

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ

УДК 502.22:504.5:614.1:54

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОКСИД ЭТИЛЕНА, 1,3-БУТАДИЕН, АКРИЛОНИТРИЛ) В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НА УРОВНЕ РЕФЕРЕНТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Т.С. Уланова, Т.В. Нурисламова

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», Россия, 614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82

Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке газохроматографических методов определения 1,3-бутадиена и оксида этилена, акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций путем сорбции изучаемых соединений из атмосферного воздуха на сорбент Тенах ТА в сочетании с оптимальными условиями термодесорбции и применением капиллярной газовой хроматографии. Обоснованы параметры сорбции, термодесорбции и газохроматографического определения 1,3-бутадиена и этилена оксида, акрилонитрила в атмосферном воздухе. Достигнута высокая чувствительность газохроматографического определения изучаемых соединений на уровне референтных концентраций ($\text{мг}/\text{м}^3$): 1,3-бутадиен – 0,002, оксид этилена – 0,005, акрилонитрил – 0,002 при погрешности методов определения не более 25 %.

Ключевые слова: референтные концентрации (RfC), 1,3-бутадиен, оксид этилена, капиллярная газовая хроматография, детектор ионизации в пламени, термоионный детектор, термодесорбция, внутренний контроль качества, количественный химический анализ.

Методология оценки экспозиции базируется на методах исследования, включающих измерение концентраций химических соединений в объектах среды обитания для наиболее точного установления реальных уровней воздействия химических факторов окружающей среды на организм человека [1]. Количественная характеристика экспозиции включает определение концентраций химических веществ, действующих на человека в течение периода экспозиции, включая низкие концентрации химических веществ при хроническом ежедневном поступлении на уровне референтных концентраций. Развитие этих задач предъявляет новые и более высокие требования к инструментальным методам анализа объектов среды обитания для по-

лучения достоверной информации об экспозиции населения и оценки степени загрязнения воздуха. К таким требованиям следует отнести повышение чувствительности методов определения химических соединений в атмосферном воздухе до уровня референтных концентраций (RfC), используемых при оценке риска здоровью населения. Для выполнения исследований на уровне таких концентраций требуется разработка принципиально новых методов анализа.

Экспозиция человека в условиях загрязненной воздушной среды может приводить к различным эффектам в зависимости от величины, продолжительности и повторяемости экспозиции. Известно, что 1,3-бутадиен и оксид этилена, акрилонитрил

© Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., 2013

Уланова Татьяна Сергеевна (Пермь, Россия) – доктор биологических наук, заведующая отделом химико-аналитических исследований (e-mail: ulanova@fcrisk.ru; тел.: 8-(342)-233-10-37).

Нурисламова Татьяна Валентиновна (Пермь, Россия) – доктор биологических наук, заведующая лабораторией газовой хроматографии (e-mail: Nurislamova@fcrisk.ru; тел.: 8-(342)-233-10-37).

являются высокотоксичными веществами (2-й и 3-й класс опасности) и согласно классификации IARC (Международное агентство по изучению рака) оксид этилена – канцероген группы 1, 1,3-бутадиен и акрилонитрил – канцерогены группы 2А [2]. Общий характер токсического действия этилена оксида проявляется в изменениях в лимфатической системе и системе крови (лимфатическая лейкемия и неходжкинская лимфома) [3]. 1,3-бутадиен способен инициировать лейкемию, при воздействии акрилонитрила наблюдается развитие опухолей центральной нервной системы [4]. Присутствие этих соединений в окружающей среде может негативно влиять на состояние здоровья населения [5].

Описанные в методических документах методы анализа в объектах окружающей среды позволяют выполнять определение изучаемых соединений в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций: оксид этилена – от 0,3 до 6 мг/м³¹ [6], 1,3-бутадиена – 1–1500 мг/м³² [7], акрилонитрила – 0,01–1,0 мг/м³³ [8]. Такой чувствительности недостаточно для корректной оценки риска.

Вышеизложенное определило актуальность настоящих исследований и позволило сформулировать цель работы – разработка высокочувствительных и селективных методов определения 1,3-бутадиена, оксида этилена и акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне соответствующих допустимым уровням риска концентраций для здоровья.

Исследования выполнялись специалистами химико-аналитического отдела ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения». Объектами исследований являлись атмосферный воздух, технология разработки газохромато-

графических методов: сорбционные среды; хроматографическое поведение исследуемых соединений на различных неподвижных жидких фазах, метрологические характеристики измерительного процесса, методы отбора проб атмосферного воздуха. Исследования атмосферного воздуха выполнялись методом капиллярной газовой хроматографии с различными типами детекторов (1,3-бутадиен, оксид этилена, акрилонитрил). Отбор проб атмосферного воздуха органических соединений проводился на сорбционные трубки с последующей термодесорбией и анализом на газовом хроматографе «Кристалл-5000» с применением капиллярной колонки PoraPlot Q-25m•0,53mm•0,5μm. Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных газовых смесей 1,3-бутадиена и этилена оксида в азоте различной концентрации с применением динамической установки «Микрогаз-Ф».

Разработка методов определения 1,3-бутадиена, оксида этилена и акрилонитрила в атмосферном воздухе базировалась на следующих принципах: установление хроматографического поведения веществ в условиях анализа (по критериям разделения); выбор оптимальных условий пробоподготовки (сорбция) и количественного определения; изучение полноты извлечения способом «введено – найдено»; отработка эффективных приемов и методов отбора проб атмосферного воздуха; установление метрологических характеристик измерительного процесса.

В результате проведенных исследований получены следующие результаты.

1,3-бутадиен и оксид этилена. Изучены условия разделения на капиллярных колонках с различными характеристиками неподвижных жидких фаз – Optima-5-

¹ Методические указания МУК 4.1.1299-03 «Газохроматографическое измерение массовых концентраций ацетальдегида, оксирана (оксида этилена) в воздухе рабочей зоны». (Утв. 30 марта 2003 г.).

² ПНД Ф 13.1.:2:3.23-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации предельных углеводородов С₁-С₅ и непредельных углеводородов (этена, пропена, бутена) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии. М., 1998.

³ МУК 4.1.1044а-01. Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина. Пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе. Вып. 2 / Минздрав России. М., 2002.

25м•0,32мм•5,0мм, HP-FFAP-50м•0,32мм•0,5мм, GasPro-25м•0,32мм•0,5мм и PoraPlot Q-25м•0,53мм•0,5мм. Хромато-

грамммы стандартных смесей 1,3-бутадиена и этилена оксида представлены на рис. 1.

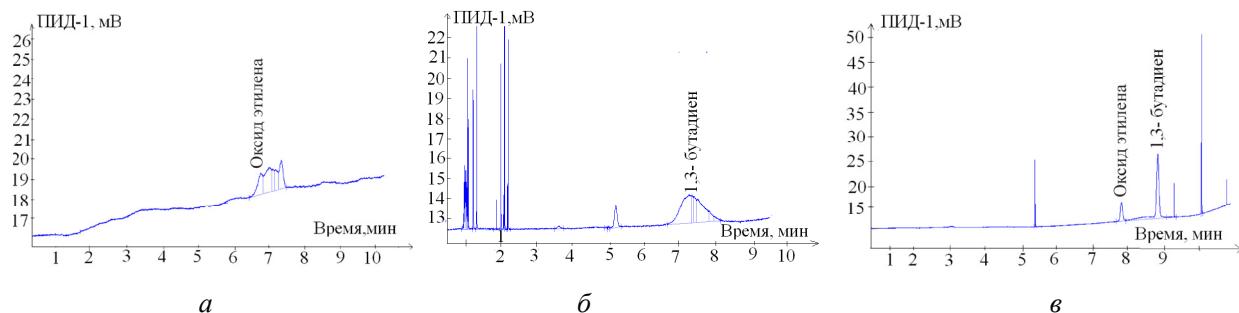


Рис. 1. Хроматограммы стандартной газовой смеси 1,3-бутадиена и этилена оксида, полученные на капиллярных колонках с различными неподвижными жидкими фазами: *а* – колонка Optima-5-25м•0,32мм•5,0мм; *б* – колонка GasPro-25м•0,32мм•0,5мм; *в* – колонка PoraPlot Q-25м•0,53мм•0,5мм

Полнота разделения газовых стандартных смесей 1,3-бутадиена и этилена оксида с другими углеводородами достигнута на капиллярной колонке PoraPlot Q-25м•0,53мм•0,5мм.

Оптимальную температуру газохроматографического анализа определяли путем подбора, ориентируясь на температуры кипения и летучесть исследуемых соединений и свойства сорбента капиллярной колонки. Газохроматографические параметры для определения 1,3-бутадиена и оксида этилена в пробах стандартных газовых смесей представлены в табл.1.

Таблица 1

Газохроматографические параметры для эффективного разделения газовой смеси 1,3-бутадиена и оксида этилена

Режим	Температура, °С		Расход газоносителя, мл/мин
	Колонка	Скорость нагревания, °С/мин	
1	70 °С–120 °С–140	8–5	20
2	70 °С–120 °С–140	15–5	30
3	70 °С–120 °С–140	10–5 (с первоначальным выдерживанием при температуре 50 °С)	14,1

Качественное разделение было достигнуто в режиме 3, который и был выбран для дальнейшей работы. Хроматограмма стандартной газовой смеси 1,3-бутадиена и оксида этилена при отработанных характеристических параметрах показана на рис. 2.

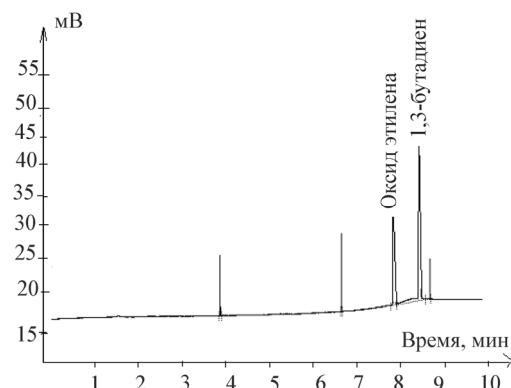


Рис. 2. Хроматограмма стандартной газовой смеси 1,3-бутадиена ($c = 0,004 \text{ мг}/\text{м}^3$) и этилена оксида ($0,00116 \text{ мг}/\text{м}^3$)

Количественное определение 1,3-бутадиена и оксида этилена выполняли методом абсолютной калибровки по шести сериям стандартных газовых смесей в диапазоне концентраций для 1,3-бутадиена 0,002–5,0, оксида этилена 0,005–1,0 $\text{мг}/\text{м}^3$. Градуировочную характеристику признавали стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - a| \leq K_{\text{rp}},$$

где a – аттестованное значение образца для градуировки;

X – результат измерения массовой концентрации 1,3-бутадиена и оксида этилена в образцах для градуировки;

$K_{\text{гр}}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики.

Изучена эффективность термодесорбции оксида этилена и 1,3-бутадиена путем

применения ряда сорбентов. В процессе исследований были использованы следующие сорбенты: мролекулярное сито, chromosorb106, Spherocarb TM, CarboPack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000, Tenax TA. Средние значения степени термодесорбции изучаемых соединений с сорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средние значения полноты сорбции 1,3-бутадиена и оксида этилена

№ п/п	Сорбент	1,3-Бутадиен		Оксид этилена		
		Концентрация, мг/м ³				
		Введено	Найдено	Степень десорбции, %	Введено	Найдено
1	Молекулярное сито	1,00	0,892	90	0,50	0,425
2	Chromosorb 106	1,00	0,836	85	0,50	0,403
3	Spherocarb TM	1,00	0,945	95	0,50	0,454
4	Трехслойный сорбент CarboPack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000	1,00	0,970	97	0,5	0,475
5	Tenax TA	1,00	0,985	98,5	0,5	0,485

Выполненные исследования показали, что оптимальным по изучаемым характеристикам является полимерный сорбент Tenax TA. Наибольшая степень термодесорбции составила: для 1,3-бутадиена – 98,5 %, оксида этилена – 97 %.

Разработанный метод основан на предварительном концентрировании 1,3-бутадиена и оксида этилена из атмосферного воздуха на сорбционную трубку, заполненную сорбентом Tenax TA, термодесорбией, последующем газохроматографическом анализе и применении детектора ионизации в пламене. Достигнутые пределы обнаружения в атмосферном воздухе составили (мг/м³) соответственно: 1,3-бутадиен – 0,002, оксид этилена – 0,005. Метрологическая аттестация [10] разработанного метода позволила определить значения показателей приемлемости результатов измерений: точности ± 25 %, предела воспроизводимости для 1,3-бутадиена – 9,76 %, оксида этилена – 4 %.

Акрилонитрил. Газохроматографические параметры для определения акрилонитрила в атмосферном воздухе представлены в табл. 3.

Таблица 3

Газохроматографические параметры для определения акрилонитрила в атмосферном воздухе

Режим	Температура, °C		Расход газоносителя, мл/мин	Деление потока азот:воздух
	Колонка	Скорость нагревания, °C/мин		
1	50–200	10	20	1:14
2	70–160–180	15	30	1:20
3	70–160–200	25	30	1:0

Качественное разделение акрилонитрила с другими углеводородами было достигнуто в режиме 1.

Методика определения акрилонитрила в атмосферном воздухе основана на концентрировании изучаемого соединения из воздуха на сорбционную трубку, заполненную сорбентом Tenax TA, термодесорбией и газохроматографическом анализе на капиллярной колонке DB-624-30m*0,32mm*1,8μm с использованием термоионного детектора. Для количественного определения акрилонитрила устанавливали градуировочную

характеристику методом абсолютной градуировки по шести сериям стандартных растворов в диапазоне концентраций 0,002–1,0 мкг/см³. Для этого на сорбент через узкое отверстие в сорбционной трубке на глубину 5–8 мм вводили 1 мм³ одного из градуировочных растворов. Сорбционную трубку помещали в устройство для термической десорбции, где трубка нагревалась с целью десорбции паров акрилонитрила в потоке газа-носителя. Для достижения оптимальной эффективности десорбции расход газа, проходящего через трубку составлял от 30 до 50 см³/мин.

Условия десорбции аналита из сорбционной трубы с пробой: *подготовка* (начальная): температура трубы – 0 °C, температура ловушки – 20 °C, расход газа-носителя – 10 мл/мин, время стабилизации – 0:00:30 мин.; *десорбция*: температура трубы – 200 °C, расход продувочного газа – 40 мл/мин, время десорбции – 0:07:00 мин.; *анализ*: температура ловушки (верхняя) – 200 °C, скорость нагрева – 2000 °C/мин, время нагрева – 0:02:00 мин.; *очистка трубы*: температура трубы – 250 °C, расход продувочного газа – 50 мл/мин, сорбент, используемый на ловушке Тенах ТА, – 40–100 мг. Хроматограмма стандартного раствора акрилонитрила, полученная при указанных условиях, приведена на рис. 3.

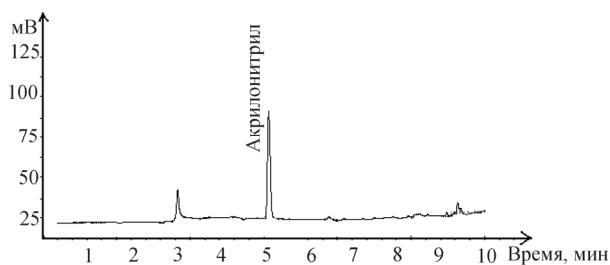


Рис. 3. Хроматограмма стандартного раствора акрилонитрила ($C_{AH} = 0,0029 \text{ мкг/см}^3$)

Исследование полноты сорбции паров акрилонитрила различными твердыми сорбентами (молекулярное сито, Chromosorb106, Spherocarb TM, Tenax, Porapak N, трехслойный сорбент Carborpack/Carbosieve S-III/Carboxen) выполнялось методом «введено-найдено». Было установлено, что оп-

тимальным по изучаемым характеристикам является полимерный сорбент Тенах ТА степень десорбции составила 96,7 %. Средние значения полноты сорбции изучаемого соединения с сорбентов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Средние значения полноты сорбции акрилонитрила

Сорбент	Введено, мкг	Найдено, мкг	Степень десорбции, %
1. Молекулярное сито	0,00150	0,00135	90,0
2. Chromosorb 106	0,00150	0,00128	85,0
3. Spherocarb TM	0,00150	0,00142	95,0
4. Carborpack/Carbosieve S-III/Carboxen	0,00150	0,00143	95,6
5. Porapak N	0,00150	0,00144	96,0
6. Tenax TA	0,00150	0,00145	96,7

Проведенная аттестация методики позволила установить метрологические характеристики: предел промежуточной прецизионности 12 %, предел воспроизводимости 14 % и показатель точности ±24,85 %.

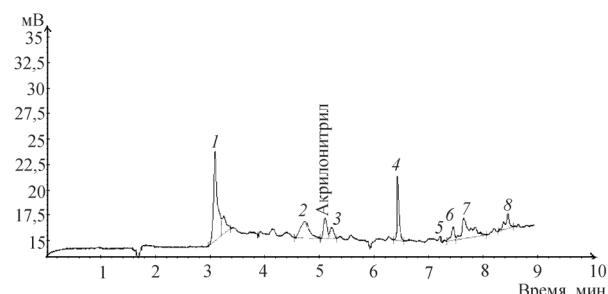


Рис. 4. Хроматограмма пробы атмосферного воздуха, содержащей акрилонитрил ($C_{AH} = 0,0022 \text{ мкг/м}^3$), отобранный в санитарно-защитной зоне предприятия химической промышленности: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 – неидентифицированные пики, не представляющие интереса для поставленной цели

Апробация разработанной методики выполнена при анализе качества атмосферного воздуха в зоне размещения предприятий химической, нефтехимической, топливной и электротехнической промышленности, в пылегазовых выбросах которых содержатся как общепринятые, так и спе-

цифические загрязняющие вещества, в том числе акрилонитрил. Хроматограмма пробы атмосферного воздуха, отобранной в зоне размещения промышленного предприятия, представлена на рис. 4.

В результате анализа установлено присутствие в атмосферном воздухе акрилонитрила в диапазоне концентраций 0,002–0,0024 мг/м³.

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

– разработанный газохроматографический метод определения 1,3-бутадиена и оксида этилена позволяет выполнять определение изучаемых соединений в атмосферном воздухе в присутствии других углеводородов на уровне референтных концентраций. Высокая чувствительность газохроматографического определения 1,3-бутадиена и оксида этилена в диапазоне концентраций (мг/м³): 1,3-бутадиен 0,002–5,0, оксид этилена 0,005–1,0 при погрешности метода определения 25 % достигнута путем сорбции изучаемых соединений из

атмосферного воздуха на сорбент Tenax TA в сочетании с оптимальными условиями пробоподготовки и с применением капиллярной газожидкостной хроматографии;

– разработан и методически обоснован метод определения акрилонитрила в атмосферном воздухе, основанный на сорбции акрилонитрила из атмосферного воздуха на сорбент Tenax TA в сочетании с оптимальными условиями пробоподготовки, термодесорбции и с применением капиллярной газожидкостной хроматографии. Метод позволяет выполнять определение акрилонитрила в пробах воздуха на уровне референтной концентрации 0,002 мг/м³ со степенью извлечения 96,7 % и максимальной погрешностью 25 %.

Разработанные методы рекомендованы для измерения массовых концентраций 1,3-бутадиена, оксида этилена и акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации при выполнении исследований по оценке риска.

Список литературы

1. IPCS. Environmental Health Criteria. Ethylene Oxide / WHO. – Geneva, 1985. – 80 p.
2. Смулевич В.Б. Профессиональный рак. – М.: Медицина, 2000.
3. Канцерогенные вещества: справочник / под ред. В.С. Турусова // Материалы Международного агентства по изучению рака. – М., 1987. – С. 143.
4. Худолей В.В. Канцерогены: характеристики, закономерности, механизмы действия. – СПб.: Изд-во НИИ СПбГУБ, 1999.
5. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. – М., 2005. – 754 с.

References

1. 1 IPCS. Environmental Health Criteria. Ethylene Oxide. WHO. Geneva, 1985, 80 p.
2. Smulevich V.B. Professionalny rak [Occupational cancer]. Moscow: Meditsina, 2000.
3. Kancerogennye vešestva: spravočnik [Carcinogens]. Ed. V.S. Turusov. Materialy Meždunarodnogo agentstva po izučeniju raka. Moscow, 1987. 143 p.
4. Khudolej V.V. Carcinogens: characteristics, regularity, mechanisms of action. – St. Petersburg: Izd-vo NII SpbGU, 1999.
5. Drugov Yu.S., Rodin A.A., Kashmet V.V. Probopodgotovka v ekologicheskem analize. Prakticheskoye rukovodstvo [Sample preparation in the environmental analysis. Practical guide]. Moscow, 2005, 754 p.

DEVELOPMENT OF A METHOD TO DETERMINE CONCENTRATIONS IDENTIFICATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (ETHYLENE OXIDE, 1,3-BUTADIENE, ACRYLONITRILE) IN AMBIENT AIR ON THE OF REFERENCE LEVEL

T.S. Ulanova, T.V. Nurislamova

Federal Budget Scientific Institution “Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies”, Russian Federation, Perm, 82 Monastyrskaya st., 614045

The results of experimental studies on the development of gas chromatographic methods for the identification of 1,3-butadiene and ethylene oxide, acrylonitrile in ambient air at concentrations of reference level are given. The sorption of the studied compounds from the air on Tenax TA sorbent in combination with the optimal conditions for the thermal desorption and capillary gas chromatography were used. The parameters of adsorption, desorption and gas chromatographic determination of 1,3-butadiene and ethylene oxide, acrylonitrile, in the atmospheric air are determinated. Achieved high sensitivity gas chromatographic determination in the range of concentrations (mg/m³): 1,3-butadiene 0,002 – 5,0, ethylene oxide, 0,005 – 1,0, acrylonitrile 0,002–1,0 mkg/sm³ methods to determine if the error is not more than 25 %.

Keywords: reference concentration (RfC), 1,3-butadiene, ethylene oxide, capillary gas chromatography, flame ionization detector, a thermionic detector, thermal desorption, internal quality control, chemical analysis

© Ulanova T.S., Nurislamova T.V., 2013

Ulanova Tatyana Sergeevna (Perm, Russia) – DSc, Head of Analytical Chemistry Department (e-mail: ulanova@fcrisk.ru; тел.: 8-(342)-233-10-37).

Nurislamova Tatyana Valentinovna (Perm, Russia) – DSc, Head of Gas Chromatography Laboratory (e-mail: Nurislamova@fcrisk.ru; тел.: 8-(342)-236-32-64).