

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ (ГХ/МС/ИР)

А.Крылов, Е.Лопушанская, А.Александрова, Л.Конопелько

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева", Akrylov@b10.vniim.ru

Обобщены существующие методики измерения полиароматических углеводородов (ПАУ), используемые в практике работы аналитических лабораторий РФ. Приведены примеры использования метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) для определения ПАУ как в растворах, так и при анализе сложных матриц (почва, донные отложения, промышленная продукция и отходы). Показаны лучшие точностные характеристики метода ГХ/МС/ИР: достоверность идентификации, расширенная неопределенность измерений. Разработаны методики измерений (МИ) на основе техники ГХ/МС/ИР, которые можно рассматривать как арбитражные по отношению к другим существующим методам анализа. Предложено рассматривать ГХ/МС/ИР в качестве метода высшей точности в сравнении с другими методами измерений ПАУ. Отмечена необходимость создания референтных материалов (на основе природных матриц различного типа) и внедрения их в практику для валидации имеющихся или разрабатываемых методик.

Полиароматические углеводороды (ПАУ) являются компонентами многих промышленных смесей, продуктов и полупродуктов на их основе (например, каменноугольные смолы и пеки, битумы, и др.), широко используемых в народном хозяйстве. Выделением ПАУ сопровождаются различные термические процессы: сжигание твердых и жидких топлив, пиролитическое разложение отходов, работа двигателей внутреннего сгорания и т.п. Вследствие высокой канцерогенной и мутагенной активности ПАУ включены в перечень приоритетных загрязнителей окружающей среды, некоторых видов продуктов питания. Соответствующие нормативы, ограничивающие уровни содержания ПАУ или их отдельных представителей, приняты повсюду. Так,

в РФ гигиенические нормативы практически для всех сред (включая продукты питания) установлены для бенз(а)пирена [1, с.26; 2, с.11; 3, с.4; 4, с.17; 5], который до последнего времени считался индикатором загрязнения группой ПАУ. Поэтому основное внимание как ранее в СССР, так и сегодня в России уделялось методическому обеспечению определения именно бенз(а)пирена [7–18]. В современных же зарубежных нормативах выделены 16 приоритетных ПАУ (нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, индено(1,2,3-сd)пирен, бенз(г, h, i)перилен), которые и подлежат определению в объектах окру-

жающей среды (ООС). В РФ помимо бенз(а)пирена установлены ПДК или ОБУВ еще для пяти представителей ПАУ (антрацен, аценафтен, нафталин, пирен и фенантрен), но пока только для атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны [1, с. 35; 6, с. 99, 103; 18]. Очень важен контроль содержания ПАУ в различной промышленной продукции, например в пеках [19, 20], битумах [21], мишенях для стендовой стрельбы и др. Таким образом, задача измерения ПАУ в различных матрицах относится к категории актуальных и востребованных. Одно из условий ее успешного решения – воспроизводимость и сопоставимость результатов, получаемых разными методами в разных лабораториях. Пути достижения необходимого результата связаны с реализацией нескольких принципиальных положений:

- использование в анализе однотипных взаимно прослеживаемых сертифицированных материалов (SRM, ГСО для приготовления растворов для градуировок);
- наличие методик измерений высшего уровня, которые могли бы выступать и как арбитражные, и как средства валидации используемых сетевых методик;
- внедрение в аналитическую практику сертифицированных материалов на основе натуральных матриц (почвы, аэрозоли, экстракты и т.п.) с установленным содержанием ПАУ.

НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПАУ

В 1970–90-е годы прошлого века разрабатывались и применялись различные методы измерения бенз(а)пирена: спектральные [8–11], электрохимические [7] и хроматографические [12–18]. Последующее широкое внедрение современной техники высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволило измерять содержание и других ПАУ. Разработаны новые типы хроматографических колонок специально для анализа ПАУ. Достигнута необходимая эффективность разделения всех 16 приоритетных ПАУ. Поэтому большинство существующих отечественных методик определения и бенз(а)пирена, и других ПАУ, в различных объектах ориентировано на метод ВЭЖХ с флуоресцентным или УФ-детекторами [12–18, 22–27]. Именно метод ВЭЖХ положен в основу ГОСТ Р 51310-99 (Вода питьевая Метод определения содержания бенз(а)пирена) [12] и ГОСТ Р 51650-2000 (Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена) [13]. Аналогичные процедуры, основанные на использовании мето-

да ВЭЖХ, положены в основу соответствующих методик измерений 16 приоритетных ПАУ в странах ЕС [28,29] и в США [30].

Однако многие (в первую очередь сильнозагрязненные) пробы объектов окружающей среды, некоторые технологические образцы содержат, помимо 16 приоритетных, значительные количества других (алкилзамещенных, гидроксипроизводных и т.п.) ПАУ. В этих случаях при использовании метода ВЭЖХ возникают проблемы из-за ошибок при идентификации зарегистрированных компонентов. Количественное определение их также может быть затруднено вследствие наложения или неполного разделения хроматографических пиков. Проблема неправильного отнесения пиков отчасти решается использованием детектора с диодной матрицей, дающего возможность идентификации по УФ-спектрам определяемых соединений. Однако вопросы достоверного и высокоточного количественного определения ПАУ в таких сложных матрицах так и остаются до конца не решенными [31, 32].

В последнее десятилетие все больше внимания уделяется внедрению методов определения ПАУ на основе техники газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) [33–40]. Идентификация аналитов по библиотечным масс-спектрам, а при необходимости и с привлечением данных по индексам удерживания или ИК-спектрам (техника газовой хроматографии/ИК-фурье спектроскопии), практически полностью исключает ошибки при идентификации [41]. Однако при количественном определении методом ГХ/МС в ряде случаев не удается достичь полного хроматографического разделения некоторых пар ПАУ. Так, например, при использовании наиболее популярных колонок типа HP-5 (DB-5, SGE-5) плохо разделяются такие пары, как бенз(а)антрацен/хризен и бенз(б)флуорантен/бенз(к)флуорантен; а при использовании более популярных колонок для пар бенз(а)антрацен/хризен и бенз(б)флуорантен/бенз(к)флуорантен разрешение улучшается, но при этом не разделяется пара фенантрен/антрацен. Тем не менее, перспективы существенного улучшения характеристик метода способствовали все более широкому его внедрению в анализ ПАУ. Первоначально измерение содержания ПАУ методом ГХ/МС, как и в случае метода ВЭЖХ, проводилось методом абсолютной градуировки [35–37] с использованием в качестве средств измерения стандартных растворов определяемых ПАУ. Этот метод измерения достаточно точный (расширенная неопределенность измерений составляет около 25%) при проведении рутинных

анализов и, в определенном смысле, близок к методам на основе ВЭЖХ.

Основное же преимущество техники ГХ/МС – это возможность применения метода внутреннего стандарта, причем в качестве внутренних стандартов удобно использовать те же, только изотопно-меченные, ПАУ. Так, в стандарте ISO 12884 в США [38] для измерения ПАУ предлагается в качестве внутренних стандартов использовать дейтерированные аналоги определяемых ПАУ. Определяемые ПАУ разбивают на пять групп, для каждой выбирают один внутренний стандарт (например, для определения аценафтена, аценафтилена и флуорена в качестве внутреннего стандарта используют фенантрен-d10, а для бенз(а)антрацена и хризена – хризен-d12). В стандарте ISO 11338 [39] предлагается разбить определяемые ПАУ на группы в соответствии с количеством конденсированных колец и использовать свой стандарт для каждой группы. Например, для ПАУ, содержащих 5 и более колец в качестве внутреннего стандарта, используют бенз(а)пирен-d12). В 2008 году стандарт ISO 11338 был переведен на русский язык и утвержден в качестве нормативного документа, допущенного к использованию в РФ [40]. Кроме того, в последние годы наблюдается тенденция к расширению списка ПАУ, подлежащих контролю. Так, например, новый стандарт ASTM D7363-07 в США [41] предусматривает определение уже 24 веществ группы ПАУ, включая их алкилзамещенные производные.

Таким образом, и в РФ, и в других странах существует достаточно обширный перечень методик измерений ПАУ, основанных на использовании тех или иных вариантов хроматографии. Очевидно, что любая из используемых методик измерений (МИ) должна иметь свои ограничения и соответствующую область применения: по параметрам чувствительности и селективности, по надежности идентификации, по другим количественным характеристикам. Некоторые проблемы определения ПАУ в объектах окружающей среды и продуктах питания в контексте нового законодательства в странах ЕС рассмотрены в обзоре [42]. Именно в связи с растущей потребностью установления границ применения разных типов МИ, их валидации с помощью аттестованных эталонных образцов различных матриц с надежно измеренным содержанием ПАУ, расширяющейся практикой применения арбитражных анализов и возникает необходимость выделения в отдельную группу МИ высшей точности (референтных).

На современном этапе развития органическо-

го анализа обеспечение высокой достоверности результатов измерений возможно только при применении метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР), который в настоящее время принят как первичный (эталонный) метод анализа в национальных метрологических институтах (НМИ) США и стран Евросоюза. Следует подчеркнуть, что в международной практике именно на основе этого метода производятся сличения первичных эталонных материалов, разрабатываются методики анализа высшей точности, которые могут рассматриваться как арбитражные по отношению к уже существующим или вновь разрабатываемым методикам. Подавляющее большинство современных нормативных документов и официальных методик, принимаемых в развитых странах Европы и США (стандарты ISO, методы ЕРА и т.п.), ориентированы именно на масс-спектрометрию с изотопным разбавлением.

ГХ/МС/ИР-ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАУ В РАСТВОРАХ

Измерение концентраций любых веществ в растворах представляется, на первый взгляд, достаточно тривиальной задачей. Тем не менее, в зависимости от перечня компонентов, сопутствующих измеряемому, уровня измеряемых концентраций, требований к точностным характеристикам измерений, решение этой задачи может потребовать применения самых современных измерительных технологий. Именно такого рода измерения используются при введении международных ключевых сличений, выполняемых в рамках реализации программ по взаимному признанию национальных эталонных материалов (и методов), которые проводятся под эгидой Международного бюро мер и весов (BIPM) и соответствующего Комитета по количеству вещества (CCQM), а их результаты размещаются на сайте BIPM (www.bipm.org).

В одном из таких мероприятий принимало участие ФГУП ВНИИМ: это были сличения по измерению содержания ПАУ в растворах. В ходе проведения сличений лаборатории-участники, используя принятые в их странах методики измерения и эталонные материалы, должны были продемонстрировать результаты измерений заранее оговоренных веществ группы ПАУ. Перечень веществ, подлежащих измерению, был ограничен (фенантрен, флуорантен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен и бенз(ghi)перилен), однако в набор сопутствующих веществ также входили дополни-

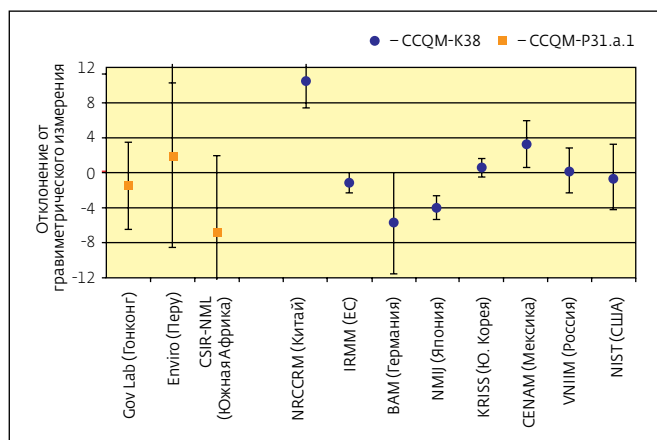


Рис.1. Результаты сличений CCQM-K38 [43] по измерению бенз(а)пирена в растворе различными лабораториями мира

тельные ПАУ, а измеряемые концентрации были малы (в диапазоне 5–10 мкг/г). На первый взгляд, использование обычной техники компарирования на основе газовой хроматографии (или ВЭЖХ) с внутренним стандартом казалось вполне доста-

точным. Тем не менее, первая же проблема, связанная с выбором подходящих внутренних стандартов, оказалась трудно разрешимой. Собственно говоря, именно по этой причине как в ВЭЖХ, так и в ГХ-анализе ПАУ практически никогда не используется метод внутреннего стандарта. В результате все лаборатории, участвующие в сличениях использовали ГХ/МС/ИР и различные изотопно-меченные ПАУ (дейтерированные или C^{13}).

Нами были использованы C^{13} -меченные стандарты, а разделение ПАУ выполнялось на капиллярных колонках SGE-5. Все растворы и последующие разбавления готовили гравиметрическим способом. Идентификацию ПАУ проводили, как это и принято в ГХ-анализе, по абсолютным временам удерживания, поскольку качественный состав растворов был заранее известен. В этом случае можно говорить о практически полном сведении состава анализируемых смесей к градуировочным растворам. А проблема идентификации решается при сопоставлении параметров удерживания аналитов в градуировочных растворах и исследуемых

образцах. На рис.1 в качестве примера приведены результаты сличений по измерению бенз(а)пирена. Из представленных данных можно видеть, что величина расширенной неопределенности, заявленная разными национальными метрологическими институтами, варьируется от 1 до 5%. В целом, отклонение от заданной (гравиметрической) величины в пределах 4-5% считается хорошим результатом измерений.

Таким образом, полученные нами результаты признаны удовлетворительными, что послужило основанием для включения их в международную базу данных измерительных и калибровочных возможностей ВНИИМ и, соответственно, России (на сайте ВІРМ www.bipm.org).

ГХ/МС/ІР-ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАУ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТАХ И ОТХОДАХ

С целью дальнейшего внедрения метода ГХ/МС/ІР в практику выполнения измерений мы разработали и аттестовали соответствующие методики определения 16 приоритетных ПАУ в твердых матрицах: в почвах и донных отложениях [44]; мишенях для стендовой стрельбы и спортинга [45]. Необходимость разработки МИ высшей точности для почв и донных отложений очевидна. Что касается мишеней для стендовой стрельбы и спортинга, то разработка МИ выполнялась по следующим причинам. ОАО "НЛМК" (Липецк) при поддержке Федерального агентства по физической культуре и спорту начало выпуск таких мишеней на своем предприятии. В соответствии с требованиями экологов во многих странах Евросоюза введены ограничения по содержанию канцерогенных веществ, в том числе ПАУ в материалах, которые остаются в природной среде после использования. Это относится и к мишеням для стендовой стрельбы, осколки которых остаются на территории стрелковых клубов. Так, для Голландии и Австрии допустимое суммарное содержание ПАУ в материале мишеней составляет 10 мг/кг, для Германии и Швейцарии – 30 мг/кг. В связи с возникшей необходимостью подтверждения экологической безопасности производимых в России мишеней для стендовой стрельбы и соответствия их международным требованиям ФГУП ВНИИМ была разработана и аттестована МИ [45] и соответствующий национальный стандарт ГОСТ Р 52909-2008 [46].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа была выполнена на хромато-масс-

спектрометре Agilent 5973N с квадрупольным анализатором и ионизацией электронным ударом. Газохроматографический анализ проводили на капиллярной колонке HP-5MS, 25 м x 0,25 мм x 0,25 мкм, расход газа-носителя (гелия) через колонку – 1 см³/мин без деления потока (splitless); температура испарителя – 280°C; начальная температура термоста-та колонок – 70°C; выдержка при начальной температуре – 5 мин; скорость нагрева – 10°C/мин; конечная температура термоста-та колонок – 285°C; выдержка при конечной температуре – 20 мин. Температура интерфейса – 250°C; температура источников ионов – 200°C; энергия электронов – 70 эВ; режим детектирования – селективное ионное детектирование (SIM); время регистрации ионов одной массы – 0,08 с.

Для градуировки прибора использовали сертифицированный раствор 16 приоритетных ПАУ (нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, индено(1,2,3-сd)пирен, бенз(г, h, i)перилен) производства LGC (код по каталогу фирмы Promochem DE-PROM16). В качестве внутреннего стандарта использовали сертифицированный раствор 16 изотопно-меченых (C13) ПАУ производства CIL, код по каталогу фирмы Promochem ES-4087. В качестве стандарта для определения потерь ПАУ в процессе пробоподготовки (recovery standard) использовали раствор антрацена-d10 фирмы Promochem, код по каталогу DLM 102-1.2.

Определяемые ПАУ экстрагировали из проб гексаном с использованием ультразвука, полученные экстракты очищали от сопутствующих примесей методом колоночной хроматографии на колонке с силикагелем, затем, при необходимости, на колонке с окисью алюминия. Очищенный экстракт упаривали в токе азота до объема 100 мкл и анализировали в условиях, приведенных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В разработанных МИ для каждого из 16 индивидуальных ПАУ в качестве внутреннего стандарта использовали его изотопно-меченый аналог (C13). Следует отметить, что внутренние стандарты вносятся в анализируемую пробу до начала пробоподготовки и, таким образом, проходят вместе с аналитами все стадии, включая экстракцию их из матрицы и последующую очистку экстрактов методом колоночной хроматографии, что практически полностью исключает влияние на конечный результат измерения целевых ПАУ потерь, связанных непосредственно с процедурой пробоподготовки. Кроме того, использо-

вание изотопно-меченных аналогов минимизирует погрешности, обусловленные различным поведением отдельных представителей ПАУ при извлечении их из различных типов матриц (как например, зависимость процента извлечения ПАУ от типа почвы). Точность измерения не зависит от влияния матрицы на процедуру очистки экстрактов. Таким образом, применение в качестве внутренних стандартов изотопно-меченных аналогов ПАУ снижает суммарную расширенную неопределенность измерений методики с 25% (или выше при использовании метода абсолютной градуировки) до 10-15% за счет существенного уменьшения вклада процедуры пробоподготовки, являющейся наименее контролируемой стадией всей процедуры анализа.

В ходе работы также были рассмотрены возможности применения изотопно-меченных стандартов на основе дейтерия, которые в зарубежных фирмах-производителях стоят значительно дешевле, чем C^{13} . Установлено, что использование C^{13} изотопно-меченных аналогов предпочтительно, т.к. в случае дейтерированных производных наблюдается, во-первых, уширение пиков внутреннего стандарта ("хвосты"), во-вторых, - некото-

рое различие во временах удерживания аналитов и соответствующих дейтерированных стандартов.

Измерения проводили в режиме селективного ионного детектирования (что повышает чувствительность анализа), а идентификацию индивидуальных ПАУ осуществляли по абсолютным временам удерживания и относительной интенсивности основного и подтверждающего ионов. Следует отметить, что при анализе реальных образцов, которые в известной степени можно рассматривать как пробы неизвестного состава, особое значение имеет правильность идентификации целевых компонентов. Даже использование достаточно специфичных процедур подготовки проб не исключает присутствия в анализируемом растворе веществ, дающих перекрестные сигналы при регистрации недостаточно селективными детекторами (например, при ГХ- или ВЭЖХ-анализе). В этом смысле масс-спектрометрическая регистрация относится к категории наиболее достоверных и считается в настоящее время самой надежной при проведении измерений, требующих максимальной достоверности. Так, в допинговом

контроле, основой которого является именно надежность качественного определения, сформулированы четкие критерии идентификации, включая идентификацию на основе ГХ/МС [47]. Аналогичные критерии используются в некоторых случаях и при анализе объектов окружающей среды, в частности при измерении группы полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов [48]. Основные параметры для идентификации индивидуальных веществ группы ПАУ, включенные в методику измерений, приведены в табл. 1. Соединение считается идентифицированным при выполнении следующих критериев:

- время удерживания определяемого ПАУ не должно отличаться более чем на 0,1 мин от времени удерживания соответствующего внутреннего стандарта;
- относительная интенсивность пиков двух вспомогательных ионов в масс-спектрах определяемых ПАУ не должна отличаться более чем на 20% от интенсивности этих же

пиков в спектрах градуировочных растворов;

- соотношение сигнал/шум для каждого из выбранных ионов не должно быть меньше 3:1;
- если идентификация проводится по полному спектру, то в нем должны присутствовать все пики, имеющие в справочном масс-спектре относительную интенсивность 10% и более, а максимальное расхождение в значениях этой величины не должно составлять более 20 %

Пик определяемого соединения не должен перекрываться с другими пиками на хроматограмме на уровне, который выше 35% их средней высоты. Используемые режимы предварительной очистки проб, хроматографического разделения и последующей МС-регистрации, как правило, обеспечивают выполнение этого условия. При появлении в отбираемых пробах других мешающих соединений или применении другой колонки необходимо добиваться разделения пиков в соответствии с указанным 35%-ным критерием.

Фрагмент хроматограммы экстракта одного из экспериментальных материалов для изготов-

Таблица 1. Хромато-масс-спектрометрические характеристики определяемых веществ

Определяемые ПАУ	Массы основного иона		Массы подтверждающих ионов		Интервал времени регистрации, мин
	ПАУ	Внутренний стандарт	ПАУ	Внутренний стандарт	
Нафталин	128	134	129, 127	135, 132	10,9--11,1
Аценафтилен	152	158	151, 153	156, 159	14,9--15,1
Аценафтен	154	160	153, 152	159, 158	15,3--15,5
Флуорен	166	172	165, 167	171, 173	16,5--16,7
Фенантрен	178	184	179, 176	185, 182	18,8--19,0
Антрацен	178	184	179, 176	185, 182	18,9--19,1
Флуорантен	202	208	101, 203	107, 209	21,7--21,9
Пирен	202	205	101, 203	104, 206	22,1--22,3
Бенз(а)антрацен	228	234	229, 226	235, 232	25,1--25,3
Хризен	228	234	229, 226	235, 232	25,2--25,4
Бенз(б)флуорантен	252	258	253, 126	259, 132	27,6--27,8
Бенз(к)флуорантен	252	258	253, 126	259, 132	27,7--27,9
Бенз(а)пирен	252	256	253, 126	257, 130	28,5--28,7
Индено (1,2,3-с,d)пирен	276	282	138, 227	144, 233	32,4--32,6
Дибенз(а,h)антрацен	278	284	139, 279	146, 285	32,6--32,8
Бенз(г,h,i)перилен	276	288	138, 277	150, 289	33,5--33,7

ления опытной партии мишеней для стендовой стрельбы приведен на рис. 2.

В таблице 2 приведены результаты измерения ПАУ в опытных образцах мишеней для стендовой стрельбы. Разработанные МИ на основе техники ГХ/МС/ИР применялись нами при выполнении различных международных проектов, включая межлабораторные сличения по измерению ПАУ в донных отложениях [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, предложенные МИ на основе ГХ/МС/ИР можно рассматривать в качестве арбитражных (референтных) по отношению к другим существующим методам анализа как с точки зрения существенно более высоких характеристик надежности идентификации, так и значительного уменьшения неопределенности (погрешности) количественных измерений.

Таблица 2. Результаты определения массовой доли 16 индивидуальных приоритетных ПАУ и суммы ПАУ в образцах мишеней, изготовленных из различного сырья

ПАУ	Массовая доля ПАУ, мг/кг	
	Образец №1	Образец №2
Нафталин	0,15	2,12
Аценафтилен	-	2,00
Аценафтен	-	0,12
Флуорен	0,21	1,42
Фенантрен	0,67	2,86
Антрацен	1,20	2,30
Флуорантен	<0,10	1,18
Пирен	0,26	1,88
Бенз(а)антрацен	<0,10	2,67
Хризен	0,23	1,41
Бенз(б)флуорантен	0,13	0,98
Бенз(к)флуорантен	0,16	0,96
Бенз(а)пирен	0,10	1,16
Дибенз(а, h)антрацен	0,11	1,12
Бенз(г, h, i)перилен	<0,10	0,98
Индено(1,2,3-с, d)пирен	0,15	1,16
Сумма 16 ПАУ	3,5	24,3

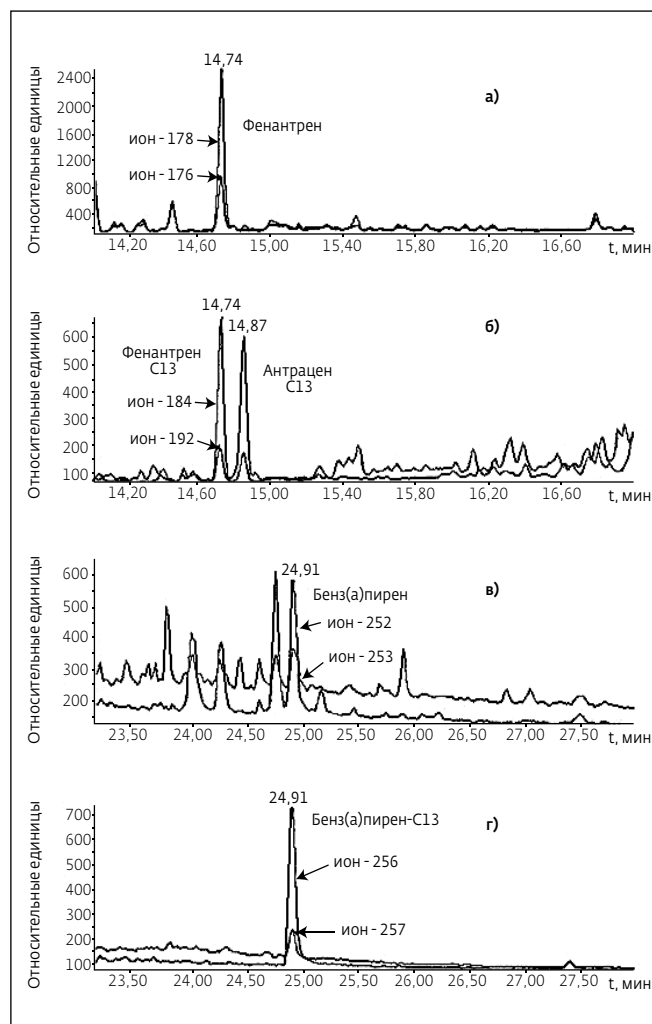


Рис.2. Фрагмент масс-хроматограммы экстракта пробы мишени для стендовой стрельбы: а – определение фенантрена; б – внутренние стандарты фенантрен C13 и антрацен C13; в – определение бенз(а)пирена; г – внутренний стандарт бенз(а)пирен C13

Целесообразно развитие и внедрение в РФ аналогичных референтных методик для других типов матриц, таких как вода, воздух, биологические жидкости.

Внедрение методов на основе ГХ/МС/ИР не исключает возможности применения для измерения ПАУ в сетевых лабораториях и других существующих методик измерений, однако возможности и границы их использования должны быть подтверждены (валидированы) путем межлабораторных экспериментов и/или выполнения измерений содержания ПАУ в соответствующих сертифицированных материалах на основе реальных матриц (почва, отходы, биологические жидкости и т.п.). Основываясь на

результатах проведенной работы, а также учитывая международную практику аттестации стандартных образцов, сертификацию таких эталонных материалов наиболее целесообразно проводить именно методом ГХ/МС/ИР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны/ Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1313-03. – М.: "СТК Аякс", 2003. – 268 с.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест / Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1338-03. – М.: "СТК Аякс", 2003. – 84 с.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве/ Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06. – М.: "Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора", 2006 – 15 с.
4. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования/Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. – М.: "СТК Аякс", 2004. – 154 с.
5. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов/СанПиН 2.3.2.1078-01, приложение 1 к п.3.4, п.3.16, п. 3.17.
6. Ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест/Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1339-03. – М.: "СТК Аякс", 2003. – 172 с.
7. МР 146-1110. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в питьевой воде вольтамперометрическим методом.
8. ПНД Ф 13.1.15-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (с криоприставкой).
9. Определение 3,4-бензпирена (метод квазилинейчатых спектров флуоресценции на основе единого стандарта).- Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186-89. М.: 1991, с.578.
10. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в выбросах топливопотребляющих агрегатов (спектрально-флуоресцентный метод). – Аннотированный справочник методик выполнения измерений концентраций загрязняющих веществ в выбросах промышленных предприятий. Изд. 3-е, Санкт-Петербург, НИИ "Атмосфера", 2006, с. 16.
11. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах (спектрально-флуоресцентный метод). – Аннотированный справочник методик выполнения измерений концентраций загрязняющих веществ в выбросах промышленных предприятий, Изд.3-е третье, Санкт-Петербург, НИИ "Атмосфера", 2006, с. 21.
12. ГОСТ Р 51310-99. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 6 с.
13. ГОСТ Р 51650-2000. Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 15 с.
14. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов и донных отложений методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа "ЛЮМАХРОМ" с флуориметрическим детектированием.
15. МУК 4.1.1273-03. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе населенных мест и в воздухе рабочей зоны методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа "ЛЮМАХРОМ" с флуориметрическим детектированием.
16. ПНД Ф 13.1.16-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в источниках загрязнения атмосферы методом ВЭЖХ с использованием анализатора жидкости "Флюорат-02" в качестве флуориметрического детектора.
17. М-МВИ № 167-05. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.o-o-m-o-n-i-t-o-r-i-n-g.ru.
18. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ФР.1.31.2004.01033. Разработчик ЗАО Аквилон: сайт www.akvilon.su.
19. **Сидоров О.Ф.** Канцерогенная активность пеков в зависимости от технологии их получения. – Кокс и химия, 2006, №6, с.36-40.
20. **Аншиц А.Г., Куртеева Л.И., Цыганова С.И., Суздорф А.Р., Аншиц Н.Н., Морозов С.В.** Сравнительная оценка эмиссии канцерогенных веществ при использовании средне- и высокотем-

- пературных пексов в производстве алюминия в электролизерах Содерберга. – Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т.9, с.345–352.
21. Сравнительный анализ эмиссий вредных веществ битумосодержащими и полимерными кровельными материалами. URL: // <http://gemostroy.ru/opinion/sravn.html>.
22. Методика выполнения измерений массовых концентраций бенз(а)пирена, нафталина, фенантрена, антрацена, пирена в промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.ooo-monitoring.ru
23. МВИ СПЭК-03-2002. Практические рекомендации ПУ 10-2005. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена, нафталина, фенантрена, антрацена, пирена в промышленных выбросах методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектором. Разработчик НПФ АП "Люмэкс": сайт www.lumex.ru
24. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в пробах воды водоемов и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.ooo-monitoring.ru
25. МВИ 2420/10-99. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.ooo-monitoring.ru
26. Методика выполнения измерений массовой доли полиароматических углеводородов в пробах почвы и донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.ooo-monitoring.ru
27. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Методика выполнения измерений полициклических ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод хроматографическим методом ВЭЖХ.
28. ISO 17993:2002. International standard. Water quality. Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction.
29. ISO/DIS 13859. International standard. Soil quality. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC).
30. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Method 8310. Rev. 1, 1999. US EPA.
31. **Крылов А.И., Костюк И.О., Волинец Н.Ф.** Определение полиароматических углеводородов в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с концентрированием и фракционированием на ХАД-2. – Журнал аналитической химии, 1995, т.50, № 5, с.543–551.
32. **Костюк И.О., Крылов А.И.** Определение полиароматических углеводородов в образцах почвы и донных отложений. – Журнал аналитической химии, 1995, т.50, № 5, с. 552–556.
33. ISO/FDIS 28540. International standard. Water quality. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water. – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection.
34. ISO 18287:2006. International standard. Soil quality. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). – Gas chromatography method with mass spectrometric detection (GC/MS).
35. М-МВИ-59-99. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в выбросах промышленных предприятий методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором. Разработчик ООО "Мониторинг": сайт www.ooo-monitoring.ru
36. МУК 4.1.741-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена в воде. Методические указания.
37. МУК 4.1.1044-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе. Методические указания.
38. ISO 12884. Ambient air. International standard. – Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons- Collection on sorbent- backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses.
39. ISO 11338-2. International standard. Stationary source emissions. – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons.
40. ГОСТ Р ИСО 11338-2. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. – М.: Стандартиформ, 2008.
41. ASTM D 7363-07. Standard Test Method for Determination of Parent and Alkyl polycyclic aromatics in Sediment Pore Water using solid-

- phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry in selected monitoring mode.
42. Thomas Wenzl, Rupert Simon, Juliane Kleiner, Elke Ancalm. – Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. – Trends in Analytical Chemistry, vol. 25, №7, 2006, p. 716-725.
43. <http://kcdb.bipm.org/AppendixB/appbresults/ccqm-k38/ccqm-k38.pdf>
44. М-МВИ-202-07. Методика выполнения измерений массовой доли полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах почвы, донных отложений и твердых отходов методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. ФР.1.31.2011.09357.
45. М-МВИ-197-07. Методика выполнения измерений массовой доли полиядерных ароматических углеводородов в мишенях для стендовой стрельбы методом хромато-масс-спектрометрии. ФР.1.31.2007.03748.
46. ГОСТ Р 52909-2008. Мишени для стендовой стрельбы и спортивного. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007, 51 с.
47. Identification criteria for qualitative assays incorporating column chromatography and mass spectrometry. WADA Technical Document – TD2010IDCR. Version 1.0. 2010, 9p.
48. The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS). METHOD 8280A. Rev. 1, 1996. US EPA.
49. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. APLAC TO68. Final Report. Hong Kong Government Laboratory, May 2009, 38 p.

В РОССИИ РАЗРАБОТАН СЕРИЙНЫЙ ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТР С РАЗРЕШЕНИЕМ 0,1 см^{-1} .



Разработчик и производитель ИК фурье-спектрометров компания "Инфраспек" (Санкт-Петербург) представляет новую модель ФСМ 2203 – прибор исследовательского класса с разрешением 0,1 см^{-1} для работы в средней ИК-области спектра.

До сих пор для отечественного приборостроения предельное разрешение ИК фурье-

спектрометров характеризовалось цифрой 0,5 см^{-1} , что более чем достаточно для решения многих аналитических задач. Но некоторые исследования, в частности качественный и количественный анализ газов, требуют более высокого спектрального разрешения. Новая разработка специалистов компании "Инфраспек" позволит оснастить исследователей современным, доступным по цене оборудованием российского производства, отвечающим этим требованиям, с обеспечением всех необходимых сервисных услуг.

ИК фурье-спектрометр ФСМ 2203 может быть успешно использован для измерения тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов. Прибор имеет два канала регистрации, один из которых работает от собственного источника излучения, а другой измеряет излучение, которое вводится через оптический порт от внешнего источника. Для регистрации спектров могут использоваться различные, в том числе охлаждаемые, детекторы, переключение которых происходит автоматически. С помощью этого спектрометра можно проводить анализ загрязнений атмосферы, отбирая пробы в га-

зовую кювету или дистанционно, используя трассовый метод определения.

На основе нового спектрометра компанией "Инфраспек" уже создан опытный образец специализированного анализатора газового состава атмосферы ИФС-М, входящего в один из модулей сетевого комплекса аппаратуры для Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Анализатор предназначен для измерения содержания климатически активных газовых составляющих в двух режимах: непосредственно в толще атмосферы с использованием Солнца, как внешнего источника, и для исследования проб приземного воздуха внутри многоходовой сорокаметровой газовой кюветы с излучением от встроенного источника. Эта разработка – часть Федеральной целевой программы "Создание и развитие системы мониторинга геофизической обстановки над территорией Российской Федерации на 2008–2015 годы".

ООО "Инфраспек"
 тел.+7 (812) 382-90-64, +7 (812) 382-88-57
info@infraspek.ru
www.infraspek.ru