ClD_5	117	117(100), 82(77), 52(41), 54(39), 119(32), 40(15), 38(9), 76(9), 50(8), 118(6)	117
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112	112(100), 77(45), 114(32), 51(12), 50(9), 113(6), 38(5), 75(4), 74(4), 56(3)	112, 114
Этилбензол	C_8H_{10}	106	91(100), 106(28), 51(11), 65(11), 77(9), 78(8), 92(7), 39(7), 50(6), 105(6)	91
1,1,1,2-тетрахлорэтан	$C_2H_2Cl_4$	166	133(100), 131(99), 117(77), 119(74), 95(35), 135(31), 121(23), 97(23), 61(19), 26(16)	131

*I – интенсивность характеристического иона

Времена удерживания летучих органических соединений и внутренних стандартов, регистрируемые характеристические ионы, временные окна, а также номера масс-спектров соединений по номенклатуре “Chemical Abstracts” (№ CAS) приведены в табл. 2.

Хромато-масс-спектрометрические параметры летучих органических соединений и внутренних стандартов и номера масс-спектров по номенклатуре "Chemical Abstracts"

№	Определяемый ингредиент	№ CAS	Времена удерживания, мин	Характеристические ионы	Временные окна, мин
1	1,1-Дихлорэтен	75-35-4	8,21	96, 98	7.10 – 8.70
2	Хлористый метилен	75-09-2	9,18	84, 49	8.70 – 9.45
3	транс-1,2-Дихлорэтен	156-60-5	9,74	96, 98	9.45 – 10.20
4	1,1-Дихлорэтан	75-34-3	10,59	63, 65	10.20 – 11.20
5	цис-1,2-Дихлорэтен	156-59-2	11,78	96	11.20 – 12.28
	Пентафторбензол	363-72-4	12,00	168	
6	Хлороформ	67-66-3	12,07	83	12.28 – 12.65
7	Бромхлорметан	74-97-5	12,44	130, 128	
8	1,1,1-Трихлорэтан	71-55-6	12,85	97	12.65 – 13.53
9	1,1-Дихлорпропен	563-58-6	13,14	110, 112	
10	Четыреххлористый углерод	56-23-5	13,38	117	
11	1,2-Дихлорэтан	107-06-2	13,70	62	13.53 – 14.00
12	Бензол	71-43-2	13,75	78	
	1,4-Дифторбензол	540-36-3	14,19	114	14.00 – 14.60
13	Трихлорэтилен	79-01-6	14,94	130, 132	14.60 – 15.60
14	1,2-Дихлорпропан	78-87-5	15,32	63, 76	
15	Бромдихлорметан	75-27-4	15,85	83, 85	15.60 – 16.40
16	цис-1,3-Дихлорпропен	10061-01-5	15,95	75, 77	
17	Дибромметан	74-95-3	16,02	93, 174	
18	транс-1,3-Дихлорпропен	10061-02-6	16,95	75, 77	16.40 – 17.20
19	Толуол	108-88-3	17,68	91	17.20 – 18.10
20	1,1,2-Трихлорэтан	79-00-5	18,42	97, 99	18.10 – 18.70
21	1,3-Дихлорпропан	142-28-9	19,00	76, 78	18.70 – 19.40
22	Тетрахлорэтилен	127-18-4	19,15	166, 164	
23	Дибромхлорметан	124-48-1	19,71	129, 127	19.40 – 19.95
24	1,2-Дибромэтан	106-93-4	20,19	107, 109	19.95 – 20.60
	Хлорбензол-d5	3114-55-4	21,04	117	20.60 – 21.70
25	Хлорбензол	108-90-7	21,14	112, 114	
26	Этилбензол	100-41-4	21,18	91	
27	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	630-20-6	21,20	131	
28	м(п)-Ксилолы	108-38-3	21,35	91	
29	о-Ксилол	95-47-6	22,50	91	21.70 – 23.10
30	Изопропилбензол	98-82-8	23,39	105	23.10 – 24.15
31	Бромоформ	75-25-2	23,66	173	
32	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	79-34-5	23,92	83	
33	1,2,3-Трихлорпропан	96-18-4	24,34	75, 110	24.15 – 24.60
34	Пропилбензол	103-65-1	24,48	91, 120	
35	Бромбензол	108-86-1	24,78	156, 158	24.60 – 25.70
36	1,3,5-Триметилбензол	108-67-8	24,91	105, 120	
37	2-Хлортолуол	95-49-8	25,09	91, 126	
38	4-Хлортолуол	106-43-4	25,20	91, 126	
39	трет-Бутилбензол	98-06-6	25,95	119, 91	25.70 – 26.30
40	1,2,4-Триметилбензол	95-63-6	26,08	120	
41	втор-Бутилбензол	136-98-8	26,57	105	26.30 – 27.20
42	4-Изопропилтолуол	99-87-6	26,95	119, 134	
43	1,3-Дихлорбензол	541-73-1	27,40	146, 148	27.20 – 27.95
	1,4-Дихлорбензол-d4	3855-82-1	27,62	152, 150	
44	1,4-Дихлорбензол	106-46-7	27,72	146, 148	
45	Бутилбензол	104-51-8	28,22	91	27.95 – 28.55
46	1,2-Дихлорбензол	95-50-1	28,91	146, 148	28.55 – 29.30
47	1,2-Дибром-3-хлорпропан	96-12-8	31,47	155, 157	29.30 – 34.00
48	1,2,4-Трихлорбензол	120-82-1	34,40	180, 182	34.00 – 35.00
49	Гексахлорбутадиен	87-68-3	34,79	225, 227	
50	Нафталин	91-20-3	35,38	128	35.00 – 40.00
51	1,2,3-Трихлорбензол	87-61-6	36,20	180, 182	

На рис. 3 представлена хроматограмма стандартного образца донных отложений, снятая в режиме селективного ионного детектирования.

Рис. 3 Хроматограмма образца донных отложений с внесенными ЛОС (0,1 мг/кг), снятая в режиме сканирования отдельных ионов

Таким образом, селективное ионное детектирование позволило на порядок повысить чувствительность, поскольку в данном случае время затрачивается только на измерение ионного тока, соответствующего выбранным значениям масс, а также надежно определить количественное содержание веществ, имеющих близкие или одинаковые времена удерживания.

Для выбора рабочих условий парофазного анализа ЛОС использовали влажные донные отложения, полученные после отделения от них иловой воды путем отстаивания и декантирования. Образец донных отложений со стабильным содержанием определяемых компонентов массой 2 г помещали во флакон вместимостью 20 см³, герметично укупоривали и анализировали в различных условиях.

В качестве параметров, оказывающих влияние на чувствительность парофазного анализа донных отложений, исследованы:

- увлажненность пробы (объем бидистиллированной воды, используемой для увлажнения – 0, 5, 10, 15 см³);
- введение высаливателя – минеральной соли NaCl (0, 1, 1,5, 2, 3, 4 г)
- продолжительность ультразвуковой обработки (0, 10, 20, 30 мин);
- температура термостатирования пробы (75, 80, 85, 90, 95, 100 °С);
- время установления равновесия между паровой и анализируемыми фазами (от 5 до 60 мин с шагом 5, от 60 до 120 мин с шагом 30).

Влияние каждого параметра на извлечение ЛОС из матрицы оценивали по изменению площади пика на хроматограмме присутствующих в пробе компонентов или изменению их концентрации.

При увлажнении пробы донных отложений ослабляются связи сорбированных веществ с матрицей донных осадков, что способствует улучшению десорбции и переходу летучих компонентов в водную фазу. В свою очередь, увеличение объема воды, взятой для увлажнения, приводит к уменьшению объема паровой фазы, а, следовательно, к повышению концентрации компонентов в ней.

Зависимость площади пика некоторых ЛОС от объема воды, используемой для увлажнения пробы, представлена на рис. 4, из которого следует, что

максимальная площадь пика наблюдалась при увлажнении образца донных отложений 15 см^3 бидистиллированной воды.

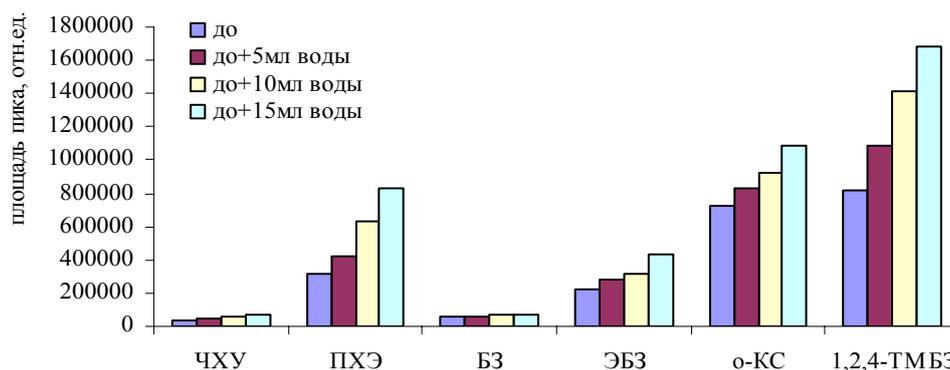


Рис. 4 Зависимость площади пика ЛОС от объема бидистиллированной воды
 ЧХУ – четыреххлористый углерод, БЗ – бензол, ПХЭ – перхлорэтилен, ЭБЗ – этилбензол,
 о-КС – орто-ксилол, 1,2,4-ТМБЗ – 1,2,4-триметилбензол

Все дальнейшие исследования выполнялись с пробами донных отложений, увлажненными 15 см^3 воды.

Известно, что при определении ЛОС в воде добавление минеральной соли повышает чувствительность парофазного анализа за счет снижения коэффициента распределения компонентов между водной и газовой фазой ($K=C_L/C_G$). Для исследования влияния высаливателя на чувствительность при анализе ЛОС в донных отложениях проводили эксперименты с добавлением различного количества минеральной соли (рис. 5).

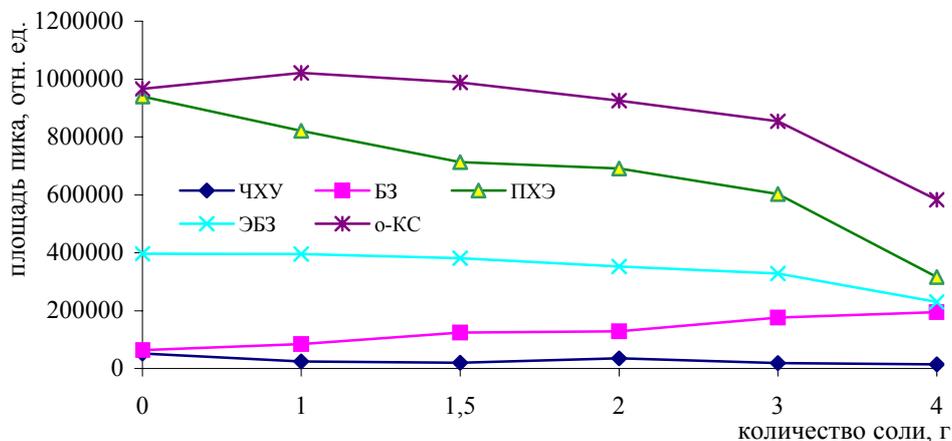


Рис. 5 Зависимость площади пика ЛОС от количества добавленной соли при анализе донных отложений

Из рисунка видно, что введение соли не привело к повышению чувствительности анализа, более того с увеличением ее количества площади пиков уменьшались. Вероятной причиной этого является замедление процессов десорбции ЛОС из донных отложений вследствие насыщения солью водной матрицы.

Проведенные эксперименты по изучению воздействия ультразвуковой обработки пробы также не оказали заметного влияния на извлечение ЛОС (рис. 6).

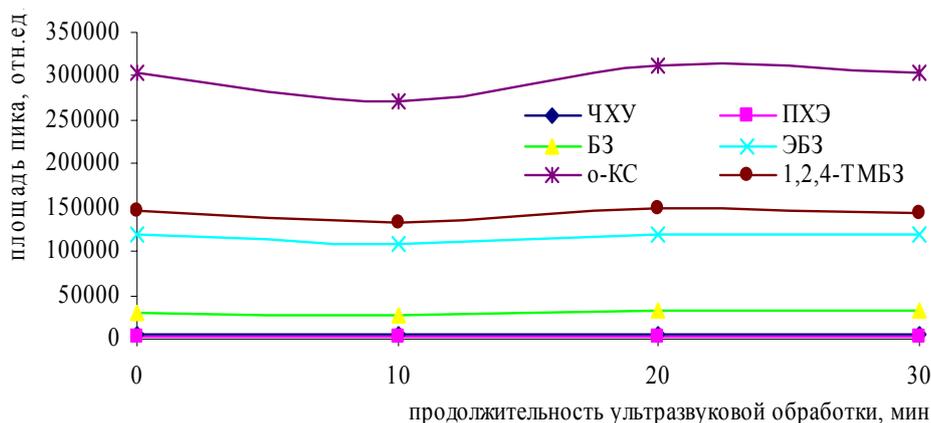


Рис. 6 Зависимость площади пика ЛОС от продолжительности ультразвуковой обработки пробы донных отложений

Одним из определяющих факторов ПФА является установление равновесия между паровой и анализируемой фазами. Время его достижения зависит от скорости десорбции, обусловленной медленной миграцией сорбированных веществ из микропор адсорбента (донных отложений) в водную фазу, и является лимитирующей стадией по отношению к уравниванию между жидкой и газовой фазами. Если медленная десорбция обусловлена процессом диффузии, то единственным способом ее ускорения является повышение температуры. Кроме того, коэффициент распределения между водной и паровой фазами зависит от температуры.

Следовательно, с повышением температуры должно уменьшаться время установления равновесия и повышаться чувствительность анализа.

Зависимость площади пика от температуры термостатирования приведена на рис. 7.

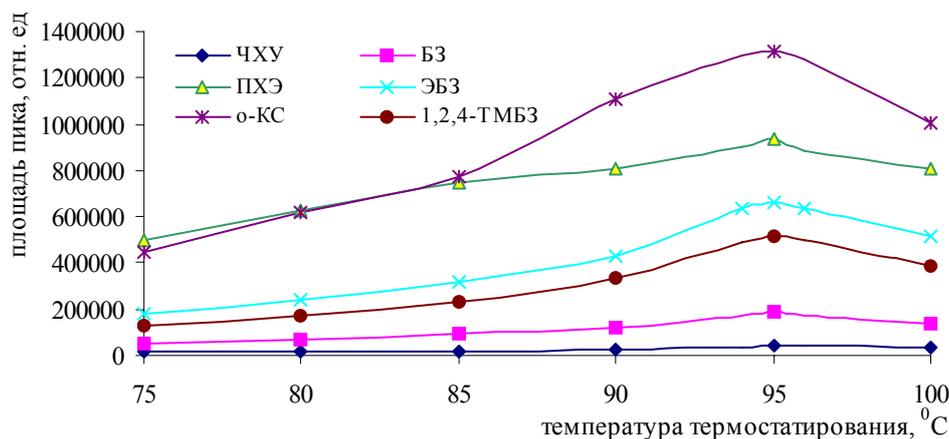


Рис. 7 Зависимость площади пика ЛОС от температуры термостатирования пробы донных отложений

Максимальные площади пиков наблюдались при температуре 95 °C. Поэтому изучение влияния времени термостатирования (с одновременным встряхиванием) пробы донных отложений на установление равновесия проводили при температуре 95 °C (рис. 8).

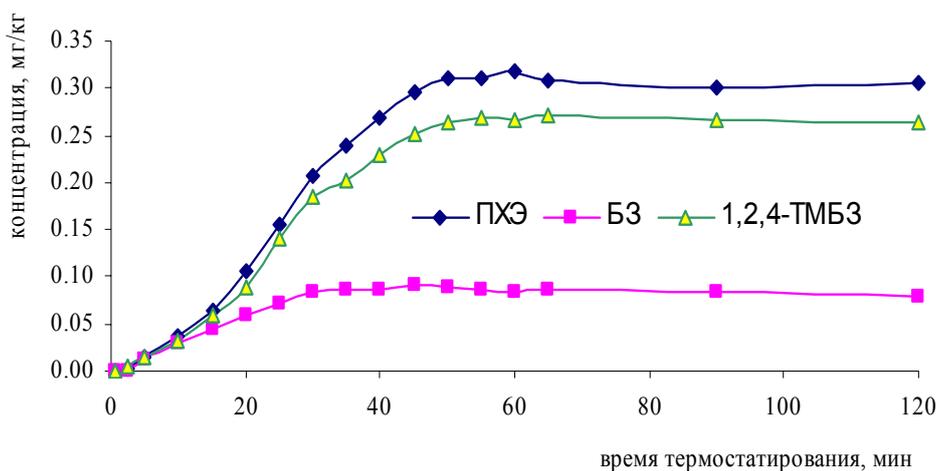


Рис. 8 Влияние времени термостатирования увлажненной пробы донных отложений на установление равновесия

Из рисунка видно, что равновесие достигается после 45-50 мин выдерживания пробы при 95 °С.

На основе полученных экспериментальных данных приняты следующие рабочие условия проведения статического парофазного анализа летучих органических соединений: навеска донных отложений – 2 г, объем воды для увлажнения образца – 15 см³, температура термостатирования – 95 °С, время установления равновесия в пробе – 50 мин.

Выбранные условия извлечения ЛОС из донных отложений с помощью парофазной экстракции и их хромато-масс-спектрометрического разделения и детектирования положены в основу методики выполнения измерений массовых концентраций этих соединений.

Аттестация методики выполнения измерения массовых концентраций летучих органических соединений (51 ингредиента) в донных отложениях методом хромато-масс-спектрометрии в сочетании с парофазным анализом

Аттестация методики предусматривает получение характеристик погрешности выполнения измерений, т.е. показателей качества методики анализа, под которыми подразумевают точность, правильность и прецизионность (повторяемость и воспроизводимость). Оценку показателей проводили с применением метода стандартных образцов.

Для приготовления стандартных образцов использовали высушенные донные отложения различного состава (илистые, песчано-илистые, песчано-глинистые), не содержащие определяемых компонентов.

Стандартные образцы (образцы для оценивания (ОО)) готовили путем внесения калибровочной смеси ЛОС в донные отложения, создавая концентрацию каждого ингредиента: 0,006, 0,030, 0,375 и 1,0 мг/кг, и анализировали в соответствии с методикой в условиях внутрилабораторной воспроизводимости. Для каждой концентрации получали серию из 10 результатов, выполненных в условиях повторяемости. Число параллельных

определений при получении результата анализа равнялось двум ($n=2$). Показатели качества методики анализа рассчитывали при доверительной вероятности $P=0,95$.

Содержание ЛОС в донных отложениях определяли с использованием метода внутреннего стандарта. Поскольку методика предусматривает одновременный анализ большого числа ингредиентов, в качестве внутренних стандартов использовали несколько веществ – смесь фирмы “Supelco”, состоящую из пентафторбензола, 1,4-дифторбензола, хлорбензола-d5 и 1,4-дихлорбензола-d4.

Для количественного определения содержания ингредиентов с 1 по 10 (табл. 2) в качестве внутреннего стандарта используется пентафторбензол, ингредиентов с 11 по 18 – дифторбензол, с 19 по 33 – хлорбензол-d5, с 34 по 51 – 1,4-дихлорбензол-d4.

Оценивание характеристик погрешности разработанной методики с помощью стандартных образцов показано на примере трихлорэтилена (табл. 3).

При аттестации установлены следующие характеристики погрешности методики выполнения измерений массовых концентраций летучих органических соединений:

- показатель повторяемости – 13-19 %;
- показатель воспроизводимости – 21-28 %;
- показатель правильности – 14-18 %;
- показатель точности (границы, в которых находится погрешность определения) – 44-60 %.

Диапазон измерения массовых концентраций летучих органических соединений в донных отложениях по методике составляет 0,004-2,5 мг/кг сухого вещества.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан способ определения летучих органических соединений в донных отложениях, в основу которого положены статический парофазный анализ и хромато-масс-спектрометрия, обеспечивающие одностадийную процедуру подготовки пробы к анализу, необходимый предел обнаружения без каких-либо приемов концентрирования, надежную идентификацию и количественное определение.

Разработанная методика занесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2009.06313).

Методика внедрена в лаборатории Управления государственного аналитического контроля Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан и использована при исследовании загрязненности донных отложений р. Белой.

Таблица 3

Оценивание характеристик погрешности методики выполнения измерения трихлорэтилена с помощью метода стандартных образцов

Содержание в ОО, мг/кг	Погрешность аттест. знач-ия ОО	Номер измерения	Результаты единичных анализов, полученных в условиях повторяемости, мг/кг		Сред- нее ариф- метич- еское рез-тов мг/кг	Выбороч- ная дис- персия рез-тов в условиях повторя- емости	СКО рез-тов в условиях повторя- емости, мг/кг (%)	Предел повто- ряе- мости, мг/кг (%)	Дисперсия рез-тов анализа в условиях воспро- изводи- мости, мг/кг	СКО рез-тов в условиях воспро- изводи- мости, мг/кг (%)	Предел восп- роиз- води- мости, мг/кг (%)	Оценка система- тичес- кой погреш- ности, мг/кг	Показатель правиль- ности для P=0,95, мг/кг (%)	Пока- затель точ- ности для P=0,95, мг/кг (%)
			1	2										
		1	0,0200	0,0220	0,0210	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_{r,m}(\Delta)$		$7,225 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_{R,m}(\Delta)$			$1,96\sigma_m(\Delta_c)$	$1,96\sigma_m(\Delta)$
		2	0,0210	0,0280	0,0245	$2,45 \cdot 10^{-5}$			$2,5 \cdot 10^{-5}$					
		3	0,0250	0,0270	0,0260	$0,2 \cdot 10^{-5}$			$1,225 \cdot 10^{-5}$					
		4	0,0250	0,0290	0,0270	$0,8 \cdot 10^{-5}$			$0,625 \cdot 10^{-5}$					
0,030	0,0009	5	0,0260	0,0310	0,0285	$1,25 \cdot 10^{-5}$			$0,1 \cdot 10^{-5}$					
		6	0,0260	0,0340	0,0300	$3,2 \cdot 10^{-5}$			$0,025 \cdot 10^{-5}$					
		7	0,0280	0,0340	0,0310	$1,8 \cdot 10^{-5}$			$0,225 \cdot 10^{-5}$					
		8	0,0330	0,0350	0,0340	$0,2 \cdot 10^{-5}$			$2,025 \cdot 10^{-5}$					
		9	0,0330	0,0370	0,0350	$0,8 \cdot 10^{-5}$			$3,025 \cdot 10^{-5}$					
		10	0,0340	0,0420	0,0380	$3,2 \cdot 10^{-5}$			$7,225 \cdot 10^{-5}$					
					$\Sigma =$	$\Sigma =$	$1,41 \cdot 10^{-5}$		$\Sigma =$	$2,689 \cdot 10^{-5}$		0,0005	0,0000027	0,005
					0,2950	$14,1 \cdot 10^{-5}$	0,00375	0,0104	$24,2 \cdot 10^{-5}$	0,0052		0,000003	0,0016398	0,011
					0,0295		12,7	35,3		0,00622	0,0172	$t_m = 0,305$	0,0032140	36,1
									21,1	58,4	$t_{таб} = 2,26$	10,9		
Проверка выборочных дисперсий на однородность по критерию Кохрена: $G_{рас} = 0,22695$, $G_{таб} = 0,602$ при $v = 2 - 1 = 1$, $f = L = 10$, т.к. $G_{рас} < G_{таб}$, то выборочная дисперсия 6 и 10 результата измерений не исключается											$\Theta_m = 0$	0,0000039	0,007	
													0,0019677	0,013
													0,0038568	43,4
													13,1	

Исследование и оценка загрязненности р. Белой летучими органическими соединениями

Река Белая протекает через 15 административных районов и 10 городов Республики Башкортостан и имеет протяженность около 1430 км. Различная степень насыщенности промышленного производства и сельского хозяйства в городах и районах республики, изменение водности реки вдоль по течению предопределяют разную по интенсивности и характеру техногенную нагрузку.

Исследования загрязненности р. Белой летучими органическими соединениями включали анализ поверхностной воды и донных отложений и проводились в 25 пунктах наблюдения в 2004-2008 г.г. Створы наблюдения выбирали таким образом, чтобы оценить влияние городов и административно-хозяйственных территорий на загрязненность р. Белой этими соединениями.

Места отбора проб донных отложений выбирали, ориентируясь на конкретные природные условия. Это были зоны, наиболее спокойные в гидродинамическом отношении и благоприятные для накопления осадков: прибрежные участки реки, участки, заросшие водной растительностью, различные углубления дна, а также небольшие заливы. Всего было отобрано и проанализировано 120 проб воды и более 60 проб донных отложений.

В результате проведенных исследований в поверхностной воде и донных отложениях р. Белой обнаруживалось до 25 летучих соединений, представленных ароматическими и хлорированными алифатическими углеводородами.

На рис. 9 приведено суммарное содержание летучих органических соединений в воде исследованных створов.

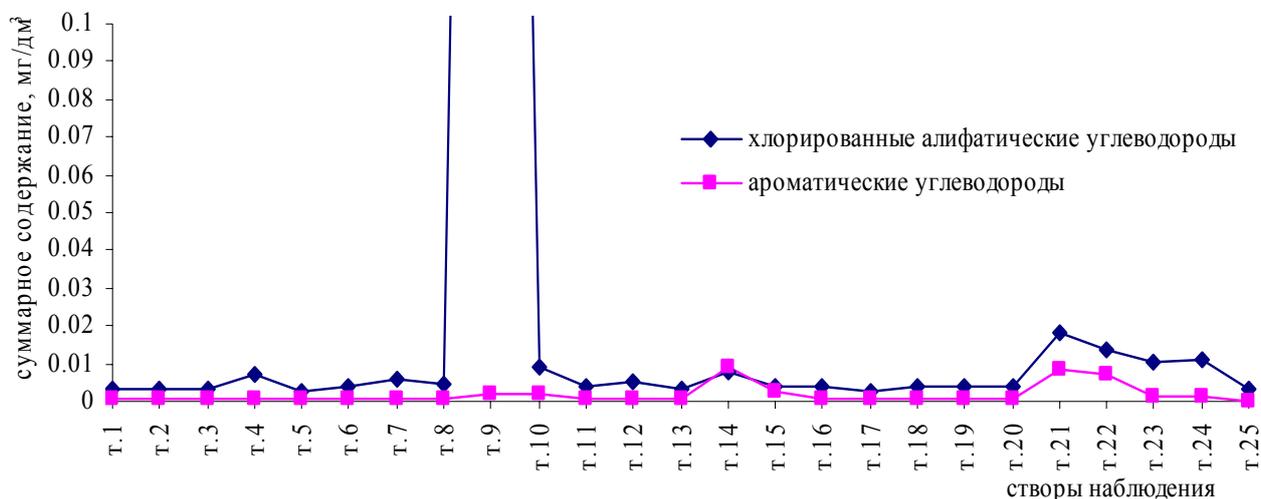


Рис. 9 Суммарное содержание летучих органических соединений в воде

Суммарное содержание ароматических и хлорированных алифатических углеводородов в воде изменялось от 0,0002 до 0,0089 мг/дм³ и 0,0028 до 0,6968 мг/дм³ соответственно. Максимальные концентрации летучих хлорированных углеводородов обнаружены в створе 9, ниже г. Стерлитамака, где находится предприятие, в сточных водах производств которого содержатся такие

специфические летучие ингредиенты, как трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, 1,2,3-трихлорпропан и др. В этом створе неоднократно наблюдались превышения ПДК по хлорированным соединениям.

В донных отложениях реки содержание ароматических углеводородов варьировало в диапазоне от 0,002 до 23,373 мг/кг, хлорированные алифатические углеводороды обнаружены лишь в нескольких створах в концентрациях до 0,163 мг/кг. Следует отметить, что присутствие летучих органических соединений в донных отложениях не всегда сопровождалось обнаружением их в воде, что подтверждает факт долговременного накопления загрязняющих веществ в осадках.

В связи с отсутствием нормативов по допустимому содержанию загрязняющих веществ в донных отложениях для оценки их загрязненности летучими органическими соединениями во всех створах наблюдения рассчитаны коэффициенты концентрации K_c для каждого обнаруженного компонента и суммарный показатель загрязнения Z_c . По значениям коэффициентов концентрации были сформированы группы летучих соединений, обнаруженных в донных отложениях р. Белой, представляющие собой упорядоченные по значениям K_c ряды органических соединений (формулы химических ассоциаций).

Варьирование показателя Z_c и соответствующий ему уровень техногенного загрязнения донных отложений летучими соединениями представлены на рис. 10.

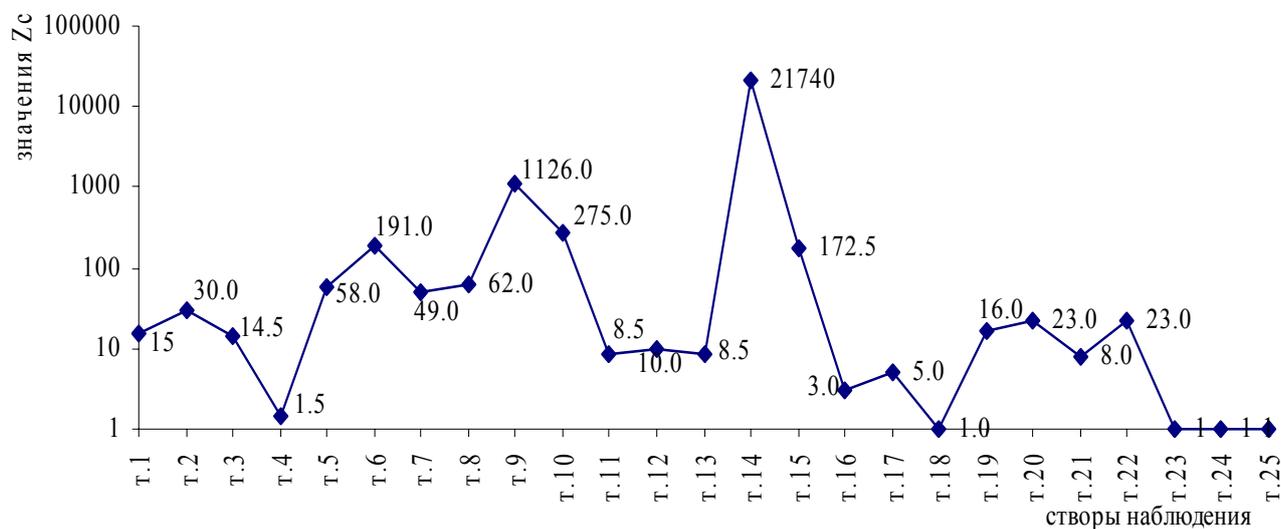


Рис. 10 Варьирование суммарного показателя загрязнения донных отложений летучими органическими соединениями

Следует отметить высокий, очень высокий и чрезвычайно высокий уровни загрязнения донных отложений летучими соединениями в створах 5-10 и 14, 15. Самый высокий уровень загрязнения как по числу аккумулярованных веществ (N_s), так и по их содержанию отмечен в донных отложениях реки ниже городов Стерлитамака и Уфы. Для этих створов наблюдения в табл. 4 приведены химические ассоциации летучих органических соединений.

**Химические ассоциации летучих органических соединений
в донных отложениях р. Белой**

Створ наблюдения	Порядок значений K_c химических элементов					N_s	Z_c
	>300	300..100	100...30	30...10	10...3		
г.9 Ниже г. Стерлитамака	ТЛ ₇₉₂	ПХЭ ₁₀₇	ИПБ ₄₀ - БЗ ₃₁	1,2,3ТХП ₂₉ - мКС ₂₆ - НФ ₂₄ -ДХЭ ₁₆ - ЧХУ ₁₅ -оКС ₁₅ - 1,2,4ТМБ ₁₃ -ДХП ₁₂ - -1,3,5ТМБ ₁₁	4ИПТ ₉	15	1126
Химическая ассоциация	ТЛ₇₉₂-ПХЭ₁₀₇-ИПБ₄₀-БЗ₃₁-1,2,3ТХП₂₉-мКС₂₆- НФ₂₄-ДХЭ₁₆-ЧХУ₁₅- оКС₁₅-1,2,4ТМБ₁₃-ДХП₁₂-1,3,5ТМБ₁₁						
г.14 В р-не г. Уфы	НФ ₉₄₈₇ - 4ИПТ ₂₉₅₀ -ТЛ ₁₈₉₄ - 1,2,4ТМБ ₁₅₉₈ - ББ ₁₄₈₇ -ВББ ₉₁₁ - оКС ₈₆₃ -мКС ₇₄₀ - 1,3,5ТМБ ₆₄₃ - ЭБ ₄₂₁	ХБ ₂₇₃ - БЗ ₁₆₄ - ПБ ₁₆₂ - ИПБ ₁₆₀	-	-	-	14	21740
Химическая ассоциация	НФ₉₄₈₇-4ИПТ₂₉₅₀-ТЛ₁₈₉₄-1,2,4ТМБ₁₅₉₈-ББ₁₄₈₇-ВББ₉₁₁-оКС₈₆₃- мКС₇₄₀-1,3,5ТМБ₆₄₃-ЭБ₄₂₁-ХБ₂₇₃-БЗ₁₆₄-ПБ₁₆₂- ИПБ₁₆₀						

Примечание: ТЛ – толуол, ПХЭ – перхлорэтилен, ИПБ – изопропилбензол, БЗ – бензол, 1,2,3ТХП – 1,2,3-трихлорпропан, мКС – мета-ксилол, НФ – нафталин, ДХЭ – дихлорэтан, ЧХУ – четыреххлористый углерод, оКС – орто-ксилол, 1,2,4ТМБ – 1,2,4-триметилбензол, ДХП – 1,2-дихлорпропан, 1,3,5ТМБ – 1,3,5-триметилбензол, 4ИПТ – 4-изопропилтолуол, ББ – бутилбензол, ВББ – втор-бутилбензол, ЭБ – этилбензол, ХБ – хлорбензол, ПБ – пропилбензол

Химическая ассоциация в данном случае отражает качественный и количественный состав летучих органических соединений, обнаруженных в донных отложениях на участках реки, характеризующихся повышенным накоплением этих компонентов.

По химической ассоциации компонентов можно судить об источнике загрязнения. Так, в районе г. Уфы формула химической ассоциации представлена ароматическими соединениями и свидетельствует о том, что источниками негативного воздействия на реку могут быть предприятия нефтяной отрасли. В створе реки ниже г. Стерлитамака наряду с ароматическими в ассоциацию вошли хлорированные алифатические углеводороды, источником которых является предприятие хлорорганического синтеза. Характер загрязнения донных отложений различается также по степени концентрирования ЛОС. Так, ароматические углеводороды накапливаются в донных отложениях в большей степени, коэффициент концентрирования некоторых из них $K_c > 300$. Хлорированные алифатические углеводороды – дихлорэтан, трихлорпропан, тетрахлорэтилен и другие, накапливающиеся в донных осадках реки ниже г. Стерлитамака, имеют коэффициент концентрирования $K_c = 10-30$.

Таким образом, применение разработанной методики позволило определить содержание летучих органических соединений в донных отложениях, провести оценку уровня их загрязнения и выделить проблемные участки реки. Сопоставление результатов исследований воды и донных отложений р. Белой свидетельствует о том, что наиболее показательным объектом анализа для оценки состояния водотока являются донные отложения.

Выводы

1. Разработан способ определения летучих органических соединений в донных отложениях, основанный на статическом парофазном анализе в сочетании с хромато-масс-спектрометрией, включающий одностадийную пробоподготовку с последующей надежной идентификацией и количественным определением 51 компонента при их совместном присутствии.
2. Проведена идентификация летучих органических соединений по масс-спектрам; установлены хромато-масс-спектрометрические характеристики: параметры удерживания, характеристические ионы, временные окна для селективного ионного детектирования.
3. Изучены и определены рабочие условия статического парофазного анализа донных отложений: навеска – 2 г, объем воды для увлажнения образца – 15 см³, температура термостатирования – 95 °С, время термостатирования – 50 мин.
4. Разработана, метрологически аттестована, занесена в Федеральный реестр и внедрена в практику экоаналитического мониторинга методика выполнения измерения массовых концентраций летучих органических соединений (51 ингредиента) в донных отложениях методом хромато-масс-спектрометрии в сочетании со статическим парофазным анализом.
5. С помощью разработанной методики в донных отложениях р. Белой впервые обнаружены и количественно определены летучие органические соединения, представленные ароматическими и хлорированными алифатическими углеводородами.
6. С помощью интегральных критериев проведена оценка степени загрязненности донных отложений р. Белой летучими органическими соединениями. В районе крупных промышленных городов (Стерлитамак и Уфа) выявлены участки русла с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения.
7. Определен перечень приоритетных летучих органических соединений, загрязняющих р. Белую. С помощью химических ассоциаций показана специфичность загрязнения донных отложений ниже городов Стерлитамака и Уфы. В районе г. Уфы химическая ассоциация характеризуется наличием ароматических соединений с высокой степенью концентрирования ($K_c > 300$); в химическую ассоциацию ниже г. Стерлитамака помимо ароматических соединений вошли хлорированные алифатические углеводороды – дихлорэтан, трихлорпропан, тетрахлорэтилен и другие с коэффициентом концентрирования $K_c = 10-30$.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Теплова Г.И., Фатьянова Е.В., Шайдулина Г.Ф., Ступин А.П., Кудашева Ф.Х. Исследование загрязнения донных отложений реки Белой летучими органическими соединениями // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т.14.№4. – С.103-108.
2. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Теплова Г.И., Кудашева Ф.Х. Оптимизация условий извлечения и определения летучих органических соединений в донных отложениях методом статического парофазного анализа в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т.14. – №1. – С.68-71.
3. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Теплова Г.И., Хатмуллина Р.М., Фатьянова Е.В. Содержание органических загрязнений в поверхностных водах рек республики Башкортостан // VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006». – Самара, 2006. – С.254.
4. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Хатмуллина Р.М., Фатьянова Е.В., Теплова Г.И. Особенности экологического мониторинга водотока, протекающего по территории крупного промышленного региона. // I Всероссийская конференция Лабораторно-техническое и методическое обеспечение аналитического контроля в области охраны окружающей среды «Экомониторинг – 2006». – Санкт-Петербург, 2006. – С.156.
5. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Хатмуллина Р.М., Фатьянова Е.В., Теплова Г.И., Магасумова А.Т. Влияние отраслей экономики республики Башкортостан на качество воды р. Белой. // Материалы международной научно-технической конференции «Наука – Образование – Производство в решении экологических проблем». – Уфа, 2006. – С.122-125.
6. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Теплова Г.И., Фатьянова Е.В., Кудашева Ф.Х. Подбор условий проведения парофазной экстракции для анализа летучих органических соединений в донных отложениях // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России – 2007». – Краснодар, 2007. – С.330.
7. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Фатьянова Е.В., Хатмуллина Р.М., Теплова Г.И., Магасумова А.Т. Особенности анализа воды рек как объекта окружающей среды // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России – 2007». – Краснодар, 2007. – С.389.
8. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Фатьянова Е.В., Хатмуллина Р.М., Шайдулина Г.Ф., Теплова Г.И., Магасумова А.Т. Роль р. Белой в формировании качества воды р. Камы // Материалы I Межрегионального Экологического форума экологов Прикамья «Экология Прикамья» – Набережные Челны, 2007. – С.46-47.
9. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Фатьянова Е.В. Химические ассоциации летучих органических соединений в донных отложениях р. Белой // Тезисы

- V Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем». – 2008. – Т.2. – С.97-103.
10. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Фатьянова Е.В., Хатмуллина Р.М., Магасумова А.Т. Оценка влияния административных территорий Республики Башкортостан на качество воды р. Белой // Тезисы V Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Экология). – 2008. – Т.2. – С.73-80.