



Читать
онлайн
Read
online

Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Мальцева О.А., Попова Н.А.

Методические особенности отбора проб воздуха на содержание низкомолекулярных органических соединений на примере фурана и метилфурана

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»
Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 614045, Пермь, Россия

Введение. Актуальность и сложность задачи унификации методик аналитического контроля содержания низкомолекулярных органических соединений в атмосферном воздухе требует обоснования и выбора оптимального способа отбора проб воздуха.

Цель исследования – обоснование и выбор способа отбора проб воздуха для химического анализа фурана и метилфурана.

Материалы и методы. Этапами исследований являлись отработка и оптимизация способа подготовки проб атмосферного воздуха к химическому анализу на содержание фурана и метилфурана; изучение эффективности процесса сорбции/десорбции фурана и метилфурана на различных сорбентах. Использовали стандартные образцы фурана и метилфурана ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), растворитель гептан, трубки, заполненные полимерным сорбентом марки Tenax TA, кремнезёмным сорбентом марки Силохром С-120, и уголь. Экспериментальные исследования по отработке эффективных приёмов и способов подготовки проб атмосферного воздуха для анализа фурана и метилфурана выполнены на газовом хроматографе «Кристалл 5000» с масс-селективным детектором (МСД) с применением капиллярной колонки PoraPlot Q длиной 25 м.

Результаты. Сравнительный анализ результатов по отбору проб воздуха на содержание фурана и метилфурана, полученных методом низкотемпературного концентрирования, методом сорбции на фильтры из кварцевого микроволокна и сорбционную трубку с Tenax TA и методом сорбции на трубку с Tenax TA при температуре плюс 20–25 °С, позволил определить эффективный способ отбора проб воздуха на содержание фурана и метилфурана: метод низкотемпературного концентрирования низкомолекулярных органических соединений на сорбционную трубку с Tenax TA.

Ограничения исследования. В данных исследованиях изучено ограниченное число сорбентов.

Заключение. Выполненные исследования позволяют рекомендовать отбор проб воздуха в течение 10 мин с расходом 0,1 л/мин на содержание фурана и метилфурана при использовании метода низкотемпературного концентрирования на сорбционную трубку с Tenax TA с эффективностью для фурана 99,2% и метилфурана 100%.

Ключевые слова: фуран; метилфуран; сорбционные трубки Tenax TA; метод низкотемпературного концентрирования с помощью хладагентов; термодесорбция; хромато-масс-спектрометрический анализ

Соблюдение этических стандартов. Исследование проведено в соответствии с Европейской конвенцией о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях (ETS N 123), директивой Европейского парламента и Совета Европейского союза 2010/63/ЕС от 22.09.2010 г. о защите животных, использующихся для научных целей.

Для цитирования: Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Мальцева О.А., Попова Н.А. Методические особенности отбора проб воздуха на содержание низкомолекулярных органических соединений на примере фурана и метилфурана. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(6): 694–700. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-6-694-700>
<https://www.elibrary.ru/wf1vfvw>

Для корреспонденции: Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зав. лаб. методов газовой хроматографии отдела химико-аналитических методов исследований ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Участие авторов: Уланова Т.С. – концепция, научная консультация; Нурисламова Т.В. – актуальность, заключение; Мальцева О.А. – материалы и методы, результаты, обсуждение, заключение; Попова Н.А. – аналитическая и экспериментальная часть работы. *Все соавторы* – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 11.04.2022 / Принята к печати: 08.06.2022 / Опубликована: 30.06.2022

Tatyana S. Ulanova, Tatyana V. Nurislamova, Olga A. Maltseva, Nina A. Popova

Methodical peculiarities of air sampling for detecting contents of low molecular weight organic compounds on the example of furan and methylfuran

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation

Introduction. Variable analytical control methodologies are applied in monitoring over contents of low molecular weight organic compounds in ambient air. Their unification is a vital and serious challenge requiring valid substantiation and selection of optimal air sampling techniques.

Our research goal was to substantiate and select an air sampling technique for chemical analysis of furan and methylfuran.

Materials and methods. Our research concentrated on developing and optimizing the process of air samples preparation for chemical analysis of furan and methylfuran; examining effectiveness of furan and methylfuran sorption-desorption using various sorbents. Standard furan and methylfuran samples ($\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich), heptane solvents, sorbent tubes with Tenax, Sylochrom C-120, and coal as sorbents were used in the research. All experimental studies were aimed at testing effective procedures for taking and preparing air samples for further furan and methylfuran analysis in them. They were performed on “Kristall-5000” gas chromatographer with mass-selective detection (MSD) and 25-meter long PoraPlotQ-capillary column.

Results. We comparatively analyzed the results produced by taking air samples for further detection of furan and methylfuran in them using different techniques. They included low temperature concentration; sorption on filters made of quartz microfiber and a sorbent tube with Nanax TA; sorption on a tube with Tenax TA at $t=20-25$ °C. The analysis enabled us to reveal an effective procedure for taking ambient air samples for further detection of furan and methylfuran in them. This procedure was low temperature concentration of low molecular weight organic compounds on a sorbent tube with Tenax TA.

Limitations. The accomplished study had no limitations.

Conclusion. The accomplished study allows us to recommend taking air samples during 10 minutes with consumption being 0.1 l/min for further detection of furan and methylfuran in them using low temperature concentration on a sorbent tube with Tenax TA. The achieved effectiveness is 99.2% for furan and 100% for methylfuran.

Keywords: furan; methylfuran; sorbent tubes Tenax-TA; low temperature concentration using cooling agents; thermal desorption; chromat-mass-spectrometry

Compliance with ethical standards. The study has been accomplished in full conformity with the European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and other Scientific Purposes (ETS N 123), the Directive of the European Union and the European Council 2010/63/EC dated September 22, 2010 on the protection of animals used for scientific purposes.

For citation: Ulanova T.S., Nurislamova T.V., Maltseva O.A., Popova N.A. Methodical peculiarities of air sampling for detecting contents of low molecular weight organic compounds on the example of furan and methylfuran. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2022; 101(6): 694-700. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-6-694-700> <https://elibrary.ru/wflvfv> (in Russian)

For correspondence: Tatiana V. Nurislamova, MD, PhD, DSci., Head of the Laboratory for Gas Chromatography Techniques of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Information about authors:

Ulanova T.S., <https://orcid.org/0000-0002-9238-5598>

Nurislamova T.V., <https://orcid.org/0000-0002-2344-3037>

Maltseva O.A., <https://orcid.org/0000-0001-7664-3270>

Popova N.A., <https://orcid.org/0000-0002-0732-8477>

Contribution: Ulanova T.S. – overall concept, scientific advice; Nurislamova T.V. – topicality, conclusion; Maltseva O.A. – materials and methods, results, discussion, conclusion; Popova N.A. – analytical and experimental work. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: April 11, 2022 / Accepted: June 8, 2022 / Published: June 30, 2022

Введение

В условиях научно-технического прогресса и индустриализации гигиена окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья нынешнего и будущего поколений [1].

Определение токсичных органических загрязнителей атмосферного воздуха требует постоянного совершенствования и разработки современных инструментальных методов отбора проб в соответствии с нормативными документами [2, 3]. Химический анализ атмосферного воздуха относится к числу наиболее сложных задач аналитики и контроля, поскольку в одной пробе могут одновременно присутствовать сотни токсичных примесей органических соединений и неорганических веществ различных классов и в различных агрегатных состояниях (пары, аэрозоли и газы) [4]. Кроме того, содержание токсичных летучих органических соединений (ЛОС), поступающих из различных источников в атмосферу, находится на уровне микропримесей, то есть в интервале от 10^{-4} до $10^{-7}\%$, что затрудняет задачу селективного определения [5, 6].

Для предупреждения заболеваний населения, связанных с загрязнением окружающей природной среды, оценки риска для здоровья населения необходимо проводить постоянный мониторинг качества воздуха, воды, почвы [7, 8]. Содержание химических соединений в атмосферном воздухе должно отвечать установленным санитарным требованиям и нормативным документам Российской Федерации [9]. В связи с этим перед химическим контролем стоит задача получения информации о качественном и количественном составе проб воздуха, необходимой для определения и прогнозирования степени загрязнения воздуха и выполнения мероприятий по охране окружающей среды, а также для гигиенических исследований [10, 11].

Актуальность и сложность задачи унификации методик аналитического контроля содержания токсичных органических соединений в воздухе требует в первую очередь правильного отбора проб воздуха [12]. Отбор проб – важнейшая часть аналитической процедуры при осуществлении контроля качества атмосферного воздуха, целью которого является получение представительной, репрезентативной пробы, статистически достоверно отражающей состояние объекта анализа и его количественный и качественный состав в данное время в данном месте. Задача отбора проб воздуха заключается в том, чтобы отобрать достаточное количество вещества для анализа, что обеспечит условия сохранности вещественного состава среды в течение всего времени до получения результата анализа [13].

Требования по отбору проб воздуха на содержание летучих органических соединений изложены в государственном стандарте ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007¹ и руководящем документе РД 52.04.183-89².

Цель исследования – обоснование и выбор способа отбора проб воздуха для химического анализа содержания фурана и метилфурана.

Материалы и методы

Экспериментальные исследования включали отработку эффективных приёмов и методов, основанных на отборе проб воздуха на сорбционные трубки с последующей термодесорбцией и анализом на газовом хроматографе «Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором (MCD), применением капиллярной колонки PoragPlot Q длиной 25 м. Оценку полноты извлечения (сорбции/термодесорбции) фурана и метилфурана с сорбента выполняли способом «введено – найдено».

На этапе анализа проб стандартного раствора фурана и метилфурана применяли двухстадийную термодесорбцию ТДС-1 (модель TDA) с последующим газохроматографическим анализом.

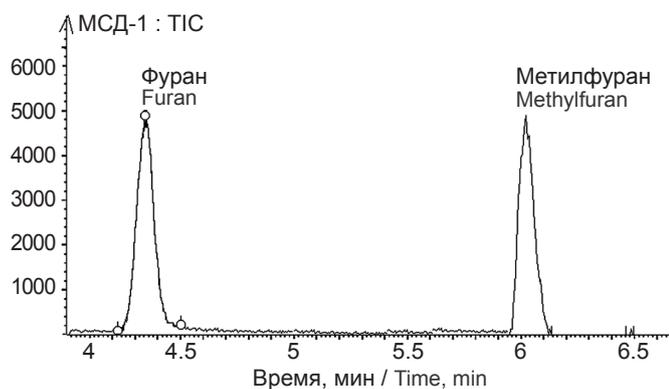
Стандартные образцы. Использовали стандартные образцы фурана (CAS 110-00-9) и метилфурана (CAS 534-22-5) ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), в качестве растворителя использовали гептан нормальный эталонный (ГОСТ 25828-83).

Газ-носитель. Анализ и подготовку сорбционных трубок выполняли с применением гелия газообразного марка «А» в баллонах (ТУ 20.11.11-002-01868373) и азота в баллонах (чистота 99,996%).

Сорбционные трубки. Применение твёрдых сорбентов даёт возможность увеличить скорость пропускания воздуха и за короткое время накопить исследуемое вещество в количестве, достаточном для его определения. Твёрдые сорбенты позволяют осуществлять избирательную сорбцию одних органических соединений в присутствии других, удобны как в работе, так и при транспортировке и хранении отобранных проб. Этот метод пробоотбора воздуха характеризуется высоким коэффициентом концентрирования.

¹ ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб».

² РД 52.04.183-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».



Фрагмент хроматограммы стандартного раствора фурана и метилфурана.

Fragment of a chromatogram of a standard solution of furan and methylfuran.

В качестве материала для ловушки низкотемпературных органических соединений применяли сорбционные трубки из нержавеющей стали, заполненные сорбентами марок Tenax (ТА, Chromatec), Силохром С-120, уголь. Перед анализом сорбционные трубки термостатировали в термодесорбере ТДС-1 при температуре плюс 280 °С в течение 10 мин при расходе газа-носителя 100 мл/мин. Направление потока газа-носителя устанавливали обратным направлению потока воздуха при отборе проб. Для подтверждения незначительности термической десорбции при холостом опыте анализировали подготовленные трубки, установив рабочий режим хроматографического анализа. Если уровень холостых показаний оказывался неприемлемым, процедуру подготовки трубок повторяли. Трубки хранили в герметичных контейнерах.

Результаты

Определение времени удерживания фурана и метилфурана на капиллярной колонке с использованием стандартных образцов. Для подтверждения эффективности работы сорбционных трубок Tenax ТА для анализа фурана и метилфурана определяли время удерживания с использованием стандартных образцов в гептане с концентрацией, соответствующей максимальной концентрации соединений в градуировочных растворах ($v = 1$ мкл, 0,012 мкг). С помощью микрошприца градуировочные растворы вводили в сорбционную трубку, затем трубку помещали в термодесорбер и проводили анализ на газовом хроматографе. Для каждого соединения выполняли три параллельных измерения.

Хроматограмма стандартного раствора фурана и метилфурана получена с использованием капиллярной колонки PoraPlot Q в режиме программирования температуры (плюс 40 – плюс 100 – плюс 240 °С) с МСД, газ-носитель – гелий (20 см³/мин) (см. рисунок).

Время удерживания составило для фурана 4,34 мин, для метилфурана – 6,05 мин.

При газохроматографическом исследовании использовали время удерживания данных соединений t , являющееся основной характеристикой, на основании которой проводили идентификацию соединений на хроматограмме и оценивали качество разделения. Анализ величин времени удерживания фурана и метилфурана стандартного образца (см. рисунок) показал, что эффективность (селективность) разделения соединений при отработанных хромато-масс-спектрометрических параметрах удовлетворительная, и эти соединения могут быть определены селективно из одной пробы воздуха.

Обоснование выбора способа отбора проб воздуха для химического анализа содержания фурана и метилфурана. Для правильного выбора фильтров или сорбентов, которые ис-

Таблица 1 / Table 1

Средние значения степени термодесорбции фурана и метилфурана

Average values of the degree of thermal desorption of furan and methylfuran

Сорбент Sorbent	Введено, мкг Entered, µg	Найдено, мкг Found, µg	Степень десорбции, % Desorption degree, %
Tenax TA	1.00	0.96	96.0
Силохром С-120 Silochrome S-120	1.00	0.0083	2.5
Уголь / Coal	1.00	0.26	26.0

пользовали для улавливания и концентрирования микропримесей из воздуха, выполняли расчёт летучести фурана и метилфурана, учитывая агрегатное состояние органических соединений и используя справочные величины [14].

Для выбора оптимального способа отбора пробы воздуха для анализа фурана и метилфурана с учётом агрегатного состояния выполняли расчёт летучести по формуле [7]:

$$L = 16 \cdot P \cdot M / (273 + t),$$

где L – летучесть (мг/л); P – давление насыщенного пара вещества (в мм рт. ст.) при данной температуре t °С; M – молекулярная масса вещества.

Зная температуру кипения ($t_{\text{кп}}$) вещества, определяли значение давления P (мм рт. ст.) насыщенного пара при температуре t воздуха и его летучесть при этой же температуре по приближённой формуле: $P = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кп}} + 0,024 \cdot t$.

Расчёт P (мм рт. ст.) выполняли по формуле: $P = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кп}} + 0,024 \cdot t = 2,763 - 0,019 \cdot 32 + 0,024 \cdot 20 = 2,64$ мм рт. ст.

Расчёт летучести фурана выполняли по формуле: $L = 16 \cdot P \cdot M / (273 + t) = 16 \cdot 2,635 \cdot 68 / (273 + 20) = 9,79$ мг/л.

При классификации токсичных соединений по их агрегатным состояниям в воздухе необходимо рассматривать отношение летучести при температуре плюс 20 °С к предельно допустимым концентрациям (Л20/ПДК). Если относительная летучесть вещества ниже ПДК в 10 раз и менее, то наличием паров можно пренебречь. В этом случае определяли лишь содержание аэрозоля в воздухе. При значительном превышении ПДК (в 50 раз и более) определяли только пары. К парам и аэрозолям следует относить вещества, относительная летучесть которых при 20 °С составляет от 10 до 50 ПДК.

Расчёт агрегатного состояния фурана по формуле:

$$L / \text{ПДК}_{\text{фуран}} = 9,79 / 0,0005 = 19,6.$$

По выполненным расчётам летучесть фурана установлена как 19,6. В этом случае агрегатное состояние фурана – пар, и для его сорбции из атмосферного воздуха выбран способ отбора на твёрдые сорбенты.

Обсуждение

Изучение эффективности процесса сорбции-десорбции фурана и метилфурана на различных сорбентах. Твёрдые сорбенты. Для установления степени концентрирования фурана и метилфурана на сорбент изучена эффективность сорбции и термодесорбции изучаемых соединений путём применения ряда сорбентов: полимерного сорбента марки Tenax TA, активированного угля и синтетического пористого полимера марки Силохром С-120 (табл. 1).

Установлено (см. табл. 1), что наибольшая степень термодесорбции достигается с применением сорбента марки Tenax TA и составляет 96%. Использование полимерного сорбента Tenax TA позволило достичь наилучших результатов при выполнении отбора проб, термодесорбции и проведении дальнейшего газохроматографического анализа, что коррелирует с международными исследованиями [15].

Результаты экспериментальных исследований

Results of experimental studies

Показатель Index	Фуран / Furan			Метилфуран / Methylfuran		
	введено, мкг introduced, µg	найдено, мкг found, µg	эффективность удерживания аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte retention on the sorption tube, %	введено, мкг introduced, µg	найдено, мкг found, µg	эффективность удерживания аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte retention on the sorption tube, %
Расход воздуха через сорбционную трубку: Air flow rate through the sorption tube:						
0.4 л/мин (L/min), 20 мин (min)	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.000003	0.025
0.2 л/мин (L/min), 20 мин (min)	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.000041	0.34
0.1 л/мин (L/min), 20 мин (min)	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.00355	29.56
0.1 л/мин (L/min), 10 мин (min)	0.012	0.000005	0.04	0.012	0.0089	74.2
0.1 л/мин (L/min), 5 мин (min)	0.094	0.0023	2.5	0.094	0.085	90.4
Объём воздуха, пропущенного через сорбционную трубку, л: Volume of air passed through the sorption tube, L:						
8	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.000003	0.025
4	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.000041	0.34
2	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.00355	29.56
1	0.012	0.000005	0.04	0.012	0.0089	74.2
0.5	0.094	0.0023	2.5	0.094	0.085	90.4
Время отбора пробы воздуха, мин: Air sampling time, min:						
20	0.012	0.000008	0.07	0.012	0.000041	0.34
10	0.012	0.000005	0.04	0.012	0.0089	74.2
5	0.094	0.0023	2.5	0.094	0.085	90.4

Сорбционное извлечение примесей токсичных веществ из загрязнённого воздуха является главным и широко применяемым способом пробоотбора как в России, так и за рубежом [16, 17]. Этот способ универсален и позволяет извлекать из воздуха с одновременным концентрированием контролируемых компонентов практически весь спектр загрязняющих веществ (кроме твёрдых частиц и аэрозолей) — от газов до высококипящих органических соединений. При этом эффективность извлечения очень высока и может достигать 95–100%.

Степень термодесорбции с применением угля составила 26%. В данном случае термодесорбция сильно затруднена, так как необходима температура термодесорбера плюс 100–450 °С, при этом эффективность мала. Недостатком адсорбентов на основе угля является вероятность взаимодействия адсорбированных примесей не только с сорбентом, но и между собой (реакции разложения, полимеризации, конденсации и т. п.) с образованием новых, отсутствующих в первоначальной пробе веществ, что искажает результаты анализа.

Выбор оптимальных условий концентрирования примесей из атмосферного воздуха. Следующий этап исследований заключался в отработке оптимального концентрирования микропримесей, загрязняющих воздух. При этом одним из наиболее важных моментов являлась селективность сорбции по отношению к определяемым соединениям.

При выполнении экспериментальных исследований учитывали факторы, влияющие на удерживаемый объём до «проскока» фурана и метилфурана: расход воздуха через сорбционную трубку, объём пропущенного воздуха, температуру отбора пробы, времени отбора.

Экспериментальные исследования для установления оптимального расхода воздуха через сорбционную трубку, объёма пропущенного воздуха, времени отбора. Эффективность сорбции токсичных компонентов зависит от скорости пропуска исследуемого воздуха через сорбент и продолжительности аспирации.

Для установления оптимального расхода воздуха через сорбционную трубку, объёма пропущенного воздуха и времени отбора проводили экспериментальные исследования. С помощью шприца отбирали аликвоту стандартного раствора известной концентрации ($v = 1$ мкл, 0,012 мкг, концентрация 0,006–0,024 мг/м³ при температуре плюс 20 °С), вводили на стеклянную трубку, к которой подсоединили сорбционную трубку, присоединённую к аспиратору. Расход воздуха через сорбционную трубку контролировали с помощью аспиратора (0,1–0,4 л/мин). Фиксировали время начала подачи градуировочной воздушной смеси. Затем выполняли термодесорбцию фурана и метилфурана с сорбционной трубки с последующим масс-спектрометрическим детектированием. Результаты представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов (см. табл. 2) показал, что отбор проб воздуха на содержание метилфурана с помощью сорбционной трубки достаточно выполнять в течение 5 мин с расходом воздуха 0,1 л/мин. Удерживаемый объём фурана до «проскока» составил 0,5 л. Эффективность удерживания метилфурана на сорбционной трубке при отработанных условиях отбора проб воздуха составила 90%, для фурана — не более 2,5%.

Для увеличения эффективности удерживания фурана и получения представительной пробы использовали комбинацию фильтра из кварцевого волокна и ловушки с адсорбентом.

Таблица 3 / Table 3

Результаты экспериментальных исследований с использованием для сорбции фурана и метилфурана на фильтры из кварцевого микроволокна и сорбционную трубку с Tenax TA с последующей термодесорбцией

Results of experimental studies using uranium and methylfuran for sorption on quartz microfibre filters and a sorption tube with Tenax followed by thermal desorption

Показатель Index	Фуран Furan	Метилфуран Methylfuran
Расход воздуха через фильтр и сорбционную трубку Air flow rate through the filter and sorption tube	0.1 л/мин, 10 мин 0.1 l/min 10 min	
Объём стандартного раствора Standard solution volume	v = 1 мкл v = 1 µl	
Введено, мкг / Introduced, µg	0.094	0.094
Найдено, мкг / Found, µg	0.000016	0.000046
Эффективность поглощения аналита на сорбционной трубке, % Efficiency of analyte absorption on the sorption tube, %	0.02	0.05

Экспериментальные исследования с использованием комбинации фильтра из кварцевого волокна и ловушки с сорбентом Tenax TA. Для концентрирования компонентов фурана и метилфурана использовали комбинированную ловушку, состоящую из последовательно соединённых фильтра из кварцевого волокна и трубки с сорбентом Tenax TA. Стандартный образец с содержанием фурана и метилфурана 0,012 мкг аспирировали с помощью аспиратора при режиме отбора пробы со скоростью 0,1 л/мин, время отбора составило 5 мин. Количественная десорбция фурана обеспечивалась путём экстракции фурана с фильтра органическим растворителем (гептан). Фильтр помещали в бюкс, добавляли 3 см³ гептана и оставляли на 30 мин для извлечения сорбированного фурана. Аликвотную часть экстракта (1 мкл) наносили на сорбционную трубку и выполняли термодесорбцию. Результаты представлены в табл. 3.

Проведённые исследования (см. табл. 3) по отработке способа отбора проб воздуха на содержание фурана и метилфурана с помощью комбинированной ловушки показали

низкую эффективность удерживания фурана и метилфурана (не более 1%).

Для низкомолекулярных соединений (фуран), которые с низкой эффективностью концентрируются на сорбционной трубке с Tenax TA при температуре плюс 20–25 °С вследствие быстрого проскока, применяли метод низкотемпературного концентрирования.

Экспериментальные исследования с использованием метода низкотемпературного концентрирования путём охлаждения сорбционной трубки. Для увеличения эффективности удерживания фурана и повышения чувствительности метода анализа применяли метод низкотемпературного концентрирования (при температуре существенно более низкой, чем температуры кипения анализируемых соединений) путём охлаждения сорбционной ловушки с помощью хладагентов. В этом случае отбор пробы выполняли методом прокачки воздуха через охлаждаемую ловушку с сорбентом при температуре минус 5 °С с помощью хладагентов. После отбора пробы воздух ловушку помещали в термодесорбер, и аналиты потоком газа-носителя вытеснялись в хроматографическую колонку хромато-масс-спектрометра. Результаты представлены в табл. 4.

Результаты выполненных исследований по выбору оптимального способа отбора проб воздуха на содержание фурана и метилфурана с помощью сорбционной трубки в течение 10 мин с расходом воздуха 0,1 л/мин представлены в табл. 5.

Сравнительный анализ результатов (см. табл. 5) отбора проб воздуха на содержание фурана и метилфурана, полученных методом низкотемпературного концентрирования, методом сорбции на фильтры из кварцевого микроволокна и сорбционную трубку с Tenax TA и методом сорбции на сорбционную трубку с Tenax TA при температуре плюс 20–25 °С, позволил определить оптимальный способ отбора проб воздуха на содержание фурана и метилфурана. Это метод низкотемпературного концентрирования летучих органических соединений из проб воздуха на сорбционную трубку с Tenax TA.

Недостатки данного исследования:

1. В соответствии с Национальным стандартом Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках» для правильного выбора сорбентов при отборе проб атмосферного воздуха с целью уменьшения погрешности отбора необ-

Таблица 4 / Table 4

Результаты экспериментальных исследований с использованием метода низкотемпературного концентрирования

Results of experimental studies using the low-temperature concentration method

Расход воздуха через охлаждаемую сорбционную трубку (объём стандартного раствора v = 1 мкл) Air flow rate through a cooled sorption tube (standard solution volume v = 1 µl)	Фуран Furan			Метилфуран Methylfuran		
	введено, мкг introduced, µg	найденно, мкг found, µg	эффективность поглощения аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte absorption on the sorption tube, %	введено, мкг introduced, µg	найденно, мкг found, µg	эффективность поглощения аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte absorption on the sorption tube, %
0.1 л/мин (L/min), 5 мин (min)	0.012	0.0105	87.5	0.012	0.014	117
0.1 л/мин (L/min), 10 мин (min)	0.012	0.013	100	0.012	0.0105	87.5
0.1 л/мин (L/min), 15 мин (min)	0.012	0.014	116	0.012	0.0017	14
0.1 л/мин (L/min), 20 мин (min)	0.012	0.015	125	0.012	0.014	116

Результаты экспериментальных исследований

Results of experimental studies

Метод Method	Фуран Furan			Метилфуран Methylfuran		
	введено, мкг introduced, µg	найденно, мкг found, µg	эффективность поглощения аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte absorption on the sorption tube, %	введено, мкг introduced, µg	найденно, мкг found, µg	эффективность поглощения аналита на сорбционной трубке, % efficiency of analyte absorption on the sorption tube, %
Низкотемпературное концентрирование с хладагентами Low temperature concentration method with refrigerants	0.012	0.013	100	0.012	0.0119	99.2
Сорбция на фильтры из кварцевого микроволокна и сорбционную трубку с Tenax Sorption method on quartz microfiber filters and sorption tube with Tenax	0.094	0.000016	0.02	0.094	0.000046	0.05
Сорбция на сорбционную трубку с Tenax при температуре плюс 20–25 °С Sorption method on a sorption tube with Tenax at a temperature of $t = 20-25$ °C	0.094	0.0023	2.5	0.094	0.085	90.4

ходимо провести исследования по изучению эффективности термодесорбции фурана и метилфурана путём применения ряда сорбентов других марок: Chromosorb 106, Carborack B, Rogapak Q, Tenax GR и др.

2. Ограничения исследования связаны с санкциями основных производителей на поставку сорбционных трубок.

Заклучение

В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что методическими особенностями отбора проб воздуха, содержащего низкомолекулярные летучие органические соединения (фуран и метилфуран), и их подготовки для анализа является отбор проб воздуха на сорбционные трубки, заполненные оптимальным сорбентом

Tenax TA из ряда изученных и метод низкотемпературного концентрирования при температуре минус 5 °С с помощью хладагентов, последующей термодесорбцией и хромато-масс-спектрометрическим детектированием.

Эффективность отбора проб воздуха в течение 10 мин с расходом 0,1 л/мин на содержание фурана и метилфурана при использовании метода низкотемпературного концентрирования определяемых ЛОС на сорбционную трубку с Tenax TA составила для фурана 99,2% и для метилфурана 100%.

Использование сорбента Tenax TA позволяет достичь наилучших результатов при отборе проб, термодесорбции и проведении газохроматографического анализа воздушной среды на содержание низкомолекулярных органических соединений.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2003 году». М.; 2004.
2. Рахманин Ю.А. *Итоги и перспективы научных исследований по проблеме экологии человека и гигиены окружающей среды*. М.; 2011.
3. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу (утв. Президентом РФ 1 ноября 2013 г. № Пр-2573). М.; 2013.
4. Воронич С.С., Хлопаев А.Г. Оперативный экологический контроль атмосферных загрязнений локальных урбанизированных территорий. *Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 3: Экономика. Экология*. 2012; (2): 205–13.
5. Симпсон И., Волощук К. Изменение выбросов летучих органических соединений в городах: множество путей к тому, что воздух стал чище. *Бюллетень ВМО*. 2019; 68(2): 22–8.
6. Уланова Т.С., Нурисламова Т.В. Разработка методов определения органических соединений (оксид этилена, 1,3-бутadiен, акрилонитрил) в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций. *Анализ риска здоровью*. 2013; (2): 57–63.
7. Новиков С.М., Фокин М.В., Унгурияну Т.Н. Актуальные вопросы методологии развития доказательной оценки риска здоровью населения при воздействии химических веществ. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(8): 711–6. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-8-711-716>
8. Унгурияну Т.Н. Загрязнение атмосферного воздуха и болезни органов дыхания у населения Новодвинска. *Гигиена и санитария*. 2007; 86(6): 28–30.
9. Юдина Т.В. Развитие современных направлений по оптимизации лабораторного гигиенического контроля. В кн.: *Гигиена: прошлое, настоящее, будущее. Научные труды ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана*. М.; 2001: 247–8.
10. Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растьянников Ю.Г., Козлова Н.Ю. Химико-аналитические аспекты исследования комплексного действия факторов окружающей среды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*. 2015; 94(7): 5–10.
11. Николаева Л.А. *Отбор проб воздуха, воды и почвы для санитарно-гигиенических исследований*. Иркутск; 2020.
12. Дорогова В.Б. Об отборе проб воздуха для анализа загрязняющих веществ. *Экология человека*. 2010; (3): 16–8.
13. Хотунцев Ю.Л. *Человек, технологии, окружающая среда*. М.; 2001.
14. Снакин В.В. *Экология и охрана природы: Словарь-справочник*. М.: Academia; 2000.
15. Slemr J., Slemr F., D'Souza H., Partridge R. Study of the relative response factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector systems for measurement of C2–C9 hydrocarbons in air. *J. Chromatogr. A*. 2004; 1061(1): 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.037>
16. Другов Ю.С., Родин А.А. *Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство*. М.: Бинум; 2006.
17. Ross B.M., Vermeulen N. The combined use of thermal desorption and selected ion flow tube mass spectrometry for the quantification of xylene and toluene in air. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007; 21(22): 3608–12. <https://doi.org/10.1002/rcm.3255> (in Russian)

References

1. The state report «On the environmental conditions and environmental protection in the Russian Federation in 2003». Moscow; 2004. (in Russian)
2. Rakhmanin Yu.A. *Results and Prospects of Studies on Human Ecology and Environmental Hygiene [Itogi i perspektivy nauchnykh issledovaniy po probleme ekologii cheloveka i gigeny okruzhayushchey sredy]*. Moscow; 2011. (in Russian)
3. The fundamentals of the state policy in the sphere of providing chemical and biological safety in the Russian Federation for the period up to 2025 and beyond (approved by the RF President on November 1, 2013 No. Pr-2573). Moscow; 2013. (in Russian)
4. Voronich S.S., Khlopaev A.G. Operative environmental control of atmospheric pollution of the local urbanized territories. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 3: Ekonomika. Ekologiya*. 2012; (2): 205–13. (in Russian)
5. Simpson I., Voloshchuk K. Changing volatile organic compound emissions in urban environments: many paths to cleaner air. *Byulleten' VMO*. 2019; 68(2): 22–8. (in Russian)
6. Ulanova T.S., Nurislamova T.V. The development of methods for the determination of organic compounds (ethylene oxide, 1,3-butadiene, acrylonitrile) at reference levels in ambient air. *Analiz riska zdorov'yu*. 2013; (2): 57–63. (in Russian)
7. Novikov S.M., Fokin M.V., Unguryanu T.N. Actual problem of methodology and development of evidence-based health risk assessment associated with chemical exposure. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2016; 95(8): 711–6. (in Russian)
8. Unguryanu T.N. Ambient air pollution and respiratory diseases in the population of Novodvinsk. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2007; 86(6): 28–30. (in Russian)
9. Yudina T.V. Development of up-to-date trends in optimization of laboratory hygienic control. In: *Hygiene: Past, Present, Future (Collection of Works by Experts from the F.F. Erismann's Federal Scientific Center for Hygiene) [Gigiena: proshloe, nastoyashchee, budushchee. Nauchnye trudy FNTsG im. F.F. Erimana]*. Moscow; 2001: 247–8. (in Russian)
10. Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov Yu.G., Kozlova N.Yu. Chemical-analytical aspects of the complex impact of the environmental factors on the population's health. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2015; 94(7): 5–10. (in Russian)
11. Nikolaeva L.A. *Taking Air, Water and Soil Samples for Sanitary and Hygienic examination [Otkor prob vozdukha, vody i pochvy dlya sanitarno-gigienicheskikh issledovaniy]*. Irkutsk; 2020. (in Russian)
12. Dorogova V.B. About sampling air for analyses of polluting substances. *Ekologiya cheloveka*. 2010; (3): 16–8. (in Russian)
13. Khotuntsev Yu.L. *People, Technology, the Environment [Chelovek, tekhnologii, okruzhayushchaya sreda]*. Moscow; 2001. (in Russian)
14. Snakin V.V. *Ecology and Environmental Protection: Reference Dictionary [Ekologiya i okhrana priroda: Slovar'-spravochnik]*. Moscow: Academia; 2000. (in Russian)
15. Slemr J., Slemr F., D'Souza H., Partridge R. Study of the relative response factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector systems for measurement of C2–C9 hydrocarbons in air. *J. Chromatogr. A*. 2004; 1061(1): 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.037>
16. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Gas Chromatographic Analysis of Polluted Air: a Practical Guide [Gazokhromatograficheskiy analiz zagryaznennogo vozdukha: prakticheskoe rukovodstvo]*. Moscow: Binom; 2006. (in Russian)
17. Ross B.M., Vermeulen N. The combined use of thermal desorption and selected ion flow tube mass spectrometry for the quantification of xylene and toluene in air. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007; 21(22): 3608–12. <https://doi.org/10.1002/rcm.3255> (in Russian)