УДК: 544.723.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.15

АНАЛИЗ ПОЧВЕННО-ГРУНТОВОГО ВОЗДУХА ЛЕСНОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ПАССИВНОЙ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КОМБИНИРОВАННОМ АДсорБЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛЬ-СОРБЕРОВ

© А. Д. Бадикова^{1*}, А. В. Рулло¹, Р. И. Аблеев²,
Р. Х. Масагутов², И. Е. Алехина³

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

²Академия наук Республики Башкортостан
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. Кирова, 15.

³Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 242 03 70.

*Email: badikova_albina@mail.ru

Пассивные методы отбора проб на адсорбенты в составе модуль-сорберов широко используются для мониторинга загрязняющих веществ в различных средах благодаря их преимуществам – простоте использования, дешевизне, а также малым габаритным размерам пробоотборного оборудования. Оценку загрязненности почвенно-грунтового воздуха лесной и промышленной зоны г. Уфы на комбинированном адсорбенте в составе модуль-сорбера проводили с использованием комплекса исследований термодесорбер – газовый хромато-масс-спектрометр. Метод предварительной термодесорбции позволил десорбировать с поверхности адсорбента углеводороды до C₁₉. В результате анализа почвенно-грунтового воздуха промышленной и лесной зоны методом пассивной адсорбции углеводородов на комбинированном адсорбенте с использованием модуль-сорберов удалось идентифицировать различные классы углеводородных соединений: алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбенты, модуль-сорбер, пассивная адсорбция, газовая хромато-масс-спектрометрия, термодесорбция.

Введение

Оценка органических загрязнителей окружающей среды, проведенная с целью установления качества различных зон (почвы, атмосферы, воздух внутри помещений) представляет собой постоянную проблему.

Метод активного отбора проб требует большого количества параллельных образцов, отнимает много времени и является дорогостоящим. Метод пассивного отбора проб заключается в поглощении и измерении концентрации адсорбата в виде среднего числа по отбору проб. Устройства, используемые для пассивного отбора проб, как правило, основаны на диффузии аналитов через проницаемую мембрану, либо напрямую на адсорбент, расположенный в сорбционной трубке.

Оборудование, используемое на пассивном этапе оценки загрязнения различных сред, является относительно простым и малым, что имеет большое значение, так как зоны отбора проб часто находятся вдали от лаборатории, где выполняется дальнейший комплекс исследований [1–3]. Оуяна и Pawliszyn описали преимущества термической десорбции и твердофазной микроэкстракции [4].

Пассивные пробоотборники выполнены в виде стеклянных, либо металлических трубок, заполненных твердым адсорбентом (углеродным, полимерным, силикагелем). Эти два вида пассивных пробо-

отборников являются основными в целях повышения эффективности извлечения аналитов при термической десорбции с поверхности адсорбента из исследуемых сред. Кроме того, их применение позволяет увеличить чувствительность к флуктуациям воздуха и степень извлечения адсорбата [5–8].

Исторически развитие пассивных методов отбора проб началось с монооксида углерода, продолжалось с диоксидом серы, озона, летучих органических соединений (ЛОС) [10–11].

Метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) позволяет проводить идентификацию сложных смесей ЛОС с использованием индексов подобия [9]. Масс-спектры электронного удара многих ЛОС хорошо изучены и собраны в специальных изданиях [14–15].

Метод ХМС имеет неоспоримые достоинства и получил широкое распространение как доминирующий в эколого-аналитическом контроле. Однако он остается дорогим и поэтому не всегда доступным методом анализа.

Для извлечения адсорбатов применяются два метода: термодесорбция и экстракция [12]. Термодесорбция заключается в извлечении компонентов из ловушки нагреванием при температуре, близкой к предельной температуре использования данного адсорбента. Десорбированные молекулы вымываются потоком газа-носителя в аспиратор или, ча-

ще – непосредственно в хроматографическую колонку. Последний метод удобен и дает низкие погрешности, так как предотвращает потерю загрязнителей при термодесорбции.

В статье [9] описано использование пассивных методов отбора проб в мониторинге окружающей для определения полувolatile органических соединений.

При необходимости анализа широкого спектра углеводородных (УВ) соединений в составе пробы,

появляется проблема различной сорбционной активности поверхности различных адсорбентов [13].

В связи с этим целью данной работы явилось исследование пассивной адсорбции углеводородов на экспериментальном комбинированном адсорбенте в составе модуль-сорбера, позволяющего концентрировать широкий диапазон углеводородных соединений от $C_{4/5}$ до C_{20} и оценка результатов методом газовой хромато-масс-спектрометрии с предварительной термодесорбцией.

Таблица 1

Результаты испытаний опытного образца модуль-сорбера с экспериментальным комбинированным адсорбентом на площадке промышленной зоны Орджоникидзевского района г. Уфы

Площадь, %	Адсорбат	$\sum C_n$	
ароматические УВ			
3.15	Бензол	$\sum C_6 - C_{12}$	
1.28	Толуол		
0.61	м- и п-Ксилолы		
1.01	о-Ксилол		
0.42	Стирол		
0.39	Кумол		
2.04	п-Пропилбензол		
0.04	1-Этил-3-метилбензол		
0.29	1,2,4-Триметилбензол		
0.43	1,2,3-Триметилбензол		
0.64	1,3-Метилизопропилбензол		
1.54	1,4-Метилизопропилбензол		
0.63	1,2-Метилизопропилбензол		
0.58	1,3-Диэтилбензол		
0.47	Бутилбензол		
0.37	1,2-Диэтилбензол		
0.45	1-Декагидронафталин		
3.38	1,2-Метилпропилбензол		
3.28	1,4-Диметил-2-этилбензол		
0.36	1,3-Диметил-4-этилбензол		
4.92	1,2-Диметил-4-этилбензол		
3.30	1,2-Диметил-2-этилбензол		
20.56	1,4-Диметил-изобутилбензол		
0.25	1,2-Диэтилизопропилбензол		
0.28	1,4-Диэтилизопропилбензол		
1.12	1,2-Диметилтретбутилбензол		
$\sum=51.79\%$			
изоалканы			
0.19	2-Метилгексан	$\sum C_7 - C_9$	
1.30	3-Метилгептан		
0.37	2-Метилоктан		
0.30	3-Метилоктан		
0.34	3-Этилнонан		

Таблица 1 (продолжение)

$\Sigma=2.5\%$		
<i>алканы</i>		
0.11	Гексан	$\Sigma C_6 - C_{16}$
0.46	Гептан	
0.24	Октан	
1.71	Декан	
0.20	Ундекан	
13.52	Тридекан	
13.48	Тетрадекан	
8.12	Гексадекан	
$\Sigma=29.72\%$		
<i>альдегиды</i>		
0.61	Гексаналь	$\Sigma C_6 - C_7$
0.48	Гептаналь	
$\Sigma=1.09 \%$		
<i>кетоны</i>		
0.23	Ацетон	$\Sigma C_3 - C_7$
0.14	2-Пентанон	
0.43	Гептанон	
$\Sigma=0.8\%$		

Экспериментальная часть

Пассивную адсорбцию проводили на экспериментальном комбинированном адсорбенте в составе модуль-сорбера на площадке промышленной зоны (Орджоникидзевский район г. Уфы) и лесной зоны (Иглинский район РБ). Экспозиция модуль-сорберов составила 18 суток. После чего проводили комплекс исследований термодесорбция – газовая хромато-масс-спектрометрия.

Оценку адсорбции на экспериментальном комбинированном адсорбенте проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 с использованием термодесорбера Markes Unity2, с охлаждаемой до -10°C ловушкой.

Компоненты разделялись на капиллярной колонке Rtx-5MS $60\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 1.0\text{ мкм}$, газ-носитель – гелий. Скорость потока через колонку составляла 1.3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40°C в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 310°C . Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200°C , напряжение детектора 0.81 kV, максимальная температура интерфейса 250°C . Результаты испытаний приведены в табл. 1.

По результатам анализа пассивной адсорбции углеводородов с комбинированным адсорбентом на площадке промышленной зоны Орджоникидзевского района г. Уфы было определено 44 соединения; в составе присутствуют алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны.

Из полученных данных видно, что преобладают ароматические углеводороды (51.79%). Также в составе идентифицированы алканы (29.72 %), альдегиды (1.09%), и кетоны (менее 1%).

Анализ углеводородного состава показал, что в ароматических углеводородах преобладает 1,4-диметил-изобутилбензол (20.56 %), в алканах преобладает *n*-тридекан (13.52%), в изоалканах – 3-метилгептан (1.3%). Результаты подтверждаются масс-спектром (рис. 1).

В результате проведенных испытаний опытного образца модуль-сорбера с использованием комбинированного адсорбента методом пассивной адсорбции углеводородов на площадке промышленной зоны Орджоникидзевского района г. Уфы выявлено 44 углеводородных соединения: алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны.

На площадке лесной зоны Иглинского района РБ проводили испытание опытного образца модуль-сорбера с экспериментальным комбинированным адсорбентом методом пассивной адсорбции углеводородов. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

По результатам анализа пассивной адсорбции углеводородов на экспериментальном комбинированном адсорбенте на площадке лесной зоны Иглинского района РБ было определено 32 соединения: алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты. Из полученных данных видно, что преобладают карбоновые кислоты (30.41%). Также в составе идентифицированы альдегиды (27.52%), алканы (23.83 %), кетоны (17.48 %), ароматические углеводороды (13.25%), спирты (14.63%) и изоалканы (11.41%).

Таблица 2

Результаты испытаний опытного образца модуль-сорбера с экспериментальным комбинированным адсорбентом на площадке лесной зоны Иглинского района РБ

Площадь, %	Адсорбат	ΣC_n
<i>алканы</i>		
3.65	Гексан	$C_6 - C_{19}$
3.63	Гептан	
3.66	Октан	
3.73	Ундекан	
3.76	Нонан	
5.40	Додекан	
2.33	Нонадекан	
		$\Sigma=23.83$
<i>изоалканы</i>		
3.54	Диметилциклогексан	$C_7 - C_9$
3.56	2,5-Диметилгептан	
4.31	1,3-Диметилгептан	
		$\Sigma=11.41$
<i>ароматические углеводороды</i>		
5.55	Бензол	$C_6 - C_8$
3.86	Толуол	
3.84	Ксилол	
		$\Sigma=13.25$
<i>кетоны</i>		
3.40	2-Бутанон	$C_3 - C_5$
5.91	2-Пентанон	
4.49	Ацетофенон	
		$\Sigma=17.48$
<i>альдегиды</i>		
3.10	Бутаналь	$C_4 - C_{10}$
3.37	Пентаналь	
3.87	Гептаналь	
4.31	Октаналь	
4.28	Нонаналь	
4.24	Декаль	
4.35	Бензальдегид	
		$\Sigma=27.52$
<i>спирты</i>		
3.70	1-Гептанол	$C_7 - C_{10}$
6.78	Нонанол	
4.15	2-Пропилгептанол	
		$\Sigma=14.63$
<i>карбоновые кислоты</i>		
4.56	Муравьиная к-та	$C_1 - C_8$
7.25	Уксусная к-та	
4.33	Пентановая к-та	
5.23	Гексановая к-та	
4.21	Октановая к-та	
4.83	Бензойная к-та	
		$\Sigma=30.41$

Рис. 1. Масс-спектр пассивной адсорбции углеводородов на экспериментальном комбинированном адсорбенте на площадке промышленной зоны Орджоникидзевского района г. Уфы.

Рис. 2. Масс-спектр испытаний опытного образца модуль-сорбера на экспериментальном комбинированном сорбенте на площадке лесной зоны Иглинского района Республики Башкортостан.

В составе ароматических углеводородов преобладает бензол (5.55%), в алканах — додекан (5.4%), в изоалканах — 1,3-диметилгептан до 4.31%, в кетонах — 2-пентанон (5.91%), в альдегидах — бензальдегид (4.35%), в спиртах — нонанол до 6.78%, в карбоновых кислотах преобладает уксусная кислота (7.25%). Результаты подтверждаются масс-спектром (рис. 2).

В ходе проведенных испытаний опытного образца модуль-сорбера с использованием комбинированного адсорбента методом пассивной адсорбции углеводородов на площадке промышленной зоны в г. Уфе удалось идентифицировать 44 углеводородных соединения, на площадке лесной зоны Иглинского района Республики Башкортостан было определено 32 соединения. В результате анализа удалось идентифицировать различные классы углеводородных соединений: алканы, изоалканы, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты.

Метод предварительной термодесорбции позволил десорбировать с поверхности адсорбента углеводороды до C_{19} (нонадекан), что в свою очередь является вполне удовлетворительным для данного комбинированного адсорбента.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Гранта Республики Башкортостан молодым ученым (Договор № 22ГР).

ЛИТЕРАТУРА

- Kot-Wasik A., Zabiegaa B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namienik J. Advances in passive sampling in environmental studies // *Analytica Chimica Acta*. 2007. T. 602. №2. С. 141–163.
- D. Helmig, Air analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 843 (1999) 129. P. 146.
- Kot-Wasik A., Namiesnik J., Twardowska I., Allen H. E., HaEggbloM M., Stefaniak S. Soil and Water // *Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Vol. 69. Springer. Netherlands. 2006. P. 161.
- Namiesnik J., Gorrecki T., LC–GC Eur. 13 (2000). P. 678.
- Namiesnik J., Zabiegala B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A. *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) P. 279.
- Perrez Ballesta P., Fild R.A., Connolly R., Cao N., *Atmos. Environ.* 40 (2006) P. 3355.
- Chatzis C., Alexopoulos E. C., Linos A., *Sci. Total Environ.* 349 (2005) P. 72.
- Kouniali A., Cicolella A., Gonzalez-Flesca N., Dujardin R., Gehanno J. F., Bois F. Y., *Sci. Total Environ.* 308 (2003). P. 73.
- Siwinska E., Mielzynska D., Smolik E. et al. Evaluation of intra and interindividual variation of urinary 1-hydroxypyrene, a biomarker of exposure to PAHs // *Sci. Total Environ.* 1998. V. 217. P. 175–183.
- Bartle K. D., Lee M. L., Wise S. A. Modern analytical methods for environmental PAHs // *Chem. Soc. Revs.* 1981. V. 10. P. 113–158.
- Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990. 184 с.
- Hoffman A., Wormann H. Direct thermal desorption of soils for trace analysis of PAHs and PCBs with capillary GC-MS // *Pittsburgh Conf. Anal. chem and appl. Spectrosc.* New Orleans, 1995. P. 831.
- Ciccioli P., Possanzini V., Brancaleoni E. et al. Evaluation of the trapping materials used for the monitoring of the organic compounds // *Abs. 6 Congr. mond. galite air.* 16–23 May. Paris, 1983. P. 7–9.
- Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990. 184 с.
- Юшкетова Н. А., Поддубный В. А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 2. Практические аспекты (обзор) // *Экологические системы и приборы*. 2007. №3. С. 15–23.
- Бадикова А. Д., Рулло А. В., Аблеев Р. И., Бейгул Н. А., Парамонов Е. А., Алехина И. Е. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Tenax // *Вестник Башкирского университета*. 2018. Т. 23. №4. С. 1074–1078.

Поступила в редакцию 10.11.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.15

**ANALYSIS OF SOIL AND GROUND AIR OF THE INDUSTRIAL ZONE
AND THE FOREST ZONE BY PASSIVE ADSORPTION
OF HYDROCARBONS ON THE COMBINED ADSORBENT
USING THE MODULE-SORBERS**

© A. D. Badikova^{1*}, A. V. Rullo¹, R. I. Ableev²,
R. Kh. Masagutov², I. E. Alekhina³

¹*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan
15 Kirov Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 242 03 70.

*Email: badikova_albina@mail.ru

Passive methods of sampling adsorbents in the composition of module-sorbents are widely used for monitoring pollutants in various environments due to their advantages-ease of use, low cost, as well as small overall dimensions of sampling equipment. Assessment of soil and ground air pollution of the forest area and industrial zone of Ufa on a combined adsorbent in the composition of the module-sorber was carried out using a set of studies by thermodesorber – gas chromato-mass spectrometer. The method of preliminary thermal desorption enabled the authors to desorb hydrocarbons up to C₁₉ from the adsorbent surface. As a result of the analysis of soil and ground air of the industrial and forest areas by the method of passive adsorption of hydrocarbons on a combined adsorbent using module-sorbents, it was possible to identify different classes of hydrocarbon compounds. The composition contains alkanes, cycloalkanes, aromatic hydrocarbons, aldehydes, ketones, alcohols, carboxylic acids.

Keywords: adsorption, adsorbents, sorbent module, passive adsorption, gas chromatography-mass spectrometry, thermal desorption.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Kot-Wasik A., Zabiegaa B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namienik J. *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 602. No. 2. Pp. 141–163.
2. D. Helmig, Air analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 843 (1999) 129. Pp. 146.
3. Kot-Wasik A., Namiesnik J., Twardowska I., Allen H. E., HaEggblom M. M., Stefaniak S. *Soil and Water. Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Vol. 69. Springer. Netherlands. 2006. Pp. 161.
4. Namiesnik J., Gorrecki T., LC–GC Eur. 13 (2000). Pp. 678.
5. Namiesnik J., Zabiegala B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A. *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) Pp. 279.
6. Perrez Ballesta P., Fild R.A., Connolly R., Cao N., *Atmos. Environ.* 40 (2006) Pp. 3355.
7. Chatzis C., Alexopoulos E. C., Linos A., *Sci. Total Environ.* 349 (2005) Pp. 72.
8. Kouniali A., Cicoiella A., Gonzalez-Flesca N., Dujardin R., Gehanno J. F., Bois F. Y., *Sci. Total Environ.* 308 (2003). Pp. 73.
9. Siwinska E., Mielzynska D., Smolik E. *Sci. Total Environ.* 1998. Vol. 217. Pp. 175–183.
10. Bartle K. D., Lee M. L., Wise S. A. *Chem. Soc. Revs.* 1981. Vol. 10. Pp. 113–158.
11. Khmel'nitskii R. A., Brodskii E. S. *Mass-spektrometriya zagryaznenii okruzhayushchei sredy* [Mass spectrometry of environmental pollution]. Moscow: Khimiya, 1990.
12. Hoffman A., Wormann H. *Pittsburgh Conf. Anal. chem and appl. Spektrosc.* New Orleans, 1995. Pp. 831.
13. Siccioli P., Possanzini V., Brancaloni E. et al. Evaluation of the trapping materials used for the monitoring of the organic compounds. Abs. 6 Congr. mond. galite air. 16–23 May. Paris, 1983. Pp. 7–9.
14. Khmel'nitskii R. A., Brodskii E. S. *Mass-spektrometriya zagryaznenii okruzhayushchei sredy* [Mass spectrometry of environmental pollution]. Moscow: Khimiya, 1990.
15. Yushketova N. A., Poddubnyi V. A. *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2007. No. 3. Pp. 15–23.
16. Badikova A. D., Rullo A. V., Ableev R. I., Beigul N. A., Paramonov E. A., Alekhina I. E. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2018. Vol. 23. No. 4. Pp. 1074–1078.

Received 10.11.2019.