
ПРИМЕНЕНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е.А. Белинская, Г.В. Зыкова, С.Ю. Семёнов,
Г.Г. Финаков

ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России
ул. Щукинская, 40, Москва, Россия, 123182

Разработана методика анализа полициклических ароматических углеводородов в почвах с применением высокоскоростной автоматизированной системы подготовки проб. Выявлены преимущества автоматизированной системы перед стандартной подготовкой проб.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, высокоскоростная автоматизированная система, пробоподготовка, хромато-масс-спектрометрия.

Одной из важнейших экологических проблем нашего времени является загрязнение окружающей среды такими распространенными загрязняющими веществами, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [10]. Участки загрязнения почв соединениями ПАУ существуют практически в любой промышленно развитой стране. ПАУ представляют собой серьезную угрозу для здоровья населения, так как обладают канцерогенной токсичностью и мутагенной активностью [8], а также устойчивостью к естественной деградации [11].

Ранее авторами была разработана и апробирована избирательная и высокочувствительная методика измерений ПАУ в почве [1; 2]. Разработанная методика предназначена для выполнения измерений 16 приоритетных незамещенных ПАУ: аценафтена, аценафтилена, антрацена, бенз[а]антрацена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, бенз[ghi]перилена, бенз[а]пирена, хризена, дибенз[ah]антрацена, флуорантена, флуорена, индено[1,2,3-cd]пирена, нафталина, фенантрена, пирена, а также двух широко распространенных соединений — бенз[е]пирена и перилена.

Методика [2] основана на экстракции ПАУ из пробы почвы смесью органических растворителей, гексана и дихлорметана, в которую предварительно внесены изотопно-меченые по углероду стандарты-имитаторы (^{13}C). Очистка экстрактов от сопутствующих соединений, мешающих хромато-масс-спектрометрическому (ГХ-МС) измерению определяемых соединений, проводится в ручном режиме на колонках с модифицированными силикагелями, фракционирование экстрактов — на «многослойной» колонке с активированными силикагелем, оксидом алюминия и флорисилом. Последующее измерение концентраций ПАУ проводится с помощью сочетания высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Диапазон определяемых массовых долей ПАУ составляет 0,1—100 мкг/кг при массе анализируемой пробы 2—10 г. Расширенная неопределенность измерений не превышает $\pm 75\%$.

Однако данный аналитический подход требует большого количества времени, утомителен, материалозатратен. Перечисленные недостатки устранены в разработанных рядом фирм автоматизированных высокоскоростных системах подготовки проб, которые можно рассматривать в качестве альтернативного метода ручной пробоподготовки. Автоматические системы ASE-150 и ASE-350 System (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) [6—8]; Total-Rapid-Prep™ (FMS, Waltham, MA, USA); Speed Extractor E-916 и E-914, Syncore Polyvap (Bünchi Labortechnik AG, Switzerland) [6]; Supelco Prep System (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) [3]; Automated Sample Preparation Device SPD-600 (Ehime University and Miura Co, Ltd) [5] используются в основном для подготовки проб в анализе хлорированных пестицидов, полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ) и бифенилов (ПХБ).

Целью данной работы являлось изучение возможности применения ускоренной экстракции и очистки экстрактов в анализе ПАУ в пробах почвы с помощью автоматизированной системы полной подготовки проб и разработка методики анализа.

Изучая возможности ускоренного процесса подготовки проб почвы для проведения измерений концентраций ПАУ, авторы ознакомились с характеристиками автоматизированной системы пробоподготовки Total-Rapid-Prep™ (FMS, Waltham, MA, USA), используемой в ФГУП «Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России» для подготовки к измерению проб, содержащих ПХДД, ПХДФ и ПХБ.

Авторами для экстракции ПАУ из почвы были опробованы различные органические растворители, в качестве предпочтительного экстрагента была предложена смесь растворителей — гексана и дихлорметана (90 : 10 по объему), удовлетворяющая целям анализа. Для выбора оптимального режима извлечения аналитов использовали разнообразные варианты экстракционных циклов. Сравнение результатов анализа проведенной однократной и двукратной экстракции почвы в экстракционном модуле PLE™ показало высокое извлечение ПАУ при применении двух циклов по 15 мин. Установлены условия выполнения экстракции: температура 110 °С, давление 105 атм.

Проведены экспериментальные исследования с целью оптимизации очистки экстрактов от веществ, мешающих измерению ПАУ. Установлено, что максимальный эффект достигается с использованием последовательно соединенных колонок с активированным силикагелем и щелочным оксидом алюминия, на которые подается растворитель со скоростью 10 см³/мин.

По описанной схеме была проведена экстракция и очистка ПАУ из проб поверхностных горизонтов почв, отобранных на антропогенно преобразованных участках территории, обслуживаемой ФМБА России. Извлечение ПАУ проводили в экстракционном модуле PLE™. В ячейку из нержавеющей стали загружали лиофилизированную навеску пробы почвы с внесенными стандартами-имитаторами, мечеными стабильными изотопами углерода (¹³C), и осушитель гидроматрикс. Полученный экстракт упаривали до объема 1 см³ в концентраторе и подавали на колонки модуля автоматической очистки. Очищенный экстракт собирали в при-

емнике концентратора, упаривали в токе азота до объема 0,5 см³, переносили во флакон Mini-Vial с раствором инструментального внутреннего стандарта, концентрировали до объема внесенного стандарта и проводили измерения.

Измерение концентрации анализов выполняли хромато-масс-спектрометрическим методом с применением хроматографа с масс-селективным детектором Agilent 7890A / 5975C.

В табл. 1 представлены результаты анализа проб почвы ($n = 10$, $S = 0,25$), подготовленных к измерению по разработанной нами методике в ручном режиме [2] и с использованием автоматизированной системы подготовки проб.

Полученные экспериментальные данные показывают хорошую сходимость результатов анализа, полученных с использованием двух способов пробоподготовки.

Таблица 1

Средние значения концентраций полициклических ароматических углеводородов в пробах почв, отобранных на территории, обслуживаемой ФМБА России

Определяемый компонент	Молекулярная масса	Среднее значение массовой доли, мкг/кг ($n = 10$)	
		подготовка проб в ручном режиме	подготовка проб в автоматизированной системе
Нафталин	128	3,78	2,01
Аценафтилен	152	0,11	0,06
Аценафтен	154	0,03	0,02
Флуорен	166	5,48	3,75
Фенантрен	178	14,9	21,3
Антрацен	178	2,91	1,46
Флуорантен	202	26,4	17,3
Пирен	202	1,49	0,61
Бенз[а]антрацен	228	16,9	17,1
Хризен	228	2,96	3,27
Бенз[б]флуорантен	252	3,61	4,70
Бенз[к]-флуорантен	252	2,65	2,97
Бенз[е]пирен	252	10,9	12,4
Бенз[а]пирен	252	10,4	12,1
Перилен	252	2,72	1,09
Индено[1,2,3-с,d]пирен	276	5,99	7,22
Бенз[g,h,i]перилен	276	11,9	10,9
Дибенз[а,h]антрацен	278	0,91	0,66

Основные характеристики подготовки проб почвы, полученные с применением автоматизированной системы подготовки проб фирмы FMS и стандартной пробоподготовки, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики процессов экстракции и очистки проб почвы с использованием автоматизированной системы полной подготовки проб Total-Rapid-Prep™ и стандартной пробоподготовки

Экстракция	FMS	Аппарат Сокслета
Время экстракции (циклическое)	60 мин.	16 час.
Расход растворителя, см ³	160	280
ОЧИСТКА ЭКСТРАКТОВ		
Время очистки	60 мин.	8 час.
Расход растворителя, см ³ (до 70% используется в анализе вновь)	430	340
Извлечение анализов, %	70—87	85—95

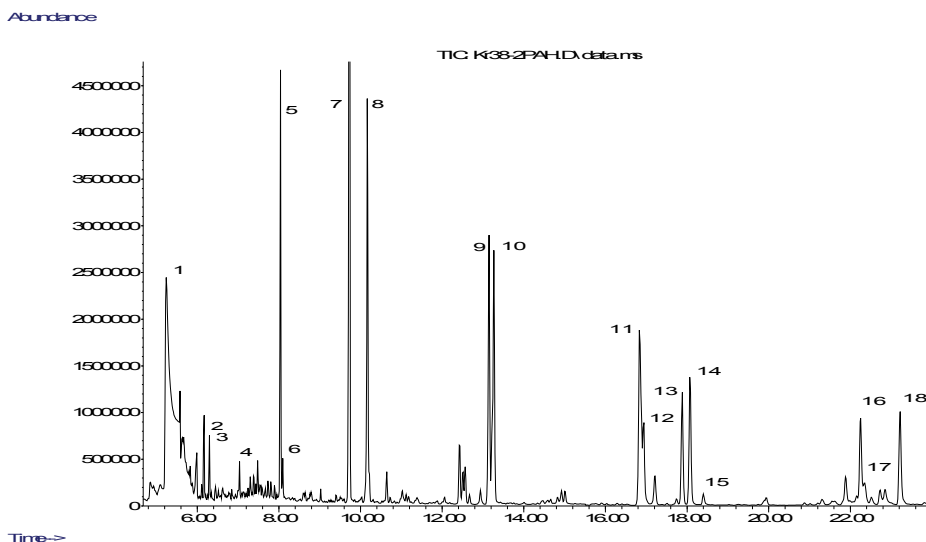


Рис. 1. Масс-хроматограмма ПАУ в пробах почв с использованием высокоскоростной автоматизированной системы подготовки проб:

1 — нафталин, 2 — аценафтилен, 3 — аценафтен, 4 — флуорен, 5 — фенантрен, 6 — антрацен, 7 — флуорентен, 8 — пирен, 9 — бенз[а]антрацен, 10 — хризен, 11 — бенз[б]флуорантен, 12 — бенз[к]флуорантен, 13 — бенз[е]пирен, 14 — бенз[а]пирен, 15 — перилен, 16 — индено[1,2,3-сd]пирен, 17 — дибенз[аh]антрацен, 18 — бенз[ghi]перилен

На рис. 1 показана масс-хроматограмма 18 соединений ПАУ очищенного экстракта почвы, полученного с применением автоматизированной системы подготовки проб. Предложенный способ очистки экстрактов позволяет выполнять удовлетворительное хроматографическое разделение анализируемых соединений.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали возможность применения автоматизированной системы полной подготовки проб Total-Rapid-Prep™ в анализе ПАУ в пробах почвы. Использование автоматизированной системы в разработанной нами методике ГХ-МС измерений массовых долей ПАУ в пробах почвы позволяет проводить экстракцию, очистку, извлечение целевых аналитов и концентрирование проб, что существенно снижает время подготовки проб и уменьшает расход растворителей и материалов для проведения анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю. Современные подходы к анализу полициклических ароматических углеводородов, а также хлор- и нитрозамещенных аналогов в почве // Сб. научных трудов «Актуальные проблемы экологии и природопользования». — Вып. 11. — М., 2009. — С. 39—42.
- [2] Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю., Финаков Г.Г. Разработка методики выполнения измерений полициклических ароматических углеводородов, а также хлор- и нитрозамещенных аналогов в почве // Сб. научных трудов «Актуальные проблемы экологии и природопользования». — Вып. 12. — М., 2010. — С. 143—144.
- [3] Aries E. et al. The Supelco “dioxin prep system-florisil version”: a multi-layer silica gel column connected in series to an activated florisil micro-column for rapid determinations of PCDD/Fs and PCBs in environmental samples // 3rd National Meeting on Environmental Mass Spectrometry. — 2006.

- [4] *Cleres S. et al.* Parallel pressurized solvent extraction of PCDD/F, PBDE and PFC from soil, sludge and sediment samples // 29th International symposium on halogenated persistent organic pollutants. Beijing, China. — 2009.
- [5] *Fujita H. et al.* Validation of high-throughput measurement system with microwave-assisted extraction, fully automated sample preparation device, and gas chromatography-electron capture detector for determination of polychlorinated biphenyls in whale blubber // *Chemosphere*. — 2009. — V.74, issue 8. — P. 1069—1078.
- [6] *Hölscher K., Maulshagen A., Shirkhan H., Lieck G., Behnisch P.A.* Automated rapid analysis for dioxins and PCBs in food, feedingstuff and environmental matrices // *Organohalogen Compounds*. — 2004. — V. 66. — P. 117—125.
- [7] *Khan Z., Troquet J., Vachelard C.* Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* — 2005. — V. 5. — № 3. — P. 275—286.
- [8] *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry* / Ed. by Cook M. — New York: Springer-Verlag, 1982.
- [9] *Richter B.E., Jones B.A., Ezzell J.L., Porter N.L.* Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation // *Anal. Chem.* — 1996. — V. 68. — P. 1033—1039.
- [10] *Rubailo A.I., Oberenko A.V.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. — 2008. — 1 (4).
- [11] *Von Lau E.E., Suyin Gan, Hoon Kiat N.G.* Remediation of PAH contaminated soil using vegetable oil: a potential solution for land availability problems in growing cities // *Universitas 21 International Graduate Research Conference: Sustainable Cities for the Future*. — Melbourne & Brisbane. Nov 29 — Dec 5, 2009. — P. 89—92.

APPLICATION OF THE AUTOMATED SYSTEM FOR SAMPLE PREPARATION FOR DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY

**E.A. Belinskaya, G.V. Zykova, S.Yu. Semenov,
G.G. Finakov**

Research and Technical Center of Radiation-Chemical Safety
and Hygiene FMBA of Russian Federation
Shchukinskaya str., 40, Moscow, Russia, 123182

The technique of the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils with application of the high-speed automated system of sample preparation is developed. Advantages of the automated system before standard sample preparation are revealed.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, high-speed automated system, sample preparation, chromat-mass-spectrometry.