

ИЗУЧЕНИЕ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАУ В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Котова В.Е., Андреев Ю.А.

ФГБУ «Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), экстракция, вода.

Работа посвящена выбору условий проведения макро- и микроэкстракционного извлечения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из воды при ее анализе методом ВЭЖХ. Изучаемые параметры – количество высаливателя, объем и состав экстрагента, время извлечения. Показано, что оптимальными для обоих вариантов являются 30 г высаливателя сульфата натрия и 3 мин время экстракции. Доказана необходимость использования смешанного экстрагента для извлечения ПАУ из образцов реальных водных объектов.

A SAMPLE PREPARATION RESEARCH IN EXTRACTION-CHROMATOGRAPHY DETERMINATION OF PAH IN WATER BY HPLC ANALYSIS

Kotova V.E., Andreev Yu.A.

Hydro/chemical Institute, Rostov-on-Don, Russia

e-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), high performance liquid chromatography (HPLC), extraction, water.

The paper is devoted to the choice of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) macro- and microextraction conditions in water for high performance liquid chromatography analysis. Examined parameters were salting-out agent amount, extragent composition and volume, extraction time. It was shown, 30 g of sodium sulfate as salting-out agent and 3 min extraction were optimal conditions for both macro- and microextraction. The necessity of mixed extragent using for the PAH extraction from real objects samples was proved.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются объектом пристального внимания уже многие годы. В списке наиболее опасных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, ПАУ стоят на одном из первых мест, что обусловлено их высокой токсичностью и канцерогенностью, а также повсеместным распространением за счет многочисленных источников поступления. Среди множества соединений этого класса 16 были выбраны в качестве приоритетных веществ для экологического мониторинга Федеральным Агентством по охране окружающей среды США: нафталин (Naph); аценафтен (Ace); аценафтилен; флуорен (Fl); фенантрен (Phe); антрацен (An); флуорантен (Flu); пирен (Py); бензо[а]антрацен (B[a]A); хризен (Chry); бензо[б]флуорантен (B[b]F); бензо[к]флуорантен (B[k]F); бензо[а]пирен (B[a]P); дибензо[а, h]антра-цен (DB[a, h]A); бензо[g, h, i]перилен (B[g, h, i]P); индено[1, 2, 3-cd]пирен (In[cd]P) [1].

Содержание ПАУ в различных объектах окружающей среды нормируется и подлежит контролю. Для некоторых веществ из группы ПАУ установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в разных типах вод: 10 мкг/дм³ для Naph и 5 нг/дм³ для B[a]P в питьевой воде; 10 мкг/дм³ для Naph и 10 нг/дм³ для B[a]P в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и 4 мкг/дм³ для Naph в воде водных объектов

рыбохозяйственного значения [2–4]. Бензо[а]пирену во всех перечнях нормативов присвоен I класс опасности.

Определение ПАУ в воде представляет собой сложную аналитическую задачу. Так как отдельные ПАУ в разной степени проявляют канцерогенные и мутагенные свойства, становится необходимым определение концентрации каждого вещества из этой группы, а низкие значения ПДК требуют использования только высокочувствительных и селективных хроматографических методов анализа.

Наиболее простым и доступным способом извлечения аналитов из воды является экстракция органическими растворителями. Различают два способа ее проведения: макро- и микроэкстракционный. Главными отличиями микроэкстракции от более распространенной в практике применения макроэкстракции являются: низкий (в 10–20 раз) расход органического растворителя, за счет чего менее продолжительное концентрирование экстрактов позволяет сократить потери легколетучих определяемых веществ, а также снижение мешающего влияния соэкстрагирующихся соединений.

Цель данного исследования – выбор оптимальных условий проведения макро- и микроэкстракции для извлечения ПАУ при анализе воды методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

В работе применяли образцы индивидуальных ПАУ (Supelco, США) с содержанием основного вещества 97,5–99,9 %. В качестве растворителей использовали гексан, ацетон, метилхлорид отечественного производства после очистки двукратной перегонкой; ацетонитрил для ВЭЖХ и изоктан импортного производства без дополнительной очистки. Разделение методом колоночной хроматографии выполняли с помощью микроколонок (0,4 см × 20 см) на силикагеле марки DAVISIL (Sigma-Aldrich, США), Grade 635, 60-100 меш, размер пор 60 Å. Хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity (Agilent Technologies, Германия) со спектрофлуориметрическим детектором, аналитическая колонка ZORBAX Eclipse PAH (0,4 см × 18 см). Концентрирование экстрактов выполняли в ротационном испарителе RV8 (КА, Германия). Для получения воды высокой степени чистоты использовали систему Simplicity (Merck Millipore, Франция).

Общая схема анализа воды заключается в двукратном экстракционном извлечении аналитов органическими растворителями в присутствии высаливателя, концентрировании в ротационном испарителе, выделении фракции ПАУ методом микроколоночной хроматографии [5–7], замене растворителя и последующем определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектором [5].

Для каждого из способов экстракции изучали следующие условия: количество высаливателя, объем и состав экстрагента, время извлечения. Исследования проводили, варьируя последовательно один из параметров и оценивая найденные массовые концентрации ПАУ из образцов воды и степени извлечения для проб с добавками.

В качестве высаливателя использовали сульфат натрия с разной добавляемой в пробу массой: 0 г, 10 г, 20 г, 30 г, 40 г и 50 г. В качестве экстрагента применяли гексан для макроэкстракции объемом 10 см³, 20 см³, 30 см³, 40 см³ и 50 см³; для микроэкстракции – 1 см³, 2 см³, 3 см³, 4 см³ и 5 см³. Для выбора времени извлечения ПАУ из воды проведено экстрагирование в течение 1 мин, 2 мин, 3 мин и 5 мин. Оценивание изучаемых степеней извлечения проводили методом «введено-найденно» по смесям ПАУ с разными массовыми концентрациями определяемых веществ (для нафталина и бензо[а]пирена концентрации были на уровне их ПДК).

Результаты экспериментального этапа работы (табл. 1 и 2) представлены для нафталина как наиболее летучего соединения группы ПАУ и бензо[а]пирена – наиболее канцерогенного представителя ПАУ.

Для макроэкстракционного способа извлечения выбраны следующие оптимальные условия: 30 г высаливателя сульфата натрия, двукратное извлечение 30 см³ экстрагента гексана, время экстракции 3 мин. При данных условиях полученные степени извлечения

составили от 55 (Naph) до 91 % (In[cd]P), для суммарной концентрации 15 ПАУ получено следующее: введено – 180 нг/дм³; найдено – 150 нг/дм³.

Для микроэкстракционного способа извлечения определены те же оптимальные значения высаливателя и времени извлечения. Также для микроэкстракции установлено, что при первой экстракции извлекается до 80 % ПАУ от внесенного количества, а при второй – 20 %. С целью экономии экстрагента и сокращения общего объема экстракта предложено проводить извлечение ПАУ порциями 4 см³ и 2 см³ гексана. В разработанных условиях степени извлечения составили от 51 (Naph) до 91 % (Flu), для суммарной концентрации 15 ПАУ получено следующее: введено – 180 нг/дм³; найдено – 138 нг/дм³.

Табл. 1. Степени извлечения ПАУ для разных условий проведения макроэкстракционного способа извлечения (n = 4; P = 0,95)

Вещество	Степень извлечения, %					
	при массе высаливателя					
	0 г	10 г	20 г	30 г	40 г	50 г
Naph	18	20	21	29	32	27
B[a]P	47	53	54	66	53	58
при объеме гексана						
	10 см ³	20 см ³	30 см ³	40 см ³	50 см ³	
Naph	37	41	46	45	47	
B[a]P	72	73	77	68	67	
при времени экстракции						
	1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин	
Naph	20	46	55	55	55	
B[a]P	66	68	73	76	79	

Табл. 2. Степени извлечения ПАУ для разных условий проведения микроэкстракционного способа извлечения (n = 4; P = 0,95)

Вещество	Степень извлечения, %					
	при массе высаливателя					
	0 г	10 г	20 г	30 г	40 г	50 г
Naph	13	20	19	33	32	33
B[a]P	59	63	63	77	75	71
при объеме гексана						
	1 см ³	2 см ³	3 см ³	4 см ³	5 см ³	10 см ³
Naph	14	26	25	31	32	30
B[a]P	22	44	50	63	66	62
при времени экстракции						
	1 мин	2 мин	3 мин	5 мин		
Naph	39	45	51	55		
B[a]P	54	60	63	61		

Апробация экстракции гексаном реальных проб воды рек Ростовской области (содержащих значительное количество взвешенных веществ) показала относительно высокое содержание легких ПАУ (от Naph до Py) по сравнению с тяжелыми представителями (от B[a]A до In[cd]P). Поскольку растворимость ПАУ в воде уменьшается с увеличением молекулярной массы, а их сорбция, наоборот, с увеличением молекулярной массы растет (за

счет большей гидрофобности), а также, учитывая, что в реальных водных объектах всегда присутствуют взвешенные вещества, которые способны сорбировать растворенные ПАУ, стала очевидна необходимость использования дополнительного растворителя в составе экстрагента, способного более полно извлекать сорбированные аналиты, частично смешивающегося с водой и более полярного по своим свойствам. Для этой цели к гексану добавляли метиленхлорид и изооктан, как это было установлено авторами ранее для донных отложений [7–9].

При экстракции водных образцов с добавлением стандартных растворов ПАУ различными смесями органических растворителей (гексан; гексан-метиленхлорид; гексан-метиленхлорид-изооктан) получены близкие для всех систем значения степеней извлечения. Для имитации реальных образцов и наличия взвешенных веществ в очищенную воду вносили навески прокаленных донных отложений и добавляли стандартные растворы.

Анализ приготовленных образцов после экстракции приведенными смесями растворителей показал увеличение степеней извлечения ПАУ уже при добавлении к экстрагенту метиленхлорида. Таким образом, показана необходимость введения полярного растворителя в состав экстрагента для увеличения степени извлечения ПАУ из реальных проб воды при наличии в них взвешенных веществ. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Табл. 3. Степени извлечения некоторых ПАУ при извлечении из образцов воды и воды со взвешенными веществами различными экстракционными системами

Вещество	Степени извлечения, %, для различных систем					
	вода			вода + взвешенные вещества		
	1*	2	3	1	2	3
Naph	34	41	43	23	33	41
Py	79	81	84	50	75	78
B[a]P	91	94	93	5	85	85
In[cd]P	92	93	91	1	92	90
* 1 – гексан; 2 – гексан-метиленхлорид; 3 – гексан-метиленхлорид-изооктан						

В результате работы обоснованы оптимальные условия проведения макро- и микроэкстракционных способов подготовки проб для более полного извлечения ПАУ, что особенно актуально при количественном определении следовых концентраций приоритетных загрязняющих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ноллет Л.М.Л., Гелдер Л.С.П. Анализ воды: справочник / пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. СПб: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.
- 2 ГН 2.1.5.1315–03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Зарегистрировано в Минюсте России 19.05.2003г. № 4550.
- 3 Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». М.: ВНИРО, 2017. 214 с.
- 4 СанПин 2.1.4.1074–01 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Введ. 2002-01-01.

5 Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 885-892.

6 Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Сравнительное исследование способов подготовки проб донных отложений при определении компонентов нефтепродуктов хроматографическими методами // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 595-605.

7 Патент 2646402 РФ. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715 от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.

8 Котова В.Е., Андреев Ю.А. Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений при определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 401–417.

9 РД 52.24.537–2019 РД 52.24.537–2019 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием. Ростов-на-Дону. 2019. 47 с.