



Кузьмин С.В., Федорова Н.Е., Добрева Н.И., Гордиук А.В.

Определение летучих органических соединений: допустимые сроки хранения экспонированных сорбционных трубок

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Мытищи, 141014, Россия

Введение. Мониторинг и контроль приоритетных химических веществ, присутствующих в выбросах городов – участников Федерального проекта «Чистый воздух» Липецка, Омска, Череповца, Новокузнецка, предполагает частый отбор воздушных проб, их транспортировку и хранение до анализа. Большинство образцов не анализируют непосредственно после отбора проб, что определило цель и задачи настоящей работы – получить актуальные экспериментально обоснованные данные по стабильности различных летучих органических соединений (ЛОС) при хранении экспонированных сорбционных трубок в лабораторных условиях.

Материалы и методы. Испытания стабильности ЛОС при хранении до 5 мес проводили на модельных образцах с использованием сорбционных трубок, заполненных сорбентом Tenax TA. Содержание ЛОС определяли методом термической десорбции (ТД) и газохроматографическим анализом с использованием масс-спектрометрического детектирования (ГХ-МС).

Результаты. При хранении в лабораторных условиях при температуре плюс $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и влажности в диапазоне 30–65% в герметично закрытых контейнерах либо в стеклянном эксикаторе показана стабильность до 5 мес для 28 ЛОС, отобранных на трубки, заполненные сорбентом Tenax TA: трихлорметана, тетрахлорметана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, бензола, о-ксилола, суммы изомеров м-ксилола и п-ксилола, этилбензола, н-октана, толуола, н-бутанола, н-гептана, 1,2-дихлорэтана, н-гексана, дихлорметана, этилацетата, н-бутилацетата, хлорбензола, изопропилбензола, α-пинена, н-пропилбензола, α-метилстирола, 2-бутоксизанола, стирола. Для 5 ЛОС – фенола, пентанала (валерьянового альдегида), гексанала (капронового альдегида), н-нонана и н-декана – показана стабильность не более 4 нед.

Ограничения исследования. Стабильность исследуемых ЛОС не изучали при низких (ниже плюс 15°C) и высоких (выше плюс 25°C) температурах, а также при высокой влажности (более 65%).

Заключение. Полученные результаты позволяют планировать частоту и периоды отбора воздушных проб и времени их хранения в виде экспонированных трубок до передачи в лабораторию, а также времени подготовки и хранения с учётом пропускной способности оборудования при анализе в лаборатории.

Ключевые слова: летучие органические соединения; стабильность при хранении; сорбционные трубки; сорбент Tenax TA; термическая десорбция; газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует предоставления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Кузьмин С.В., Федорова Н.Е., Добрева Н.И., Гордиук А.В. Определение летучих органических соединений: допустимые сроки хранения экспонированных сорбционных трубок. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(8): 976–984. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-8-976-984> <https://www.elibrary.ru/dvxfkf>

Для корреспонденции: Добрева Наталья Ивановна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора. E-mail: dobrevani@ferisman.ru

Участие авторов: Кузьмин С.В. – концепция исследования; Федорова Н.Е. – сбор и обработка материала, написание статьи, редактирование; Добрева Н.И. – сбор и обработка материала, написание текста; Гордиук А.В. – сбор и обработка материала. 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 проводилось при поддержке Государственного задания рег. № 121090200132-7, тема «Оценка эффективности и результативности мероприятий по управлению рисками здоровью населения, снижению заболеваемости и смертности населения, созданию комфортной и благоприятной городской среды в городах – участниках Федерального проекта «Чистый воздух» (города Липецк, Омск, Череповец, Новокузнецк).

Поступила: 17.05.2022 / Принята к печати: 04.08.2022 / Опубликована: 14.09.2022

Sergey V. Kuzmin, Natalya E. Fedorova, Natalya I. Dobрева, Alisa V. Gordiyuk

Determination of volatile organic compounds: allowable storage times for sorption tubes after sampling

Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of the Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytishchi, 141014, Russian Federation

Introduction. Monitoring and control of priority chemicals presented in the emissions in cities of Lipetsk, Omsk, Cherepovets, Novokuznetsk, participating in «The Clean Air» Federal project, require frequent sampling of air samples, their transportation and storage prior to analysis. Since most samples are not analyzed immediately after sampling, correct quantitative results can only be obtained if there is verified data on the long-term stability of volatile organic compounds (VOCs) collected on sorption tubes.

The purpose of this work is to obtain up-to-date, experimentally substantiated data on the stability of various VOCs during storage of exposed sorption tubes in laboratory conditions.

Materials and methods. Several groups of VOCs have been selected as the most common air pollutants. VOC stability tests during storage up to 5 months were carried out on model samples using sorption tubes filled with Tenax TA sorbent. The VOC content was determined by thermal desorption (TD) and gas chromatographic analysis using mass spectrometric detection (GC-MS).

Results. When stored under laboratory conditions at a temperature of $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ and humidity in the range of 33–65% in hermetically sealed containers or a glass desiccator, there was shown the stability of 28 VOCs, taken on tubes filled with Tenax TA sorbent: trichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene, benzene, o-xylene, the sum of isomers of m-xylene and p-xylene, ethylbenzene, n-octane, toluene, n-butanol, n-heptane, 1,2-dichloroethane, n-hexane, dichloromethane, ethyl acetate, n-butyl acetate, chlorobenzene, isopropylbenzene, α-pinene, n-propylbenzene, α-methylstyrene, 2-butoxyethanol, styrene up to 5 months; for 5 VOCs: phenol, pentanal (valeric aldehyde), hexanal (caproic aldehyde), n-nonane and n-decane - no more than 4 weeks.

Limitations. The stability of the investigated VOCs was not studied at low (less than 15 °C) and high (more than 25 °C) temperatures, as well as high humidity (more than 65 %).

Conclusion. The results obtained allow planning the frequency and period of air sampling and the time of their storage in the form of exposed tubes before transfer to the laboratory, as well as the time of preparation and storage, taking into account the throughput of the equipment during their analysis in the laboratory.

Keywords: volatile organic compounds (VOCs); storage stability of VOCs; sorption tubes; Tenax TA sorbent; thermal desorption (TD); gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)

Compliance with ethical standards: no provision of the conclusion of the Biomedical Ethics Committee or other documents is required.

For citation: Kuzmin S.V., Fedorova N.E., Dobrova N.I., Gordiyuk A.V. Study of the stability of volatile organic compounds selected for sorption tubes during storage. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2022; 101(8): 976-984. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-8-976-984> <https://elibrary.ru/dvxfkf> (in Russian) <https://www.elibrary.ru/ABCDEF>

For correspondence: Natalya I. Dobrova, PhD, Senior researcher, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of the Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytishchi, 141014, Russian Federation. E-mail: dobrevani@fferisman.ru

Information about authors:

Fedorova N.E., <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382> Dobrova N.I., <https://orcid.org/0000-0002-9415-1007>

Contribution: Kuzmin S.V. – research concept; Fedorova N.E. – collection and processing of material, writing an article, editing; Dobrova N.I. – collection and processing of material, writing text; Gordiyuk A.V. – collection and processing of material. 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.

Acknowledgments. The study was supported by the State Assignment Reg. No. 121090200132-7, subject “Evaluation of the effectiveness and efficiency of measures to manage risks to public health, reduce morbidity and mortality, create a comfortable and favorable urban environment in the cities participating in the Federal Clean Air Project (Lipetsk, Omsk, Cherepovets, Novokuznetsk).

Received: May 17, 2022 / Accepted: August 04, 2022 / Published: September 14, 2022

Введение

В последние десятилетия в связи с урбанизацией среды обитания человека и чрезмерным использованием синтетических потребительских товаров на основе химических веществ качеству атмосферного воздуха уделяется особое внимание. Летучие органические соединения (ЛОС) представляют большой интерес из-за их повсеместного присутствия в атмосферном воздухе, воздухе помещений, выдыхаемом человеком воздухе, а также потому, что ЛОС и продукты их атмосферных трансформаций могут оказывать неблагоприятное влияние на среду обитания и здоровье человека. Среди различных ЛОС, наблюдаемых в пробах воздуха, в частности внутри помещений, такие соединения, как 1,4-дихлорбензол, изопропилбензол, 1,2-дихлорэтан, нафталин, бензол, хлороформ, этилбензол, стирол, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен и т. д., идентифицированы как канцерогены [1, 2]. Наиболее часто наблюдаемыми приоритетными ЛОС в воздухе помещений являются акролеин, бензол, ацетальдегид, 1,4-дихлорбензол, 1,3-бутадиен, нафталин и формальдегид [1]. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) признала бензол, стирол, толуол, трихлорэтилен и тетрахлорэтилен приоритетными химическими веществами, загрязняющими воздух внутри помещений. Точно так же бензол, нафталин и формальдегид обычно обнаруживаются в пробах воздуха внутри помещений и считаются приоритетными в большинстве европейских стран [3].

Изучение литературных источников показало, что отбор проб и измерение концентраций ЛОС являются предметом многочисленных исследований в области качества атмосферного воздуха, воздуха помещений, воздуха, выдыхаемого человеком. При этом было установлено, что информации по вопросам обращения с образцами до и после отбора, а также их транспортировки и хранения до анализа очень мало, а опубликованные результаты часто противоречивы [4–9]. В то же время нестабильность ЛОС при хранении может привести к ряду ошибок при проведении количественного анализа. Из-за сложности, неоднородности и наличия многих аналитов на уровнях нг/м³ (ppt) – мкг/м³ (ppb) воздух относится к наиболее сложным для анализа матрицам.

По данным Управления здравоохранения и безопасности Великобритании, в трубках, заполненных 200 мг Tenax TA и закрытых металлическими колпачками и комбинированными наконечниками из политетрафторэтилена (ПТФЭ), многие ЛОС (40 наименований) могут оставаться стабильными в течение месяцев и даже лет при условии,

что трубки герметично закрыты. Исследование выполняли с использованием модельных образцов в виде трубок, загруженных примерно 10 мкг компонента. Такие количества ЛОС обычно отбираются в промышленных зонах и других загрязнённых воздушных средах. Исследование проводилось для индивидуальных ЛОС, и поведение смеси ЛОС не рассматривалось [4].

Стабильность при хранении трубок Tenax TA (адсорбент 200 мг), содержащих примерно по 1 мкг бензола, толуола и м-ксилола, в течение до 14 мес описана в статье Vandendriessche S. и соавт. [5]. Полученные отклонения от первоначальных значений ЛОС не были значительными. В статье Janson R. и соавт. сообщается о влиянии увеличенного времени хранения образцов для гораздо более низких уровней аналита. Например, данные, представленные для трубок с 4 нг монотерпенов, демонстрируют безопасное хранение в течение как минимум 1 нед [6], а данные по более чем 100 ЛОС в диапазоне от 0,02 до 40 нг, собранным из воздуха в сельской местности, демонстрируют безопасное хранение в течение двух месяцев [7].

По направлению изучения выдыхаемого воздуха, являющегося достаточно распространённой неинвазивной средой, van Der Schee и соавт. показали, что 10 соединений выдыхаемого воздуха, используемых в качестве биомаркеров у пациентов с раком лёгких, могут транспортироваться и храниться до 14 дней на Tenax GR в условиях охлаждения, что делает возможным дифференцировать здоровых пациентов и пациентов с раком лёгких [8]. В работе [9] сделана попытка оценить 74 известных соединения выдыхаемого воздуха по их стабильности в течение 31 дня при лабораторных и полевых условиях отбора проб и трёх различных температурных режимах хранения. Было обнаружено, что содержание конкретных соединений в выдыхаемом воздухе как увеличивается, так и уменьшается в течение 31 дня. С использованием отбора проб в полевых условиях показано, что хранение и транспортировка вносят изменения в содержание ЛОС с той же скоростью, что и в контролируемых лабораторных экспериментах в течение 31 дня хранения.

Регулярный отбор проб атмосферного воздуха при проведении натурных исследований, их последующая транспортировка и хранение до проведения анализа, несомненно, вносят вклад в полученные количественные результаты, при этом увеличивается степень неопределённости оценки корректности результатов исследований качества атмосферного воздуха при отсутствии проверенных данных о долгосрочной стабильности ЛОС при хранении.

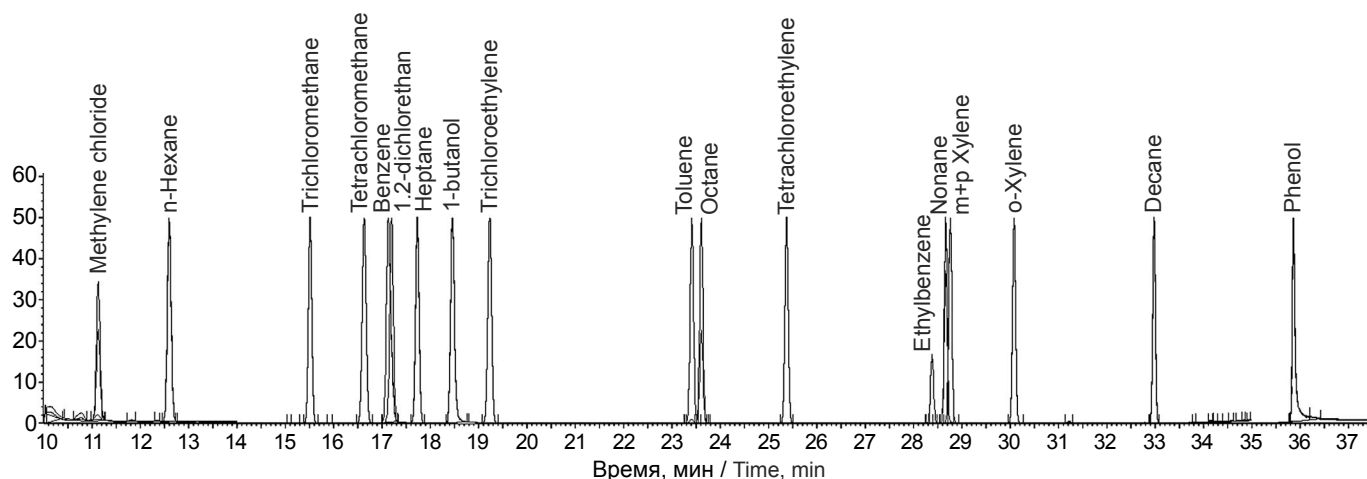


Рис. 1. Типовая хроматограмма в режиме SIM смеси 1: предельные углеводороды C_6 – C_{10} (гексан, гептан, октан, нонан, декан), хлорированные углеводороды (дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, трихлорметан, тетрахлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен), ароматические углеводороды (бензол, этилбензол, ксилолы (м-, п-, о-), толуол) и спирты (1-бутанол и фенол).

Fig. 1. Typical chromatogram in SIM mode mixture 1: saturated hydrocarbons C_6 – C_{10} (hexane, heptane, octane, nonane, decane), chlorinated hydrocarbons (dichloromethane, 1,2-dichloroethane, trichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene), aromatic hydrocarbons (benzene, ethylbenzene, xylenes (m-, p-, o-), toluene) and alcohols (1-butanol and phenol).

Цель исследования – оценить стабильность приоритетных летучих органических соединений, присутствующих в выбросах городов Липецка, Омска, Череповца, Новокузнецка, включённых в объекты исследований в рамках национального проекта «Чистый воздух» Федерального проекта «Экология», при хранении экспонированных сорбционных трубок, содержащих смесь ЛОС, в лабораторных условиях.

Материалы и методы

При проведении эксперимента использовали ГСО и чистые образцы для хроматографии (СО) с содержанием основного вещества не менее 95%. В качестве растворителя для приготовления растворов ЛОС использовали метанол – Ultra Gradient HPLC Grade, J.T. Baker. Модельные образцы для хранения приготавливали путём введения смеси ЛОС, содержащей 1 мкг каждого ЛОС, в сорбционные трубки из нержавеющей стали, содержащие 200 мг сорбента Терап ТА®, с металлическими завинчивающимися крышками и уплотнительными прокладками из ПТФЭ. Введение смеси ЛОС в трубки проводили микрошприцем для газовой хроматографии SGE-Chromatek-02 при помощи устройства ввода «Хроматэк» в сорбционную трубку, используемого при подготовке сорбционных трубок к градуировке при продувке трубок азотом марки А со скоростью 100 мм³/мин. Анализ образцов проводили на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором и автоматическим термодесорбером фирмы «Хроматэк» ТДС-1 (модель TDA).

Условия проведения термической десорбции. Термическую десорбцию адсорбированных веществ проводили на автоматическом двухстадийном термодесорбере фирмы «Хроматэк» ТДС-1 (модель TDA) при следующих параметрах:

- температура крана плюс 200 °С, температура линии плюс 200 °С, расход газа-носителя (гелий) 5 см³/мин, температура ловушки (нижней) минус 10 °С, температура продувки 0 °С, расход продувочного газа (гелий) 20 см³/мин, время продувки 1 мин;
- температура десорбции плюс 270 °С, расход продувочного газа 30 см³/мин, время десорбции 5 мин;
- температура ловушки (верхней) плюс 270 °С, скорость нагрева 3000 °С/мин, время нагрева 2 мин;
- температура трубки плюс 300 °С, расход продувочного газа 30 см³/мин, время нагрева 5 мин.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа. Время анализа для смеси ЛОС – 39 мин. Температурный градиент термостата хроматографа: в течение 7 мин плюс 45 °С, нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры 90 °С в течение 3 мин; нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры 160 °С; нагрев со скоростью 20 °С/мин до температуры плюс 220 °С; в течение 3 мин – плюс 220 °С. Режим газа-носителя – постоянный поток 1,000 см³/мин. Режим ввода пробы: с делением потока 100; давление 34,565 кПа, температура плюс 250 °С.

Режим МСД: температура источника ионов плюс 220 °С, температура переходной линии (интерфейса) плюс 200 °С, тип ионизации – электронная ионизация; диапазон сканирования масс 45 ÷ 450, режим – по полному ионному току (SCAN).

Проведена идентификация экспериментально полученных масс-спектров каждого ЛОС по библиотечным данным, составлен порядок выхода соединений (времена удерживания). Полученные данные позволили перейти в режим мониторинга выбранных ионов (SIM). Типовая хроматограмма для смеси 1 представлена на рис. 1.

Характеристические ионы и ориентировочное время удержания исследуемых ЛОС смеси 1 представлены в табл. 1.

Характеристические ионы и ориентировочное время удержания смеси 2 исследуемых ЛОС представлены в табл. 2.

Метрологические характеристики метода. Для определения диапазонов измерений массовых концентраций ЛОС ориентировались на нормативные требования к допустимому содержанию ЛОС в атмосферном воздухе, такие как ПДК среднесуточные, установленные СанПиН 1.2.3685-21¹, и референтные концентрации (RFC), установленные в Руководстве по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду Р 2.1.10.1920-04².

¹ Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», утверждённые постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. № 2.

² СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». Правила утверждены Постановлением № 2 от 28.01.2021 г. Главного санитарного врача Российской Федерации А.Ю. Поповой.

Таблица 1 / Table 1

Характеристические ионы и ориентировочное время удерживания смеси № 1 исследуемых ЛОС
Characteristic ions and approximate retention times of mixture 1 of the studied VOCs

Наименование ЛОС Name of VOC	Время удерживания RT, мин Retention times RT, min	Характеристические ионы Characteristic ions		
		M1	M2	M3, M4
Дихлорметан Dichloromethane	11.1	84	86	88
Гексан / Hexane	12.6	96	57	43
Трихлорметан Trichloroethane	15.5	83	85	87
Тетрахлорметан Tetrachloromethane	16.6	117	119	121
Бензол / Benzene	17.1	78	77	79
1,2-дихлорэтан 1,2-dichloroethane	17.2	98	62	64
Гептан / Heptane	17.8	100	71	43
н-бутанол / n-butanol	18.5	56	41	43, 42
Трихлорэтилен Trichlorethylene	19.3	130	132	134
Толуол / Toluene	23.4	91	92	93
Октан / Octane	23.6	114	85	43
Тетрахлорэтилен Tetrachlorethylene	25.4	164	166	168
Этилбензол Ethylbenzene	28.4	106	105	107
Нонан / Nonane	28.7	128	57	43
м-ксилол / m-xylene	28.8	106	105	107
п-ксилол / p-xylene	28.8	106	105	107
о-ксилол / o-xylene	30.1	106	105	107
Декан / Decane	33.0	142	57	43
Фенол / Phenol	35.9	94	66	65

В процессе валидации методов измерения концентраций ЛОС, изложенных в ГОСТ ISO 16000-6-2016³ и ГОСТ Р ИСО 16017-2-2007⁴ были изучены следующие параметры: линейность градуировочной характеристики, селективность и специфичность измерений, нижний предел количественного определения (нижний валидационный уровень), внутрилабораторная повторяемость, оценка лабораторного смещения с использованием модельных образцов с внесением определяемых веществ. Полученные метрологические характеристики представлены в табл. 3.

Экспериментально обоснованы следующие диапазоны измеряемых концентраций веществ 33 летучих органических соединений: для трихлорметана, тетрачлорметана, трихлорэтилена, тетрачлорэтилена, бензола, о-ксилола, суммы изомеров м-ксилола и п-ксилола, этилбензола, н-октана, н-нонана, н-декана, фенола в диапазоне измеряемых концентраций – 0,005 ÷ 2,5 мг/м³; для толуола, н-бутанола, н-гептана – 0,005 ÷ 5,0 мг/м³; для 1,2-дихлорэтана, н-гексана, дихлорметана – 0,05 ÷ 5,0 мг/м³; для этилацетата,

³ Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.

⁴ ГОСТ ISO 16000-6-2016. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путём активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД.

Таблица 2 / Table 2

Характеристические ионы и ориентировочное время удерживания смеси № 2 исследуемых ЛОС
Characteristic ions and approximate retention times of mixture 2 of the studied VOCs

Наименование ЛОС Name of VOC	Время удерживания RT, мин Retention times RT, min	Характеристические ионы Characteristic ions		
		M1	M2	M3, M4
Этилацетат Ethyl acetate	8.7	88	70	61, 73
Пентаналь / Pentanal	11.6	58	87	71
н-бутилацетат n-butyl acetate	15.06	73	61	56, 55
Гексаналь Hexanal	15.15	82	72	56, 44
Хлорбензол Chlorobenzene	17.2	112, 113	114	77
Стирол Styrene	18.9	104	103	78, 77
2-бутоксигэтанол 2-butoxyethanol	19.7	87	75	57, 71
Изопропилбензол Isopropylbenzene	19.9	120	105	121, 106
α-пинен α-pinene	20.05	93	91	92, 94
Пропилбензол Propyl benzene	21.4	120	91	92
3-этилтолуол 3-ethyltoluene	21.7	120	105	106, 103
α-метилстирол α-methyl styrene	23.0	118	117	115
1,2,4-триметилбензол 1,2,4-trimethylbenzene	23.56	119, 120	105	106, 103
3-δ-карен 3-δ-karene	23.79	121	119	105, 107

пентанала, н-бутилацетата, хлорбензола, изопропилбензола, α-пинена, н-пропилбензола, α-метилстирола, гексанала – 0,005 ÷ 1,0 мг/м³; для 2-бутоксигэтанола – 0,05 ÷ 1,0 мг/м³; для стирола – 0,001 ÷ 0,05 мг/м³.

Процедура эксперимента по изучения стабильности ЛОС при среднесрочном и долгосрочном хранении в лабораторных условиях. Для проведения эксперимента были подготовлены модельные образцы. С этой целью в предварительно очищенные при температуре плюс 300 °С в течение 18 ч сорбционные трубки вносили 1 мм³ смеси ЛОС в метаноле с содержанием каждого компонента 1 мкг. После отдува растворителя азотом трубки герметично закрывали металлическими заворачивающимися крышками и уплотнительными прокладками из политетрафторэтилена. Модельные образцы помещали в стеклянный эксикатор и хранили до анализа в лабораторных условиях при температуре плюс 20 ± 5 °С и влажности в диапазоне 30–50%. Исследования проводили на двух сериях модельных образцов.

Перечень ЛОС для серии № 1 модельных образцов включает приоритетные химические вещества, содержащиеся в выбросах Липецка, Омска, Череповца, Новокузнецка, в предварительном списке загрязнителей, определённом в 2020 г. Для серии № 1 были подготовлены 20 модельных образцов, содержащих 17 ЛОС в количестве 1 мкг каждого компонента: дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, трихлорметан, тетрачлорметан, трихлорэтилен, тетрачлорэтилен, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, бензол, этилбензол, о-ксилол, сумма изомеров м-ксилола и п-ксилола, 1-бутанол, фенол.

Таблица 3 / Table 3

Установленные метрологические характеристики методов измерения концентраций ЛОС
Established metrological characteristics of methods for measuring VOC concentrations

Контролируемый показатель Controlled index	Нижний предел измерения, мг/м ³ Lower limit of measurement, mg/m ³	Оценка погрешности (неопределённости) Error estimation (uncertainty)			Показатель точности результатов анализа, $\Delta_{\text{общ.лаб.}}$ ($\delta_{\text{общ.лаб.}}$), % Analysis accuracy index, $\Delta_{\text{general lab.}}$ ($\delta_{\text{general lab.}}$), %
		случайной random		систематической systematic	
		показатель повторяемости Repeatability index $S_{r \text{ lab.}}$, %	показатель внутрилабораторной прецизионности intralaboratory precisionness index $S_{R \text{ lab.}}$, %	показатель правильности результатов correctness of results S_c (δ_c), %	
Дихлорметан / Dichloromethane	0.05	4.9	6.8	4.9	18
1,2-дихлорэтан / 1,2-dichloroethane	0.05	4.9	6.8	4.9	17
Трихлорметан / Trichloroethane	0.005	3.7	5.2	4.9	16
Тетрахлорметан / Tetrachloromethane	0.005	3.0	4.2	4.9	14
Трихлорэтилен / Trichloroethylene	0.005	3.8	5.3	4.9	16
Тетрахлорэтилен / Tetrachloroethylene	0.005	3.9	5.5	4.9	17
н-гексан / n-hexane	0.05	4.3	6.0	11.4	25
н-гептан / n-heptane	0.005	4.8	6.7	4.9	19
н-октан / n-octane	0.005	4.8	6.8	5.0	17
н-нонан / n-nonane	0.005	4.1	5.7	4.9	15
н-декан / n-decane	0.005	3.8	5.4	5.0	15
Бензол / Benzene	0.005	3.5	4.9	4.9	15
Этилбензол / Ethylbenzene	0.005	4.0	5.6	4.8	15
о-ксилол / o-xylene	0.005	4.1	5.8	4.9	16
м-, п-ксилол (сумма) / m-, p-xylene (sum)	0.005	3.7	5.2	4.9	15
1-бутанол / 1-butanol	0.005	6.1	8.5	5.1	23
Фенол / Phenol	0.005	4.0	5.7	4.9	16
Толуол / Toluene	0.005	5.9	8.2	4.9	21
Хлорбензол / Chlorobenzene	0.005	3.7	5.2	4.9	15
Стирол / Styrene	0.001	4.0	5.6	4.9	15
н-пропилбензол / n-propylbenzene	0.005	3.9	5.5	4.9	15
Изопропилбензол (кумол) / Isopropylbenzene	0.005	4.0	5.6	4.9	16
α -метилстирол / α -methyl styrene	0.005	5.6	7.8	4.9	19
3-этилтолуол / 3-ethyltoluene	0.005	5.2	7.2	4.9	21
1,2,4-триметилбензол / 1,2,4-trimethylbenzene	0.005	6.1	8.6	4.9	22
2-бутоксигэтанол / 2-butoxyethanol	0.005	5.2	7.2	5.4	19
Этилацетат / Ethyl acetate	0.005	3.3	4.7	4.8	15
н-бутилацетат / n-butyl acetate	0.005	5.3	7.4	4.9	18
Пентаналь (валериановый альдегид) / Pentanal	0.005	5.4	7.5	5.0	19
Гексаналь (капроновый альдегид) / Hexanal	0.005	5.3	7.4	4.9	20
α -пинен / α -pinene	0.005	3.5	4.9	5.0	15
3- δ -карен / 3- δ -carene	0.005	6.4	9.0	5.1	22

Исследования проводили по следующей схеме: в день загрузки трубок в пяти модельных образцах определяли содержание ЛОС в микрограммах; через 2 нед провели определение для следующей партии из пяти трубок и через 4 нед хранения вновь повторили исследования на последующей партии, состоящей также из пяти модельных образцов (среднесрочная перспектива); через 20 нед (5 мес) провели исследования оставшихся пяти трубок (долгосрочная перспектива). Каждый раз количества ЛОС, извлечённые из каждой партии трубок методом ТД-ГХ-МС, сравнивали с исходным количеством, полученным в день загрузки.

В серию № 2 вошли ЛОС из дополненного перечня приоритетных загрязнителей воздушной среды, уточнённого в 2021 г., также повторно были включены ароматические углеводороды – этилбензол, о-ксилол и м-, п-ксилолы. Для серии № 2 были подготовлены 25 модельных образцов, содержащих 18 ЛОС в количестве 1 мкг каждого компонента: толуол, этилбензол, м-, п-ксилол, о-ксилол, хлорбензол, стирол, н-пропилбензол, изопропилбензол (кумол), α -метилстирол, 3-этилтолуол, 1,2,4-триметилбензол, 2-бутоксигэтанол, этилацетат, н-бутилацетат, пентаналь (валериановый альдегид), гексаналь (капроновый альдегид), α -пинен, 3- δ -карен (этилбензол, о-ксилол и м-, п-ксилолы исследовались повторно).

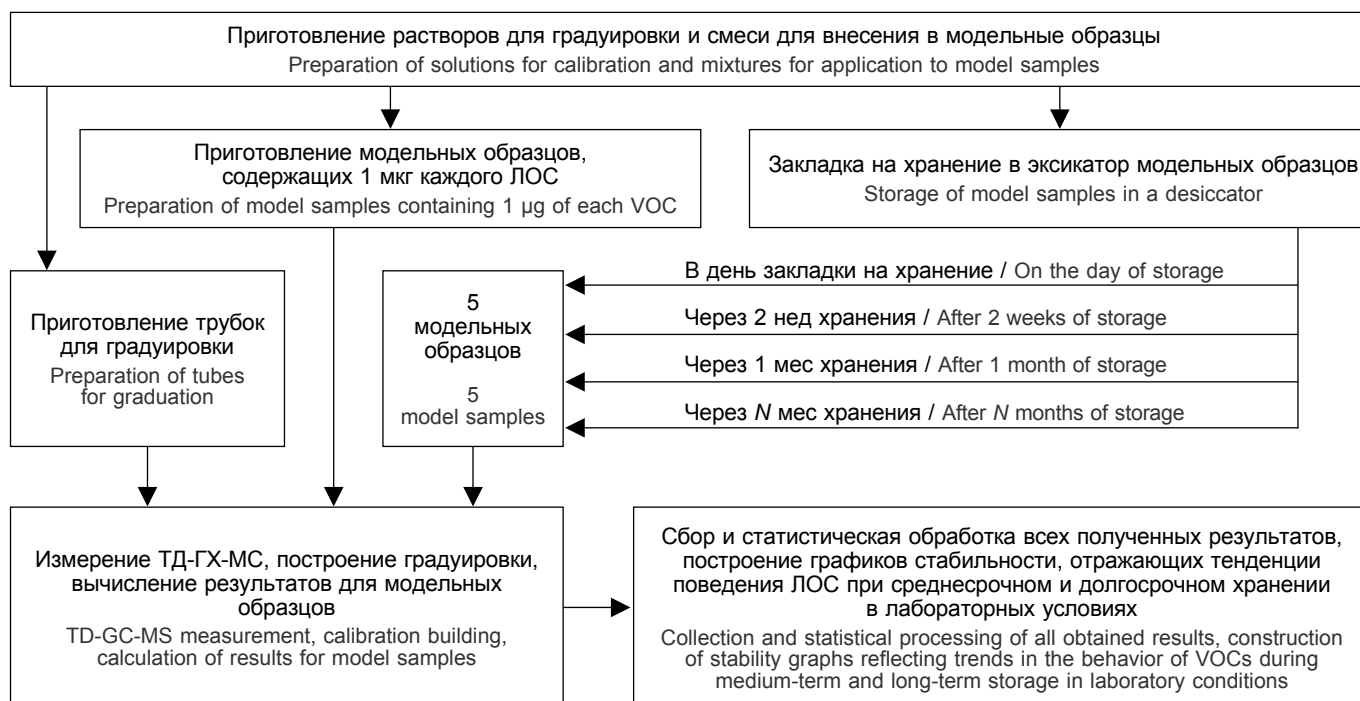


Рис. 2. Блок-схема эксперимента по изучению стабильности ЛОС при среднесрочном и долгосрочном хранении в лабораторных условиях.
Fig. 2. Block diagram of the experiment to study the stability of VOCs during medium-term and long-term storage under laboratory conditions.

Таблица 4 / Table 4

Результаты измерений ЛОС серии № 1 при хранении трубок
Results of measurements of VOC series No. 1 during storage of tubes

Определяемое вещество Name of detected substance	Содержание ЛОС, мкг / Content of VOC, µg			
	в день закладки на хранение, C _з the day of bookmark for storage, C _b	через 2 нед (0,5 мес), C _{0,5м} after 2 weeks (0.5 months) later, C _{0.5m}	через 4 нед (1 мес), C _{1м} after 4 weeks (1 month), C _{1m}	через 20 нед (5 мес), C _{5м} 20 weeks (5 months), C _{5m}
Дихлорметан / Dichloromethane	1.17	1.07	1.34	1.02
1,2-дихлорэтан / 1,2-dichloroethane	1.27	1.20	1.36	1.26
Трихлорметан / Trichloroethane	1.21	1.07	1.34	1.38
Тетрахлорметан / Tetrachloromethane	1.26	1.17	1.33	1.26
Трихлорэтилен / Trichloroethylene	1.18	1.12	1.30	1.23
Тетрахлорэтилен / Tetrachloroethylene	1.20	1.16	1.22	1.26
н-гексан / n-hexane	1.23	1.21	1.30	1.40
н-гептан / n-heptane	1.26	1.21	1.33	1.36
н-октан / n-octane	1.22	1.18	1.33	1.39
н-нонан / n-nonane	1.19	1.15	1.32	1.42
н-декан / n-decane	1.14	1.11	1.31	1.32
Бензол / Benzene	1.22	1.13	1.33	1.27
Этилбензол / Ethylbenzene	1.18	1.14	1.26	1.30
о-ксилол / o-xylene	1.15	1.13	1.27	1.27
м-, п-ксилол (сумма) / m-, p-xylene (sum)	1.17	1.13	1.24	1.28
1-бутанол / 1-butanol	1.18	1.10	1.29	1.21
Фенол / Phenol	1.31	1.15	1.35	0.58

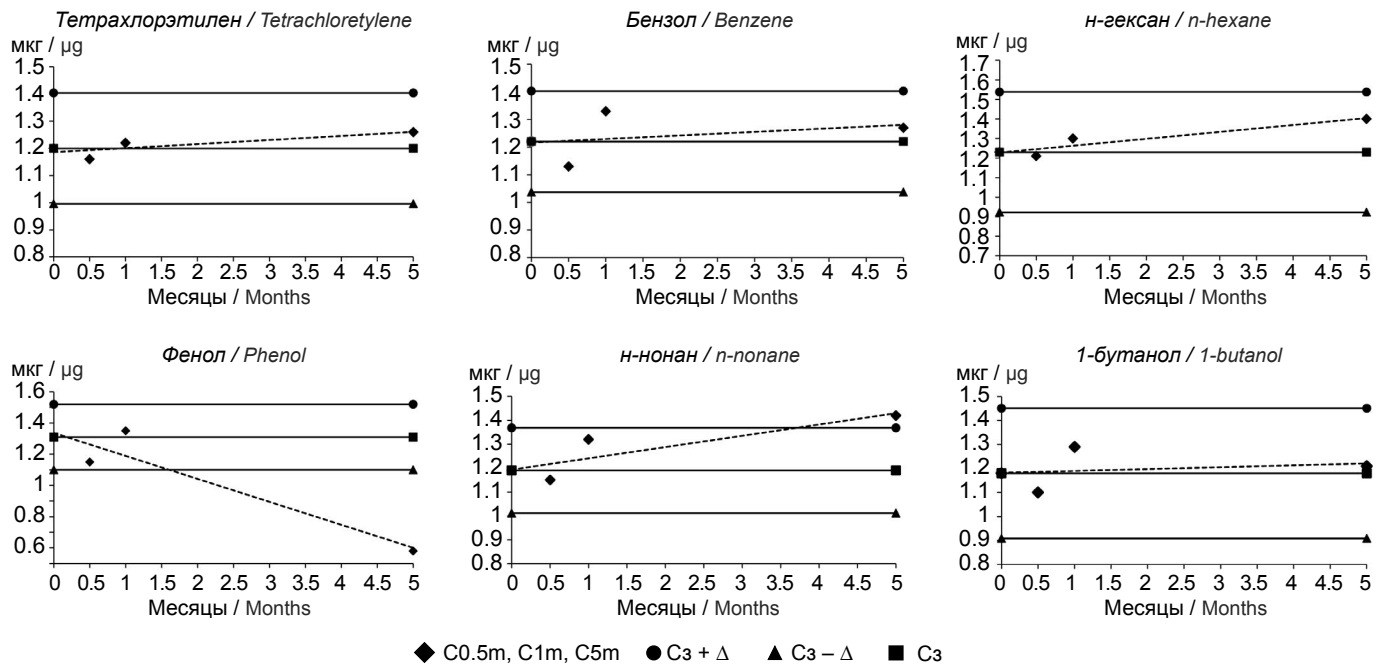


Рис. 3. Графики зависимости содержания отдельных хлорсодержащих ЛОС, предельных углеводородов C₆–C₁₀, ароматических ЛОС и спиртов от времени хранения. По оси X – месяцы хранения, по оси Y – содержание (количество) ЛОС в мкг.

Fig. 3. Graphs of the dependence of the content of individual chlorine-containing VOCs, saturated hydrocarbons C₆–C₁₀, aromatic VOCs and alcohols on the storage time. On the X axis – months of storage; on the Y axis – the content (amount) of VOCs in μg.

Таблица 5 / Table 5

Результаты измерений содержания ЛОС серии № 2 при хранении трубок
Results of measurements of VOC series No. 2 during storage of tubes

Определяемое вещество Name of detected substance	Содержание ЛОС, мкг / Content of VOC, μg					
	в день закладки на хранение, C ₀ the day of bookmark for storage, C ₀	через 1 мес, C _{1м} after 1 month, C _{1m}	через 2 мес, C _{2м} after 2 month, C _{2m}	через 3 мес, C _{3м} after 3 month, C _{3m}	через 4 мес, C _{4м} after 4 month, C _{4m}	через 5 мес, C _{5м} after 5 month, C _{5m}
Толуол / Toluene	1.15	1.21	1.11	1.30	1.11	1.22
м-, п-ксилол / m-, p-xylene	1.05	1.05	0.99	1.19	0.93	1.07
Этилбензол / Ethylbenzene	1.06	1.07	1.01	1.21	0.94	1.09
о-ксилол / o-xylene	1.06	1.06	1.00	1.23	0.94	1.09
Хлорбензол / Chlorobenzene	1.08	1.09	1.03	1.23	0.96	1.12
Стирол / Styrene	1.06	1.06	1.00	1.22	0.95	1.07
н-пропилбензол / n-propylbenzene	1.09	1.14	1.02	1.24	0.97	1.09
Изопропилбензол (кумол) Isopropylbenzene	1.07	1.10	1.01	1.23	0.95	1.08
α-метилстирол / α-methylstyrene	1.06	1.11	1.00	1.20	0.94	1.06
3-этилтолуол / 3-ethyltoluene	1.08	1.13	1.02	1.22	0.96	1.09
1,2,4-триметилбензол 1,2,4-trimethylbenzene	1.35	1.39	1.32	1.84	0.87	0.96
2-бутоксизтанол / 2-butoxyethanol	1.16	1.19	0.98	1.45	0.96	1.25
Этилацетат / Ethyl acetate	1.00	0.93	1.02	1.13	0.89	1.04
н-бутилацетат / n-butyl acetate	1.13	1.06	1.10	1.27	1.04	1.18
Пентаналь (валериановый альдегид) Pentanal	1.00	0.87	0.73	0.54	0.47	0.44
Гексаналь (капроновый альдегид) Hexanal	1.03	0.88	0.78	0.61	0.55	0.50
α-пинен / α-pinene	1.11	1.14	1.05	1.25	0.96	1.07
3-δ-карен / 3-δ-karene	1.52	1.38	1.32	1.83	1.49	0.97

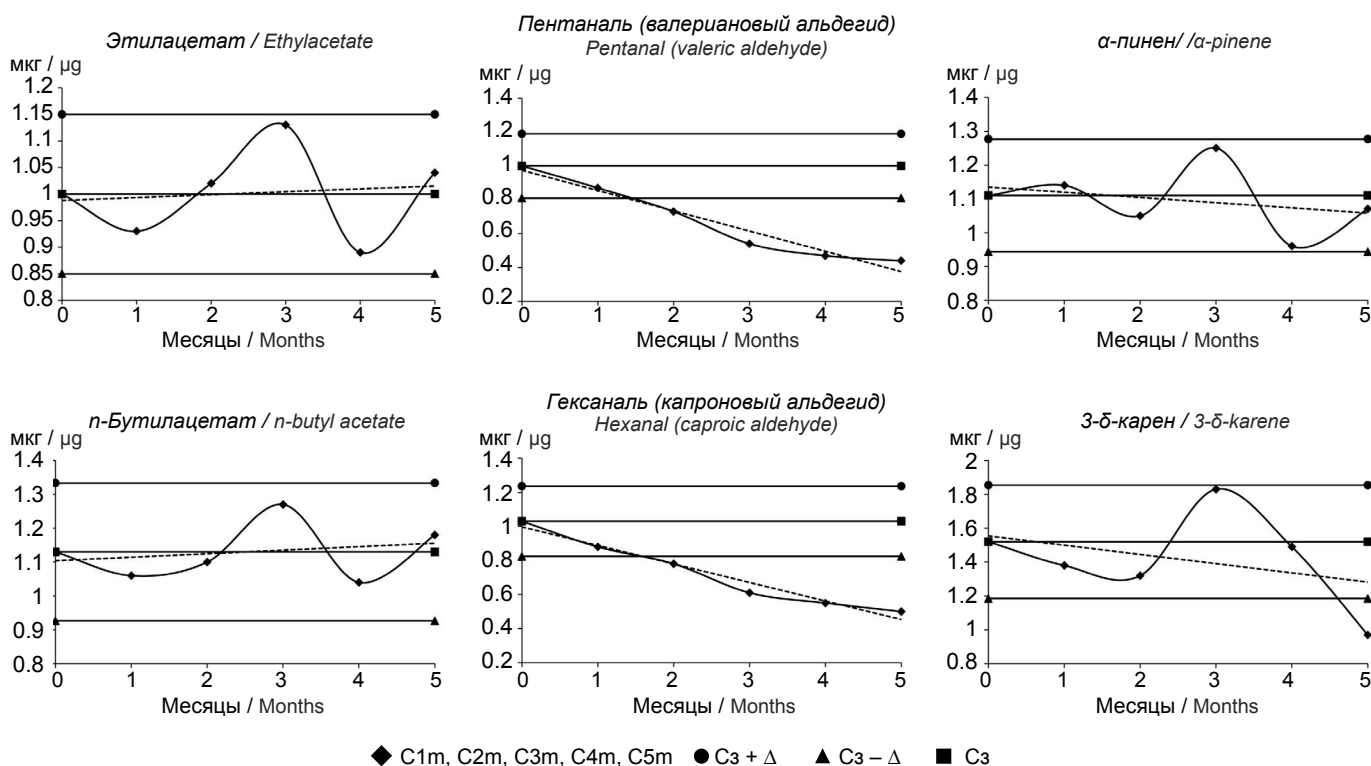


Рис. 4. Графики зависимости содержания отдельных альдегидов, эфиров и терпенов от времени хранения. По оси X – месяцы хранения, по оси Y – содержание (количество) ЛОС в мкг.

Fig. 4. Graphs of the dependence of the content of individual aldehydes, esters and terpenes on the storage time. On the X axis – months of storage; on the Y axis – the content (amount) of VOCs in µg.

Исследования проводили по следующей схеме: в день загрузки трубок в пяти модельных образцах определяли содержание ЛОС в микрограммах; через 1 мес хранения проводили определение для следующей партии из пяти трубок в течение 5 мес. Каждый раз количества ЛОС, извлечённых из каждой партии трубок и проанализированных методом ТД-ГХ-МС, сравнивали с исходным количеством, полученным в день загрузки.

Все модельные образцы анализировали с помощью ТД-ГХ-МС, в условиях, описанных выше.

Результаты

Стабильность изучаемых ЛОС при хранении в лабораторных условиях была исследована с помощью анализа методом ТД-ГХ-МС, описанным выше, на предмет изменений в содержании по сравнению с исходными образцами. Была принята гипотеза, что основным фактором изменения количества ЛОС в этом исследовании являются различия содержания ЛОС, возникающие в период хранения сорбционных трубок, и изменения во времени настроек прибора и хроматографических условий. С целью ограничения влияния изменяющихся во времени настроек прибора и хроматографических условий для каждой партии проб при проведении исследований строилась новая градуировочная кривая при помощи сорбционных трубок для калибровки. Блок-схема эксперимента представлена на рис. 2.

После исследования каждой партии, состоящей из пяти трубок, результаты представлялись как среднее арифметическое значение. Для оценки динамики изменения содержания ЛОС во времени использовали показатель точности результатов анализа, полученный при валидации метода, как критерий для оценки стабильности ЛОС при хранении (допустимые верхняя и нижняя границы).

Полученные для серии № 1 ЛОС результаты измерений приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы, результаты проведённых анализов показали в целом высокую стабильность исследуемых веществ при хранении в течение 5 мес в лабораторных условиях. Исключение составили н-нонан, н-декан, концентрация которых после месяца хранения увеличилась, и фенол, содержание которого после месяца хранения начало существенно снижаться.

На основании полученных данных для каждого ЛОС были построены графики зависимости содержания ЛОС в трубке в мкг к периоду времени хранения в неделях (рис. 3).

Полученные для серии № 2 ЛОС результаты измерений приведены в табл. 5.

Результаты проведённых анализов серии № 2 показали в целом высокую стабильность исследуемых веществ при хранении в течение 5 мес в лабораторных условиях. Исключение составили альдегиды (пентаналь и гексаналь), концентрация которых через 1 мес хранения начала существенно снижаться, а также 3-δ-карен, концентрация которого резко снижается через 4 мес хранения.

Повторно исследованные этилбензол, о-ксилол и м-, п-ксилолы подтвердили высокую стабильность на протяжении всего срока хранения.

На основании полученных данных для каждого ЛОС были построены графики зависимости их содержания в трубке – в мкг к периоду времени хранения в месяцах (рис. 4).

Обсуждение

Последние годы для количественного определения ЛОС большой популярностью пользуются как метод активного (принудительного) отбора проб воздушной среды, так и пассивный (диффузионный) метод отбора проб

на сорбент с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием масс-спектрометрического детектирования. Данный метод позволяет одновременно проводить исследования различных групп летучих органических соединений, таких как алифатические, ароматические, хлорированные углеводороды, эфиры и эфиров гликолей, альдегидов и кетонов, спиртов и других групп веществ. Метод ТД, особенно при использовании в сочетании с ГХ-МС, демонстрирует высокую чувствительность и селективность, анализ менее трудоёмок, чем при экстракции (десорбции) ЛОС с сорбента растворителем. Кроме того, сорбционные трубки, содержащие широкий спектр сорбентов, легкодоступны, что делает метод более простым и удобным как для активного краткосрочного отбора (минуты, часы), так и для пассивного долгосрочного отбора (дни, недели, месяцы). Отобранные ЛОС удерживаются на сорбенте в трубке и после транспортировки передаются в лабораторию для анализа. Удалённость пунктов отбора проб, частота и продолжительность отборов, а также пропускная способность приборов в лаборатории обосновывают необходимость хранения экспонированных проб до анализа. Поэтому наличие актуальных и проверенных данных по стабильности или нестабильности различных ЛОС при хранении имеет большое значение для получения корректных результатов количественного анализа.

Исследование стабильности ЛОС при хранении до 5 мес проводилось на модельных образцах с использованием сорбционных трубок, наполненных Tenax TA. В перечень испытанных веществ вошли приоритетные химические загрязнители атмосферного воздуха, присутствующие в выбросах Липецка, Омска, Череповца, Новокузнецка, включённых в объекты исследований, выполняемых в рамках Федерального проекта «Чистый воздух» национального проекта «Экология».

Показана сохраняющаяся до 5 мес стабильность 28 летучих органических соединений: трихлорметана, тетрахлорметана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, бензола, о-ксилола, суммы изомеров м-ксилола и п-ксилола, этилбензола, н-октана, толуола, н-бутанола, н-гептана, 1,2-дихлорэтана, н-гексана, дихлорметана, этилацетата, н-бутилацетата, хлорбензола, изопропилбензола, α-пинена, н-пропилбензола, α-метилстирола, 2-бутоксигэтанола, стирола, отобранных на трубки, заполненные сорбентом TENAX TA, в лабораторных условиях при температуре плюс 20 ± 5 °C и влажности в диапазоне 30–65% в герметично закрытых контейнерах либо стеклянном эксикаторе.

Фенол, пентаналь (валерьяновый альдегид) и гексаналь (капроновый альдегид), н-нонан и н-декан показали стабильность в течение не более 4 нед. У н-нонана, н-декана было зафиксировано увеличение содержания при хранении,

что может говорить о химических процессах, протекающих как между компонентами смеси ЛОС, так и о взаимодействии с продуктами окисления сорбента Tenax TA, вызывающем появление в пробе артефактов.

Полученные данные по стабильности ароматических органических соединений согласуются с результатами исследований по хранению трубок Tenax TA (адсорбент 200 мг), содержащих примерно по 1 мкг бензола, толуола и м-ксилола, в течение до 14 мес, проведёнными организацией по стандартизации Европейской комиссии [5], которая в настоящее время сделала эти трубки доступными в качестве сертифицированных стандартов (трубочные стандарты Tenax TA на 200 мг), содержащие 1 мкг бензола, толуола и м-ксилола (CRM 112). Европейская комиссия планирует расширить схему стандартов, включив в неё галогенированные углеводороды, и предоставила данные о долгосрочном (27 мес) хранении 800 нг 1,1,1-трихлорэтана, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в трубках, заполненных 200 мг Tenax TA. Трубки с сорбентом герметично закрывали металлическими навинчивающимися крышками и комбинированными наконечниками из ПТФЭ. Благодаря успеху этих экспериментов по долгосрочному хранению образцов планируется введение новых стандартов галогенированных углеводородов.

Заключение

С практической точки зрения полученные результаты могут быть использованы при планировании частоты и периода отбора воздушных проб и времени их хранения в виде экспонированных трубок до передачи в лабораторию, а также времени подготовки и хранения с учётом пропускной способности оборудования при их анализе в лаборатории. Очевидна необходимость продолжения изучения стабильности при хранении других ЛОС, являющихся приоритетными или маркерными в различных видах воздушных проб. Для формирования более полной доказательной базы по недоучёту потенциальной опасности при использовании действующей системы нормирования выбросов необходимо проведение аналогичных исследований на примере других предприятий, относящихся к различным отраслям промышленности.

Кроме того, учитывая отсутствие в Российской Федерации стандартных образцов для контроля качества (ГСО, СО) в виде трубок, заполненных сорбентом, анализируемым методом термодесорбции, результаты исследований показывают, что для ряда групп ЛОС возможна разработка и аттестация ГСО, СО с высокой стабильностью исследуемых компонентов во времени для проведения межлабораторных слитительных испытаний, проверок квалификации и внутрилабораторного контроля.

Литература / References

1. Chin J.Y., Godwin C., Parker E., Robins T., Lewis T., Harbin P., et al. Levels and sources of volatile organic compounds in homes of children with asthma. *Indoor Air*. 2014; 24(4): 403–15. <https://doi.org/10.1111/ina.12086>
2. U.S. Environmental Protection Agency. Background Indoor Air Concentrations of Volatile Organic Compounds in North American Residences (1990–2005): A Compilation of Statistics for Assessing Vapor Intrusion, report no 530-R-10-001. Washington; 2011.
3. Senthilnathan J., Kim K.H., Kim J.C., Lee J.H., Song H.N. Indoor air pollution, sorbent selection, and analytical techniques for volatile organic compounds. *Asian J. Atmos. Environ.* 2018; 12(4): 289–310. <https://doi.org/10.5572/ajae.2018.12.4.289>
4. MDHS 104. Methods for the determination of hazardous substances – Volatile organic compounds in air – Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography. London: Health and Safety Executive; 1993. Available at: <https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>
5. Vandendriessche S., Griepink B. The certification of benzene, toluene and m-xylene sorbed on Tenax TA in tubes: CRM-112. Commission of the European Communities, Bureau Commun de Reference, EUR12308 EN; 1989.
6. Janson R., Kristensson J. Sampling and analysis of atmospheric monoterpenes. Report CM-79. Department of Meteorology, Stockholm University; 1991.
7. Ciccioli P., Bracaleoni E., Cecinato A., Sparapini R., Frattoni M. Identification and determination of biogenic and anthropogenic VOCs in forest areas of Northern and Southern Europe and a remote site of the Himalaya region by high-resolution GC-MS. *J. Chrom.* 1993; 643(1-2): 55–69.
8. Van der Schee M.P., Fens N., Brinkman P., Bos L.D.J., Angelo M.D., Nijsen T.M.E., et al. Effect of transportation and storage using sorbent tubes of exhaled breath samples on diagnostic accuracy of electronic nose analysis. *J. Breath Res.* 2013; 7(1): 016002. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/1/016002>
9. Harshman S.W., Mani N., Geier B.A., Kwak J., Shepard P., Fan M., et al. Storage stability of exhaled breath on Tenax TA. *J. Breath Res.* 2016; 10(4): 046008. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/10/4/046008>