

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В  
ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ

и. о. заведующего кафедрой  
канд. тех. наук, доцент

 Г.Н. Шигабаева  
« 15 » июня 2017 г.

Магистерская диссертация

Оптимизация процедуры пробоподготовки для  
определения низких концентраций бенз(а)пирена в  
природных водах

04.04.01 Химия

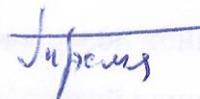
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
Студент 2 курса  
Очной формы обучения



Челнокова  
Олеся  
Александровна

Научный руководитель  
к.х.н, доцент,  
ведущий научный сотрудник



Третьяков  
Николай  
Юрьевич

Рецензент  
к.х.н., доцент  
ТюмГУ



Турнаев  
Валентин  
Александрович

Тюмень 2017

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>6</b>
1.1. Общие сведения о бенз(а)пирене.....	6
1.1.1. Пути поступления бенз(а)пирене в окружающую среду.....	9
1.2. Охрана окружающей среды.....	11
1.3. К вопросу о патогенном действии бенз(а)пирена, как загрязнителя окружающей среды.....	13
1.4. Инструментальные методы определения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды.....	14
1.4.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).....	16
1.4.2. Газовая хроматография (ГХ).....	22
1.4.3. Флуориметрия.....	24
1.5. Подготовка водных объектов для определения бенз(а)пирена.....	27
1.5.1. Жидко-жидкостная экстракция.....	27
1.5.2. Твердофазная экстракция.....	29
1.5.3. Автоматизированная система твердофазной экстракции.....	32
<b>II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>35</b>
2.1. Средства измерений.....	35
2.2. Реактивы и материала.....	35
2.3. Приготовление растворов.....	36
2.3.1. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 1 мкг/см <sup>3</sup> .....	36
2.3.2. Раствор Бен(а)пирена массовой концентрации 50 нг/л.....	37
2.3.3. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 10 нг/см <sup>3</sup> .....	37
2.3.4. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 5 нг/см <sup>3</sup> .....	37
2.3.5. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 2 нг/см <sup>3</sup> .....	38
2.3.6. Подвижная фаза(элюент): смесь ацетонитрил-вода в объемном соотношении 4:1.....	38
2.3.7. Приготовление элюента для колоночной хроматографии: смесь гексан-хлористого метилена в объемном соотношении 90:10.....	39

2.4. Градуировка хроматографической системы.....	39
2.5. Подготовка хроматографической колонки.....	40
2.6. Способы экстракции бенз(а)пирена из анализируемой пробы воды.....	40
2.7. Условия хроматографических измерений.....	42
2.8. Условия проведения автоматической твердофазной экстракции .....	43
2.9. Условия проведения анализа на жидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 1200 Series.....	44
<b>III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>45</b>
3.1. Градуировка хроматографической системы.....	45
3.2. Пробоподготовка.....	47
3.3. Определение бенз(а)пирена в поверхностных и питьевых водах методом ВЭЖХ.....	48
3.4. Оценка анализа поверхностных вод Карского моря.....	58
<b>Выводы.....</b>	<b>60</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>61</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>64</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В условиях ускоренного научно-технического развития и бурного роста промышленного производства охрана окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья нынешнего и будущего поколений людей. Это вызвано тем, что по мере развития производительных сил общества, роста масштабов использования природных ресурсов происходит все большее загрязнение окружающей среды отходами производства, ухудшается качество среды обитания человека и других живых организмов.

На современном этапе забота о сохранении природы заключается не только в разработке и соблюдении законодательств об охране Земли и ее недр, лесов и вод, атмосферного воздуха, животного и растительного мира, но и в познании закономерностей причинно-следственных связей между различными видами человеческой деятельности и изменениями, происходящими в природной среде.

Среди множества токсичных веществ, образующихся при производстве энергии сжиганием ископаемых видов топлива, производствах химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной промышленности, наиболее опасными являются вещества группы полиароматические углеводороды.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – часто встречающиеся загрязнители окружающей среды [1]. По уровню биологического воздействия их можно отнести к разряду суперэкоотоксикантов. Вследствие мутагенной и канцерогенной активности 16 представителей этого класса соединений включены в группу наиболее опасных для здоровья человека. Для оценки степени загрязнения необходимо проводить одновременное определение индивидуальных ПАУ в смеси, однако сложные комбинированные методы анализа мало пригодны. В связи с

этим возрастает интерес к разработке простых и экспрессных методов прямого определения ПАУ, в том числе и бенз(а)пирена.

Целью настоящего исследования была оптимизировать процедуру пробоподготовки для определения низких концентраций бенз(а)пирена методом жидкофазной и твердофазной экстракцией.

## I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Общие сведения о бенз(а)пирене

Бенз(а)пирен относится к группе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Это группа органических соединений, в химической структуре которых присутствуют бензольные кольца — группы от трех колец и больше. Химическое определение бензапирена: органическое вещество, содержащее углерод, входящее в группу полициклических углеводородов, с молярной массой 252,31 г/моль.

Бензапирен, как и все ПАУ — главным образом результат технического прогресса, следствие деятельности человека. Основные источники техногенного загрязнения ПАУ — сжигание твердых и жидких органических веществ, в том числе нефти и нефтепродуктов, древесины, антропогенных отходов. Из природных источников бензапирена стоит отметить лесные пожары, извержение вулканов.

Однако образование бензапирена может происходить и без процессов горения — при пиролизе, тлении, полимеризации.

Бензапирен выделяется при курении: содержание бензапирена в дыме одной сигареты в среднем составляет 0,025 мкг, что во много раз превышает ПДК (в среднем в 10 000 -15 000 раз). Было подсчитано, что выкуривание одной сигареты по содержанию бензапирена равнозначно шестнадцати часам вдыхания выхлопных газов.

#### Формула бензапирена

Существует два изомера бензапирена.

Первый — 1,2-Бензапирен (3,4-бензпирен) — высокотоксичный канцероген, содержащийся во всех продуктах горения — нефти, смоле, угле, дыме

различного происхождения, в том числе табачном. В чистом виде это игловидные кристаллы или пластинки светло-желтого цвета, с температурой плавления около 177 °С.

4,5-Бензопирен — кристаллы в виде игл и пластинок светло-желтого цвета, с температурой плавления 179°С. Содержится в каменноугольной смоле, обнаруживается в почвах (особенно вблизи предприятий и автомобильных дорог). Мутагенным, канцерогенным свойствами не обладает.

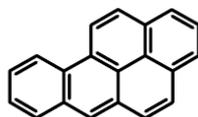
Группа ПАУ объединяет вещества, для которых характерно наличие в химической структуре трех и более конденсированных бензольных колец. Среди множества токсичных веществ, образующихся при производстве энергии сжиганием ископаемых видов топлива, производствах химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной промышленности, наиболее опасными являются вещества группы ПАУ.

Вместе с другими продуктами сгорания ПАУ поступают в воздух. При комнатной температуре все ПАУ – твердые кристаллические вещества. Температуры их плавления близки к 200 °С, а давление насыщенных паров очень мало. При охлаждении горячих газов, содержащих ПАУ, эти вещества конденсируются и оседают в зоне выбросов. На расстоянии нескольких километров от угольной ТЭС поверхность почвы загрязнена ПАУ. Но большая часть ПАУ уносится на дальние расстояния в виде аэрозолей. Прекрасным адсорбентом для ПАУ являются сажевые частицы [2].

Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) включило в список приоритетных экотоксикантов 16 ПАУ: от нафталина до индено[1,2,3-*cd*]пирена. Среди них наибольшей канцерогенной активностью обладает бенз(а)пирен (БаП), он принят в качестве индикатора присутствия ПАУ в окружающей среде. Мониторинг ПАУ в питьевой воде, воздухе, твердых и жидких отходах используется для природоохранных целей.

Физико-химические и гигиенические характеристики некоторых ПАУ представлены в таблицах 1 и 2.

БаП имеет брутто формулу  $C_{20}H_{12}$  и структурную формулу молекулы:



БаП обладает ярко выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами и на этом основании отнесен к группе суперэкоксикантов (СЭТ). Основными источниками поступления БаП в поверхностные воды являются сточные воды промышленных предприятий, уличные стоки больших городов, атмосферные осадки, талая снеговая вода, выхлопные газы двигателей водного транспорта. Предельно допускаемая концентрация (*ПДК<sub>рз</sub>*) для БаП в поверхностных водах не установлена, для питьевой воды в России *ПДК<sub>рз</sub>* равна 5 нг/л, в странах ЕЭС - 10 нг/л.

БаП - это химическое соединение, которое относится к первому классу опасности. БаП имеет свойство накапливаться. Накопление его преимущественно в почве, меньше в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает своё движение дальше в трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание БаП в природных объектах возрастает на порядок.

В чистом виде, представляет собой жёлтые пластинки и иглы, легко распадающиеся на более мелкие. Хорошо растворим в неполярных органических растворителях, бензоле, толуоле, ксилоле, ограниченно растворим в полярных растворителях. В воде БаП практически нерастворим, но активно растворяется в лимфе живых организмов. БаП способен индуцировать опухоли, в том числе и злокачественные, в месте непосредственного контакта с живой тканью или органом организма. Интенсивность повреждения клеток прямо пропорциональна концентрации БаП.

БаП способен усваиваться в организме, кроме того, он является химически устойчивым веществом, мигрирующим из одних субъектов в другие.

Ученые проводили специальные опыты в лабораториях с БаП на животных, и эти испытания подтвердили, что это вещество имеет способность проникать внутрь организма через кожный покров, желудочно-кишечный путь, органы дыхания, и, наконец, самое страшное это то, что он может также проникнуть и через плаценту в организм ребенка в утробе матери. Ученые протестировали все вышеописанные варианты передачи БаП в организм подопытных животных, и в каждом случае получилось, что он способен вызывать развитие и эволюцию злокачественной раковой опухоли у всех объектов исследования.

Контроль содержания БаП в природных продуктах производится методом жидкостной хроматографии.

БаП обладает сильной люминесценцией в видимой части спектра (В конц. серной кислоте - А 521нм (470нм); F 548 нм (493 нм)), что позволяет обнаруживать его в концентрациях до 0.01 ppb люминесцентными методами.

Обязательные требования к содержанию БаП в объектах окружающей среды представлены в таблице 3.

### **1.1.1. Пути поступления бенз(а)пирена в окружающую среду**

БаП присутствует в газообразных отходах промышленности, выхлопах автомобилей, в табачном дыме, в продуктах сгорания пищи и др. До 40% выбросов БаП приходится на черную металлургию, 26% — бытовое отопление, 16% — химическую промышленность. Наиболее высокие концентрации БаП с превышением ПДК в 10—15 раз отмечены в городах с заводами по производству алюминия (Братск, Красноярск, Новокузнецк и др.). В 6—10 раз ПДК по БаП превышена в городах с предприятиями черной металлургии (Нижний Тагил, Магнитогорск, Челябинск) и в 3—5 раз — в

городах с крупными предприятиями нефтехимии и нефтепереработки (Уфа, Пермь, Самара).

БаП находят и в местах стихийно возникающих лесных пожаров, он появляется в атмосфере также в результате извержения вулканов. Однако, следует уяснить, что собственно процесс горения (т.е. окисление углерода) не обязателен для возникновения БаП. Он образуется в результате протекания процессов полимеризации относительно простых по структуре осколков молекул (в основном свободно-радикального характера), которые образуются из исходного топлива вследствие действия высоких температур, при неблагоприятных условиях горения. Одним из наиболее распространённых источников образования БаП является также пиролиз.

Антропогенные источники БаП:

- Стационарные (промышленные предприятия, ТЭЦ, крупные и мелкие отопительные системы), загрязняющими атмосферу в относительно ограниченных районах
- Передвижные (транспорт), выбросы которых распространяются на значительно большие пространства.

Одним из широко распространённых источников БаП является процесс горения практически всех видов горючих материалов. БаП присутствует в дымовых газах, копоти и саже, оседающих в дымоходах и на поверхностях, имевших контакт с дымом, точнее в смолистых веществах, содержащихся в продуктах сгорания.

В молекулярно-дисперсном состоянии БаП может находиться лишь в ничтожно малых количествах. В воздухе он преимущественно связан с твердыми частицами атмосферной пыли. Твердые частицы, содержащие БаП, довольно быстро выпадают из воздуха вследствие седиментации (разрушение коллоида и выпадение осадка), а также с атмосферными осадками и переходят в почву, растения, почвенные воды и водоемы. Это обуславливает довольно большую изменчивость концентрации БаП в атмосферном воздухе, которая зависит не только от интенсивности выброса

его из источника загрязнения, но и от метеорологических условий. Будучи химически сравнительно устойчивым, БаП может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате многие объекты и процессы окружающей среды, сами, не обладающие способностью синтезировать БаП, становятся его вторичными источниками.

Почвы и грунты на территориях, прилегающих к автомагистралям, испытывают регулярное химическое загрязнение тяжелыми металлами, нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), которые содержатся, главным образом, в газопылевых выбросах автотранспорта. Ситуация усугубляется тем, что дорожные проезды за пределами боковых примагистральных газонов активно используются в качестве парковок автомобилей, часто кратковременных. Как известно, выхлопные газы прогревающегося двигателя автомобиля более обогащены токсичными веществами, особенно ПАУ (в том числе 3,4-БаП). Поэтому уровень химического загрязнения этих участков довольно высок.

## **1.2. Охрана окружающей среды**

Приводимые в печати многочисленные факты свидетельствуют о нарастающей угрозе среде обитания многих городов и регионов Российской Федерации вследствие поступления в неё как обычных загрязняющих веществ, так и СЭТ. Результаты систематических наблюдений показывают, что средний за 1993 г. уровень загрязнения воздуха БаП превышает ПДК в 100 городах России (Братск, Новокузнецк, Кемерово, Тюмень и др.) Основное поступление полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду связано с различными пиролизическими процессами: сжиганием угля, газа, нефтепродуктов. Заметный вклад вносит

также автомобильный транспорт. Расчёты показывают, что эмиссия БАП в атмосферу с территории бывшего СССР достигает 985 т в год.

На некоторых участках малых рек в зоне Череповца выявлены в количестве от 3 до 43 ПДК полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Постоянное наличие СЭТ в воде обуславливает их накопление, но уже в значительно больших концентрациях в грунте, водорослях, моллюсках и тканях рыб.

Весьма неблагоприятная ситуация с химическим загрязнением источников питьевой воды сложилась в городах, где водоснабжение осуществляется из рек бассейна Волги (Саратов, Астрахань и др.), в Архангельской, Томской, Ярославской, Калужской областях, Башкортостане, Калмыкии, Дагестане, Карачаево-Черкессии. Половина населения Российской Федерации используют для питья воду, не соответствующую гигиеническим требованиям и нередко представляющую угрозу здоровью.

Без оценки загрязнения природных объектов СЭТ и выявления источников их эмиссии невозможно в полной мере осуществить шаги по регулированию качества окружающей среды. Организация эколого-аналитического мониторинга СЭТ признана необходимой во многих странах, причём его важнейшие функции должны быть одинаковыми и осуществляться на основе единых подходов, включая методику наблюдений, оценку и прогноз загрязнения, унификацию методов анализа, выработку нормативных требований и т.п. Однако, хотя в США, Великобритании, Японии, Германии и ряде других стран осуществляются национальные программы мониторинга тех или иных СЭТ, они, как правило, направлены на решение локальных задач и не рассматривают проблему в целом. В настоящее время делаются попытки создания систем «раннего предупреждения» для наиболее опасных химических соединений, загрязняющих природную среду. Проводятся токсикологические и эпидемиологические исследования, клинические испытания. Эта идея нашла отражение в решениях различных международных организаций (ВОЗ,

ЮНЕП и др.) и правительств ряда стран. Человечество не может не считаться с наличием в биосфере СЭТ и вынуждено принимать меры по защите от них и оздоровлению среды обитания. Неблагополучная медицинская обстановка во многих регионах России несомненно связана с недооценкой мирового опыта по влиянию СЭТ на человека.

### **1.3. К вопросу о патогенном действии бенз(а)пирена, как загрязнителя окружающей среды.**

Основные характеристики бензапирена. Развитие нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей является одним из приоритетных направлений для Казахстана в ближайшие десятилетия. Увеличение объемов добычи нефти при использовании устаревших технологий предопределяют большую степень загрязнения биосферы, высокий экологический риск для природных экосистем и значительную опасность для здоровья населения. На сегодняшний день нефтепродукты признаны одним из основных загрязнителей окружающей среды, оказывающим долговременное негативное влияние на экологическую обстановку в зоне воздействия [3, 4, 5]. Наибольшее распространение среди нефтепроизводных получили полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), обладающие ярко выраженным канцерогенным эффектом.

Высокая чувствительность различных организмов к бензапирену (БаП) определяет использование его в качестве индикатора состояния окружающей среды для всех ПАУ.

*Индикаторная роль БаП определяется следующими особенностями:*

1. БаП всегда находят там, где присутствуют другие ПАУ; его относительное содержание варьирует в пределах 1-12% от общего количества ПАУ;
2. БаП наиболее распространен в окружающей среде из ряда канцерогенных полиароматических углеводородов;
3. по сравнению с другими ПАУ именно БаП обладает наибольшей относительной стабильностью в объектах окружающей среды;
4. БаП отличается наиболее выраженной биологической, в частности канцерогенной активностью; вклад бензапирена в суммарную канцерогенность преобладает и варьирует от 40 до 90%, по сравнению с другими ПАУ; между концентрацией БаП и общим содержанием ПАУ и их канцерогенной активностью существуют статистически значимые линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции (0,90-0,99) [6];
5. существующие физико-химические методы индикации БаП в различных средах являются наиболее чувствительными среди методов определения ПАУ.

#### **1.4. Инструментальные методы определения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды**

Развитие химико-аналитической аппаратуры не только не снимает проблему качества выполняемых измерений, но, напротив, предъявляет все более высокие требования во всех аспектах проведения измерений. Это относится к процедурам отбора проб, пробоподготовки и, собственно постановки измерений. Особенно это касается выполнения анализов сильно токсичных соединений таких как, например, полициклические

ароматические углеводороды (ПАУ). Многолетние токсикологические исследования позволили обозначить соединения группы ПАУ, которые необходимо постоянно контролировать в окружающей среде, как с точки зрения их собственной токсичности, так и с точки зрения наиболее вероятного поступления в окружающую среду. Агентство по охране окружающей среды США (EPA US) рекомендует контролировать 16 соединений из группы ПАУ в пробах окружающей среды. Нормы, разрабатываемые в рамках ISO и ЕС, предполагают дополнительное расширение перечня определяемых соединений. Следует отметить, что в России в настоящее время нормируется только одно соединение, относящееся к этому классу – БаП. Очевидно, что со временем перечень контролируемых соединений будет расширяться, поэтому важно заранее проанализировать все возможности, предоставляемые современной аппаратурой, с тем, чтобы правильно подойти к проблеме выбора метода анализа и соответствующего прибора [7].

Для определения ПАУ в объектах окружающей среды используется ряд аналитических методов.

Многие из имеющихся данных получены при исследованиях с применением газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [7, 8].

Осознание важности экологических проблем заставляет исследователей привлекать для контроля СЭТ все современные высокочувствительные методы аналитической химии.

Для определения органических загрязнителей наряду с хроматографией наблюдается тенденция к более широкому использованию хромато-масс-спектрометрии, иммунохимических и флуоресцентных методов [9].

### 1.4.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Появившись более 25 лет назад, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в настоящее время стала одним из самых мощных аналитических методов, главным преимуществом которого является, прежде всего, универсальность по отношению к анализируемым веществам. Потенциальные возможности ВЭЖХ создали в аналитической химии реальные предпосылки для широчайшей унификации всего химического анализа путем замены во многих случаях большого числа других методов и их вариантов [6]. Метод ВЭЖХ в последние годы по праву считается одним из наиболее важных в аналитической химии следовых количеств ПАУ.

Далеко не все перечисленные положительные качества сделали этот наиболее универсальный метод разделения и анализа чрезвычайно востребованным и популярным во многих отраслях научных и технологических исследований. Без использования ВЭЖХ сложно себе представить успешную работу специалистов в фармакологии и медицине, пищевой и легкой промышленности, а также многих других областях [10].

По масштабу ВЭЖХ делится на *микроколоночную* (диаметр колонки менее 2 мм), *аналитическую* (2-6 мм), *полупрепаративную* (7- 10 мм), *препаративную* (10-40 мм), *крупномасштабную препаративную* (более 40 мм). Правильно выбранный масштаб работы позволит наиболее экономно расходовать дорогие растворители и сорбенты и получать при этом максимальный выигрыш в чувствительности [ 11- 14].

По механизму разделения анализируемых веществ ВЭЖХ делится на *адсорбционную, распределительную, ионообменную и эксклюзионную*.

В *адсорбционной хроматографии* разделение веществ, входящих в смесь и движущихся по колонке в потоке растворителя, происходит за счет их различной способности адсорбироваться и десорбироваться на поверхности адсорбента с развитой поверхностью, например, силикагеля.

В *распределительной ВЭЖХ* разделение происходит за счет разной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе, как правило, химически привитой к поверхности неподвижного носителя, и подвижной фазе - растворителе. Этот метод наиболее популярен.

В *ионообменной хроматографии* молекулы вещества смеси, диссоциировавшие на катионы и анионы в растворе, разделяются при движении через сорбент, на поверхности которого привиты катионные и анионные центры, способные к обмену с ионами анализируемых веществ за счет их разной скорости обмена.

В *эксклюзионной хроматографии* молекулы разделяются по размеру за счет их разной способности проникать в поры носителя. При этом первыми выходят из колонки наиболее крупные молекулы (наибольшей молекулярной массы), способные проникать в минимальное число пор носителя. Последними выходят вещества с малым размером молекул, свободно проникающие в поры сорбента.

Следует иметь в виду, что в практической работе разделение часто протекает не по одному, а по нескольким механизмам одновременно. Так, эксклюзивное разделение бывает осложнено адсорбционными эффектами, адсорбционно-распределительными, и наоборот. При этом чем больше различие веществ в пробе по степени ионизации, основности или кислотности, по молекулярной массе, поляризуемости и др., тем больше вероятность для каких-то веществ неожиданно большого проявления другого механизма разделения.

Обычное оборудование для ВЭЖХ включает в себя резервуар с элюентом, насос высокого давления, инжектор для ввода пробы, колонку из нержавеющей стали, содержащую насадочный материал, детектор и самописец, или компьютерное программное обеспечение [ 15- 18].

## Колонки

Для эффективного хроматографического разделения определяемых компонентов наиболее часто применяют колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 4-5 мм, заполненные сферическими частицами силикагеля размером от 5 до 10 мкм с привитыми октадецильными группами. Появление в последние годы колонок меньшего диаметра, заполненных более мелкими частицами силикагеля, привело к уменьшению расхода растворителей и продолжительности анализа. Увеличению эффективности разделения.

Идеальны колонки с внутренним диаметром 1-2 мм, позволяющие разделять 100 пг пробы, содержащейся в 1 мкл раствора ( $C \approx 0,1$  мкг/г), на неподвижной фазе с диаметром частиц 10 мкм.

## Стационарная фаза

Большое значение в ВЭЖХ имеет выбор стационарной фазы. В общем случае прочность удерживания разделяемых компонентов зависит от энергии адсорбции молекул растворителя и растворенных веществ. Чем больше энергия адсорбции последних, тем прочнее удерживаются разделяемые компоненты в колонке. Соответствующие значения энергий адсорбции зависят от вида взаимодействия, определяемого природой поверхности и адсорбирующихся веществ. Заметим, что присутствие воды оказывает существенное влияние на свойства полярных сорбентов из-за ее конкурентной сорбции. Поэтому содержание воды в таких сорбентах поддерживают постоянным, не допуская длительного контакта с атмосферным воздухом.

Среди обращено-фазовых сорбентов на основе силикагелей максимальный эффект обращения полярности достигается при прививке алкильных групп. При этом свойства обращено-фазовых сорбентов зависят не только от природы привитых групп и удельной поверхности, но и от структуры привитого слоя. По этому признаку они делятся на три основные типа:

- с мономолекулярным слоем привитых функциональных групп;
- с поверхностным полимерным слоем;
- с объёмно-модифицированным слоем.

В ВЭЖХ наибольшее практическое применение получили сорбенты первого типа с «щеточными» структурами привитых алкильных групп, содержащими от 1 до 22 метильных звеньев. Так, для заполнения ВЭЖХ – колонок фирмы «Supelco» применяются модифицированные (октадецил-, октил-, метил-, дифенил-) силикагели с диаметром частиц от 3 до 5 мкм. Чаще всего выпускают сорбенты с октадецильными группами (ультрасфер, ультрапак, сферисорб и др.).

### **Подвижная фаза**

Выборы подвижной фазы, как правило, основывается на эмпирическом подборе индивидуальных растворителей или их смесей, имеющих необходимую элюирующую способность. Последнюю выражают способностью растворителя взаимодействовать с адсорбентом. В случае полярных фаз относительная активность растворителей, как правило, сохраняется при переходе от одного адсорбента к другому, что позволяет расположить их в элюотропный ряд. Для сорбентов с обращенной фазой эта последовательность обратная.

## Детекторы

Для обнаружения анализируемых компонентов в ВЭЖХ широко применяются устройства, работа которых основана на измерении поглощения в ультрафиолетовой области, флуоресценции или электрохимических характеристик. Возможно также сочетание жидкостного хроматографа с масс-спектрометром. Несмотря на то, что наиболее универсальным детектором является рефрактометр, его невысокая чувствительность и селективность, несовместимость с градиентами давления привели к тому, что в большинстве последних моделей приборов данный детектор отсутствует.

**Традиционный УФ-детектор** с перестраиваемой длиной волны для ВЭЖХ по существу представляет собой высокочувствительный УФ-спектрометр с проточной микроячейкой, который регистрирует оптическую плотность раствора при данной длине волны. В большинстве детекторов часть излучения направляется на второй фотодиод, расположенный в канале сравнения, для компенсации флуктуаций в работе лампы. Для повышения чувствительности измерений монохроматор можно запрограммировать на автоматическое измерение длины волны в ходе анализа. Однако во всех случаях в данный момент времени измерение поглощения осуществляется только в одной точке спектра. На практике часто бывает необходимо проводить измерения на различных длинах волн одновременно, когда определяемые соединения плохо разделяются хроматографически. Высокочувствительная запись спектров стала реальностью с появлением детекторов на диодной матрице. В таких детекторах матрица фотодиодов (более двухсот) постоянно регистрирует сигналы в ультрафиолетовой и видимой частях спектра (УФ-В-детекторы), обеспечивая запись в режиме сканирования. Данные, полученные одновременно на различных длинах волн, обрабатываются с помощью компьютеров, которые выделяют сигнал на оптимальной длине волны, вычитают фон и осуществляют другие

операции. Применение детекторов на диодной матрице обеспечивает получение аналитических данных с гораздо большей степенью достоверности [9].

Под руководством автора статьи [8] с участием сотрудников ВГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» на основе принципа высокоэффективной жидкостной хроматографии были разработаны и аттестованы унифицированные методики для определения полициклических ароматических соединений в промышленных выбросах и в воздухе рабочей зоны [20], в воде водоемов и сточной воде [21], в почве и донных отложениях [22]. С целью оптимизации методов анализа приоритетных органических токсикантов из группы полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды были изучены основные параметры их сорбции на различного типа сорбентах [23-24]. Выделение фракции полициклических ароматических углеводородов из смеси сопутствующих органических веществ проводилось методом твердофазной экстракции. Использование на этапах пробоотбора и пробоподготовки одних и тех же колонок, заполненных пористым полимерным сорбентом, значительно уменьшило потери определяемых веществ и снизило время и трудозатраты на проведение анализа. Методики были апробированы в рамках нескольких проектов, в том числе российско-голландской программы PSO/95/RF/3/1 «Извлечение и удаление загрязненных донных отложений в Санкт-Петербурге». Отработаны основные хроматографические параметры анализа 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом ВЭЖХ с использованием флуоресцентного детектора и УФ-детектора на основе диодной матрицы. Разделение осуществлялось на высокоэффективных обращеннофазных колонках с изократическим или градиентным режимом подачи элюента. В ходе работы были проанализированы свыше 60 проб донных отложений, отобранных из разных мест Обводного канала, реки Екатерингофки, реки Мойки, канала Грибоедова, Крюкова канала. Результаты исследований представлены на рис.

2 и в табл. 4. В некоторых пробах было обнаружено до 23 полициклических ароматических углеводородов, начиная с нафталина и его производных и заканчивая антантреном и пиценом.

#### **1.4.2. Газовая хроматография. Хромато-масс-спектрометрия**

Газовая хроматография - наиболее широко используемый в анализе органических СЭт метод аналитической химии. В основе метода лежат различия в распределении веществ между двумя фазами, из которых газовая является подвижной, а жидкая - неподвижной. В классической газовой хроматографии компоненты смеси переносятся подвижной фазой вдоль колонки, заполненной частицами твердого носителя, которые покрыты неподвижной фазой. В высокоэффективной, или капиллярной, газовой хроматографии применяются колонки без носителя, а тонкая пленка неподвижной фазы наносится на внутреннюю поверхность капилляра (WCOT- колонки). Это обеспечивает значительно большую эффективность разделения и меньший уровень фона по сравнению с насадочными колонками. Наибольшее распространение получили колонки из синтетического плавленого кварца.

Выпускаемые в настоящее время промышленностью капиллярные колонки обычно имеют внутренний диаметр от 0,05 до 0,75 мм и длину от 30 до 105 м. Слой неподвижной фазы толщиной от 0,1 до 0,8 мкм наносят непосредственно на внутреннюю поверхность колонки или «пришивают» к ней химически.

В качестве неподвижных фаз применяют полимеры, каучуки (OV-1, SE-30) или твердые вещества (карбовакс 20 М). Существуют различные способы их нанесения. Чаще всего неподвижную фазу растворяют в

соответствующем растворителе и наносят на внутреннюю поверхность капилляра динамическим или статическим методами. Для достижения стабильной работы колонок в последнее время неподвижные фазы иммобилизуют путем связывания отдельных групп друг с другом или с поверхностью кварцевого капилляра. Привитые фазы более долговечны и обладают большей термической устойчивостью по сравнению с исходными веществами. Кроме того, они не уносятся с потоком газа, что позволяет повысить верхний предел рабочих температур без заметного увеличения уровня фона. Колонки с привитыми фазами можно также промывать растворителями, тогда как колонки с нанесенными фазами промывать нельзя. Следует заметить, что при температуре выше 380 °С полиимидное покрытие колонок быстро разрушается, и они становятся хрупкими. Для решения этой проблемы колонки покрывают алюминием или другими термостойкими материалами.

В отличие от классической хроматографии в капиллярной хроматографии первостепенное значение имеет ввод пробы в колонку. Системы ввода делятся на две группы: с делением потока и без деления. В первом случае в колонку поступает лишь небольшая часть парообразной пробы, а во втором - проба вводится прямо в колонку, где и происходит ее испарение. Однако "холодный" ввод может привести к быстрому выходу колонки из строя вследствие ее загрязнения. Поэтому при дозировании без деления потока применяют предколоночные испарители (стеклянные или кварцевые вставки), предотвращающие вход нелетучих веществ в колонку. При ухудшении разрешения предколонку промывают подходящим растворителем или отрезают ее верхнюю часть.

Имеется большое число методик по определению ПАУ методом капиллярной газовой хроматографии.

Для концентрирования и извлечения ПАУ из воды применяют твердофазную экстракцию.

Количественная интерпретация хроматограмм осуществляется методом внешнего стандарта. С этой целью ежедневно (в начале, в середине и в конце рабочего дня) снимают хроматограммы проб градуировочного раствора, который готовят ежемесячно и хранят в холодильнике. По результатам газохроматографического анализа проб, используя средние значения высот или площадей пиков, вычисляют количество анализируемого компонента в пробе.

Идентификацию соединений проводят по временам удерживания. В случае сложных матриц рекомендуется масс-спектрометрическое детектирование. В качестве альтернативы можно использовать две капиллярные колонки с различными детекторами.

Для разделения ПАУ применяют капиллярные колонки с неполярными неподвижными фазами типа OV-7, которые обеспечивают хорошее разрешение большинства компонентов [9].

### **1.4.3. Флуориметрия**

Надёжным, экспрессным и высокочувствительным методом контроля СЭТ, позволяющим определять как суммарное содержание загрязняющих веществ, так и индивидуальных соединений, является люминесцентный метод анализа. Наибольшее применение находят фотолюминесцентные методы (флуоресценция и фосфоресценция), источником возбуждения, в которых служат ртутно-кварцевые лампы. В результате химических реакций между реагентом и определяемым веществом образуются флуоресцирующие соединения, по интенсивности свечения которых определяют концентрацию исследуемого компонента. К сожалению, в обычных условиях спектры поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул

вследствие внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий состоят из широких полос ( $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$ ) и имеют малую характеристичность. Глубокое охлаждение растворов до температуры жидкого азота уменьшает энергию указанных взаимодействий и в ряде случаев позволяет выявить линейчатую структуру спектров люминесценции. Явление сужения полос в спектрах излучения и поглощения ароматических углеводородов в замороженных органических растворах (эффект Шпольского) в настоящее время широко используется для люминесцентного определения ПАУ.

Определение ПАУ в объектах окружающей среды, основанное на применении эффекта Шпольского, включает в себя их концентрирование путем экстракции н-гексаном, а затем идентификацию и количественное определение. В частности, количественное определение БаП проводят по линейчатым спектрам флуоресценции экстрактов. Предел обнаружения с использованием внутренних стандартов составляет  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  %, а в случае метода добавок – до  $3 \cdot 10^{-9}$ %. Как правило, спектры люминесценции регистрируют при 77 К (жидкий азот). Снижение температуры позволяет улучшить отношение сигнал/шум, однако сложность требуемого оборудования (гелиевые криостаты) препятствуют внедрению сверхнизких температур. Обычно экстракт замораживают быстрым погружением тонкостенной кварцевой пробирки в жидкий азот.

Длины волн, рекомендуемые для возбуждения каждого ПАУ, приведены в таблице 5. Регистрацию спектров в настоящее время осуществляют исключительно фотоэлектрическим способом. В ходе выполнения анализа записывают спектры испускания в сравнительно узких ( $\sim 10 \text{ нм}$ ) диапазонах длин волн в районе аналитических линий определяемого ПАУ. При установлении качественного состава пробы спектры люминесценции записывают в широком интервале длин волн.

В последние годы фракционирование ПАУ осуществляется методом ВЭЖХ в препаративном варианте.

В аналитической практике отечественных лабораторий наиболее широко эффект Шпольского используется для идентификации и количественного определения БаП.

На основе проведенных исследований разработаны высокочувствительные и селективные методы определения ПАУ и их производных в многокомпонентных природных и техногенных системах: в воздухе, почве, растениях, атмосферных осадках, природных и сточных водах, донных отложениях, горных породах, минералах, нефтях, высокотемпературных пиролизатах, отработанных газах автомобильных двигателей, саже и т.д. Предел обнаружения в однокомпонентных растворах для разных соединений находится в диапазоне от 0,01 до 1 нг/мл.[9].

Люминесцентная спектроскопия является одним из методов, обладающим высокой чувствительностью и не требующим применения сложной аппаратуры [25, 26]. Однако вследствие значительного перекрытия спектров индивидуальных соединений одновременное определение нескольких компонентов сложных смесей ПАУ на основе классической однокомпонентной градуировки невозможно. Решить эту задачу можно с помощью методов многокомпонентной градуировки [27-28]. Например, в работе, описанной в статье [29], использовали классический метод наименьших квадратов (МНК), метод частных наименьших квадратов (МЧНК) и метод главных компонент (МГК) [26]. Была показана возможность одновременного определения компонентов сложных смесей ПАУ с использованием многокомпонентной градуировки даже при условии наличия существенного перекрытия спектров индивидуальных соединений. Применение методов факторного анализа (МГК и МЧНК) в ряде случаев дает значимо меньшую погрешность определения, чем метод МНК.

## **1.5. Подготовка водных образцов для определения бенз(а)пирена**

Методы разделения и концентрирования играют особую роль в анализе СЭТ. К таким методам относятся жидко-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и твердофазная экстракция (ТФЭ).

### **1.5.1. Жидко-жидкостная экстракция**

Среди распространённых на сегодняшний день методов разделения и концентрирования, одним из важнейших является жидкостная экстракция – распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Наиболее часто встречаются системы, в которых одной фазой является вода, а второй – органический растворитель.

Многочисленный ассортимент известных к настоящему времени экстрагентов позволяет найти удовлетворительное решение практически для любой задачи.

Кроме того, жидкостная экстракция не требует сложного оборудования и выполняется достаточно быстро в делительной воронке или автоматически при использовании экстракторов непрерывного действия.

Важным преимуществом экстракции является практически полное отсутствие влияния матрицы. По этой причине она является идеальной для разделения смесей органических и неорганических соединений на группы с последующим использованием методов, основанных на других принципах.

Несмотря на важность жидкостной экстракции и большое количество работ в этой области до сих пор выбор растворителя, пригодного для выделения определяемого соединения, осуществляется в основном эмпирически. Обычно выбирают систему с наивысшим коэффициентом

распределения данного вещества. В порядке увеличения полярности органической фазы для облегчения подбора рекомендованы следующие системы растворителей: гексан (циклогексан)/этанол + вода < бензол/метанол + вода < хлороформ/метанол + вода < этилацетат/вода < бутанол-1 (бутанол-2)/вода и др.

Экстрагенты, применяющиеся для концентрирования микропримесей из воды, должны удовлетворять достаточно жёстким требованиям: извлекать определяемое вещество или группу веществ с высоким коэффициентом распределения, иметь низкую летучесть (температура кипения не ниже 50 °С) и растворимость в воде, а их плотность должна как можно больше отличаться от плотности раствора. Они не должны также взаимодействовать с компонентами исследуемой системы. В случае анализа следовых количеств СЭТ жёсткие требования предъявляются и к чистоте экстрагентов.

Так, при определении БаП его трижды экстрагируют из воды бензолом из расчёта 100 мл на 1 л воды, делят экстракт на три части. Экстракцию проводят в делительных воронках при интенсивном встряхивании 10 мин. Объединённый экстракт упаривают на водяной бане до 3 мл. По другой методике пробу воды объёмом 250 мл переносят в делительную воронку при пониженном давлении на ротационном испарителе при 40 °С до объёма 10 мл.

Жидкостная экстракция особенно удобна при извлечении из воды неполярных и малополярных веществ, присутствующих в водных растворах в неионизированной форме. В частности, она широко применяется для группового извлечения ПАУ. Одновременно достигается высокая степень их концентрирования и отделения от полярных (водорастворимых) веществ. В качестве примера в таблица 1 приведены характеристики некоторых методик экстракционного выделения ПАУ из вод.

Видно, что для извлечения ПАУ применяют неполярные или малополярные растворители. Хотя считается, что лучшие экстрагенты для ароматических соединений – это галоидсодержащие углеводороды (CCl<sub>4</sub>,

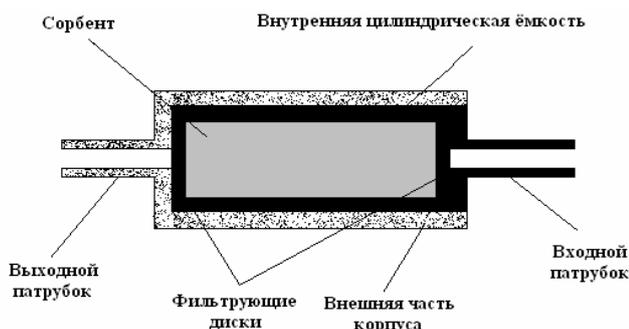
$\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и бензол, высокая эффективность при извлечении ПАУ достигается и в случае гексана. При этом соотношении объёмов ( $V_{\text{в}}/V_0$ ) редко превышает 102. Для проб с низким содержанием ПАУ достаточно 1-3 экстракций, а для сильно загрязнённых сточных и подземных вод число повторных операций может составлять от 3 до 6 [9].

### 1.5.2. Твердофазная экстракция

При работе с жидкими образцами и первоначальными экстрактами классические методы пробоподготовки можно заменить значительно более удобным методом твердофазной экстракции (ТФЭ) [31].

Как и в случае колоночной хроматографии, метод основан на специфических взаимодействиях выделяемого компонента с сорбентом при пропускании раствора через патрон со сравнительно малым количеством твёрдой фазы, что в свою очередь требует меньшего расхода растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений и устраняет необходимость упаривания.

В большинстве случаев концентрирующие патроны представляют собой разъёмные капсулы из полиэтилена или фторопласта, заполненные гидрофобными сорбентами на основе силикагелей, полимеров или активных углей с привитыми алкильными, фенильными и нитрильными группами.



Одним из основных достоинств сорбционных патронов является более высокая скорость сорбции и десорбции, что позволяет работать при повышенных скоростях пропускания анализируемого раствора через слой сорбента.

В настоящее время за рубежом выпускается широкий ассортимент патронов для ТФЭ, различающихся конструктивно и природой сорбента. Наиболее известны из них сорбционные патроны «Sek-Pak» производства фирмы «Waters Ass.», «Bakerbond SPE» - фирмы «J.T.Baker», «Bond Elute», «Chem. Elute» и «Tox Elute» - фирмы «Analytichem Intern.». В нашей стране подобные патроны выпускаются под названием «ДИАПАК». В качестве сорбентов в патронах «ДИАПАК» в основном используются химически модифицированные силикагели.

В целом, все методы твердофазной экстракции можно разделить на две группы: он-лайн и офф-лайн ТФЭ.

В офф-лайн методах стадии пробоподготовки и идентификации аналитов аппаратурно разделены; поэтому подготовленная проба может быть сохранена и позже проанализирована несколькими различными аналитическими методами.

В он-лайн методах концентрирующий картридж с сорбентом напрямую соединен с аналитической колонкой жидкостного хроматографа; в этом случае проба не выделяется, а сразу анализируется методом ВЭЖХ [31].

Разработка методики ТФЭ и выбор соответствующего патрона в значительной мере определяются свойствами анализируемых веществ и составом матрицы.

Методы концентрирования с помощью ТФЭ можно подразделить на нормально-фазовые, обращено-фазовые, ионообменные, комплексообразующие и эксклюзионные.

Перечень веществ, для которых применим метод обращено-фазовой экстракции, охватывает практически все классы органических соединений, в том числе и ПАУ.

Для концентрирования и выделения полярных соединений помимо обращёно-фазовой применяется нормально-фазовая экстракция, когда сорбент более полярен, чем раствор, в котором находится определяемых компонент. В качестве растворителей для матриц в этом случае используют гексан, циклогексан, хлороформ, дихлорметан, а в качестве сорбентов – силикагели, которые способны адсорбировать полярные соединения.

В общем случае применение сорбционных патронов для ТФЭ включает в себя следующие операции:

- активация патронов – промывка подходящими растворителями или их смесью (в случае ионообменных сорбентов применяют растворы электролитов и буферные смеси);
- кондиционирование – промывка патронов растворителями, в которых растворена матрица;
- пропускание анализируемого раствора;
- продувка патрона инертным газом (обычно осушенным азотом) или промывка растворителем для удаления остатков анализируемого раствора;
- элюирование сконцентрированной пробы.

Необходимо учитывать, что при активации патронов смесями растворителей следует применять только те из них, которые смешиваются между собой. Кроме того, активирующий растворитель должен смешиваться с кондиционирующим растворителем. В противном случае между стадиями активации и кондиционирования вводят промежуточную операцию – промывку патрона небольшим количеством растворителя, хорошо смешивающегося с обоими агентами.

Определённые ограничения накладывает и выбор последующего метода анализа. При применении газовой хроматографии нельзя анализировать пробы, содержащие растворы солей и, в отдельных случаях, следы влаги. Если методом анализа является ВЭЖХ, то для элюирования определяемых компонентов нельзя применять растворители, не смешивающиеся с подвижной фазой.

Все растворители и растворы перед ТФЭ должны быть отфильтрованы. Как правило, растворы пропускают через патрон с помощью шприца, водоструйного насоса, подсоединенного к нижнему штуцеру, или за счёт гидростатического давления (самотёком). В последнее время для этих целей применяют перистальтические насосы, позволяющие значительно облегчить работу по пробоподготовке [9].

### **1.5.3. Автоматизированные системы твердофазной экстракции**

Жидкость - жидкостная экстракция, обычно отнимающая многие часы, может быть автоматизирована с помощью автоматических станций твердофазной экстракции (ТФЭ). Данные приборы существенно сокращают пробоподготовку по сравнению с использованием делительных воронок и твердофазной экстракции с использованием вакуумных манифолдов. Утомительные и времязатратные шаги жидкость - жидкостной экстракции могут быть значительно сокращены автоматизацией шагов ТФЭ - кондиционирования, загрузки, промывки и элюирования. Автоматы обеспечивают сокращение стоимости пробоподготовки до 90% по сравнению с другими методами за счёт сокращения расхода растворителей и трудозатрат.

Например, система AutoTrace SPE - 280 предназначена для автоматической ТФЭ из больших объёмов жидких проб для последующего анализа органических соединений. Она автоматизирует шаги экстракции, обычно требующие постоянного внимания химика или лаборанта.

Система может одновременно проводить пробоподготовку 6 проб, автоматически кондиционируя и промывая сорбционные картриджи по выбору 5 различными растворителями, их смесями или реагентами.

Основными целями метода, являются:

1. Очистка пробы от нежелательных примесей;
2. Концентрирование компонентов пробы для облегчения дальнейших исследований;
3. Перевод компонентов пробы на другую матрицу;

Принцип работы AutoTrace SPE – 280

Сначала ТЭФ картриджи или диски кондиционируются растворителями или буфером, затем жидкий образец прокачивается через диск или картридж. Во время этого, на ТЭФ материале адсорбируются аналиты, а матрица идет в слив. Далее, ТЭФ материалы промываются, чтобы полностью удалить матрицу. И, наконец, интересующие нас аналиты элюируются сильным растворителем и элюат собирается в вials.

Применение системы автоматической ТФЭ AutoTrace SPE-280

Экологический контроль:

- Пестициды и гербициды;
- Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- Полихлорированные бифенилы;
- Нефтепродукты;
- Взрывчатые вещества;
- Нитрозамины;
- Пластификаторы (диалкилфталаты, диалкиладипинаты и др. диэфиры)

Фармацевтика и природные продукты:

- Активные ингредиенты в жидкостях;
- Экстрагируемые вещества в расфасованной воде;
- Экстрагируемые вещества в системах доставки и упаковки лекарственных веществ;

Продукты питания и напитки:

- Витамины и антибиотики;
- Загрязнители в бутилированной воде;
- Природные продукты;
- Пестициды и гербициды в напитках;
- Остаточные пестициды;
- Растительные и диетические добавки;

Преимущества автоматической экстракции

- ❖ Экстракция жидкостей объемом от 20 мл до 4 л;
- ❖ Уменьшение затрат на растворители и время экстракции;
- ❖ Широкий набор применений;
- ❖ Полная автоматизация;

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Средства измерений

1. Жидкостной хроматограф “ULTIMATE 300” с флуориметрическим детектором «RF-2000»
2. Жидкостной хроматограф «Люмохром» с анализатором жидкости «Флюорат-02-2М»
3. Жидкостной хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 1200 Series
4. Весы электронные ВСЛ-200/0,1А, 2 класса точности
5. Автоматическая система для твердофазной экстракции DIONEX AutoTrace 280 SPE

### 2.2. Реактивы и материалы

ГСО раствора БаП в ацетонитриле,  
Ацетонитрил для жидкостной

ГСО 7515-98

хроматографии, ос.ч. «Криохром» сорт 1-2	ТУ 6-09-5449-89
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Тиосульфат натрия, ч.д.а.	ГОСТ 27068-86
Кислота серная, ч.	ГОСТ 4204-77
Хлористый метилен, ч.д.а., перегнанный	ГОСТ 9968-86
Сульфат натрия безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-3375-78
Оксид алюминия для хроматографии, фракция 50-150 мкм (каталожные номера 06290, 06300, 06310, 06320)	
Натрий хлористый, х. ч.	ГОСТ 4233-77
Концентрирующие патроны DIONEX SolEx C18 PN 074417	

## **2.3. Приготовление растворов**

### **2.3.1. Раствор бенз(а)пирена номинального значения массовой концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>**

0,5 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора БаП в ацетонитриле номинального значения массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения – 1 год.

### **2.3.2. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 50 нг/ см<sup>3</sup>**

2,5 см<sup>3</sup> раствора БаП массовой концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup> по п.2.3.1 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки подвижной фазой и перемешивают.

Срок хранения – 6 месяцев.

### **2.3.3. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 10 нг/ см<sup>3</sup>**

5 см<sup>3</sup> раствора БаП массовой концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup> по п.3.3.2 помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки подвижной фазой и перемешивают.

Срок хранения – 3 месяца.

### **2.3.4. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 5 нг/ см<sup>3</sup>**

2,5 см<sup>3</sup> раствора БаП массовой концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup> по п.3.3.2 помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки подвижной фазой и перемешивают.

Срок хранения – 3 месяца.

### **2.3.5. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 2 нг/см<sup>3</sup>**

1 см<sup>3</sup> раствора БаП массовой концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup> по п.3.3.2 помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки подвижной фазой и перемешивают.

Срок хранения – 1 неделя.

### **2.3.6. Подвижная фаза (элюент): смесь ацетонитрил-вода в объемном соотношении 4:1**

Тщательно вымытый цилиндр вместимостью 1000 см<sup>3</sup> ополаскивают примерно 20 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещают в него 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Доводят объем смеси до 1000 см<sup>3</sup> ацетонитрилом, раствор переливают в заранее подготовленную стеклянную плотно закрывающуюся емкость для постоянного хранения и тщательно в ней перемешивают.

Срок хранения – не ограничен.

### **2.3.7. Приготовление элюента для колоночной хроматографии: смесь гексан-хлористого метилена в объемном соотношении 90:10**

К 90 см<sup>3</sup> гексана приливают 10 см<sup>3</sup> перегнанного хлористого метилена, смесь осторожно перемешивают. Элюент рекомендуется готовить в стеклянной посуде непосредственно перед использованием во избежание испарения хлористого метилена и изменения состава смеси.

## **2.4. Градуировка хроматографической системы**

В качестве образцов для градуировки хроматографа используют растворы БАП массовой концентрации 50 нг/см<sup>3</sup> (п.2.3.2), 10 нг/см<sup>3</sup> (п.2.3.3), 5 нг/см<sup>3</sup> (п.2.3.4) и 2 нг/см<sup>3</sup> (п.2.3.5). Каждый раствор хроматографируют не менее двух раз. .

Используя программное обеспечение к прибору или компьютерные программы, предназначенные для обработки градуировочных характеристик, строят градуировочную зависимость, проходящую через начало координат, в виде зависимости значений площади (высоты) пика на хроматограмме от массовой концентрации БАП в градуировочном растворе. Градуировка признается удовлетворительной, если коэффициент корреляции не менее 0,99, а относительное среднее квадратическое отклонение не более 5 %. Устанавливают градуировочный коэффициент  $b$ , получаемый в виде отношения значения площади (высоты) пика к массовой концентрации БАП

$$b = S_{ст} / C_{ст} \text{ или } b = H_{ст} / C_{ст} , \quad (1)$$

где  $C_{ст}$  – массовая концентрация БАП в градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$S_{ст}$  ( $H_{ст}$ ) – значение площади (высоты) пика, выраженное в условных единицах абсорбции (поглощения).

Построение градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в шесть месяцев, а также при смене реактивов, колонки или после ремонта прибора, связанных с нарушением условий хроматографирования.

## **2.5. Подготовка хроматографической колонки**

В носик колонки помещают небольшой кусочек ваты, заполняют 2 г оксида алюминия и 0,5 г безводного сернокислого натрия. Колонку заполняют гексаном и пропускают его со скоростью примерно 1 капля/мин при высоте столбца растворителя 10-12 см. Приготовленную колонку используют однократно.

## **2.6. Способы экстракции бенз(а)пирена из анализируемой пробы воды**

Способ 1. В делительную воронку вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вносят 500 см<sup>3</sup> анализируемой пробы воды, добавляют 5 г хлористого натрия, перемешивают и добавляем 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена встряхивают в течение 2 мин вручную. После разделения слоев нижний слой переносят в колбу. Повторяют экстракцию дважды используя по 20 см<sup>3</sup> хлористого метилена.

Экстракты объединяют. Воронку с фильтром «красная лента» заполняют осушителем (безводный сульфат натрия). Объединенный экстракт фильтруют в емкость для удаления растворителя.

Экстракт упаривают с помощью вакуумного насоса досуха, поместив на водяную баню при температуре не более 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1-2 см<sup>3</sup> гексана и переходят к его очистке методом колоночной хроматографии.

В подготовленную хроматографическую колонку количественно переносят концентрат, используя 2 см<sup>3</sup> гексана для ополаскивания сосуда.

Осторожно наносят экстракт на колонку, не допуская осушения головной части сорбента. БаП элюируют 30 см<sup>3</sup> 10 % раствора хлористого метилена в гексане приготовленного по п.2.3.7. Концентрат рабочей пробы получают, упаривая элюат досуха и затем растворяя сухой остаток в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, тщательно обмывая стенки сосуда, и оставляют на 15 мин для полного растворения БаП, после чего проводят хроматографический анализ.

Способ 2. Твердофазную экстракцию проводят на автоматической системе для твердофазной экстракции DIONEX AutoTrace 280 SPE с применением концентрирующих патронов DIONEX SolEx C18 .

Выставляют заданный способ извлечения бенз(а)пирена

Затем раствор упаривают с помощью вакуумного насоса досуха, поместив на водяную баню при температуре не более 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, оставляют на 15 мин для полного растворения БаП и используют для хроматографического анализа.

## 2.7. Условия хроматографических измерений

*Жидкостной хроматограф "ULTIMATE 300" с флуориметрическим детектором «RF-2000»*

Колонка: DIONEX, размер – 350x0,18 мм;

Защитная колонка (предколонка): DIONEX; размер – 35x0,18 мм;

Элюент: подвижная фаза (п.2.3.5);

Скорость потока: 1,0 мл/мин;

Объем петли: 20 мкл;

Температура колонки – 40 °С;

Диапазон RFU 0,01;

Детектирование: флуориметрическое ( $\lambda$  возбуждения 292 нм;  $\lambda$  регистрации 405 нм; чувствительность - высокая).

*Жидкостной хроматограф «Люмохром» с анализатором жидкости «Флюорат-02-2М»*

Колонка: Kromasil C18, размер – 100\*2,1 мм;

Защитная колонка (предколонка): Kromasil C18, размер - 10x2,1 мм;

Элюент: подвижная фаза (п.2.3.5);

Скорость потока: 200 мм<sup>3</sup>/мин;

Объем петли: 20 мм<sup>3</sup>;

Температура колонки – 25 °С;

Диапазон от 0,5 до 500;

Детектирование: анализатором жидкости «Флюорат-02-2М» (светофильтр возбуждения 292 нм; светофильтр регистрации X3; чувствительность - средняя).

## 2.8. Условия проведения автоматической твердофазной экстракции.

*Автоматизированная система ТФЭ (AutoTrace SPE – 280)*

Растворители → Этилацетат

Метанол

Вода

Дихлорметан

1. Промывка шприца метанолом – 2 мл, (40мл в 1 мин);
2. Промывка картриджа этилацетатом – 5 мл, (40мл в 1 мин);
3. Промывка картриджа дихлорметаном – 5 мл, (40мл в 1 мин);
4. Кондиционирование картриджа метанолом – 10 мл, (40мл в 1 мин);
5. Кондиционирование картриджа водой – 10 мл, (40мл в 1 мин);
6. Пропускание через картридж образец – 550 мл, (20мл в 1 мин);
7. Сушка картриджа газом – 15 мин, (20мл в 1 мин);
8. Заполнение картриджа этилацетатом – 5 мл;
9. Смыв пробы с картриджа этилацетатом – 10 мл, в виалу №1, (20мл в 1 мин);
10. Смыв пробы с картриджа дихлорметаном – 10 мл, в виалу №2, (20мл в 1 мин);

## **2.9. Условия проведения анализа на жидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 1200 Series.**

1. Масс-спектрометрический детектор: в режиме источник ионизации при атмосферном давлении
2. Элюент: подвижная фаза (п.2.3.5);
3. Скорость потока: 0,5 мл/мин;
4. Температура колонки – 350 °С;
5. Поток дренирующего газа: 13 л/мин
6. Давление распылителя: 50 psi
7. Напряжение в капилляре: 3000 V

### Список литературы

1. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М., Москва, 2000.
2. Пурмаль А.П. Антропогенная токсикация планеты // Соросовский Образовательный журнал. 1998. №9. С. 46-51.
3. Амиргалиев Н.А. Некоторые вопросы гидрохимического режима дельты реки Урал // Рыбные ресурсы водоемов Казахстана и их использование. 1966г. С. 46-55.
4. Жанбуршин Е.Т. Экологическая оценка влияния загрязнителей нефтегазового комплекса на природную среду (на примере Мангистауской области) // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Тараз. 2005.
5. Кенжегалиев, А.К. О проблемах загрязнения Прикаспийской зоны нефтегазовым комплексом // Материалы международной конференции Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона. Алматы. 2004. С. 14-15.
6. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов // Л.: Гидрометеиздат. 1988. С. 224.
7. Бартулевич Я., Ягов И.В. Аналитические методы определения ПАУ в объектах окружающей среды // Питьевая вода -2001-№6. С.11-14.
8. Крылов А.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. XLVIII, №2, с. 39-40.
9. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., Химия, 1988.
10. Сапрыкин Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Монография / Под ред. В.В. Болотова. – Х.: Оригинал, 2007. – 228с.

11. Стыскин Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1986. – 204 с.
12. Киселев А.В. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография / А.В. Киселев, Я.И. Яшин. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
13. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях: пер. с англ./ Х. Энгельгардт. – М.: Мир, 1980. – 245 с.
14. Жидкостная колоночная хроматография: пер. с англ.: в 3-х томах/ под ред. З. Дейла, К. Мащека, Я.Янака. – М.: Мир, 1978.
15. Новые возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии в фармакопейном анализе./ Г.И.Барам, Д.В.Рейхарт, Е.Д.Гольдберг и др. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2003. – т.35, №1 – с.75-79.
16. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию / Под ред. Д. Исии. – М.: Мир, 1991. – 240 с.
17. Количественный анализ хроматографическими методами / Под ред. Э. Кец. – М.: Мир, 1990. – 320 стр.
18. Бауэр Г., Энгельгард Х., Хеншен А., и др. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии. Москва: Мир, 1988. 688 с.
19. Барам Г.И. Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применение для решения комплексных аналитических задач. Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени доктора химических наук. Лимнологический институт СО РАН. 1997.
20. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/10-99 от 15.02.1999).
21. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в пробах воды водоемов и сточных вод

- методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/103-99 от 24.12.1999).
22. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в пробах почвы и донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/104-99 от 24.12.1999).
  23. Крылов А.И., Волынец Н.Ф., Костюк И.О. Ж. аналит. химии, 1993, т. 48, №9, с. 1462-1468.
  24. Крылов А.И., Волынец Н.Ф., Костюк И.О., Буевец В.В. Ж. аналит. химии, 1995, т. 50, №9, с. 924-930.
  25. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., Мир, 1972.
  26. Warner I.M., Callis J.B., Davidson E.R., Christian G.D. // Clin. Chem. 1976, 22. P. 1483.
  27. Giamarchi P., Stephan L., Salomon S., Le Bihan A. // J. Fluorescence. 2000, 10. P. 393.
  28. Beltran J.L., Guiteras J., Ferrer R. // Talanta. 1998. 45. P. 1073.
  29. Клименков В.Г., Борзенко А.Г. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2005, т. 46, №6, с. 392-394.
  30. Brereton R.G. // Analyst. 1995. 120. P. 2313.
  31. Liska I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview // J. Chromat. A, 885 (2000) 3-16 p.
  32. Cai V., Nies B., Stevens J., Schlabach T. and Waddell K. High-sensitivity analysis of PAHs in oysters by APPI-LC/MS. A, 8 (2011) 2-8 p.
  33. Schuhn B., Sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tap water by online solid phase extraction and UHPLC., A, 8 (2015) 2-8 p.

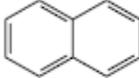
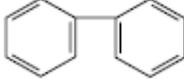
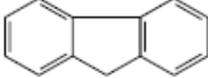
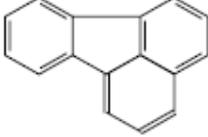
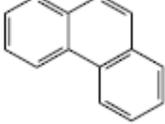
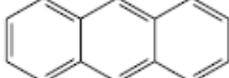
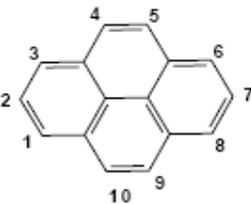
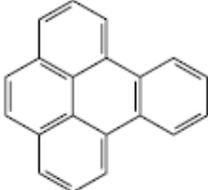
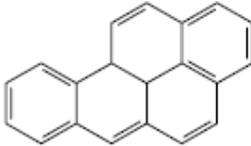
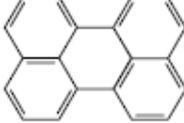
## Приложения

Таблица 1.

Физико-химические характеристики ПАУ

	Температура, °С		Растворимость, мкг/л	
	плавления	кипения	в пресной воде	в солёной воде
Нафталин	80	218	31700	-
Аценафтилен	92	-	16100	-
Аценафтен	96	-	3930	-
Флоурен	116	293	1980	-
Фенантрен	100	340	1290	-
Антрацен	218	340	73	-
Флоурантен	110	-	260	-
Пирен	156	399	95,8	78,9
Трифенилен	196	-	-	-
Тетрафен	158	396	0,91	0,63
Хризен	255	-	-	-
1,2-Бензпирен	178	456	0,99	1,83
3,4-Бензпирен	177	456	0,11	0,13
1,12- Бензперилен	273	511	0,18	0,21
1,2,5,6- Дибензантрацен	262	465	31,4	21,1
1,2,3,4- Дибензантрацен	205	465	22,7	27,8
1,2,7,8- Дибензантрацен	196	465	8,7	10,5

## Гигиенические характеристики некоторых ПАУ

ПАУ		ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Канц. акт-ть	T <sub>пл</sub>
Нафталин		20	-	80.3
Бифенил		0.5	-	71
Флуорен			-	114 - 116
Флуорантен			-	107 - 110
Фенантрен		0.8	-	101
Антрацен				216
Пирен		0.1	-	149 - 150
Бензо(е)пирен (4,5)			+	178 - 179
Бензо(а)пирен (3,4)		10 <sup>-6</sup>	++	177 - 180
Перилен			+	277- 279
Коронен				442

## Обязательные требования к содержанию бенз(а)пирена

Объект окружающей среды	Предельно-допустимая концентрация (ПДК)	Нормативные документы
<b>Атмосферный воздух</b> населенных мест (городских и сельских поселений)	Среднесуточная ПДК бенз(а)пирена - <b>не более 0,1 мкг / 100 м<sup>3</sup></b>	п.2. ГН 2.1.6. 1338-03
<b>Почва</b> (населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий, зон санитарной охраны источников водоснабжения, территории курортных зон и отдельных учреждений, разного характера землепользования)	ПДК бенз(а)пирена (с учетом фона) - <b>не более 0,02 мг / кг</b>	СанПиН 42-128-4433-87, МЗ СССР от 19.11.1991 № 6229-91 и п.1.2., п.2. ГН 2.1.7. 2041-06
<b>Вода водных объектов</b> хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	ПДК бенз(а)пирена - <b>не более 0,01 мкг/дм<sup>3</sup></b>	ГН 2.1.5. 2280-07
<b>Вода подземных источников</b> (открытых для общего пользования или находящихся в индивидуальном пользовании, шахтные и трубчатые колодцы, каптажи родников), используемая для питьевых и хозяйственных нужд населения при нецентрализованном водоснабжении (забираемая с помощью различных сооружений и устройств, без подачи ее к месту расходования)	В зависимости от местных природных и санитарных условий перечень контролируемых химических показателей качества и безопасности воды устанавливается постановлением Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории. В данном случае ПДК бенз(а)пирена устанавливается Главным государственным санитарным врачом по соответствующей территории как дополнительный химический показатель качества и безопасности	п.1.3., п.4.1. и п.4.2. СанПиН 2.1.4. 1175-02
<b>Питьевая вода</b> централизованных систем питьевого водоснабжения	ПДК бенз(а)пирена - <b>не более 0,005 мкг/дм<sup>3</sup></b>	СанПиН 2.1.4.1074-01
<b>Вода, расфасованная в емкости</b> (питьевая вода бутилированная). Критерий безвредности химического состава по содержанию бенз(а)пирена	<b>Высшая категория</b> - вода безопасная для здоровья и оптимальная по качеству (из самостоятельных, как правило подземных, предпочтительно родниковых или артезианских водоисточников, надежно защищенных от биологического и химического загрязнения - <b>не более 0,001 мкг / дм<sup>3</sup></b> <b>Первая категория</b> - вода питьевого качества (независимо от источника ее получения) безопасная для здоровья - <b>не более 0,005 мкг / дм<sup>3</sup></b>	табл.2.п.П.д. СанПиН 2.1.4. 1116-02
<b>Пищевые продукты</b> (в зерне,	<b>не более 0,001 мг / кг (в других</b>	приложение 1 к

<p>в копченых мясных и рыбных продуктах контролируются допустимые уровни бенз(а)пирена)<sup>1</sup>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Колбасные изделия, продукты из мяса всех видов убойных животных, кулинарные изделия из мяса (для копченых продуктов)</li> <li>- Продукты мясные с использованием субпродуктов (паштеты, ливерные колбасы, зельцы, студни и др.) и крови. Изделия вареные с использованием субпродуктов, крови, колбасы, заливные (хлебы, колбасы, студни, ливерные колбасы, заливные блюда); Колбасные изделия, копчености, кулинарные изделия с использованием мяса птицы (для копченых продуктов).</li> <li>- Мясопродукты с использованием субпродуктов птицы, шкурки (паштеты, ливерные колбасы и др.).</li> <li>- Консервы и пресервы рыбные (для копченых продуктов)</li> <li>- Рыба копченая;</li> <li>- Зерно продовольственное, в т.ч. пшеница, рожь, тритикале, овес, ячмень, просо, гречиха, рис, кукуруза, сорго.</li> <li>- Шпик копченый</li> </ul>	<p><b>продуктах не допускается)</b></p>	<p>п.3.4., п.3.16., п.3.17 СанПиН 2.3.2. 1078-01</p>
<p><b>Воздух рабочей зоны</b> (на рабочих местах независимо от их расположения - в производственных помещениях, в горных выработках, на открытых площадках, транспортных средствах и т.п.)<sup>2</sup></p>	<p>Среднесменная ПДК бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны - <b>не более 0,00015 мг / м<sup>3</sup></b></p>	<p>п.1. и п.2. ГН 2.2.5. 1313-03</p>

1 - Не допускается присутствие бенз(а)пирена в продуктах детского и диетического питания

2 - Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства – аэрозоль

Таблица 4.

Содержание полициклических ароматических углеводородов (в мг/кг) в донных отложениях водоемов Санкт-Петербурга

Вещество	Обводный канал	Екатерингофка	Мойка	Крюков канал	Канал Грибоедова
Нафталин	0,03—0,79	0,03—0,91	—	—	—
Фенантрен	0,38—9,5	0,06—7,4	0,15—9,4	0,09—1,7	0,01—0,20
Антрацен	0,09—5,2	0,03—2,4	0,06—4,2	0,035—0,93	0,02—0,09
Флуорантен	0,99—45	0,05—8,3	0,38—18	0,20—4,6	0,12—0,36
Хризен	0,003—5,8	0,02—3,5	0,07—3,8	0,024—0,23	0,03—0,12
Бенз[а]антрацен	0,003—12	0,003—7,9	0,19—5,7	0,07—0,81	0,03—0,16
Бенз[а]пирен	0,03—6,2	0,02—1,6	0,07—2,8	0,02—0,23	0,003—0,08
Бенз[к]флуорантен	0,004—1,2	0,004—0,59	0,03—1,4	0,02—0,05	0,004—0,08
Индено[1,2,3-с,д]пирен	0,004—1,2	0,004—0,37	0,02—1,9	0,02—0,09	0,02—0,12
Бенз[g,h,i]перилен	0,01—2,2	0,01—0,64	0,03—2,0	0,02—0,08	0,005—0,12

Таблица 5.

Оптимальные длины волн возбуждения люминесценции ( $\lambda_{в}$ ) и аналитические линии ( $\lambda_{фл}$ ) для некоторых ПАУ

Соединение	$\lambda_{в, нм}$	$\lambda_{фл, нм}$
3,4-Бензпирен	367, 349	402,0 – 402,4
1,12-Бензпирелен	367	419,2
Пирен	337	371,5 – 372,3
Хризен	269	360,0 – 360,4
Фенантрен	293	345,8
Антрацен	253, 357	377,4
Тетрафен	290	383,9
Перилен	420	445,4
Коронен	340	445,1
1,2,5,6-Дибензантрацен	299	393,0
1,2- Бензпирен	333	387,6
Флуорен	288	301,6
Флуорантен	288, 360	543,0
3,4-Бензфлуорантен	302	383,0
11,12-Бензфлуорантен	310	401,3
3,4,9,10-Дибензпирен	387	430,8

## Структура полиароматических углеводородов

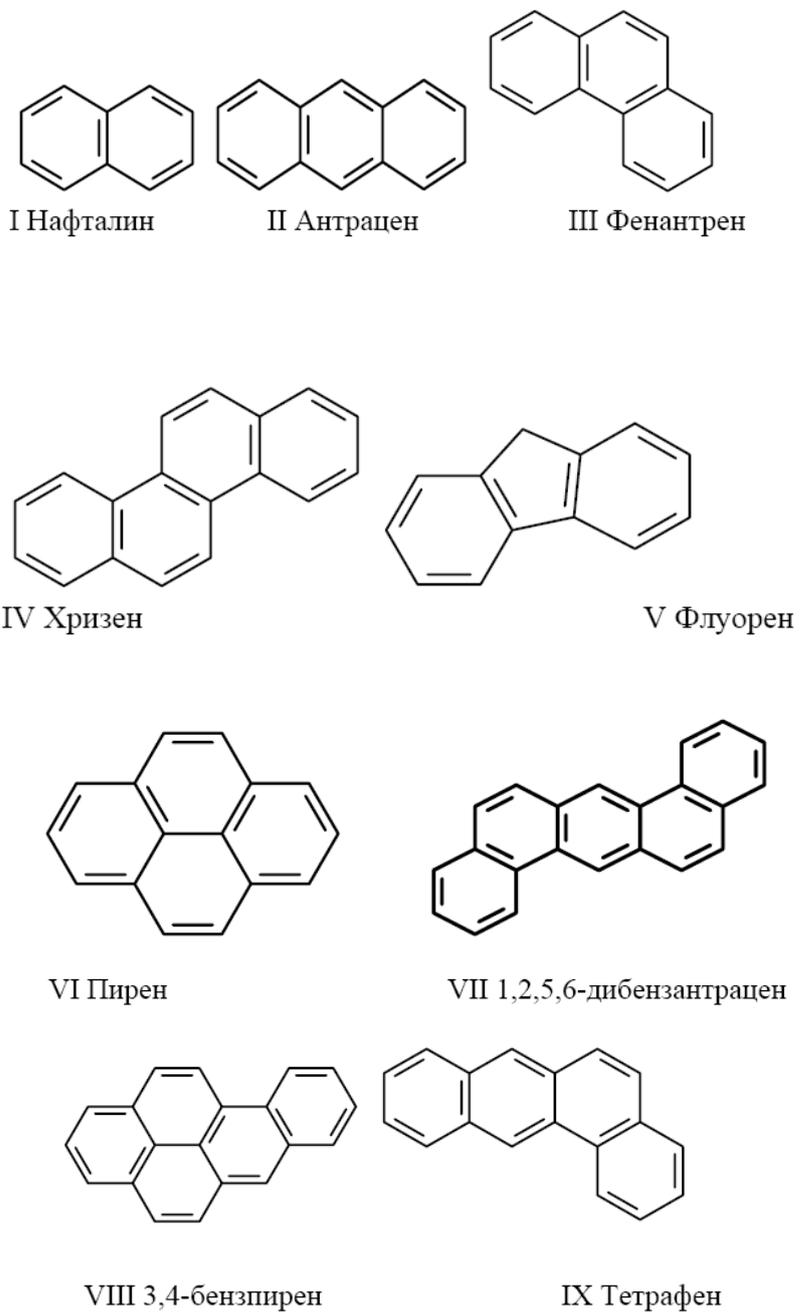


Диаграмма средних концентраций бенз(а)пирена в донных отложениях водоемов Санкт-Петербурга

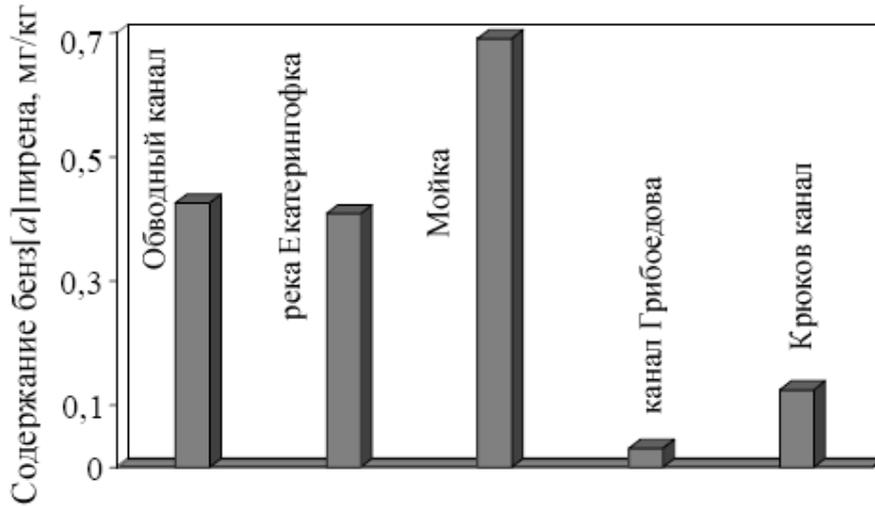


Таблица 9.

### Параметры сбора данных

Table 2. Data acquisition parameters.

Analyte	Major Ion Type	SIM*Ion ( <i>m/z</i> )	Fragmentor (V)	Dwell Time (ms)	% Relative Dwell Time
Naphthalene	M+	128.1	150	30	10
Acenaphthylene	M+	152.1	160	30	10
Acenaphthene	M+	154.1	140	30	10
Fluorene	M+	166.1	140	30	10
Phenanthrene	M+	178.1	160	30	10
Anthracene	M+	178.1	160	30	10
Fluoranthene	M+	202.1	170	30	10
Pyrene	M+	202.1	170	30	10
Benzo[a]anthracene	M+	228.1	170	30	10
Chrysene	M+	228.1	170	30	10
Benzo[b]fluoranthene	M+	252.1	180	30	10
Benzo[k]fluoranthene	M+	252.1	180	30	10
Benzo[a]pyrene	M+	252.1	180	30	10
Dibenzo[a,h]anthracene	M+	278.1	190	30	10
Benzo[ghi]perylene	M+	276.1	190	30	10
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	M+	276.1	190	30	10

\*SIM = Single Ion Monitoring