

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 50 – 61

SCREENING FOR ORGANIC POLLUTANTS IN SOIL USING HEADSPACE SOLID-PHASE MICROEXTRACTION

S. S. Yegemova, N. V. Bakaikina, K. K. Kalikhanov, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: s.egemova@gmail.com

Keywords: chromatography, mass-spectrometry, pollutants, soil, microextraction.

Abstract. The technique of rapid determination of organic pollutants in soil by solid-phase microextraction combined with gas chromatography with mass spectrometric detection was developed. As a result of studies, it was found that the extraction coating based on Divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane having a pore diameter of 50/30 μm is an efficient and optimal, temperature of 70°C was selected as optimal for solid phase microextraction of organic compounds from dry soil samples, while that for wet soil samples is 50°C, extraction time of 20 minutes and pre-incubation for 10 minutes provides a good signal of analytes. It was found that an increase in the sensitivity analysis for screening by solid-phase microextraction soil needs watering of soil samples, and the soil moisture content should be 20%. It is shown that for the same concentration of organic compounds in soil moisture content from 0 to 20% can result in a 15-fold increase in analyte response. This technique was recommended for express analysis of soil samples for the presence of toxic organic compounds, as it allows the simultaneous determination of wide range of organic pollutants with high accuracy and reliability. Application of the method of solid-phase microextraction for the determination of organic pollutants in soil samples will significantly reduce the time and cost required for the analysis and GC / MS will provide the maximum possible information on toxic chemical compounds present in the sample.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ

С. С. Егемова, Н. В. Бакайкина, К. К. Калиханов, М. Б. Алимжанова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: хроматография, масс-спектрометрия, загрязнители, почва, микроэкстракция.

Аннотация. Разработана новая методика экспрессного определения органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием. В результате проведенных исследований было установлено, что экстракционное покрытие на основе Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксан с диаметром пор 50/30 мкм является эффективным и оптимальным для экстракции органических соединений из сухих почвенных образцов при температуре 70°C и для влажных образцов 50°C, при времени экстракции 20 минут и времени преинкубации 10 минут. Показано что для одной и той же концентрации органических соединений повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению отклика аналитов.

Предлагаемая методика позволяет одновременно определять широкий спектр органических загрязнителей с высокой точностью, чувствительностью и достоверностью. Применение метода твердофазной микроэкстракции для определения органических загрязнителей в почвенных образцах, позволит существенно снизить временные и финансовые затраты на проведение анализа, полностью автоматизировать процесс пробоподготовки и анализа, а метод ГХ/МС позволит обеспечить получение максимально возможной информации о токсичных химических соединениях, присутствующих в образце.

Введение. Почва – важнейший компонент биосферы. Ее роль в жизни общества определяется тем, что почва представляет собой основной источник продовольствия, обеспечивающий 95–97% продовольственных ресурсов для населения планеты. Определение приоритетных загрязнителей почвы является одной из основных задач аналитической химии [1].

Основными органическими загрязнителями почв являются полиароматические углеводороды (ПАУ), пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ), диоксины, спирты, фенолы и т.д. Большинство из них токсичны, например пестициды, ПХБ, ПАУ и диоксины – это опасные супертоксиканты, которые внесены в список приоритетных загрязнителей воды, воздуха и почвы в Казахстане, России, США и большинстве стран Европы.

Классические методы пробоподготовки, используемые при анализе почвенных образцов, основаны на продувке и улавливании на сорбент, фильтровании, осаждении, дериватизации, твердофазной экстракции, парофазной экстракции и т.д. Анализ методик определения загрязнителей в объектах окружающей среды показал, что на пробоподготовку приходится от 50 до 90% всех временных и трудовых затрат [2].

Целью данной работы была оптимизация условий пробоподготовки для экспрессного одновременного определения летучих и среднелетучих органических загрязнителей в почве методом ТФМЭ в сочетании с газовым хроматографом с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Метод твердофазной микроэкстракции разработан в начале 1990 годов как новый метод пробоотбора и пробоподготовки. Метод основан на сорбции органических соединений из образца микрополимерным покрытием (волокно ТФМЭ) с последующей десорбцией аналитов в аналитический прибор. Поверхность волокна покрыта слоем адсорбирующей или абсорбирующей фазы (доступны разные типы фаз на основе полиметилдисилоксана, карбовакса, стирол/дивинилбензольного сополимера и т.п.), селективно удерживающей интересующие компоненты анализируемой пробы. Во время экстракции в ТФМЭ аналиты распределяются между полимерной фазой и матрицей образца. Время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия во время экстракции в ТФМЭ, а также условия извлечения зависят от анализируемого вещества и свойств матрицы образца. Метод ТФМЭ обладает большой селективностью по отношению к летучим и полунлетучим органическим соединениям, с которыми ученые связывают наибольшие экологические риски ввиду их высокой мобильности в окружающей среде и токсичности по отношению к живым организмам [3–7].

Применение метода твердофазной микроэкстракции для определения органических загрязнителей в почвенных образцах, позволит существенно снизить временные и финансовые затраты на проведение анализа, полностью автоматизировать процесс пробоподготовки и анализа, а метод ГХ/МС позволит обеспечить получение максимально возможной информации о токсичных химических соединениях, присутствующих в образце.

На сегодняшний день данный метод нашел применение при анализе объектов окружающей среды. Многие декретированные методики ЕРА (США) для воды, воздуха и биосфер уже дополнены разделами пробоподготовки на основе ТФМЭ [8].

Изучив литературные источники (таблица 1) по определению органических загрязнителей в почве методом ТФМЭ, можно сделать следующие выводы:

- целью большинства научных работ является оптимизация условий ТФМЭ;
- предлагаемые методики ТФМЭ разработаны для схожих по природе аналитов, например, фенол и фенольные соединения, группа пестицидов и т.д.;
- лишь несколько работ посвящены одновременному определению органических загрязнителей в почве;
- количественное определение загрязнителей в почвах затруднено влиянием матрицы а также влажности на эффективность ТФМЭ и отклик аналитов.

Обзор и анализ вышеприведенных методик показал, что при разработке одновременного определения органических соединений существуют сложности с экстракцией труднолетучих органических загрязнителей в газовую фазу. Поэтому учеными предлагается сочетание ТФМЭ с различными видами классической экстракции, например, с применением холодного волокна и т.д. Для обеспечения более эффективного перевода аналитов в газовую фазу экстракция проводится перемешиванием на магнитной мешалке при температуре от 25 до 90 °С. Большинство представленных работ посвящены определению хлор- и фосфорорганических пестицидов, так как они являются токсичными и находятся в почве достаточно с высокими концентрациями.

Таблица 1 – Основные работы по одновременному определению органических загрязнителей в различных типах почвы методом ТФМЭ

Ф.И.О. исследователей, страна, год	Наименование органических загрязнителей	Условия пробоподготовки								Метод анализа	Ссылка
		Экстракционное покрытие	Время экстракции, мин	Температура экстракции, °С	Масса образца, г	Добавление воды, мл	Добавление соли	рН	Тип экстракции		
Llompart Maria и др. (Испания, 1999)	орто-, мета-параксилол хлорбензо 1,2-1,3- и 1,4-хлорбензол	ПДМС 100 мкм	30	25	2	1	0,3	н.и	Из газовой фазы	ГХ-МС	[9]
Vasioschi Renato и др. (Италия, 2001)	фенол и 3 хлорфенол	ПА 85 мкм	60	25	2	30	н.и.	1	Прямая экстракция	ГХ-ПИД	[10]
Robert S. Dungan и др. (США, 2005)	бензол, толуол, этилбензол и ксилол	КАР-ПДМС 85 мкм	20	25	10	1	н.и.	н.и	Из газовой фазы	ГХ-МС	[11]
Rusong Zhao и др. (Китай, 2006)	8 хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ и т.д.	ПДМС 100 мкм	60	60	0,5	5	н.и.	н.и	Из газовой фазы	ГХ-ЭЗД	[12]
Maria Fernandez-Alvarez и др. (Испания, 2008)	36 пестицидов: хлор- и фосфор-органические	ПА 85 мкм	30	100	0,5	0,5	0%	н.и	Из газовой фазы	ГХ-ЭЗД	[13]
Stacy Brow и др. (США, 2008)	34 компонента ракетного топлива: ароматические и алифатические углеводороды и т.д.	ПДМС 100 мкм	20	90	1	н.и.	н.и.	н.и	н.и.	ГХ-МС	[14]
Youngua Wang. и др. (Китай, 2009)	16 ПАУ: ацетонафталин, антрацен, бензапирен, фенантрен, пирен и т.д.	ПДМС 100 мкм	60	60	2	1	н.и.	н.и	Прямая экстракция	ГХ-ПИД	[15]
Abdorreza Mohammadi и др. (Иран, 2009)	Триазины: атразин и амергин	ПП-ДС	45	65	1	0,5	н.и.	10	н.и.	Ионная спектроскопия	[16]
Bulat N. Kenesov и др. (Казахстан, 2010)	27 продуктов трансформации НДМГ	КАР-ПДМС 85 мкм	60	40	1	–	–	–	Из газовой фазы	ГХ-МС	[17]
Rada D.Durović и др. (Сербия, 2010)	20 пестицидов: атразин, симазин, хлоридазон, линдан и т.д.	ПДМС 100 мкм	30	25	0,2 мл	–	5%	–	Прямая экстракция	ГХ-МС	[18]
Rada D.Durović и др. (Сербия, 2010)	5 фосфор-органических пестицидов и триазины	ПДМС 100 мкм	30	75	1	1	25 %	–	Газовая фаза	ГХ-МС	[19]
Fabio S. Higashikawa и др. (Испания, 2013)	5 летучих органических загрязнителей: бутанол, додекан, этилтолуол, 4- метил пентанон	50/30 мкм ДВБ-КАР-ПДМС	20	25	1г	–	–	–	Газовая фаза	ГХ-ПИД	[20]

Примечание: н.и – не исследовано; ГХ/МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием; ГХ/ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором; ГХ/ЭЗД – газовая хроматография с электронзахватным детектором; ПП-ДС – полипиррол-додецилсульфат; ПА 85 мкм – полиакрилат 85 мкм; НДМГ – несимметричный диметилгидразин.

Экспериментальная часть

В данной работе при разработке методики скрининга органических загрязнителей была поставлена задача изучить влияние различных органических загрязнителей на одновременную их экстракцию на поверхность сорбционного покрытия и установить оптимальные параметры для исследуемых аналитов. Разработка методики определения органических загрязнителей в образцах почв, включала в себя следующие основные этапы:

- 1) приготовление модельного почвенного образца, загрязненного органическими соединениями;
- 2) выбор оптимального экстракционного покрытия;
- 3) выбор оптимальных условий экстракции (температура и время);
- 4) выбор оптимального времени преинкубации;
- 5) изучение влияния влажности почв на ТФМЭ;
- 6) выбор оптимальной температуры для ТФМЭ органических соединений из влажных почвенных образцов;
- 7) изучение влияния добавки соли на ТФМЭ органических соединений из почвы.

Оборудование. В эксперименте использованы: газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890A, капиллярная колонка DB 5-MS 60мх0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм (Agilent, SantaClara, USA), виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрачистыми силиконовыми прокладками (СТС Analytics, Швейцария).

Температуру термостата колонки варьировали от 40 до 300°C нагревом со скоростью 10°C/мин. Температура интерфейса МСД составляет 280°C. Режим детектирования проводили в режиме скан при m/z 34-550. Время анализа составляло 61 мин.

Выбор условий масс спектрометрического детектирования. Для управления всей газохроматографической системой, регистрации и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA). Обработка данных включала в себя определение времен удерживания, высот и площадей пиков. Для расшифровки полученных масс-спектров использовали библиотеки Wiley 7th edition и NIST⁰² (общее количество спектров в библиотеках – более 550 тыс.).

Приготовление модельных образцов почв. Эксперименты проводили на модельном образце почвы, загрязненной летучими и полулетучими органическими соединениями, представленные в таблице 2.

Для загрязнения почвы предварительно готовили раствор летучих органических соединений в метаноле. Для получения модельного раствора смеси органических соединений необходимые объемы (10 мкл) каждого соединения вносили в колбу вместимостью 50 мл и перемешивали с метанолом и этим раствором загрязняли 100 г почвы. Смесь органических соединений в метаноле с почвой оставили на 2 дня под вытяжкой, для выпаривания метанола. Затем почву в течение 1 месяца периодически встряхивали. В качестве модельного почвенного образца использовали суглинистую почву, привезенную с Центрального Казахстана.

Для проведения исследований в виалы объемом 20 мл вносили по 1,00 г загрязненной органическими соединениями почвы. Приготовленные образцы выдерживали в течение 20 мин и экстрагировали волокном при периодическом перемешивании в агитаторе автосамплера.

Выбор оптимального экстракционного покрытия. Эксперимент проводили на модельных образцах почв, загрязненных органическими соединениями указанных в таблице 1.

В ходе экспериментов были опробованы следующие типы экстракционных покрытий: 100 мкм Полидиметилсилоксан (ПДМС); 50/30 мкм Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксан (КАР/ДВБ/ПДМС); 65 мкм Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол (ПДМС/ДВБ); 85 мкм Карбоксен/Полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС).

На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

- покрытие 85 мкм КАР/ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции таких соединений, как фенол, пиколин, нитробензол, стирол, бензальдегид и этилбензол из загрязненных почв;

Таблица 2 – Органические соединения, внесенные для модельного загрязненного почвенного образца

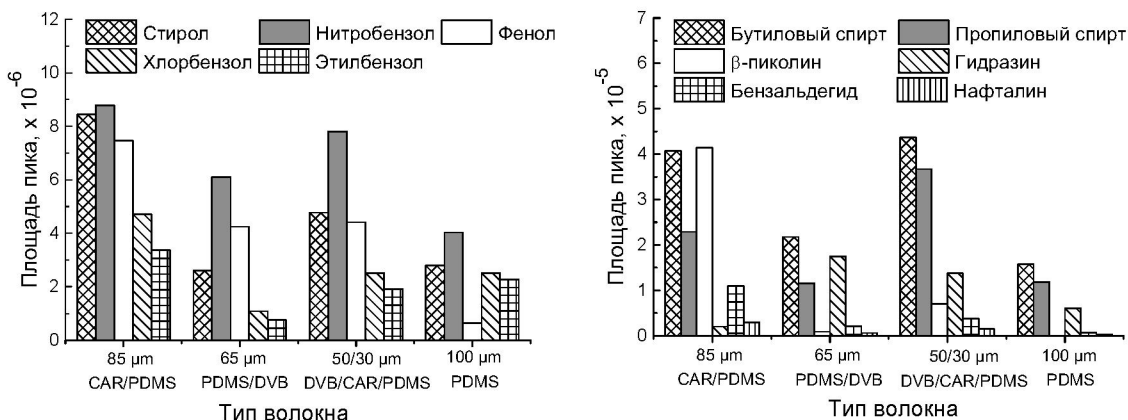
№	Наименование	Температура кипения, °С	ρ (г/см ³)	ПДК в почве (мг/кг)	ЛД ₅₀ , мг/кг	Токсичность, по NFPA 704 (опасность для здоровья людей)
1	Аллиловый спирт	97	0,789	–	1159	1
2	Антрацен	340			1670	2
3	Ацетальдегид	80,6	0,786	10,0	661	3
4	Ацетон	56	0,791	10,0	1159	1
5	Ацетонафталин	82			–	3
6	Ацетонафтен	279			–	2
7	Ацетонитрил	82	0,786		1670	2
8	Бензантрацен	438			–	–
9	Бензол	80,1	0,878	0,3	930	2
10	Бензопирен	495			–	–
11	Бензофлуантрен (к)				–	–
12	Бензофлуорантрен	481			–	–
13	Бутанон	79,6	0,805	–	6,86	1
14	Бутиловый спирт	117	0,928	0,2	2290–4360	–
15	ДДТ	247	0,99	0,1	87	–
16	1,4-Диоксан	101	1,03		5170	–
17	Изоамиловый эфир	20,2	1,405		–	1
18	Изобутиловый спирт	74	0,802	–	2460	1
19	Инденопирен			–	–	–
20	1-Метил-1,2,4-триазол	173	1,465	–	–	–
21	Нафталин	80,6		0,003	2000	2
22	Нитрозобензол	210,9	1,2		–	2
23	о-Ксилол	144	0,88	0,3	–	2
24	Петролейный эфир	78,5		–	–	–
25	Пиколин -3	128,8	0,944	0,1	674	–
26	Пирен	404			–	2
27	Пропанол	82,6	0,819		–	1
28	Стирол	145	0,909	0,1	500–5000	–
29	Фенантрен	340			–	2
30	Фенол	181,7	1,07	–	–	3
31	Флуорантрен	375			–	–
32	Флуорен	295			16000	1
33	Хлорбензол	131	0,11	–	2,9	3
34	Хлористый метилен	39,6	1,33	–	1,25–2	2
35	Хлороформ	61,2	1,48	–	1250	2
36	Хризен	448			–	–
37	Этиленбензол		0,866	0,3	5460	2

- волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции бутанола, пропанола и гидразина из загрязненных почв;

- экстракционные покрытия 100 мкм ПДМС и 65 мкм ПДМС/ДВБ обеспечивают среднюю степень экстракции по отношению ко всем соединениям.

Высокая эффективность экстракционного покрытия на основе 85 мкм Карбоксена/Полидиметилсилоксана объясняется его мезопористой структурой и большой площадью поверхности. Данное экстракционное покрытие обеспечивает эффективную экстракцию ароматических органических соединений, что так же является важным показателем при скрининге токсичных органических соединений. Кроме того, данное покрытие отличается высокой химической и термической стойкостью в течение длительного времени. На рисунке 1 показаны частичные результаты экспериментов.

Таким образом, в ходе проведения эксперимента было показано, что экстракционное покрытие на основе 85 мкм Карбоксена/Полидиметилсилоксана показывает высокую чувствительность к большинству аналитов. Однако для проведения дальнейших экспериментов было выбрано экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, так как данное волокно является более универсальным и в составе имеет три сорбционных полимера – карбоксен, дивинилбензол и



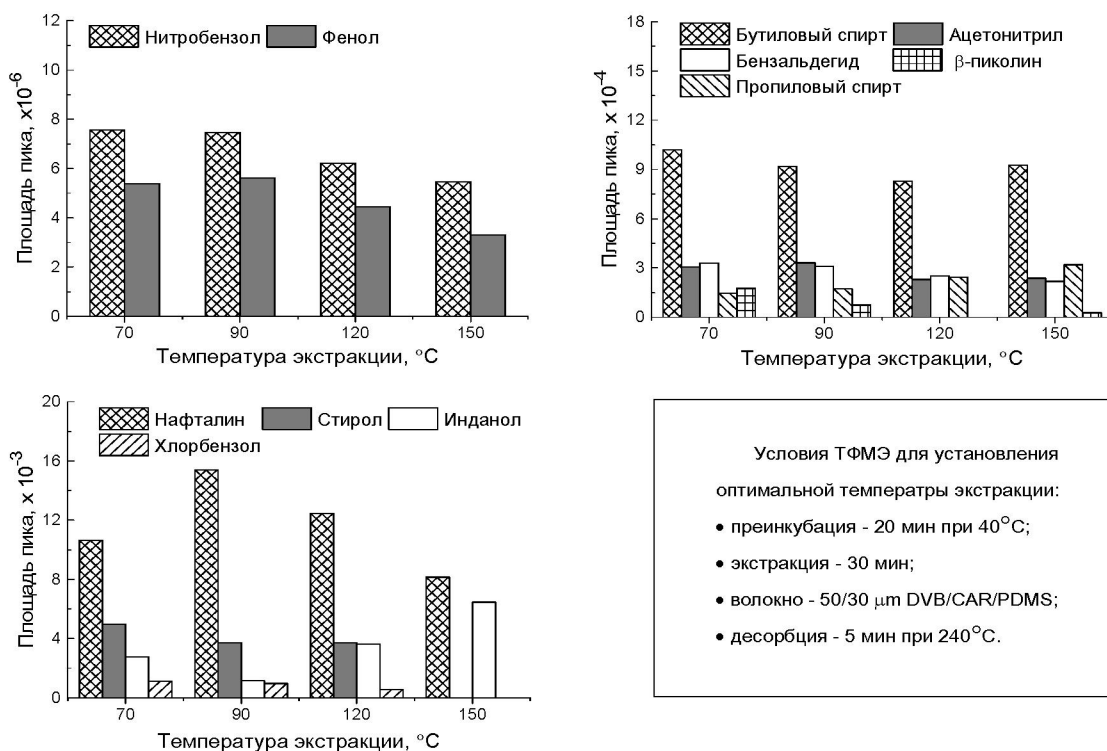
Условия ТФМЭ для установления оптимального экстракционного покрытия: преинкубация - 20 мин при 40°C; экстракция - 30 мин при 90°C; десорбция - 5 мин при 240°C.

Рисунок 1 – Влияние экстракционного покрытия на эффективность экстракции

полидиметилсилоксан. Также в комплексе данные полимеры являются селективными ко многим анализам, и позволяют сорбироваться большому количеству органических соединений.

Выбор оптимальной температуры экстракции. Для экстракции был отобран сухой образец почвы (массой 1,0 г), загрязненный органическими соединениями. Для выбора оптимальной температуры экстракции были опробованы следующие температуры: 70, 95, 120 и 150°C.

В ходе экспериментов было установлено (рисунок 2), что с увеличением температуры от 70 до 150°C площадь пика 3-пиколина снижается, и температура 70°C обеспечивает наибольший аналитический сигнал для данного соединения. Для всех остальных соединений в качестве оптимальной температуры экстракции для сухих почвенных образцов была выбрана температура 70°C, так как наблюдается хорошие отклики аналитов.



Условия ТФМЭ для установления оптимальной температуры экстракции:

- преинкубация - 20 мин при 40°C;
- экстракция - 30 мин;
- волокно - 50/30 μm DVB/CAR/PDMS;
- десорбция - 5 мин при 240°C.

Рисунок 2 – Влияние температуры экстракции на отклики ЛЮС

Выбор оптимального времени экстракции. Для установления оптимального времени экстракции органических соединений из почв методом ТФМЭ апробированы следующие времена: 10; 20; 30; 40; и 60 мин.

Полученные зависимости отклика органических соединений от времени экстракции представлены на рисунке 3.

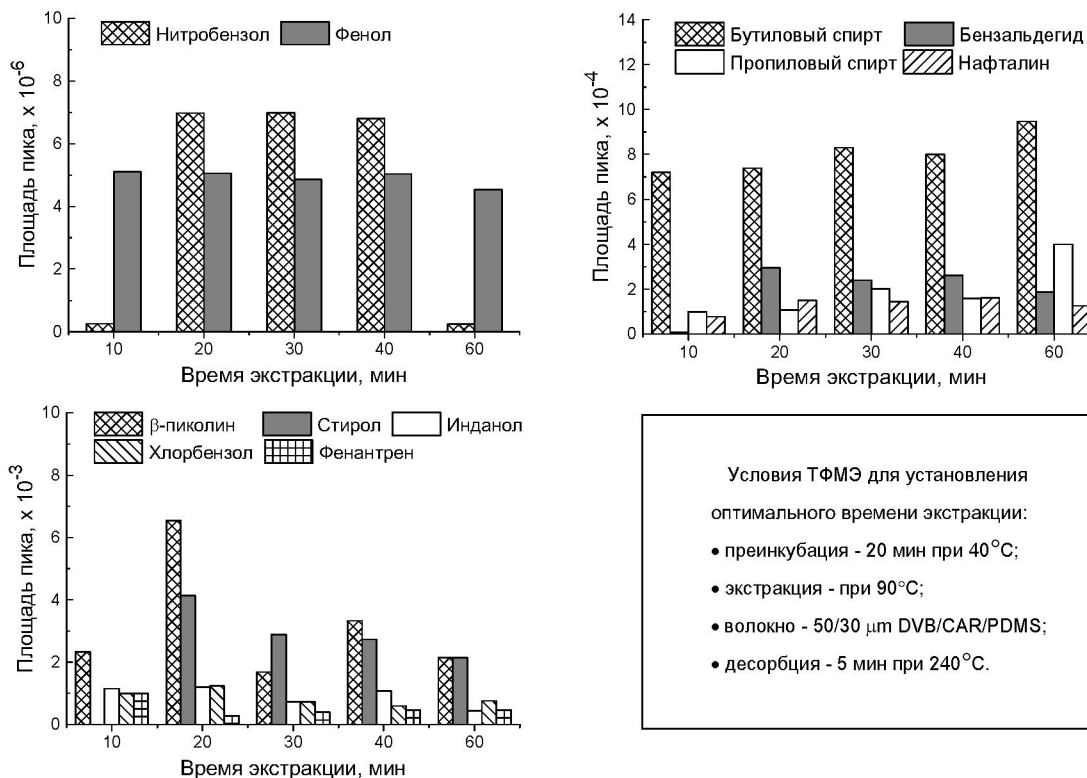


Рисунок 3 – Влияние времени экстракции на площадь пика органических соединений

Как видно из рисунка 3, увеличение времени экстракции от 10 до 20 минут приводит к увеличению отклика органических соединений таких как, нитробензол, бензальдегид и стирол. Однако начиная с 20 минуты, увеличение времени экстракции приводит к уменьшению, либо стабилизации аналитического сигнала большинства органических соединений. На основании полученных данных сделан вывод, что время экстракции 20 минут является оптимальным, так как обеспечивает достаточный сигнал, необходимый для проведения скрининговых исследований приоритетных органических соединений.

Выбор оптимального времени преинкубации. Время преинкубации – время, при котором достигается равновесие между твердой и газовой фазами. Сосуд с образцом находится в агитаторе определенное время, при котором аналиты переходят в газовую фазу, и достигается равновесие.

Для установления оптимального времени преинкубации органических соединений из почв методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 10; 20; 30 и 40 мин.

Отклик органических соединений (рисунок 4) не возрастает с увеличением времени преинкубации и отклик соединений существенно не меняется. На основании полученных данных сделан вывод, что время преинкубации 10 мин является достаточным для установления равновесия и оптимальным, так как обеспечивает хороший сигнал при минимальных временных затратах.

Влияние влажности почвы на ТФМЭ органических соединений. Ранее [21] при разработке методики анализа почв по определению суммарного содержания углеводородов нефти было показано, что влажность оказывают существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над образцом. Было установлено, что определение органических соединений в почве методом ТФМЭ-ГХ-МС без контроля влажности образцов может привести к большим отклонениям результатов и ошибкам.

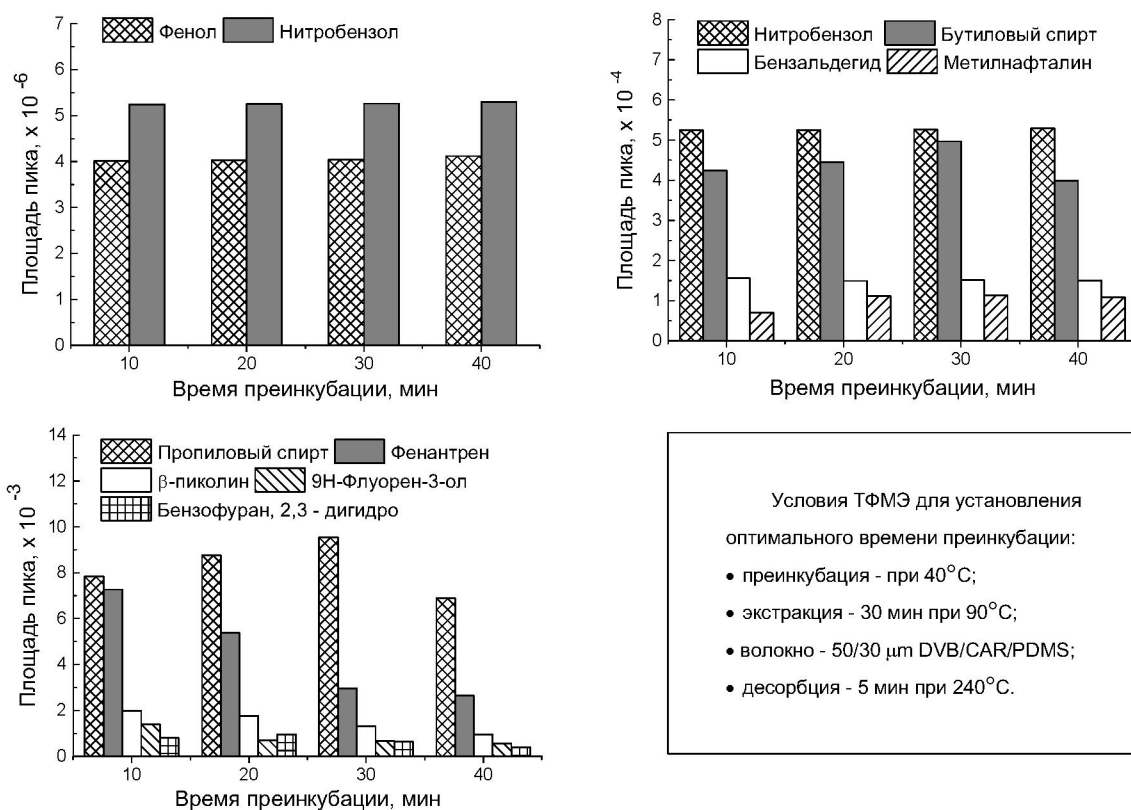


Рисунок 4 – Влияние времени преинкубации на площадь пика органических соединений

В связи с этим была поставлена задача – изучить влияние различной концентрации влажности почв на ТФМЭ органических соединений из почвы.

Для изучения влияния влажности почвы на твердофазную микроэкстракцию органических соединений из почвы были использованы образцы почвы с различной влажностью. Предварительно образец почвы был высушен при температуре 105°C в течение 4 ч и был загрязнен органическими соединениями. Затем в виалы на 20 мл помещали по 1 г каждого образца почвы и увлажняли дистиллированной водой так, чтобы содержание влаги было равным 0; 5; 10; 15; 20 и 25%. Далее образцы анализировали методом ТФМЭ-ГХ-МС. На рисунке 5 представлена хроматограмма образца почвы с 20%-ной влажностью.

Результаты исследования показали, что повышение влаги ведет к повышению отклика всех органических соединений (рисунок 6), что вызвано замещением органических веществ в почве водой, вследствие большего сродства почвы к воде и низкого содержания органического вещества в почве.

При анализе фенола, флуорена и β-пиколина 5% влажность обеспечивает максимальное извлечение данных аналитов из почвы, однако при дальнейшем увеличении влажности наблюдается снижение отклика, что может быть вызвано насыщением почвы водой, что приводит к образованию слоя воды над почвой. Это ведет к понижению площади поверхности взаимодействия образца с газовой фазой, что в свою очередь ведет к низкой испаряемости органических соединений.

Результаты анализа для остальных органических аналитов показали, что для одной и той же концентрации органических соединений повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению их отклика при ТФМЭ. В связи с этим для увеличения чувствительности анализа при проведении скрининга почв методом ТФМЭ необходимо увлажнять образцы почв так, чтобы влажность составляла 10-20%.

Выбор оптимальной температуры из влажных почвенных образцов. Для сухих почвенных образцов было установлено, что температура 70°C является оптимальной. Однако необходимо было провести дополнительные исследования по установлению оптимальной температуры

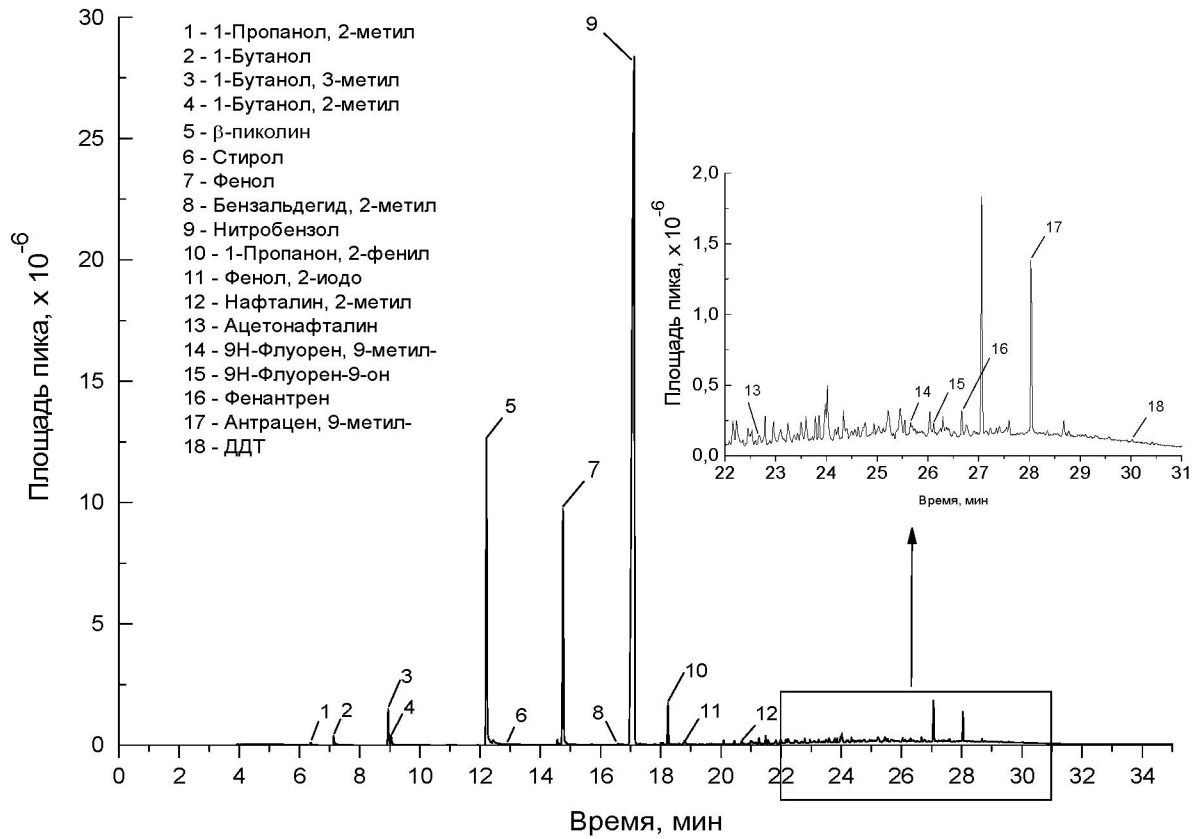
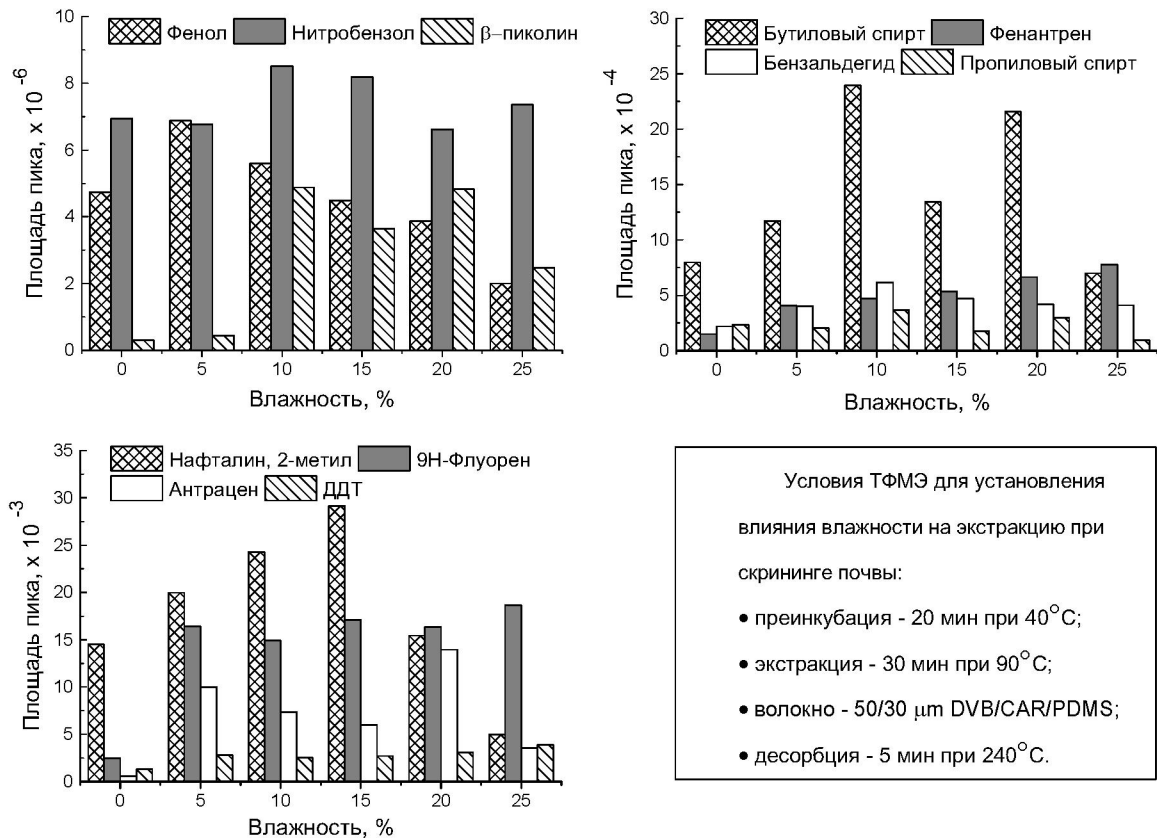


Рисунок 5 – Хроматограмма образца почвы (влажность – 20%)



Условия ТФМЭ для установления влияния влажности на экстракцию при скрининге почвы:

- преинкубация - 20 мин при 40°C;
- экстракция - 30 мин при 90°C;
- волокно - 50/30 μ m DVБ/CAR/PDMS;
- десорбция - 5 мин при 240°C.

Рисунок 6 – Влияние влажности почвы на экстракцию органических соединений

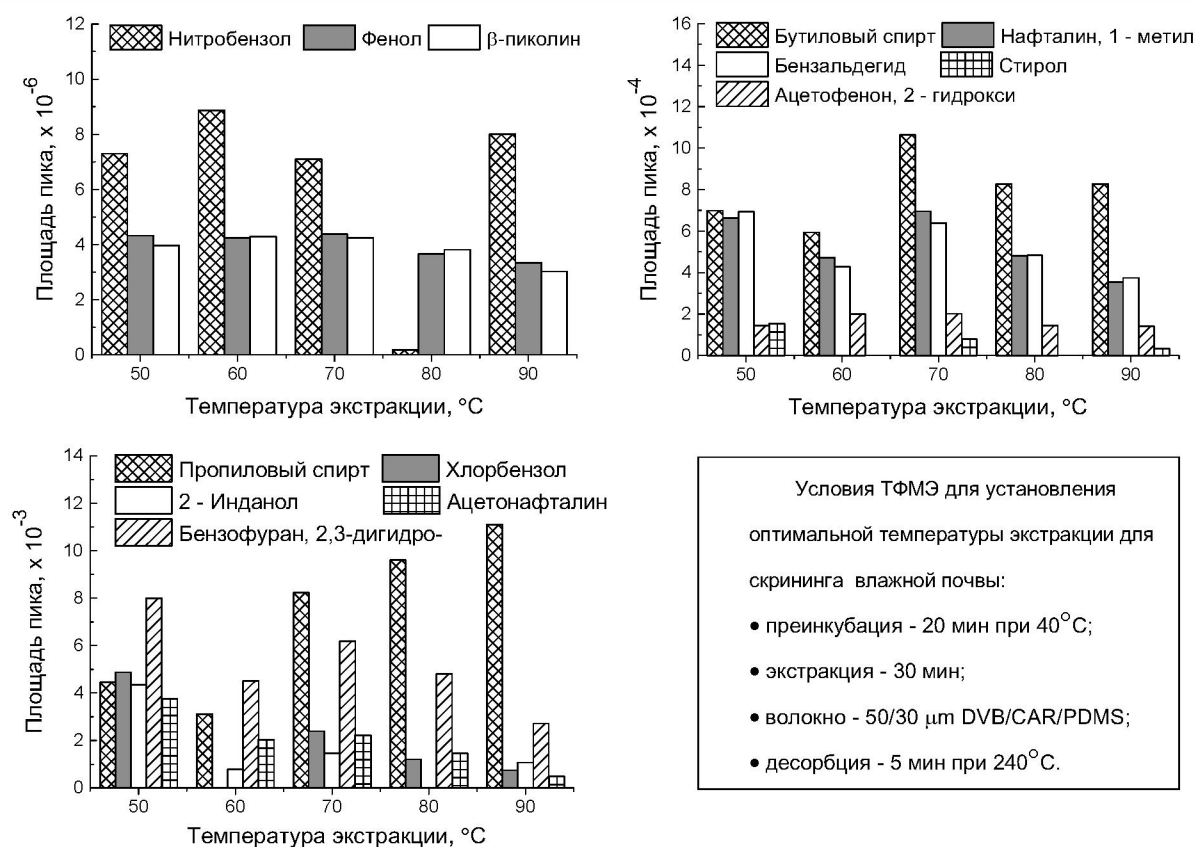


Рисунок 7 – Влияние температуры экстракции органических соединений из влажной почвы методом ТФМЭ

экстракции для влажных почвенных образцов, так как в предыдущем эксперименте было показано, что влажность почвы значительно влияет на ТФМЭ органических соединений. Для проведения исследований был отобран сухой образец почвы (0,5 г), загрязненный органическими соединениями, и увлажнен 500 мкл дистиллированной водой. Для выбора оптимальной температуры экстракции были опробованы следующие температуры: 50, 60, 70, 80 и 90°C (рисунок 7).

В ходе экспериментов установлено, что с увеличением температуры с 50 до 90°C площадь пика пропанола увеличивается, а отклики хлорбензола и инданола уменьшаются, и температура 50°C обеспечивает наибольший аналитический сигнал для данных соединений. Для пропанола температура 80°C обеспечивает максимальное значение отклика. Однако, в качестве оптимальной температуры экстракции для влажных почвенных образцов рекомендуется температура 50°C, так как на отклики остальных органических соединений (β -пиколин, фенол, нитробензол, нафталин и бензальдегид) увеличение температуры экстракции не оказывает существенного влияния.

В результате проведенных исследований было установлено, что экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксана было выбрано в качестве эффективного и оптимального, температура 70°C была выбрана в качестве оптимальной для экстракции органических соединений из сухих почвенных образцов и для увлажненных образцов 50°C, время экстракции 20 минут и время преинкубации 10 мин являются оптимальными, так как обеспечивают хороший сигнал аналитов при минимальных временных затратах.

Для увеличения чувствительности анализа при проведении скрининга почв методом ТФМЭ необходимо увлажнять образцы почв, чтобы влажность при этом составляла 20%.

Таким образом, метод ТФМЭ и установленные в данной работе оптимальные параметры рекомендуется для проведения экспрессного скрининга почвенных образцов на наличие токсичных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: Бинокор, 2007. – 414 с.
- [2] Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнителей воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство. – М.: Бинокор, 2005. 743 с.
- [3] Handbook of Solid Phase Microextraction / Edited by J. Pawliszyn. – Canada: University of Waterloo, 2011.
- [4] Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers // *Analytical Chemistry*. – 1990. – Vol. 62. – P. 2145–2148.
- [5] Егемова С.С., Кенесов Б.Н., Наурызбаев М.К., Мусина З.М. Определение среднелетучих органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции: обзор // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2014. – № 5 (407). – С. 27-33.
- [6] Постановление Правительства Республики Казахстан от 30 декабря 2011 года № 1684 Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к объектам воспитания и образования детей и подростков».
- [7] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a solvent free alternative for sample preparation // *Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol. 66(17). – P. 844A–853.
- [8] Gyorgy Vasand Karoly Vekey. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis // *Journal of mass spectrometry*. – 2004. – Vol. 39. – P. 233-251.
- [9] Llompart Maria, Ken Li, Merv Fingas. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48. – P. 451–459.
- [10] Renato Baciocchi, Marina Attina, Giusy Lombardi, Maria Rosaria Boni. Fast determination of phenols in contaminated soils // *Journal of Chromatography*. – 2001. – Vol. 81. – P. 135–141.
- [11] Robert S. Dungan. Headspace Solid Phase Microextraction (HS SPME) for the Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) in Foundry Molding Sand // *Analytical Letters*. – 2013. – Vol. 38. – P. 2393–2405.
- [12] Rusong Zhao, Xia Wang, Shan Fu, Jinpeng Yuan, Ting Jiang and Xiaobai Xu. A novel headspace solid-phase microextraction method for the exact determination of organochlorine pesticides in environmental soil samples // *Anal Bioanal Chem*. – 2006. – Vol. 384. – P. 1584–1589.
- [13] Maria Fernandez-Alvarez, Maria Llompart, J. Pablo Lamas, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares and Rafael Cela, Thierry Dagna. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1188. – P. 154–163.
- [14] Brown S., Rickrode M., Caldwell T., Determination of JP-8 components in soils using solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – P. 2334–2338.
- [15] Yonghua Wang, Juan Zhang, Youchao Ding, Jia Zhou, Lixiao N, Cheng Sun. Quantitative determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using solid-phase microextraction // *J. Sep. Sci.* – 2009. – Vol. 32. – P. 3951–3957.
- [16] Mohammadi A., Ameli A., Alizadeh N. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples // *Talanta*. – 2009. – Vol. 78. – P. 1107–1114.
- [17] Kenessov B.N., Koziel Jacek A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC–MS // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 674. – P. 32–39.
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. Solid phase microextraction as an efficient method for characterization of the interaction of pesticides with different soil types // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21(6). – P. 985-994.
- [19] Rada D. Đurović, Tijana M. Đorđević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. Gašić, Ljubiša M. Ignjatović. Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil // *Journal of Environmental Science and Health. Part B*. – 2010. – Vol. 45. – P. 626-632.
- [20] Fabio S. Higashikawa a,b, Maria Luz Cayuela a, Asuncion Roig a, Carlos A. Silva b, Miguel A. Sanchez-Monedero // Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples. *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 93. – P. 2311–2318.
- [21] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Naurzybayev M.K., Koziel J.A. Effects of moisture content and solvent additive on solid-phase microextraction of total petroleum hydrocarbons from soil // *Eurasian chem-tech. Journal*. – 2012. – Vol. 14, № 4. – P. 169-176.

REFERENCES

- [1] Drugov YU.S, Rodin A.A. Analysis of contaminated soil and hazardous waste. A Practical Guide. *M.: Binokom*, **2007**, 414 p. (in Russ.).
- [2] Drugov YU.S., Zenkechich I.G., Rodin A.A. A Practical Guide. - *M.: Binokom*, **2005**, 743 p. (in Russ.).
- [3] Handbook of Solid Phase Microextraction. Edited by Pawliszyn J. *University of Waterloo*, Canada, **2011** (in Eng.).
- [4] Arthur C.L., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*. **1990**, 62, 2145–2148 (in Eng.).
- [5] Yegemova S.S., Kenesov B.N., Naurzybayev M.K., Musina Z.M. *Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tekhnologii*, **20145** (407), 27-33 (in Russ.).
- [6] Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated December 30, 2011 № 1684 On approval of the Sanitary Rules "Sanitary-epidemiological requirements to the objects of the upbringing and education of children and adolescents" (in Russ.).

- [7] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*, **1994**, 66(17), 844A–853 (in Eng.).
- [8] Gyorgy VasandKároly Vekey. *Journal of mass spectrometry*, **2004**, 39, 233–251 (in Eng.).
- [9] Maria Llompart, Ken Li, Merv Fingas. *Talanta*, **1999**, 48, 451–459 (in Eng.).
- [10] Renato Baciocchi, Marina Attina, Giusy Lombardi, Maria Rosaria Boni. *Journal of Chromatography*, **2001**, 81, 135–141. (in Eng.).
- [11] Robert S. Dungan. *Analytical Letters*, **2013**, 38, 2393–2405 (in Eng.).
- [12] Rusong Zhao, Xia Wang, Shan Fu, Jinpeng Yuan, Ting Jiang and Xiaobai Xu. *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 384, 1584–1589 (in Eng.).
- [13] Maria Fernandez-Alvarez, Maria Llompart, J. Pablo Lamas, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares and Rafael Cela, Thierry Dagna. *Journal of Chromatography A*, **2008**, 1188, 154–163 (in Eng.).
- [14] Brown S., Rickrode M., Caldwell T., *Fuel*, **2008**, 87, 2334–2338 (in Eng.).
- [15] Yonghua Wang, Juan Zhang, Youchao Ding, Jia Zhou, Lixiao N, Cheng Sun. *J. Sep. Sci.*, **2009**, 32, 3951–3957 (in Eng.).
- [16] Mohammadi A., Ameli A., Alizadeh N. *Talanta*, **2009**, 78, 1107–1114 (in Eng.).
- [17] B.N. Kenessov, Jacek A. Koziel, T. Grotenhuise, L. Carlsen. *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 674, 32–39 (in Eng.).
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21(6), 985–994 (in Eng.).
- [19] Rada D. Đurović, Tijana M. Đorđević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. Gašić, Ljubiša M. Ignjatović. *Journal of Environmental Science and Health. Part B.*, **2010**, 45, 626–632 (in Eng.).
- [20] Fabio S. Higashikawa a,b, Maria Luz Cayuela a, Asuncion Roig a, Carlos A. Silva b, Miguel A. Sanchez-Monedero. *Chemosphere*, **2013**, 93, 2311–2318 (in Eng.).
- [21] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Naurzybayev M.K., Koziel J.A. *Eurasian chem-tech. Journal*, **2012**, 14, 169–176 (in Eng.).

ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫ ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН АНЫҚТАУ

С. С. Егемова, Н. В. Бакайкина, К. К. Калиханов, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хроматография, масс-спектрометр, ластағыштар, топырақ, микроэкстракция.

Аннотация. Органикалық ластағыштарды топырақта газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен бірлескен қатты фазалы микроэкстракция әдісін қолдану арқылы жедел анықтау әдістемесі шығарылды. Жүргізілген зерттеу жұмыстары нәтижелері бойынша кеуектер диаметрі 85 мкм болатын карбоксен/полиметилсилоксан негізіндегі экстракциялық жабынды эффективті және оңтайлы екендігі, органикалық қосылыстарды құрғақ топырақтан қатты фазалы микроэкстракция әдісімен бөлу үшін 70°C температура оңтайлы екендігі, ал ылғал топырақ үшін 50°C оңтайлы екендігі, сондай-ақ экстракция уақыты 20 минут және преинкубация уақыты 10 минут аналиттердің жақсы сигналы қамтамасыз ететіндігі анықталды. Топырақ скринингін қатты фазалы микроэкстракция әдісімен өткізген кезде талдау сезімталдығын жоғарлату үшін үлгілерді ылғалдандыру қажет және ылғал үлесі 20% болуы керек екендігі анықталды. Топырақ ылғалдылығын 0 ден 20%-ке дейін ұлғайту аналиттердің шығуын 15 есе арттыруға болатыны көрсетілді. Ұсынылып отырған әдістеме топырақ үлгілерінен улы органикалық қосылыстарды жедел анықтау үшін ұсынылған, өйткені ол органикалық ластағыштардың кең шеңберін бір мезгілде жоғары дәлдікпен және сенімділікпен анықтауға мүмкіндік береді. қатты фазалы микроэкстракция әдісі. Ал масс спектрометрмен жабдықталған хроматограф үлгідегі органикалық қосылыстардың ұлылығы жайлы толық мәлімет алуды қамтамасыз етеді.

Поступила 03.06.2015г.