



ЗАО СКБ «Хроматэк»  
424000, г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 94  
тел. (8362) 68-59-68, 68-59-42  
факс (8362) 68-59-16  
<http://www.chromatec.ru>

## Анализ летучих органических соединений в воде методом динамической газовой экстракции

Исмагилов Д.Р.  
[d.ismagilov@chromatec.ru](mailto:d.ismagilov@chromatec.ru)



При контроле качества питьевой воды очень важным является определение летучих органических компонентов, в частности галогенсодержащих и ароматических соединений. Их воздействие на здоровье человека еще полностью не изучено. Однако есть исследования влияния этих веществ на риск раковых заболеваний мочевого пузыря, толстой и прямой кишки, поджелудочной железы и головного мозга [1-5].

Предельно допустимые концентрации летучих органических соединений в питьевой воде постоянно снижаются и составляют от 1 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> [6-7]. Определение компонентов на таком уровне концентраций невозможно без соответствующего концентрирования пробы. Согласно российским и международным стандартам для пробоподготовки питьевой воды может использоваться метод динамической газовой экстракции [8-10].

В настоящей работе показывается возможность использования метода динамической газовой экстракции для анализа летучих органических соединений в воде.

### Основы метода динамической газовой экстракции

При анализе летучих органических компонентов в воде используются два метода концентрирования: статический или динамический парофазный анализ. В статическом парофазном анализе проба воды помещается в герметичный сосуд. Молекулы летучих компонентов частично переходят из жидкой в газовую фазу и между двумя фазами устанавливается равновесие. После достижения равновесия из сосуда отбирается определенный объем парогазовой фазы и вводится в хроматограф. Большинство проблем статического парофазного анализа связаны с установлением равновесия в системе. Для получения воспроизводимых результатов требуется точно поддерживать температуру сосуда. Анализ полярных компонентов в воде не позволяет достигнуть низкой чувствительности, поскольку коэффициенты распределения данных соединений очень высокие. Кроме этого, чувствительность статического парофазного анализа ограничена объемом вводимой пробы в газовый хроматограф.

Динамический парофазный анализ (стриппинг) обладает более высокой чувствительностью по сравнению со статическим вариантом. Этот метод также называют «Purge and Trap», что можно перевести как «выдувание и улавливание» или динамическая газовая экстракция с улавливанием компонентов на сорбенте. Типичное устройство для проведения динамического парофазного анализа состоит из барботера, крана-переключателя, аналитической ловушки с сорбентом и переходной линии, соединяемой с газовым хроматографом. Проба воды помещается в барботер и через нее в течение определенного времени с постоянной скоростью пропускается инертный газ. Летучие компоненты выдуваются из воды в газовую фазу и концентрируются на сорбенте, находящемся в ловушке (рис. 1, а). После этого ловушка быстро нагревается и летучие компоненты уносятся потоком инертного газа в хроматографическую колонку (рис. 1, б).

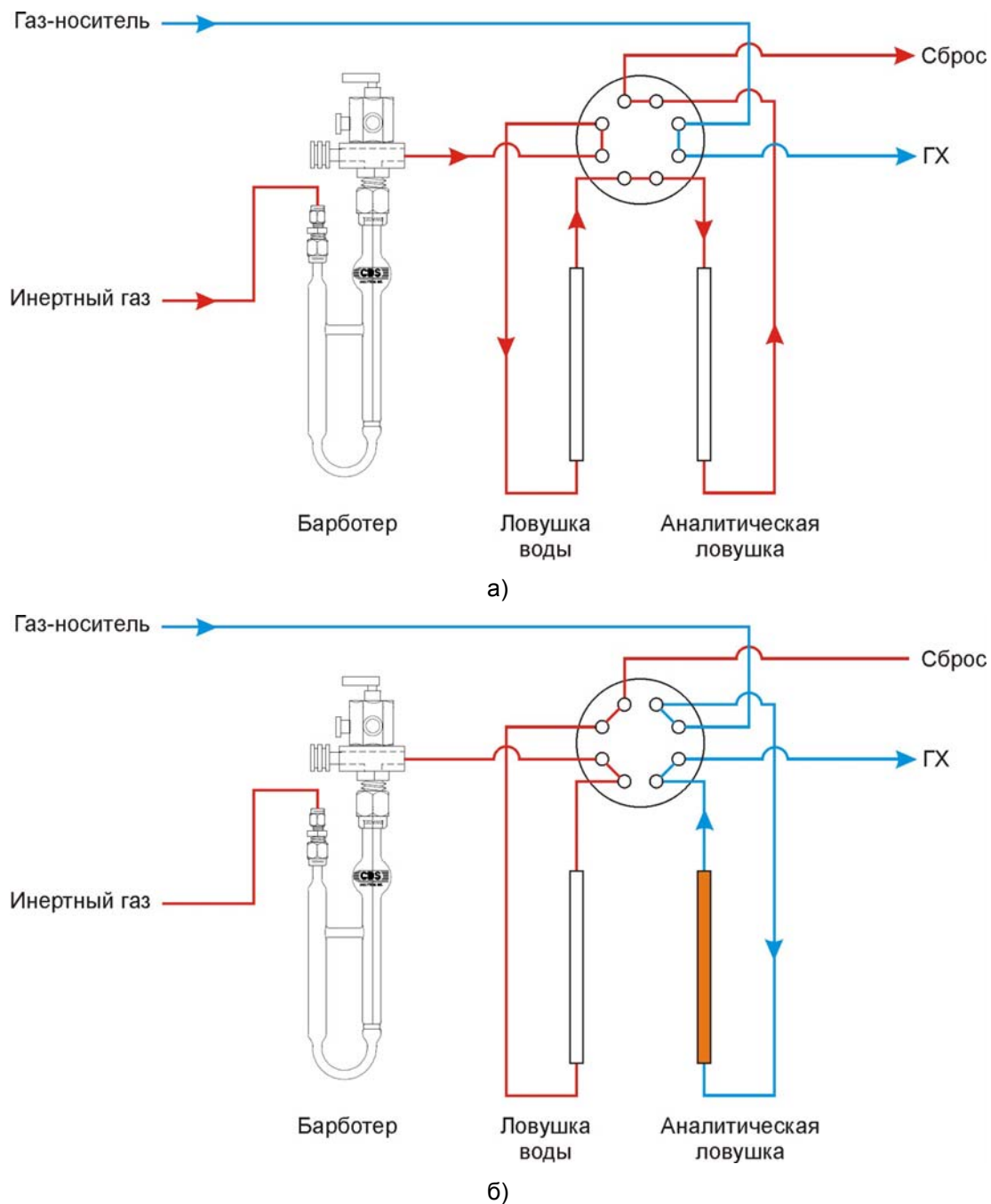


Рис. 1. Газовая схема концентратора Purge and Trap: а) этап барботирования; б) этап десорбции.



В качестве сорбентов для метода Purge and Trap чаще всего используют Tenax, силикагель, активированный уголь, Carborack, угольные молекулярные сита (Carbosieve, Carboxen).

**Tenax** (площадь поверхности 35 м<sup>2</sup>/г). Tenax является пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифениленоксида. Он хорошо удерживает неполярные компоненты, но очень летучие соединения, а также полярные вещества (спирты) удерживаются слабо. Tenax – гидрофобный сорбент, практически не удерживает воду. Максимальная рабочая температура составляет 350°C, однако уже при 300°C начинается разложение с образованием бензола, толуола и других ароматических соединений. Tenax производится двух видов: TA и GR. Tenax TA является более чистым сорбентом и рекомендуется для использования в аналитических ловушках. Tenax GR является композиционным материалом и содержит 30% угля и 70% Tenax TA. Как и Tenax TA он является гидрофобным, максимальная рабочая температура – 350°C. По сравнению с Tenax TA он имеет более высокие удерживаемые объемы для большинства соединений.

**Силикагель** (площадь поверхности 500-800 м<sup>2</sup>/г). Силикагель является более сильным сорбентом, чем Tenax. Он очень гидрофильный, хорошо удерживает полярные компоненты. Также силикагель очень сильно удерживает воду.

**Активированный уголь** (площадь поверхности 900 м<sup>2</sup>/г). Активированный уголь является сильным сорбентом и используется для удерживания очень летучих компонентов (таких как хлорметан, винилхлорид и др.). Он гидрофобный, практически не удерживает воду. Активированный уголь хорошо сорбирует углекислый газ, что может приводить к проблемам при детектировании летучих компонентов на масс-спектрометрическом детекторе.

**Carborack** (площадь поверхности 5-200 м<sup>2</sup>/г). Сорбенты Carborack являются альтернативой Tenax. Они гидрофобные и имеют максимальную рабочую температуру 400°C. Наиболее широко используются Carborack B (площадь поверхности 12 м<sup>2</sup>/г) и Carborack C (площадь поверхности 100 м<sup>2</sup>/г).

**Угольные молекулярные сита** (площадь поверхности 800-1200 м<sup>2</sup>/г). Угольные молекулярные сита используются для удерживания очень летучих соединений (хлорметан, винилхлорид и др.). Они гидрофобные, максимальная рабочая температура 400°C. К углеродным молекулярным ситам относят Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carboxen 1001.

Традиционная ловушка для систем Purge and Trap содержит 3 слоя сорбентов: Tenax TA, силикагель и активированный уголь. Альтернативой такой ловушке являются комбинированные угольные сорбенты: Vocarb 3000 (Carborack B, Carboxen 1000, Carboxen 1001) и Vocarb 4000 (Carborack C, Carborack B, Carboxen 1000, Carboxen 1001). Максимальная рабочая температура ловушек Vocarb выше, чем традиционной ловушки. Угольные сорбенты очень гидрофобные и практически не удерживают воду. Поэтому ловушки Vocarb рекомендуется использовать с масс-спектрометрическим детектором, который очень чувствителен к следовым количествам воды.

## Кран

Кран необходим для переключения потоков газов во время барботирования и ввода пробы в хроматограф. Чтобы предотвратить конденсацию веществ внутри крана он должен быть инертный и обогреваемый.

## Переходная линия

Переходная линия предназначена для передачи определяемых соединений из аналитической ловушки в газовый хроматограф. Она должна быть инертной и обогреваться во избежание потери анализируемых компонентов. Ее изготавливают из никеля, кварцевого капилляра или трубки, покрытой Silcosteel. Температуру переходной линии устанавливают в диапазоне 110-150°C.

## Экспериментальная часть

Анализ летучих органических соединений в воде проводили методом динамической газовой экстракции на концентраторе CDS Purge and Trap 7000, соединенном с хромато-масс-спектрометром «Хроматэк-Кристалл DSQ». Условия анализа приведены в табл. 1.

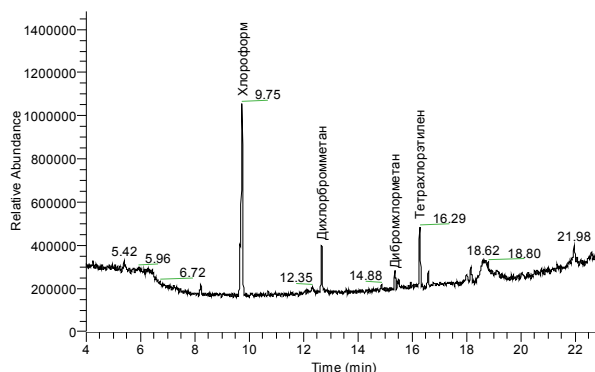
Таблица 1. Используемое оборудование и условия анализа.

Концентратор Purge and Trap	CDS 7000
Объем пробы	5 см <sup>3</sup>
Ловушка	Vocarb 3000
Температура крана	130°C
Температура переходной линии	130°C
Температура барботера	комнатная
Время барботирования	11 мин
Расход инертного газа (гелий)	40 см <sup>3</sup> /мин
Время осушки	2 мин
Температура ловушки (сорбция)	комнатная
Температура ловушки (прогрев)	240°C
Температура ловушки (десорбция)	250°C
Время десорбции	2 мин
Температура кондиционирования ловушки	270°C
Время кондиционирования ловушки	10 мин
Газовый хроматограф	Хроматэк «Кристалл 5000.2»
Капиллярная колонка	CP Sil 5CB, 50 m x 0.32 mm x 1.2 μm
Газ-носитель	гелий, постоянный расход 1 см <sup>3</sup> /мин
Температура колонки	40°C (7 мин), 10°C/мин до 100°C, 6°C/мин до 220°C
Температура испарителя	150°C
Сброс	1:20
Масс-спектрометрический детектор	Thermo Scientific DSQ
Температура ионного источника	200°C
Диапазон сканирования	35-260 а.е.м.
Число сканов в секунду	5
Задержка выхода растворителя	0 мин
Коэффициент усиления детектора	3·10 <sup>5</sup>

## Приготовление градуировочных растворов

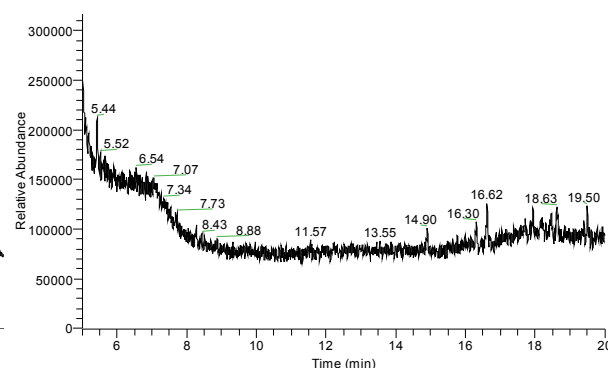
Для приготовления градуировочных растворов должна использоваться вода, не содержащая определяемых компонентов. Поскольку водопроводная вода г. Йошкар-Ола содержит хлорсодержащие компоненты (рис. 4, а) и для их полного удаления требуется длительное кипячение, то для приготовления растворов была использована артезианская вода. Анализ артезианской воды показал отсутствие летучих органических компонентов (рис. 4, б).

RT: 4.00 - 23.00



а)

RT: 5.00 - 20.00



б)

Рис. 4. Хроматограммы анализа воды: а) питьевая вода, водопровод г. Йошкар-Ола; б) артезианская вода.

Были приготовлены 3 исходных градуировочных раствора ( $1 \text{ мг/см}^3$ ): полярные компоненты, ароматические углеводороды, галогенсодержащие соединения. В мерную колбу на  $25 \text{ см}^3$  вносили  $20 \text{ см}^3$  метанола, добавляли по  $25 \text{ мг}$  каждого компонента и доводили метанолом до метки.

Рабочие растворы ( $1 \text{ мг/дм}^3$ ) готовили разбавлением исходного раствора. В мерную колбу объемом  $1 \text{ дм}^3$  вносили  $900 \text{ см}^3$  артезианской воды, добавляли  $1 \text{ см}^3$  исходного раствора и доводили артезианской водой до метки.

Градуировочные растворы готовили разбавлением рабочего раствора в колбе объемом  $1 \text{ дм}^3$ . Концентрации компонентов в градуировочных растворах и объемы рабочего раствора приведены в табл. 2.

Во избежание попадания в растворы летучих соединений, содержащихся в лаборатории, колбы открывали только для добавления компонентов в воду, остальное время они были закрыты.

Таблица 2. Приготовление градуировочных растворов.

Номер раствора	Концентрация, $\text{мкг/дм}^3$	Объем рабочего раствора, $\text{см}^3$
1	1	1
2	10	10
3	50	50
4	100	100
5	200	200

## Результаты и их обсуждение

На рис. 5 приведена хроматограмма по полному ионному току стандартной смеси с концентрацией компонентов  $10 \text{ мкг/дм}^3$ . Времена удерживания определяемых компонентов приведены в табл. 3.

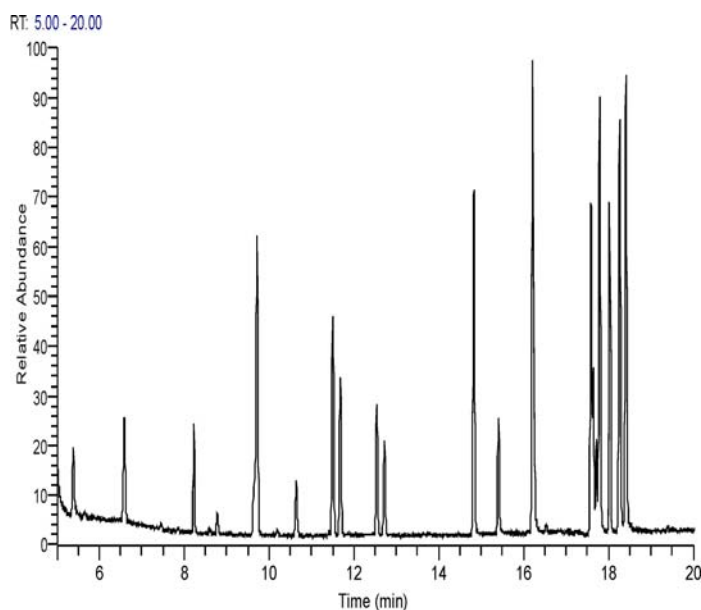


Рис. 5. Хроматограмма стандартной смеси с концентрацией компонентов  $10 \text{ мкг/дм}^3$ .

Таблица 3. Времена удерживания определяемых компонентов.

Компонент	Время удерживания, мин
Ацетон	5,38
Дихлорметан	6,58
1,2-Дихлорэтилен	8,37
Хлороформ	9,75
1,2-Дихлорэтан	10,66
Бензол	11,52
Тетрахлорметан	11,71
Дихлорбромметан	12,68
Трихлорэтилен	12,72
Толуол	14,85
Дибромхлорметан	15,38
Тетрахлорэтилен	16,29
Этилбензол	17,65
м, п-Ксилолы	17,89
Бромформ	18,02
Стирол	18,41
о-Ксиллол	18,58

В концентрате CDS Purge and Trap 7000 процесс подготовки пробы полностью автоматизирован. После анализа проба воды сливается из барботера и во время очистки ловушки он продувается инертным газом для удаления остаточного количества веществ в барботере. Также до момента загрузки в барботер следующей пробы вся система продувается инертным газом, чтобы исключить попадание воздуха и искажение результатов анализа. Последующий холостой анализ показывает отсутствие памяти системы, вызванное предыдущим анализом (рис. 6).

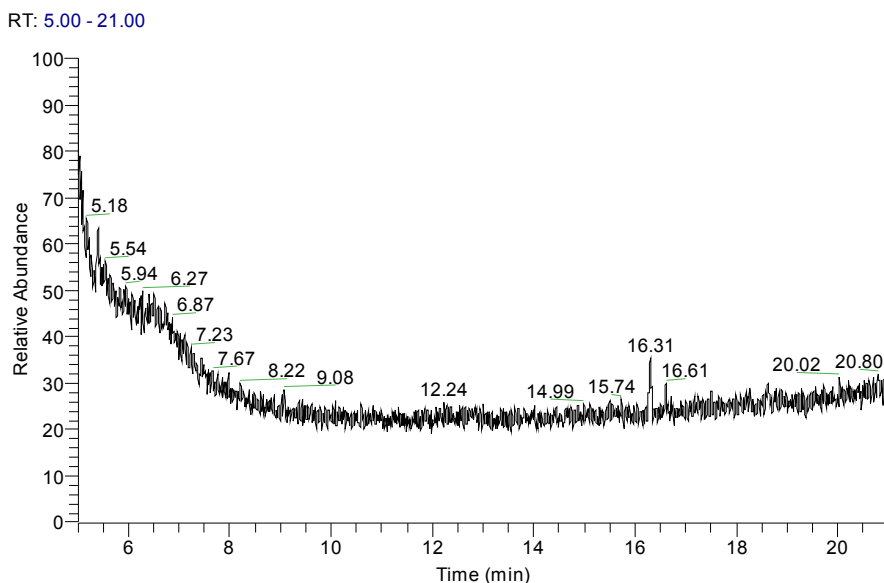


Рис. 6. Хроматограмма холостого измерения, показывающая чистоту системы после анализа пробы воды.

### Влияние объема пробы

На рис. 7 показаны хроматограммы анализа воды с концентрацией компонентов  $1 \text{ мкг/дм}^3$  при объеме пробы  $5 \text{ см}^3$  и  $25 \text{ см}^3$ . Как видно из представленных данных, использование барботера объемом  $25 \text{ см}^3$  приводит к увеличению чувствительности анализа по сравнению с барботером объемом  $5 \text{ см}^3$ . В приближенном виде чувствительность увеличивается в 5 раз, однако, не для всех компонентов происходит прямо пропорциональное увеличение чувствительности. Так, для полярных компонентов (спирты, альдегиды) увеличение объема раствора в 5 раз при сохранении других параметров (температура, объем пропущенного газа и др.) приводит к возрастанию чувствительности на 5-30%.

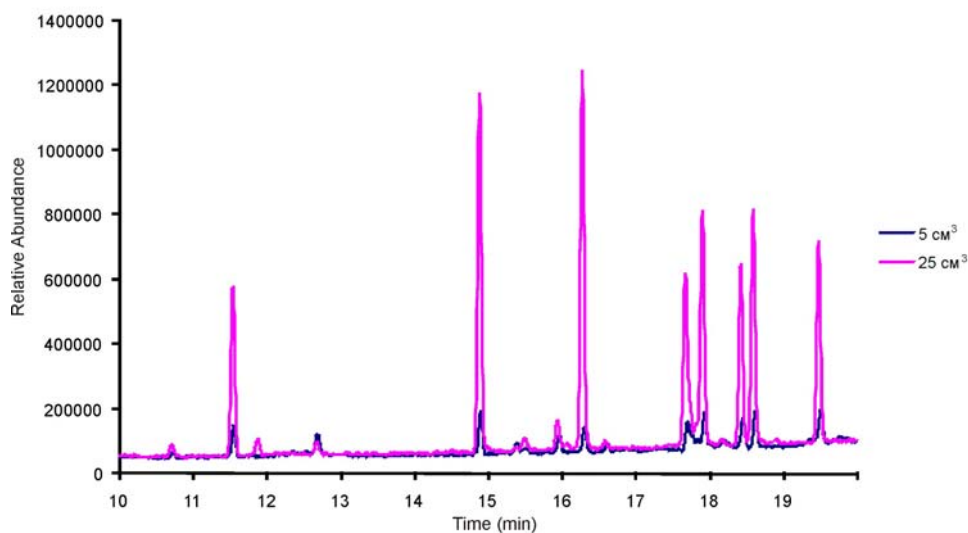


Рис. 7. Влияние объема пробы на чувствительность анализа (концентрация летучих органических соединений в воде  $1 \text{ мкг/дм}^3$ ).

В дальнейшем все работы проводились с использованием барботера объемом  $5 \text{ см}^3$ , поскольку масс-спектрометрический детектор обеспечивает необходимую чувствительность анализа.



### Эффективность извлечения

После анализа воды с концентрацией летучих органических соединений 200 мкг/дм<sup>3</sup> была проведена повторная экстракция (рис. 8). Остаточные количества компонентов (в частности бензола и толуола) составляют порядка 5 мкг/дм<sup>3</sup>. Т.е. эффективность извлечения ароматических соединений составляет около 97,5% (для полярных компонентов значительно меньше).

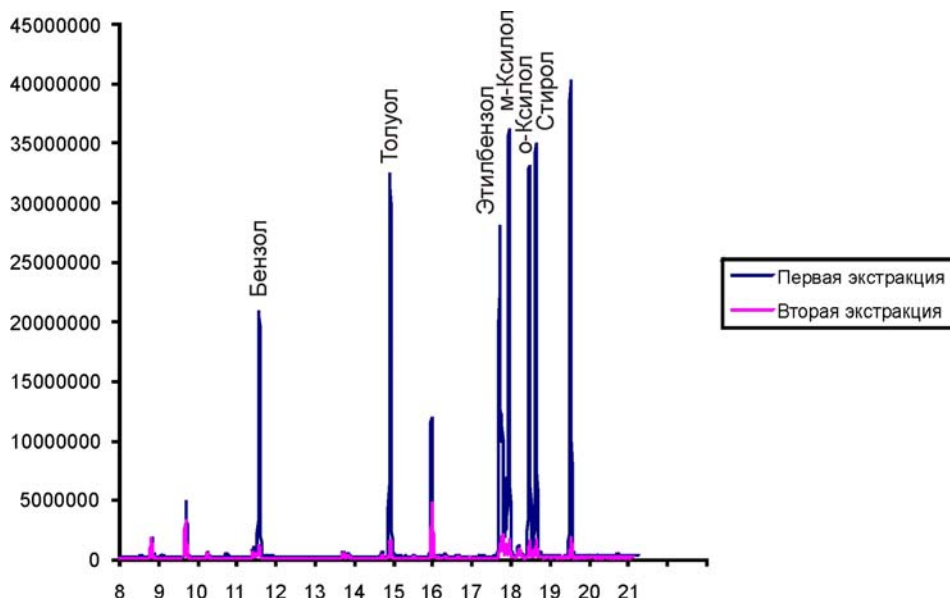


Рис. 8. Сравнение хроматограмм анализа ЛОС в воде (200 мкг/л).

Таким образом, для анализа неполярных компонентов в воде (углеводороды, галогенсодержащие соединения и др.), у которых низкие коэффициенты распределения (менее 50) не обязательно термостатировать барботер, при комнатной температуре достигается высокая эффективность извлечения. Увеличение температуры существенно повышает минимальную определяемую концентрацию полярных компонентов (спирты, альдегиды, кетоны и др.), поскольку при комнатной температуре их эффективность извлечения из воды довольно низкая (0,1% для этанола, 20% для ацетона, 50% для этилацетата).

### Градуировка, линейность, минимальная определяемая концентрация

Диапазон определяемых концентраций по методике МУК 4.1.649-96 составляет 1-200 мкг/дм<sup>3</sup>. Градуировка проводилась по 5 уровням концентраций: 1, 10, 50, 100 и 200 мкг/дм<sup>3</sup>. На рис. 9 представлены градуировочные зависимости некоторых соединений. Градуировочные графики линейны во всем диапазоне определяемых концентраций, коэффициенты корреляции имеют значения выше 0,990. Результаты градуировки по остальным соединениям приведены в табл. 4.

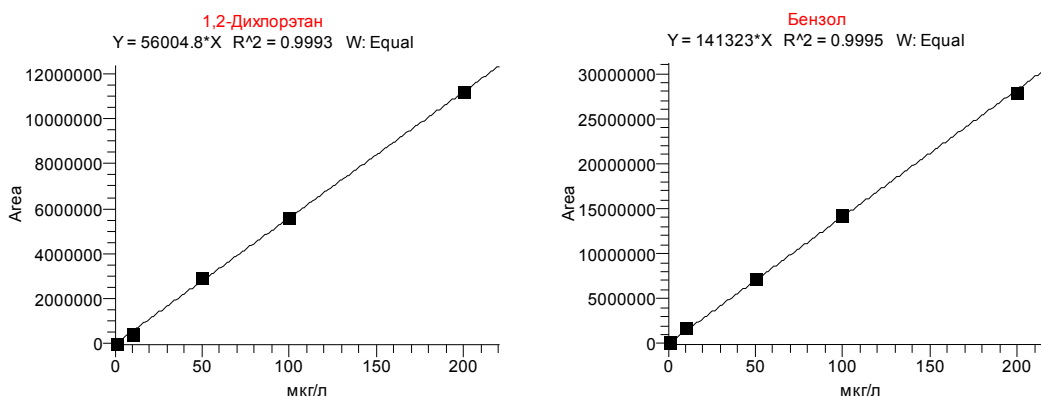


Рис. 9. Градуировочные зависимости.



Таблица 4. Результаты градуировки и расчета минимальной определяемой концентрации.

Компонент	СКО, %	Коэффициент корреляции	Характерные ионы		Минимальная определяемая концентрация, мкг/дм <sup>3</sup>	Предельно допустимая концентрация, мкг/дм <sup>3</sup> [6-7]
			основной	подтверждающие		
Ацетон	8,1	0,9912	43	58	1,3	2200
Дихлорметан	5,3	0,9935	84	49, 86	0,15	20
1,2-Дихлорэтилен	4,1	0,9940	96	61, 98	0,05	50
Хлороформ	5,2	0,9957	83	85	0,08	60
1,2-Дихлорэтан	7,4	0,9993	62	98	0,05	3
Бензол	2,5	0,9995	78	77	0,03	1
Тетрахлорметан	4,0	0,9955	117	119	0,04	2
Дихлорбромметан	3,9	0,9938	83	85	0,05	30
Трихлорэтилен	6,3	0,9914	95	130, 132	0,07	5
Толуол	3,2	0,9996	92	91	0,03	24
Дибромхлорметан	4,7	0,9922	129	127	0,05	30
Тетрахлорэтилен	9,1	0,9921	166	168, 129	0,08	5
Этилбензол	6,6	0,9980	91	106	0,03	2
м, п-Ксилолы	4,0	0,9969	106	91	0,04	50
Бромоформ	8,3	0,9903	173	175, 252	0,08	100
о-Ксиллол	5,4	0,9964	104	78	0,04	50
Стирол	4,1	0,9981	106	91	0,03	20

Как следует из табл. 4, СКО результатов анализа составляет менее 10%, что связано с погрешностями дозирования пробы, точности поддержания параметров анализа (расходы газов, температуры и т.д.). Согласно МУК 4.1.649-96 градуировочная зависимость строится методом абсолютной градуировки, что требует контроля случайных погрешностей анализа. Использование метода внутреннего стандарта сводит эти погрешности к минимуму, повышая повторяемость результатов анализа.

Концентратор Purge and Trap CDS 7000 обеспечивает высокую чувствительность анализа летучих органических компонентов в воде на уровнях ниже ПДК. Минимальная определяемая концентрация рассчитывалась в соответствии с ГОСТ ИСО 11843-2-2007 по результатам семи последовательных анализов градуировочного раствора с самой низкой концентрацией 1 мкг/дм<sup>3</sup> и составляет для галогенсодержащих и ароматических соединений менее 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Метод динамической газовой экстракции позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью без использования высаливания и термостатирования пробы, что упрощает процесс подготовки пробы, уменьшает время для установления равновесия в системе и исключает артефакты, связанные с добавлением солей (чистота реагентов, масса высаливателя и т.д.) и влиянием температуры на изменение состава пробы.

## Заключение

Метод динамической газовой экстракции позволяет определять летучие органические компоненты в воде на уровне концентраций мкг/дм<sup>3</sup> и ниже. Данная чувствительность достигается практически полным извлечением летучих соединений из воды и их последующим концентрированием на сорбенте. Динамическую газовую экстракцию можно проводить при комнатной температуре, исключая разложение термолабильных компонентов и изменение состава пробы.

## Список литературы

1. Иксакова Т.И., Малышева А.Г., Растянников Е.Г., Егорова Н.А., Красовский Г.Н., Николаев М.Г. Гигиеническая оценка комплексного действия хлороформа питьевой воды // Гигиена и санитария. 2006. №2. С.8–11.
2. Doyle T.J., Zheng W., Cerhan J.R., Hong C.P., Sellers T.A., Kushi L.H., Folsom A.R. The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study // Am. J. Pub. Health. 1997. V.87. P.1168–1176.
3. Kramer M.D., Lynch C.F., Isacson P., Hanson J.W. The association of waterborne chloroform with intrauterine growth retardation // Epidemiology. 1992. P.407–413.
4. Savitz D.A., Andrew K.W., Pastore L.M. Drinking Water and Pregnancy Outcome in Central North Carolina: Source, Amount, and Trihalomethane Levels // Environ. Health Perspect. 1995. V.103. P.592–596.
5. Maltoni C., Ciliberti A., Conti B., Cotti G., Belpoggi F. Benzene: a multipotential carcinogen. Results of long-term bioassays performed at the Bologna Institute of Oncology // Environ. Health Perspect. 1989. V.82. P.109–124.
6. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 Дополнения и изменения №1 к гигиеническим нормативам ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
8. МУК 4.1.649-96 Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в воде.
9. ISO 15680:2003 Water quality - Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption.
10. EPA Method 524.2 Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Gas Chromatography/Mass Spectrometry.