Н.А.Гостева, Н.В.Мальцева, М.Ю.Гостева
Научное конструкторско-технологическое бюро «Кристалл»
Министерства образования Российской Федерации, г.Санкт-Петербург
Л.В.Панова
Санкт-Петербургский технологический институт

УДК 543.544

НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ВОЗДУХА И ВОДЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧАМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Разработан комплект методик, имеющих единую методологическую, приборную и метрологическую базу, универсальную по анализируемым средам (воздух, вода, почва) и объектам контроля (промышленная, рабочая и санитарно-защитная зоны). Базовой является методика определения 27 микропримесей летучих органических соединений в пробах воздуха. Она основана на предварительном концентрировании компонентов из парогазовой фазы на гидрофобном адсорбенте, последующей термодесорбции их в капиллярную хроматографическую колонку, детектировании и обработке его данных с помощью ПАК «МультиХром» с опорой на результаты абсолютной градуировки. В зависимости от аналитической задачи используются различные типы капиллярных колонок и в ряде случаев – преконцентрирование десорбированной пробы в начальном участке колонки. Для анализа проб воды и почвы использован метод газовой экстракции с накоплением целевых соединений на гидрофобном адсорбенте.

The set of methodics that have the sole methodological, device and metrological base which is universal upon the environments analyzed (air, water, soil) and objects controlled (industrial, working and sanitary zones) was worked out. The methodic of determination of 27 microdashes of ephemeral organic compounds in air tests is the basic methodic. It is based preliminary concentrating of components from steam-gaseous phase on hydrophobias adsorbent, their following thermodesorbtion to capilliaric column, detecting and processing of its data with the help of PAC "MultiChrom", basing on the absolute graduation results. Depending on analytic task,

different types of capilliaric columns are used, and in some cases – pre-concentrating by creofocusing of desorbed test-samples in the initial part of column. For the analyses of water and soil test-samples the method of gas extraction with special compounds accumulation on hydrofobias adsorbent was used.

Осуществление мероприятий по улучшению экологической обстановки возможно при создании эффективной системы контроля загрязнения объектов окружающей среды, в том числе, воздуха рабочей зоны, сточных и поверхностных вод, почв на территории промышленных объектов и др. Для этого необходимы высокочувствительные, надежные методы избирательного определения микроколичеств целевых вредных веществ в присутствии сопутствующих соединений.

Одними из распространенных загрязнителей являются летучие органические соединения (ЛОС) различных классов. Контроль их концентраций требует применения принципиально различных методик, часто не поддающихся унификации. Поэтому создание универсального методического обеспечения, ориентированного на единое приборное и метрологическое оформление и позволяющего анализировать многокомпонентные пробы воздуха, воды и почв, является весьма актуальным.

Необходимым требованиям высокой чувствительности, селективности по отношению к ЛОС широкого перечня отвечает газохроматографический метод анализа. Участие в разработке аккредитованной экоаналитической лаборатории НКТБ «Кристалл» Минобразования России (аттестат № РОСС RU. 0001.510248), специализирующейся в области капиллярной газохроматографии, позволило авторам при выработке методологии учесть интересы потенциальных пользователей методик. Разработан универсальный операционный ряд, обеспечиваемый едиными приборной базой, средствами градуировки, программно-аппаратным комплексом (ПАК) для сбора и обработки данных. Операционный ряд включает отбор проб заданного объема, газовую экстракцию ЛОС из проб воды или почвы в парогазовую фазу, концентрирование ЛОС из парогазовой фазы на гидрофобном адсорбенте, термодесорбцию пробы в испарителе, криофокусирование пробы в начальном участке капиллярной колонки (КК), десорбцию термоударом, газохроматографическое разделение при программировании температуры колонки, обработку результатов с помощью ПАК «МультиХром» на основании данных градуировки.

Варианты реализации предложенного операционного ряда позволяют разработать комплект методик анализа проб воздуха, воды и почвы (см. таблицу).

Порядок разработки комплекта методик анализа проб воздуха, воды и почвы

Блоки единого обеспечения	Основное назначение (стадия операционного ряда)	Анализируемая среда		
		Воздух	Вода	Почва
Вспомогательный	Изготовление, подготовка, регенерация универсальных многоразовых пробоотборников-концентраторов	+	+	
Пробоотбора	Отбор проб (заданного объема) анализируемой среды		+	+
	Отбор проб (заданного объема) воздуха или экстрагируемой парогазовой фазы на концентраторы	+		
Пробоподготовки	Газовая экстракция с последующим сорбционным концентрированием		+	
Аналитический	Термодесорбция, криофокусирование, термоудар, разделение на КК (d = 0,25 мм)	+	+	+
	Термодесорбция, разделение на КК (d = 0,53 мм)	+	+	+
Обработки результатов (ПАК «МультиХром»)	Градуировка с использованием газовых смесей	+		
	Градуировка с использованием растворов ГСО	+	+	+

Методика анализа проб воздуха является базовой для комплекта. Применен способ отбора проб в трубки-концентраторы с необходимой сорбционной емкостью. Исследования показали, что разработанные трубки-концентраторы обеспечивают сохраняемость проб от недели (при комнатной температуре) до трех месяцев (в морозильной камере бытового холодильника).

Для снижения эффекта размывания при дозировании больших объемов проб и продолжительном их введении в КК при термодесорбции с сорбента применяется метод криофокусирования: примеси вводятся в поток газа-носителя в виде компактной пробы, что является решающим условием их последующего разделения и регистрации.

Для разделения большого числа примесей при их совместном присутствии в пробах используются высокоэффективные кварцевые КК длиной 25-50 мм, диаметром 0,25 и 0,53 мм с НЖФ средней полярности ХЕ-60.

Качественный и количественный анализ проб проводится на газовых хроматографах «ЦВЕТ-500», «ЦВЕТ-800» с детектором ПИД в режиме программирования температуры. Для количественной оценки используется метод абсолютной градуировки.

Разработанная «Методика выполнения измерений концентрации органических веществ (27 соединений) в промышленных выбросах и воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с использованием универсального многоразового пробоотборника» обеспечивает определение содержания акролеина, амилового спирта, ацетона, бензола, бутилацетата, бутилового спирта, винилацетата, гексана, декана, диацетонового спирта, изоамилацетата, изоамилового спирта, изобутилового спирта, изопропилбензола, изопропилового спирта, о-ксилола, м,п-ксилолов, метилэтилкетона, пропилового спирта, стирола, толуола, фенола, циклогексанона, этилацетата, этилбензола, этилового спирта, этилцеллозольва в диапазоне от 0,05 до 1000 мг/м^3, в том числе при совместном присутствии ингредиентов в пробе.

Для определения содержания летучих органических загрязнителей в водах и почвах различного происхождения используется метод динамической газовой экстракции ЛОС из пробы анализируемого объекта с промежуточным их накоплением в трубке-концентраторе. Далее выполняется операционный ряд в соответствии с базовой методикой. Разработанная «Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в сточных и поверхностных водах газохроматографическим методом» предусматривает определение 18 соединений в диапазоне концентраций от 0,01 до 5,0 мг/дм^3, а в пробах почв – 20 соединений в диапазоне от 0,001 до 100 мг/кг.

С опорой на разработанные универсальные методики определены пути экологического контроля в воздухе, воде и почве сложных смесевых загрязнителей, являющихся ЛОС. На основании выполненных исследований обоснована идентификация ЛОС по профилям и характерным участкам хроматограмм. Изучены условия проведения стадий операционного ряда базовой методики, благоприятствующие качественной идентификации этих смесевых ЛОС. Выбраны средства и условия градуировки, гарантирующие достоверность количественного анализа.

Предложенный единый методологический подход обеспечивает следующие преимущества разработанных методик:

- унифицированность и универсальность по объектам и средам контроля методического и приборного обеспечения;
- автономность, компактность, простоту, интегральность отбираемых проб, длительный срок сохраняемости проб в трубке-концентраторе, многократность ее использования и др.;
- интенсификация газохроматографического разделения и обработки результатов за счет единовременности анализа многокомпонентной пробы и использования современного программного обеспечения;
- соответствие метрологических характеристик ГОСТам.