

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 65 – 74

Y.N. Adilbekov, M.B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: mereke.84@mail.ru

THE RAPID SCREENING METHOD OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER SAMPLES BY SPME-GC-MS

Abstract. The main sources of water pollution in the territory of the Republic of Kazakhstan are industrial, mining and processing enterprises, livestock farms, agricultural fields, various water settlers, storage of solid and liquid waste, oil products, storage of some materials, vehicles and others. Without the adoption of certain measures to improve of situation, the Republic of Kazakhstan may face major environmental problems.

Currently, there are many techniques for the analysis of organic pollutants in water bodies. However, until now the express and at the same time "green" method for the analysis of organic pollutants in water objects is not created.

The aim of this work is to develop methods of screening of volatile organic pollutants in water samples based on solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. This paper presents the results of the optimization parameters of solid-phase microextraction of volatile organic pollutants such as BTEX and organochlorines. In the analysis of volatile organic pollutants, optimization of sample preparation parameters such as extraction temperature, extraction time and desorption time, pre-incubation time, provides the most sensitive determination of pollutants.

SPME methods in combination with GC-MS can be used for the rapid screening of volatile organic compounds in the analysis of real water samples.

Key words: Volatile organic compounds, Solid-phase microextraction, Gas chromatography, Mass spectrometry.

УДК 543.31

Е.Н. Адильбеков, М.Б. Алимжанова

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

ЭКСПРЕССНАЯ МЕТОДИКА СКРИНИНГА ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТФМЭ-ГХ-МС

Аннотация. Основными источниками загрязнения водных объектов на территории Республики Казахстан являются промышленные горнодобывающие и перерабатывающие предприятия, животноводческие фермы, сельскохозяйственные поля, различного рода отстойники, хранилища твердых и жидких отходов, нефтепродуктов, склады некоторых материалов, автотранспорт и др. Без принятия определенных мер по улучшению обстановки Республика Казахстан может столкнуться с крупными экологическими проблемами.

В настоящее время имеются множество методик по анализу органических загрязнителей в водных объектах. Однако экспрессного и одновременно "зеленого" метода для анализа органических загрязнителей в водных объектах не создано.

Целью данной работы является разработка методики скрининга летучих органических загрязнителей в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. В данной работе представлены результаты по оптимизации параметров твердофазной микроэкстракции летучих органических загрязнителей, таких как БТЭК и хлорорганические соединения. При анализе летучих органических загрязнителей, оптимизация таких параметров пробоподготовки как температура

экстракции, время экстракции, время преинкубации и время десорбции обеспечивает наиболее чувствительное определение загрязнителей.

Методы ТФМЭ в сочетании с ГХ-МС могут быть использованы при экспрессном скрининге летучих органических соединений при анализе реальных водных образцов.

Ключевые слова: летучие органические соединения, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

1 Введение

Одной из наиболее актуальных экологических проблем в Республике Казахстан является состояние водных ресурсов, наличие и состояние которых являются жизненно важным фактором, влияющим на экономическое развитие страны. Вопреки этим обстоятельствам, общее состояние и качество водных ресурсов в Республике Казахстан значительно ухудшается, и их интенсивное загрязнение может оказать разрушительное воздействие на окружающую среду.

В настоящее время во многих экологических лабораториях определение летучих органических загрязнителей в образцах воды проводят методом газовой хроматографии с различными вариантами детектирования после предварительной Ж-Ж либо твердофазной экстракции исследуемых аналитов из водной в органическую фазу и концентрирования выпариванием [1-5].

Чувствительность определения всего спектра летучих органических загрязнителей довольно затруднительно из-за различий физико-химических свойств аналитов, а именно полярности и температуры кипения.

Один из основных недостатков используемых методов – их низкая экологичность, так как требуется применение токсичных органических растворителей.

Анализ летучих органических загрязнителей в образцах воды позволяет выявить загрязнители (пестициды, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические растворители и другие высокотоксичные соединения), которые негативно влияют на здоровья человека.

В Республике Казахстан действуют стандартные методики для определения органических загрязнителей в водных образцах: ПАУ (РД 52.24.440-2006); Фенолов (МУК 4.1.647-96, МУК 4.1.752-99, МУК 4.1.1263-03, РД 52.24.480-2006, МУК 4.1.737-99, РД 52.24.488-95); БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) (МУК 4.1.650-96, МУК 4.1.651-96, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.739-99, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96, МУК 4.1.739-99, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96); Пестицидов (МУК 4.1.649-96, МУК 2142-80, ГОСТ Р 51209-98, РД 52.24.411-2009).

Большинство данных методик не отвечают принципам зеленой аналитической химии из-за высоких затрат органических растворителей при анализе. И поэтому современный экологический мониторинг требует определения широкого круга химических загрязнителей в объектах окружающей среды, что, в свою очередь, требует применения нескольких методов анализа и пробоподготовки. Одним из перспективных направлений развития экологических лабораторий во всем мире является внедрение быстрых и недорогих методик скрининга, которые позволяют быстро оценить загрязненность того или иного образца и значительно снизить временные и финансовые затраты и увеличить объем анализируемых данных. Метод US EPA 8270C позволяет определить большинство известных среднетлетучих поллютантов с помощью одного анализа, однако данная методика также требует использование органических растворителей.

В результате анализа современной литературы было выявлено, что метод ТФМЭ широко распространен при анализе водных объектов из-за простоты использования, возможности автоматизации процесса, снижения трудовых и денежных затрат на один анализ и, что самое важное, ТФМЭ не требует использования органических растворителей [6-13]. В настоящее время опубликовано множество методик по анализу отдельных классов летучих органических загрязнителей в природных, сточных и питьевых водах. Условия экстракции варьируются от методики к методике, но универсального метода для анализа летучих органических загрязнителей еще не создано.

Цель работы заключалась в разработке методики скрининга летучих органических загрязнителей в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.

Хлорорганические растворители, такие как тетрахлорэтилен, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод и т.д. являются токсичными веществами, оказывающими токсическое

действие на центральную нервную систему, печень и почки, а также обладающими накожным, кожно-резорбтивным и ингаляционным воздействием. При кратковременном воздействии могут вызвать раздражение глаз, кожи и дыхательных путей. В некоторых странах ЕС применение хлорорганических растворителей запрещено даже в лабораториях.

Стандартная методика определения хлорорганических растворителей в воде (МУК 4.1.649-96) основана на извлечении определяемых веществ из матрицы газовой экстракцией, концентрирование на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции (Purge-and-Trap, продувка и улавливание), криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке и идентификации по масс-спектрам. Методики позволяют определять в воде до 10, а в почве – до 4 хлорорганических растворителей за 3,5 часа.

Недостатками методик, предназначенных для анализа хлорорганических растворителей, является дороговизна полимерных сорбентов. Однако отсутствие использования растворителей делает их экологически безопасными.

Существуют несколько стандартизированных методик определения толуола, бензола и ксилола в воде, являющиеся наиболее эффективными и не требующие применения органических растворителей:

- методика определения толуола в воде (МУК 4.1.650-96), основанная на термодесорбции и отборе паровой фазы с ее последующим вводом в газовый хроматограф;
- методики определения бензола в водных образцах (экспресс-методы ГХ/МС МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96), которые основываются на динамической газовой экстракции, концентрировании на твердом полимерном сорбенте, а также термодесорбции и отборе газовой фазы.

Данные методы позволяют определять 10-12 веществ одновременно в диапазоне 0,005 – 20 мг/л и успешно применяются в РФ и РК. Однако время анализа занимает довольно большое количество времени и составляет от 1,5 до 2 часов.

Методика определения бензола, толуола и ксилола (МУК 4.1.739-99), основанная на экстракции гексаном и упаривании экстракта, требует применения 70 мл н-гексана и позволяет определять до 6 веществ в диапазоне от 0,005 до 20 мг/дм³ при временных затратах на 1 анализ около 1 часа.

На сегодняшний день существует множество зеленых методик определения БТЭК в объектах окружающей среды. Зеленые методики определения БТЭК основаны на газовой хроматографии с предварительной твердофазной микроэкстракцией. Для определения БТЭК методом ТФМЭ/ГХ/МС и ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС используются различные экстракционные покрытия – 100 мкм ПДМС, 56 мкм ПДМС, 75 мкм Карбоксен/ПДМС.

Методы определения БТЭК не требуют длительных затрат времени и не являются трудоемкими. Время экстракции БТЭК на поверхность сорбционного волокна занимает от 2 до 30 минут в зависимости от исследуемой матрицы [14-16].

Для извлечения БТЭК из исследуемых матриц не требуется использование растворителей, а температура извлечения варьируется от 25°C до 40°C. Для анализа водных растворов на содержание БТЭК в методике [17] добавляют соль лишь для того, чтобы увеличить ионную силу раствора, которая способствует переходу аналитов в газовую фазу.

В ходе проведенного анализа имеющихся методик определения БТЭК в объектах окружающей среды было установлено, что методы ТФМЭ/ГХ/МС и ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС являются наиболее оптимальными. Преимуществами данных методов является экспрессность и простота прободготовки.

2. Экспериментальная часть

2.1 Оптимизация параметров твердофазной микроэкстракции на модельных образцах воды

Для разработки методики скрининга органических загрязнителей в водных образцах с использованием метода твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием (ТФМЭ/ГХ/МС), в качестве объектов исследования были выбраны модельные образцы воды, загрязненные следующими летучими органическими соединениями (ЛОС): дихлорметан, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлорбензол, дихлорэтан, ацетон, бензол, этилбензол, м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол и толуол. Для

приготовления модельных образцов ЛОС была использована проточная вода, пропущенная через фильтр с обратно-осмотической очисткой Crystal H₂O RO-75.

2.2 Приготовление стандартных растворов летучих органических соединений в воде

Для приготовления растворов смеси хлорсодержащих органических веществ (раствор 1) и остальных (раствор 2) БТЭК в этаноле с концентрацией каждого вещества равной 100 мг/л необходимо внести по 5 мг каждого вещества в мерную колбу объемом 50 мл. Используя плотность, был рассчитан объем каждого вещества, соответствующий 5 мг (таблица 1).

Необходимые объемы каждого растворителя вносят в колбу вместимостью 50 мл, раствор доводят до метки этанолом и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4°C.

Для получения модельного раствора смеси ЛОС в воде с концентрацией 100 мкг/л, в вialу объемом 20 мл вносят 5 мл воды и по 5 мкл растворов 1 и 2, перемешивают.

Таблица 1 – Приготовление растворов ЛОС для модельного водного образца

№ п/п	ЛОС	Плотность, г/мл	m, мг	V, мкл
<i>Раствор 1 (хлорорганические соединения - ХОС)</i>				
1	дихлорметан	1.336	5.0	3.7
2	тетрахлорэтилен	2.983	5.0	1.7
3	углерод четыреххлористый	1.632	5.0	3.1
4	хлороформ	1.498	5.0	3.3
5	хлорбензол	1.110	5.0	4.5
6	дихлорэтан	1.258	5.0	4.0
<i>Раствор 2 (БТЭК)</i>				
7	ацетон	0.791	5.0	6.3
8	бензол	0.879	5.0	5.7
9	этилбензол	0.867	5.0	5.8
10	м-ксилол	0.861	5.0	5.8
11	п-ксилол	0.861	5.0	5.8
12	о-ксилол	0.880	5.0	5.7
13	толуол	0.867	5.0	5.8

2.3 Параметры пробоподготовки для твердофазной микроэкстракции

Объем образца воды – 5 мл, экстракция при периодическом перемешивании. Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции ЛОС из воды: состав экстракционного покрытия, температура и время экстракции, время десорбции, добавка соли, объем газовой фазы, pH определяли экспериментально.

2.4 Параметры хроматографирования

Экстракционное покрытие вводили в устройство для ввода газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США) в режиме без деления потока. Хроматографировали с использованием капиллярной колонки DB-35MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Десорбцию аналитов проводили при температуре 240°C. Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 10 мин) до 240°C (выдержка 5 мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Время анализа составило 35 мин. Температура интерфейса МСД составляла 240°C, квадруполя 150°C, источника ионов 230°C. Детектировали в режиме сканирования ионов в диапазоне массовых чисел m/z 34-350 а.е.м.

2.5 Определение режима экстракции

Как правило, твердофазную микроэкстракцию аналитов из водных образцов проводят в двух основных режимах – из газовой фазы и из жидкой фазы. Режим экстракции оказывает существенную роль на селективность, чувствительность метода и его технические особенности.

Анализ литературных данных [18-22] показал, что твердофазная микроэкстракция ЛОС из водных образцов наиболее эффективна из газовой фазы, так как:

1) высокие коэффициенты Генри неполярных ЛОС обеспечивают их эффективный переход из водной в газовую фазу, где они имеют более высокие коэффициенты диффузии и эффективно экстрагируются микроэкстракционным покрытием;

2) при экстракции из газовой фазы определяющим параметром является температура, регулирование которой позволит изменять селективность экстракции различных органических соединений из воды;

3) из газовой фазы наиболее селективно экстрагируются летучие соединения, которые, как правило, обладают большим миграционным потенциалом и токсичностью и, как следствие, большей экологической опасностью;

4) из газовой фазы экстрагируются лишь летучие соединения, что позволяет избежать загрязнения устройства для ввода пробы и колонки газового хроматографа;

5) время жизни экстракционного покрытия значительно выше при экстракции из газовой фазы (более 200 анализов с использованием 1 покрытия).

2.6 Выбор оптимального экстракционного покрытия

Состав и толщина экстракционного покрытия оказывают существенное влияние на селективность твердофазной микроэкстракции органических соединений из образцов и чувствительность метода. Для определения содержания ЛОС в образцах воды опробованы следующие экстракционные покрытия: 100 мкм полидиметилсилоксан (ПДМС), 50/30 мкм дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан (ДВБ/КАР/ПДМС).

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: температура экстракции 30°C, время преинкубации – 2 мин, время экстракции – 300 сек, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 1.

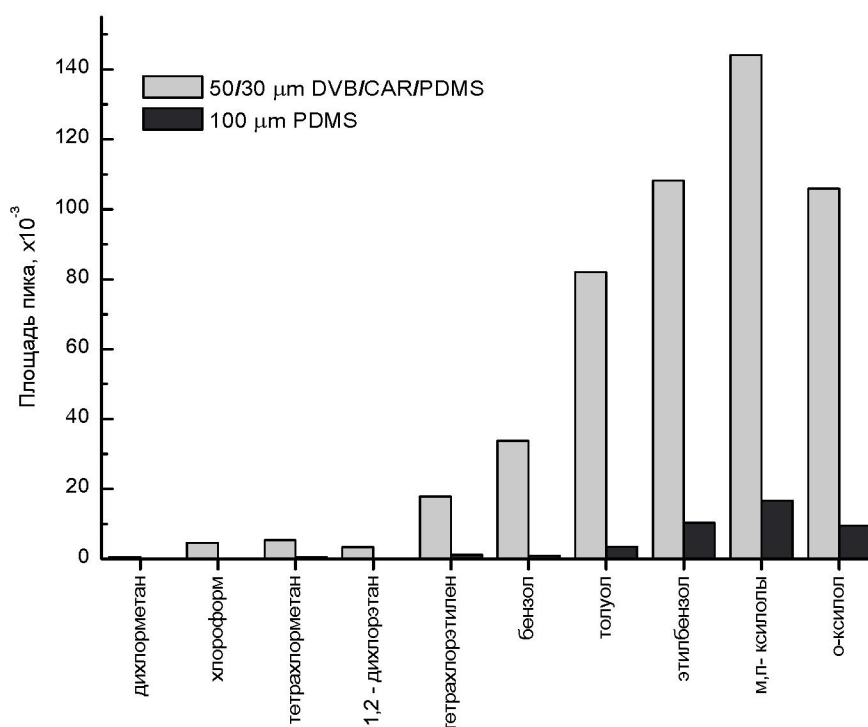


Рисунок 1 – Зависимость площади пиков ЛОС от состава экстракционного покрытия

В результате анализа было установлено, что наибольший отклик ЛОС обеспечивает экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС. Это может быть обусловлено его многокомпонентным составом, который позволяет экстрагировать более широкий круг аналитов. Дальнейшие анализы проводились с использованием данного покрытия.

2.7 Определение оптимальной температуры экстракции

Температура оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимальной температуры экстракции растворы ЛОС в воде с концентрацией 100 мкг/л экстрагировали при температурах 30, 40, 60 и 80°C и анализировали методом ГХ-МС. Экстракция из воды при более высоких температурах технически трудновыполнима ввиду существенного повышения давления внутри экстракционного сосуда (виалы) и его возможного разрушения. Выбор минимальной температуры экстракции обусловлен минимальной устанавливаемой температурой агитатора.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, время преинкубации – 2 мин, время экстракции – 300 сек, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 2.

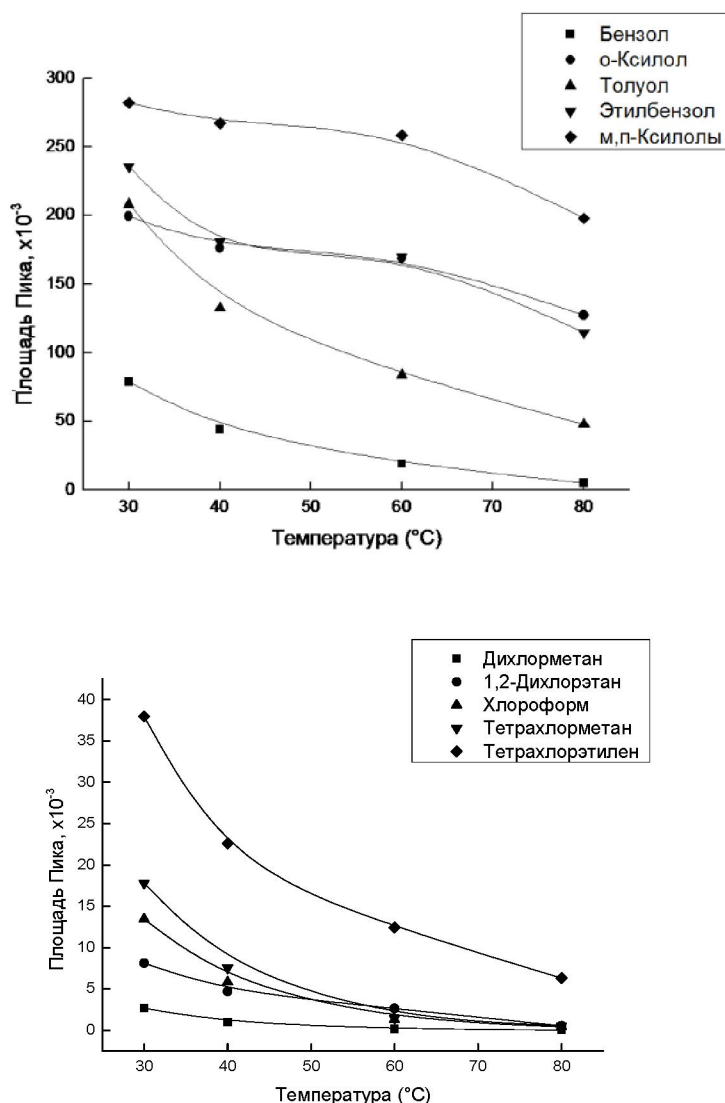


Рисунок 2 – Зависимость площади пиков ЛОС (БТЖ и ХОС) от температуры экстракции

Результаты анализа показали, что увеличение температуры экстракции в выбранном диапазоне приводит к снижению отклика ЛОС, что можно объяснить тем, что увеличение давления паров ЛОС над водной фазой компенсируется понижением константы распределения веществ между полимерной фазой волокна и газовой фазой. В результате исследования было установлено, что оптимальной температурой экстракции, обеспечивающей наибольший отклик ЛОС, является 30°C.

2.8 Определение оптимального времени экстракции

Время экстракции оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимального времени экстракции ЛОС из воды были опробованы 30, 60, 120, 300, 900 и 1800 с.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: экстракционное покрытие – волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, температура экстракции – 30°C, время преинкубации – 2 мин, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 3.

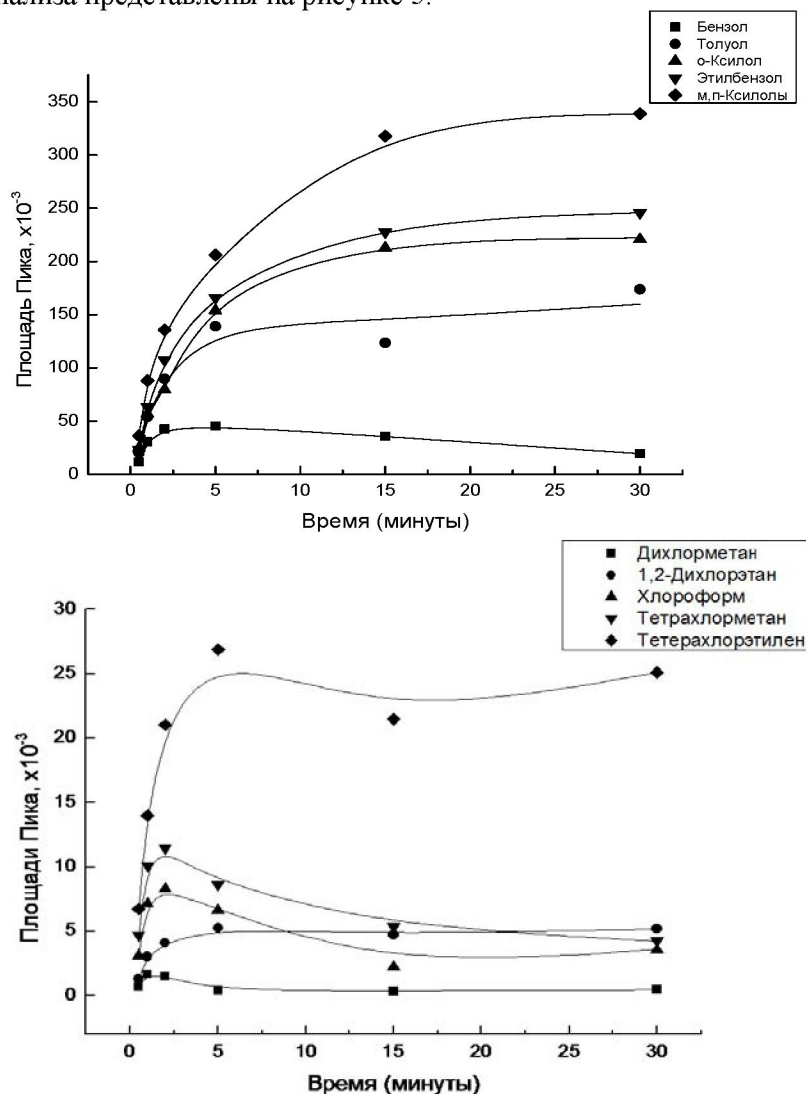


Рисунок 3 – Зависимость площади пиков ЛОС (БТЭК и ХОС) от времени экстракции

Как показали результаты проведенных экспериментов, увеличение времени экстракции по разному влияет на экстракцию ЛОС. Волокно насыщается БТЭК при времени экстракции от 5 до 15 мин. Волокно адсорбционного типа требует проведения экстракции до достижения его насыщения наиболее легкими аналитами (динамический режим). Отклик более легких ЛОС снижается при увеличении времени экстракции, что можно объяснить процессами вытеснения аналитов в волокне в связи с его небольшой экстракционной емкости. Время экстракции 2 мин позволяет провести экстракцию в динамическом режиме.

Ввиду того, что дальнейшее повышение времени экстракции не позволяет увеличить отклик наиболее легких соединений, время экстракции 120 с было выбрано в качестве оптимального для твердофазной микроэкстракции ЛОС из образцов воды.

2.9 Изучение влияния добавки соли

Добавка соли оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции полярных органических соединений из газовой фазы над водой и часто используется для увеличения эффективности экстракции аналитов.

Для определения влияния добавки соли на отклик ЛОС в растворы объемом 5 мл вносили 0; 0,15; 0,35; 0,75; 1,25; 1,75 г хлорида натрия. Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: экстракционное покрытие – волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, температура экстракции – 30°C, время экстракции – 300 с, время преинкубации – 2 мин, время десорбции – 120 сек.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.

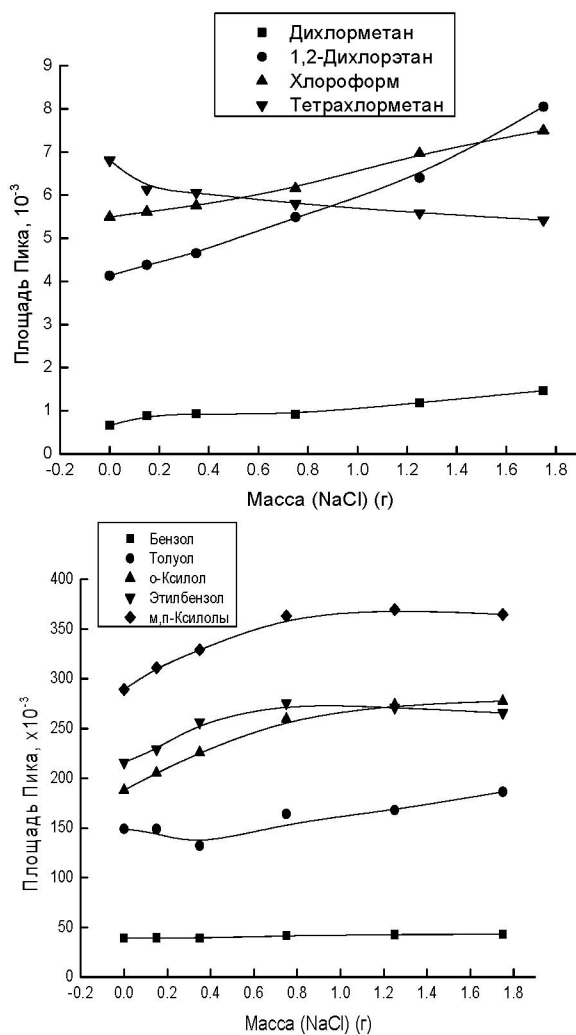


Рисунок 4 – Зависимость площади пиков ЛОС от массы добавленной соли

Как видно из рисунка 4, эффективность экстракции ксилолов возрастает при увеличении концентрации соли в образцах. Сильный электролит увеличивает ионную силу раствора и не влияет на экстракцию неполярных соединений (бензол, алкилгалогениды). Эффективность экстракции толуола, этилбензола и тетрахлорэтилена варьируется при изменении содержания соли в образцах.

Таким образом, целесообразно проводить твердофазную микроэкстракцию ЛОС из газовой фазы без добавления соли, а в случае анализа образца воды, содержащего значительные количества растворенных солей, для достижения большей точности необходимо корректировать методику анализа с применением метода добавок либо метода внутреннего стандарта.

2.10 Определение оптимального времени преинкубации

Время преинкубации оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимального времени преинкубации ЛОС из воды были опробованы 60, 120 и 300 с. Время преинкубации необходимо для того, чтобы образец достиг необходимой температуры экстракции, а также для установления равновесия между газовой и жидкой фазами.

Как показали результаты проведенных экспериментов, увеличение времени преинкубации мало влияет на экстракцию большинства ЛОС. Время преинкубации 2 мин позволяет достичь необходимой чувствительности, а также в малой степени влияет на общее время анализа.

2.11 Определение оптимального количества водного образца для твердофазной экстракции ЛОС из газовой фазы

Эксперименты по определению оптимального свободного пространства в образце проводили в 20 мл виалках с различными количеством водного образца: 3, 5, 7 и 10 мл.

Результаты анализа показали, что увеличение объема образца оказывает влияние на отклик хлорсодержащих органических растворителей, постепенно снижая степень их извлечения. При этом отмечается то, что извлечение моно-, ди- и трихлорсодержащих соединений ухудшается с увеличением объема пробы. Однако с увеличением числа атомов хлора в соединении его извлечение постепенно улучшается. Так, отклик тетрахлорметана и тетрахлорэтилена возрастает с увеличением объема пробы, по сравнению с дихлорметаном, отклик которого падает почти в 2 раза при увеличении объема образца в 5 раз. Это можно объяснить различием полярностей данных соединений. В случае ароматических соединений, отклик вещества увеличивается с увеличением объема пробы, что также не противоречит предположению о влиянии полярности вещества на его извлечение с увеличением объема пробы. Таким образом, для анализа органических загрязнителей методом ГХ/МС/ТФМЭ в водных образцах достаточно отбирать 10 мл.

Заключение

В результате проведенных исследований по разработке метода скрининга летучих органических загрязнителей в воде были установлены следующие оптимальные параметры пробоподготовки и анализа, обеспечивающие наиболее чувствительное определение загрязнителей: температура экстракции – 30°C, время экстракции – 120 с, время преинкубации – 120 с, время десорбции – 120 с, без добавки соли, в нейтральной среде. Экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС было выбрано в качестве оптимального, поскольку обеспечивает наибольшую чувствительность при определении летучих органических загрязнителей в воде. Методы ТФМЭ в сочетании с ГХ-МС могут быть использованы при экспрессном скрининге летучих органических соединений при анализе реальных водных образцов.

REFERENCES

- 1 Ballesteros-Gomes A., Rubio S. (2011) Recent Advances in Environmental Analysis, *Anal Chem*, 83:4579-4613. DOI: 10.1021/ac200921j
- 2 Keith L.H., Gron L.U., Young J.L. (2007) Green Analytical Methodologies, *Chemical Reviews*, 107:2695-2708. DOI: 10.1021/cr068359e
- 3 Armenta S., Garrigues S., de la Guardia M. (2008) Green Analytical Chemistry, *Trac-Trend Anal Chem*, 27:497-511. DOI: 10.1016/j.trac.2008.05.003
- 4 Garrigues S., de la Guardia M. (2012) Handbook of Green Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, United Kingdom. ISBN: 978-0-470-97201-4
- 5 Arthur C.L., Pawliszyn J. (1990) Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers, *Anal Chem*, 62:2145-2148. DOI: 10.1021/ac00218a019
- 6 Pawliszyn J. (1997) Solid phase microextraction: Theory and practice. – Wiley VCH, Inc., New York. ISBN: 978-0471190349.
- 7 Poerschmann J., Gorecki T., Kopinke G. (2000) Sorption of very hydrophobic organic compounds onto PDMS and dissolve humic organic matter. Adsorption or partitioning of VHOС on PDMS coated SPME fibers- never-ending story, *Envir Sci Tech Lib*, 34:3824-3830. DOI: 10.1021/es000038b
- 8 Rodrigues R., Lacerda C. A., Lancas F. M. (2002) Coating of solid-phase microextraction fibers with chemically bonded silica particles: selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking water samples, *J Chromatogr Sci*, 40:489-494. DOI: 10.1093/chromsci/40.9.489
- 9 Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., Raposo J. C., Etxebarria N., Fernandez L. A. (2002) MultiSimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons,

polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples, J Chromatogr A, 978:165-175. DOI: [10.1016/S0021-9673\(02\)01409-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01409-7)

10 Baltussen E., Cramers C.A., Sandra P.J. (2002) Sorptive sample preparation long dash: A review, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 373:3-22. DOI: [10.1007/s00216-002-1266-2](https://doi.org/10.1007/s00216-002-1266-2)

11 Cam D., Gagni S., Meldolesi L., Galletti G. (2000) Determination of PAHs in sediment using SPME in sediment, J Chromatogr Sci, 38:55-60. DOI: [10.1007/s11426-006-2026-5](https://doi.org/10.1007/s11426-006-2026-5)

12 Wu J., Pawliszyn J. (2001) Preparation and application of polypyrrole films in SPME, J Chromatogr A, 909:37-52. DOI: [10.1016/S0021-9673\(00\)01025-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01025-6)

13 Zhang A., Pawliszyn J. (1993) Analysis of organic compounds in environmental samples using headspace solid phase microextraction, Hrc-J High Res Chrom, 16:689-692. DOI: [10.1002/jhrc.1240161203](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240161203)

14 Arthur C., Potter D., Lim M., Motlagh S., Killam L., Pawliszyn J. (1992) Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using SPME, Envir Sci Tech Lib, 26:979-983. DOI: [10.1021/es00029a017](https://doi.org/10.1021/es00029a017)

15 James K., Stack M. (1996) The determination of volatile organic compounds in soils using SPME with gas chromatography-mass spectrometry, Hrc-J High Res Chrom, 19:515-519. DOI: [10.1002/jhrc.1240190908](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240190908)

16 Arthur C., Chai M., Pawliszyn J. (1993) Solventless Injection technique for microcolumn separations, J Microcolumn Sep, 5:51-56. DOI: [10.1002/mcs.1220050108](https://doi.org/10.1002/mcs.1220050108)

17 Djozan D., Assadi Y. (1997) A new porous-layer activated- charcoal-coated fused silica fibre: application for determination of BTEX compounds in water samples using headspace spme and capillary gas chromatography, Chromatographia, 45:183-189. DOI: [10.1007/BF02505558](https://doi.org/10.1007/BF02505558)

18 Chen X.D., Zhou H. (2000) Application of SPME chromatography with mass spectrometry to the analysis of gasoline content in water, Huaxue Fence, 36:465-466.

19 Lavine B., Ritter J., Moores A., Wilson M., Faruque A., Mayfield H. (2000) Source identification of underground fuel spills by SPME/ High Resolution GC/ genetic algorithms, Anal Chem, 72:423-433. DOI: [10.1021/ac9904967](https://doi.org/10.1021/ac9904967)

20 Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E. (2009) Development of methods to collect and analyze gasoline range (C5–C12) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment, Applied Geochemistry, 24:1951-1970. DOI: [10.1016/j.apgeochem.2009.07.009](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.009)

21 Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. (1992) Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction, Hrc-J High Res Chrom, 15:741-744. DOI: [10.1002/jhrc.1240151108](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240151108)

22 Koziel J.A., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J. (1999) Field air analysis with SPME device, Anal Chim Acta, 400:153-162. DOI: [10.1016/S0003-2670\(99\)00614-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00614-5)

Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

ҚФМЭ-ГХ-МС ӘДІСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ СУ ҮЛГІЛЕРІНДЕГІ ҰШҚЫШ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫҢ СКРИНИНГІНІҢ ЭКСПРЕССТІ ӘДІСТЕМЕСІ

Аннотация. Қазақстан Республикасы аумағында су объектілерінің негізгі ластану көздері болып тау-кен өндіру және қайта өңдеу кәсіпорындары, мал шаруашылықтары, ауыл шаруашылық егістігі, әртүрлі тұндырғыштар, қатты және сұйық қалдықтарды, мұнай өнімдерін сақтау орындары, автокөлік, кейбір материалдар қоймасы және т.б. Қазақстан Республикасының жағдайын жақсарту бойынша нақты шаралар қабылдамаса, негізгі экологиялық мәселелерге тап болуы мүмкін.

Қазіргі кезде су объектілеріндегі органикалық ластағыштарды талдау үшін көптеген әдістер бар. Алайда, су объектілеріндегі органикалық ластағыштарды талдауда тез, әрі «жасыл» әдісі құрылған жоқ.

Осы жұмыстың мақсаты су үлгілеріндегі ұшқыш органикалық ластағыштардың скринингін қатты фазалы микроэкстракция мен газды хромато-масс-спектрометрияның үйлесуі негізіндегі әдістемені даярлау болып табылады. Бұл жұмыста БТЭК және хлорорганикалық қосылыстар сияқты ұшқыш органикалық ластағыштардың қатты фазалы микроэкстракция параметрлерін оңтайландырудың нәтижелері көрсетілген. Ұшқыш органикалық ластағыштарды талдау барысында экстракция температурасы, экстракция уақыты, инкубация алдындағы уақыты мен десорбция уақыты сияқты үлгіні алдын ала дайындау параметрлерін оңтайландыруы ластаныштарды аса сезімтал анықталуын қамтамасыз етеді.

ҚФМЭ-нің ГХ-МС-мен үйлесуі шынайы су үлгілерінде ұшқыш органикалық қосылыстарды экспресс іріктеу кезінде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: ұшқыш органикалық қосылыстар, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.