

Использование поликапиллярных колонок для быстрого выделения ароматических углеводородов «ВТЕХ» из проб атмосферного воздуха

А.П. Ефименко, *И.И. Науменко, В.К. Соболева, М.Н. Балдин

*ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3*

**Адрес для переписки: Науменко Иван Иванович, E-mail: mail@mcc-chrom.com*

Поступила в редакцию 06 февраля 2025 г., после доработки – 24 февраля 2025 г.

Загрязнения воздуха влияют на здоровье населения и окружающую среду и их необходимо контролировать. Измерение пространственного распределения загрязнений передвижной лабораторией требует быстрого действия используемых аналитических приборов. Оптические методы обнаружения в воздухе оксидов азота, взвешенных частиц, озона, диоксида серы и оксида углерода позволяют осуществлять до 10 измерений в секунду. Определение содержания ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, вместе обозначаемые как **ВТЕХ**) проводят методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Однако масс-спектрометр редко используют из-за высокой стоимости анализа, а существующие автоматические газовые хроматографы проводят измерения ВТЕХ за ~15 мин, что не приемлемо для передвижных постов. Такое время анализа обусловлено использованием для хроматографического разделения капиллярных или наполненных колонок. В настоящей работе исследована возможность сокращения времени разделения применением поликапиллярных колонок (ПКК). Высокая емкость ПКК по объему пробы отменяет необходимость многостадийного концентрирования пробы или программирования температуры колонки. Использована схема разделения с полуобратной продувкой из двух последовательных колонок - короткой с неполярной и длинной с полярной неподвижными фазами. Это позволило исключить из области выхода пиков ВТЕХ пики неполярных веществ, что упростило вид хроматограммы и снизило требования к эффективности колонки. В качестве детектора применяли фотоионизационный детектор с криптоновой лампой. Экспериментально показано, что предложенная схема с двумя ПКК позволяет выделять углеводороды ВТЕХ при анализе реальных проб воздуха в течение ~1.5 мин. Рекомендовано использовать ПКК при измерении ВТЕХ в атмосферном воздухе в составе автоматического газового хроматографа для передвижной лаборатории.

Ключевые слова: определение ВТЕХ, загрязнение атмосферного воздуха, передвижная лаборатория, газовая хроматография, поликапиллярные колонки.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2025, vol. 29, no. 1, pp. 75 - 82

DOI:10.15826/analitika. 2025.29.1.005

Application of multicapillary columns for the fast separation of BTEX aromatic hydrocarbons from ambient air samples

A.P. Efimenko, *I.I. Naumenko, V.K. Soboleva, M.N. Baldin

*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
3 Akademika Koptuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

**Corresponding author: Ivan Ivanovich Naumenko, E-mail: mail@mcc-chrom.com*

Submitted 06 February 2025, received in revised form 17 February 2025

Air pollution affects public health and the environment, and must be controlled. Measurement of the spatial distribution of pollutants by a mobile laboratory requires fast response of the analytical instruments used. Optical methods of detecting nitrogen oxides, suspended particles, ozone, sulfur dioxide and carbon monoxide in the air allow performing up to 10 measurements per second. Determination of the content of

aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, collectively designated as **BTEX**) is carried out by mass spectrometry and gas chromatography. However, a mass spectrometer is rarely used due to its high cost, and existing automatic gas chromatographs perform BTEX measurements in ca. 15 min, which is unacceptable for the mobile posts. Such time is required due to the use of capillary or packed columns for chromatographic separation. In the present study the possibility of reducing the separation time using multicapillary columns (**MCC**) is investigated. High capacity of MCC in respect to sample volume eliminates the need for multi-stage sample concentration or column temperature programming. A separation scheme with semi-back flushing from two sequential columns was used employing a short column with non-polar and a long column with polar stationary phases. This allowed excluding peaks of non-polar substances from the region of BTEX peaks, which simplified the chromatogram appearance and reduced the requirements to column efficiency. A photoionization detector with a krypton lamp was used as a detector. It was experimentally shown that the proposed scheme with two MCCs allows isolation of BTEX hydrocarbons during the analysis of real air samples within ca. 1.5 min. The use of MCC as part of an automatic gas chromatograph for a mobile laboratory is recommended for measuring BTEX in the atmospheric air.

Keywords: BTEX, ambient air pollution, mobile laboratory, gas chromatography, multicapillary columns.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воздуха представляет угрозу для здоровья и даже жизни человека. Согласно источнику [1], 99 % населения Земли проживает в районах с уровнем загрязнения воздуха, превышающим значения, рекомендованные Всемирной организацией здравоохранения. Информация о качественном и количественном составе вредных примесей воздуха необходима для прогнозирования, разработки и выполнения природоохранных мероприятий. Мониторинг качества воздуха ведется в более чем 6 тысячах городов в 117 странах [2]. Самыми приоритетными загрязнителями для определения, оказывающими наибольшее воздействие на здоровье человека, в странах Европы считаются следующие: диоксид азота, взвешенные частицы, озон, диоксид серы, оксид углерода, бензол и ряд других [3]. Определение загрязненности атмосферного воздуха в основном проводят стационарными или передвижными постами, а также после доставки проб в аналитическую лабораторию. Уровень воздействия вредных веществ зависит от их концентраций, которые могут сильно изменяться, поэтому необходимо знать пространственно-временные распределения загрязнений. Для решения этой задачи предназначены передвижные посты, при этом важна длительность единичного измерения, так как она определяет количество точек измерений и, соответственно, площадь обследуемой территории за единицу времени.

Диоксид азота, взвешенные частицы, озон, диоксид серы и оксид углерода определяют в основном оптическими методами, при этом время измерения может занимать всего 1 с [4]. В работах [5, 6] приведены примеры быстрых измерений содержания этих веществ в воздухе передвижными лабораториями с частотой до 10 раз в секунду. Следующий приоритетный загрязнитель – бензол – является канцерогеном, ПДК которого для атмосферного воздуха составляет 5 мкг/м³. Он поступает в атмосферу в основном из продуктов нефтехимии, в частности бензина, а также при сжигании топлива. По данным публикации [3], в Европе среднегодовая

концентрация бензола в 2021 году превышала ПДК только на одной станции наблюдения, а на 92 % станциях она составляла менее 2 мкг/м³. Однако исследования, проведенные в других регионах планеты, свидетельствуют о глобальном загрязнении бензолом воздушной среды этих территорий, в частности Африки, Южной Америки, Юго-Восточной Азии и особенно Китая [7].

При измерении содержания бензола в воздухе обычно определяют и другие сопутствующие легкие ароматические углеводороды, включая толуол, этилбензол и ксилолы, совокупность которых в литературе обычно обозначают как **BTEX**. Соотношение концентраций компонентов BTEX зависит от вида источников загрязнения и времени нахождения в атмосфере, что используют для определения их локализации [8].

Существуют быстрые методы определения BTEX в атмосфере, например, при использовании масс-спектрометра с реакцией переноса протона время измерения составляет 30 с [9, 10]. Однако из-за высокой стоимости масс-спектрометра на стационарных постах для этих целей применяют в основном автоматические газовые хроматографы с циклом анализа около 15 мин, что слишком велико для их применения в передвижных постах [11]. Время определения лимитируется временем хроматографического разделения компонентов пробы на достаточно длинной капиллярной колонке (**КК**). Известны поликапиллярные колонки (**ПКК**), представляющие собой пучок из большого числа тонких параллельных капилляров [12], характерной особенностью которых является быстрое (в течение нескольких минут) разделение сравнительно больших объемов пробы. Также показано, что при газохроматографическом определении микропримесей органических веществ в воздухе с использованием концентрирования пробы [13, 14] ПКК позволяют разделять в изотермическом режиме десорбированную с концентратора пробу при прямом вводе ее в колонку без перепаковки в ловушку или в колонку с последующим хроматографированием в режиме программирования температуры, как это обычно осуществляют в капиллярной хроматографии [11].

Перечисленные приемы позволяют существенно сократить время газохроматографического разделения.

Целью настоящей работы является исследование возможности сокращения времени разделения применением ПКК при определении ВТЕХ в атмосферном воздухе при использовании оригинального последовательного сочетания колонок с различными по полярности неподвижными фазами (НФ).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В источнике [11] приведены технические характеристики автоматических хроматографов из 15 лабораторий европейских стран, применяемых для определения ВТЕХ в воздухе. Приборы снабжены пламенно-ионизационным или фотоионизационным (ФИД) детекторами. Время цикла анализа составляет от 15 до 30 мин, при этом во всех приборах используется концентрирование проб воздуха на сорбентах, а объем отбираемого воздуха составляет от 35 до 900 см³. Хроматографическое разделение проводят в основном на КК длиной (12 – 50) м в режиме программирования температуры, что, помимо расширения диапазона летучести определяемых веществ и сокращения времени разделения, позволяет фокусировать пробу на начальном участке колонки после ее термодесорбции с сорбента концентратора. Это улучшает чувствительность определения. Время цикла анализа обусловлено временем газохроматографического разделения с достаточной селективностью.

Минимальное значение эффективности используемых КК в хроматографах из источника [11], оцениваемое из отношения длины колонок к их диаметру, составляет $\sim 38 \times 10^3$ теоретических тарелок (т.т.), что существенно превышает эффективность коммерческих ПКК, составляющую $(1.5 \div 15) \times 10^3$ т.т. Поэтому простая замена КК на ПКК может не обеспечить достаточную селективность. Между тем существуют примеры разделения сложных многокомпонентных смесей с использованием наполненных колонок, эффективность которых существенно ниже эффективности КК, в частности, выделение бензола и толуола из бензина [15]. Разделение проводят на двух последовательно соединенных наполненных колонках с неполярной и полярной НФ с использованием метода полуобратной продувки. Легколетучая часть пробы, включая изоктан, предразделенная на первой колонке с неполярной НФ, переводится во вторую колонку, а оставшаяся менее летучая часть удаляется обратной продувкой первой колонки. Бензол и толуол из поступившей во вторую колонку части пробы выделяются из нее за счет более сильного удерживания на полярной НФ 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан.

Рассмотрим возможность подобного газохроматографического разделения смеси ВТЕХ с н-углеводородами на коммерческих ПКК, а именно, с использованием двух последовательно соединенных ПКК с неполярной и полярной НФ соответственно.

Воспользуемся индексами Ковача (R_I) для веществ ВТЕХ [16], полученными на капиллярных колонках с неполярной НФ полидиметилсилоксан SPB-1 и полярной НФ полиэтиленгликоль Supelcowax 10 при 60 °С, представленными в таблице. Видно, что значения индексов удерживания ВТЕХ на неполярной НФ укладываются в интервал 598–878, что меньше R_I н-нонана (900). Пусть время удерживания веществ на колонке с полидиметилсилоксановой НФ много меньше времени удерживания на колонке с полярной НФ, например, за счет меньшей длины. Если из первой колонки разделенную часть пробы (включая ВТЕХ) со временем выхода, меньше или равным времени выхода н-нонана, перевести во вторую колонку, отсекая оставшуюся часть более тяжелых компонентов пробы с $R_I > 900$ обратной продувкой, то на второй колонке с полярной НФ время удерживания н-нонана будет меньше времени удерживания самого легкого ароматического углеводорода (бензол). Следовательно, можно получить хроматограмму, на которой вначале будут расположены пики н-парафинов до н-нонана включительно, а за ними пики ароматических углеводородов ВТЕХ. При этом в диапазоне времен выхода пиков ВТЕХ будут отсутствовать пики н-углеводородов, так как они или будут выходить раньше бензола или вообще не будут поступать во вторую колонку.

В состав атмосферного воздуха могут входить не только ароматические и алифатические углеводороды, но также и органические вещества других классов: кетоны, альдегиды, сложные эфиры, спирты и другие, в том числе содержащие различные функциональные заместители [17], но и к этой смеси можно применить принцип выделения ВТЕХ, рассмотренный выше. При этом в области элюирования компонентов ВТЕХ могут присутствовать хроматографические пики и других полярных веществ, но пики неполярных веществ будут исключены. Это должно упростить информативную часть хроматограммы и снизить требования к эффективности колонок. Применимость

Таблица

Индексы удерживания Ковача для ВТЕХ и н-нонана на капиллярных колонках с НФ полидиметилсилоксан SPB-1 ($R_{I_{ap}}$) и полиэтиленгликоль Supelcowax 10 ($R_{I_{pol}}$) [16]

Table

Kovats retention indices for ВТЕХ and n-nonane on methylsiloxane SPB-1 ($R_{I_{ap}}$) and polyethylene glycol Supelcowax 10 ($R_{I_{pol}}$) stationary phases [16]

Вещество	$R_{I_{ap}}$	$R_{I_{pol}}$
Бензол	598	964
Толуол	757	1057
Этилбензол	848	1138
п-ксилол	856	1145
м-ксилол	856	1151
о-ксилол	878	1193
н-нонан	900	900

рассмотренной схемы определения ВТЕХ была подтверждена экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы

В работе использовали две ПКК с $\sim 10^3$ капилляров диаметром 40 мкм (ООО «Мультихром», Новосибирск): колонка №1 – прямая длиной от 4 до 10 см с НФ полидиметилсилоксан SE-30 (0.1 мкм); колонка №2 – спиральная длиной 1 м с НФ полиэтиленгликоль Carbowax 20M (0.2 мкм). Колонки были установлены в термостате хроматографа Carlo Erba Fractovar 2150. В газовую систему включен трехходовой электроклапан ЕТО-3 (Clippard Instrument Laboratory Inc., США). Для регистрации применяли оригинальный ФИД с объемом камеры регистрации ~ 0.2 см³ с криптоновой безэлектродной лампой CDL-1110 (ООО Бюро Аналитического Приборостроения «Хромдет-экология», Москва). Отбор и дозирование пробы осуществляли с помощью необогреваемого поворотного 6-ти портового крана-дозатора. Для регистрации, визуализации и обработки хроматограмм использовали оригинальный электрометрический усилитель с АЦП и программу «Chrom» (ООО «Сибел», Новосибирск). Искусственные смеси бензола и толуола в воздухе создавали в пакете Tedlar bags введением в него разбавленного раствора соответствующего вещества в ацетонитриле и контролируемого объема чистого воздуха. Использованы следующие реактивы:

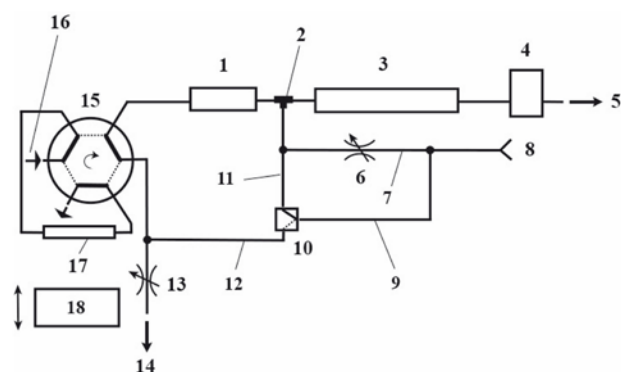


Рис. 1. Хроматографическая схема стенда: 1 – колонка №1, 2 – тройник, 3 – колонка №2, 4 – детектор ФИД, 5 – выход газа-носителя ~ 60 см³/мин, 6, 13 – дроссели, 7, 9, 11, 12 – газовые линии, 8 – вход газа-носителя, 10 – клапан-переключатель в положении основного режима работы, 14 – выход дренажного потока ~ 5 см³/мин, 15 – кран-дозатор, 16 – вход отбираемой пробы, 17 – петля, 18 – печь

Fig. 1. Experimental set-up: 1 – column no. 1; 2 – triple connection; 3 – column no. 2; 4 – detector PID; 5 – carrier gas exhaust, ca. 60 cm³/min; 6, 13 – pneumatic resistances; 7, 9, 11, 12 – gas lines; 8 – carrier gas inlet; 10 – valve in “base” position; 14 – exhaust drainage flow, ca. 5 cm³/min; 15 – dosing valve; 16 – sample inlet; 17 – loop; 18 – oven

ацетонитрил марки «ч.д.а.» (АО Экос-1, Россия); н-нонан, бензол, толуол, этилбензол и о-, м- и п-ксилолы марки «чистые в-ва для хроматографии» (Реахим, Россия). В работе применяли съемный концентратор, выполненный в виде тонкостенного стального капилляра длиной 12 см и диаметром 2 мм с участком длиной 2 см, заполненным 10 мг сорбента Терах ТА (20 – 35) меш. Из имеющихся данных о емкости сорбента по бензолу [18] можно оценить допустимый объем пробы для такого концентратора значением ~ 300 см³ при 20 °С.

На рис. 1 представлена схема хроматографической системы, использованной в работе. Она включает в себя две ПКК: 1 (колонка №1) и 3 (колонка №2), соединенные последовательно через тройник 2, на выходе колонки 3 установлен детектор 4. Источник газа-носителя 8 соединен каналами 7 и 9 с дросселем 6 и 3-х ходовым электроклапаном 10 соответственно. В систему включен также дренажный дроссель 13 и система дозирования пробы, состоящая из поворотного крана-дозатора 15 с петлей для пробы 17 (или с концентратором, установленным вместо петли), а также подвижная печь 18, предназначенная для нагревания концентратора.

Работа хроматографической системы.

Используемая хроматографическая система работает в двух режимах: основном режиме и режиме дозирования пробы. В основном режиме происходит разделение легкой фракции анализируемой пробы, выделенной короткой колонкой №1, на отдельные компоненты на более эффективной ПКК №2. При такой конфигурации системы газ-носитель по каналам 9 и 11 через клапан 10 (на рис.1 приведено положение клапана в этом режиме) поступает в тройник-соединитель 2 между колонками. Большая часть потока (60 см³/мин) идет через колонку №2, детектор 4 и сбрасывается через выход 5, меньшая часть идет через колонку №1, дроссель 13 и сбрасывается в виде дренажного потока 14 (~ 5 см³/мин). В режиме дозирования пробы одновременно с поворотом крана-дозатора 15 переключается клапан 10 и газ-носитель начинает поступать по линии 12 через петлю 17 крана-дозатора 15, захватывая газообразную пробу и подавая ее в колонку №1, тройник-соединитель 2, колонку №2, и далее в детектор 4. В тройник 2 при этом через дроссель 6 поступает небольшой поток газа (~ 3 см³/мин), препятствуя диффузии в соединительную линию 11 проходящих через тройник веществ. В этом режиме проба из петли поступает в колонку №1, где происходит предварительное выделение компонентов легкой фракции до н-нонана включительно, которые затем переходят в колонку №2 для дальнейшего хроматографического разделения, а более тяжелая часть пробы, оставшаяся в колонке №1, после переключения крана дозатора в основной режим начинает двигаться в обратном направлении через колонку №1 и сбрасывается в атмосферу, тем самым происходит очистка колонки обратной

продувкой. Время, в течение которого система работает в режиме дозирования пробы, подбирали экспериментально при вводе паров *n*-нонана.

Использовали три варианта пробоотбора и подготовки анализируемой пробы. В первом газообразную пробу отбирали шприцом объемом 2 см³ и вводили через петлю 17, изготовленную из стального капилляра вместимостью 0.5 см³, – так исследовали пары бензина и искусственные смеси. Во втором варианте пробу отбирали на съемный концентратор, описанный выше. Воздух просасывали через концентратор с помощью пластикового шприца вместимостью 150 см³ при медленном выдвигании поршня в течение (20 – 30) с. Затем концентратор присоединяли к входной линии крана-дозатора и нагревали заполненный сорбентом участок с помощью печи 18, разогретой до 200 °С. После термодесорбции пробу переводили в петлю крана-дозатора, всасывая через концентратор и петлю 0,5 см³ воздуха шприцом. Так исследовали воздух вне лаборатории. В третьем варианте пробоотбора вышеописанный концентратор был присоединен к крану-дозатору в виде дозирующей петли, через которую просасывали лабораторный воздух. После отбора пробы участок петли с сорбентом нагревали с помощью разогретой печи. Этот вариант имитировал работу автоматического газового хроматографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве детектора в данной работе выбран ФИД, так как его чувствительность к ароматическим углеводородам выше чувствительности к имеющим такую же летучесть углеводородам с насыщенными связями [19], что улучшает селективность определения. Первоначально была оценена длина первой колонки, необходимая для разделения на системе из двух колонок самой критичной пары из смеси алифатических и ароматических углеводородов, а именно, *n*-нонана и бензола. Для этого изучены зависимости времен выхода (t_r) указанных веществ от длины первой колонки (L), полученные в хроматографической системе из последовательно соединенных колонок №1 и №2 при 60 °С, при длине колонки 5, 7 и 10 см. На рис. 2 приведены полученные экспериментальные данные в графическом виде. Видно, что зависимости t_r от L имеют линейный вид, значения коэффициентов достоверности аппроксимации R^2 равны 0.9944 и 0.9999 для бензола и *n*-нонана соответственно. Из полученных результатов следует, что бензол начинает выходить после *n*-нонана при длине колонки №1 менее 7 см, поэтому в дальнейших исследованиях использовали колонку №1 длиной 4 см, рассчитанная из графических данных разность времен выхода *n*-нонана и бензола при этом составляет 1.7 с.

Проверку работоспособности предложенной хроматографической системы проводили путем анализа паров образца коммерческого бензина А93. Условия хроматографирования: колонка №1

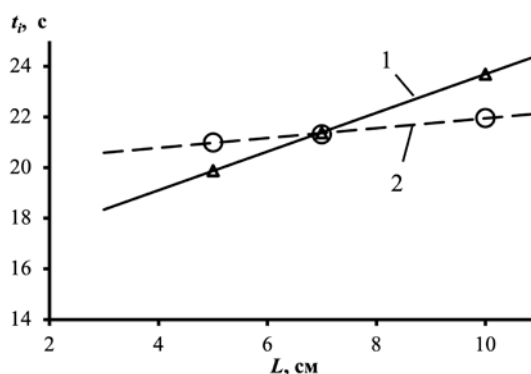


Рис. 2. Зависимость времен удерживания (t_r) *n*-нонана и бензола на последовательно соединенных колонках с НФ SE-30 и Carbowax 20M при 60 °С от длины первой колонки (L). Цифрами обозначены: 1– *n*-нонан, 2 – бензол

Fig. 2. Dependence of the retention time (t_r) of *n*-nonane and benzene on sequentially connected columns with SE-30 and Carbowax 20M stationary phases at 60 °C on the length of the first column. Marked: 1– *n*-nonane, 2 – benzene

длиной 4 см, температура термостата колонок 65 °С, длительность дозирования пробы 3.5 с при расходе газа-носителя 60 см³/мин. На рис. 3 представлена хроматограмма, полученная при использовании первого варианта пробоотбора. Несмотря на то, что бензин представляет собой очень сложную смесь веществ, хроматограмма имеет простой вид, и пики ВТЕХ на ней хорошо выражены. Идентификацию пиков проводили сравнением с временами выхода индивидуальных веществ. Пик бензола находится на «хвосте» сложного пика ранее выходящих на этой колонке углеводородов. На переднем фронте пика толуола наблюдается небольшой пик неизвестного вещества. Пики этилбензола, *p*-ксилола и *m*-ксилола плохо разделены, перед ними наблюдается небольшой пик еще одного неизвестного вещества.

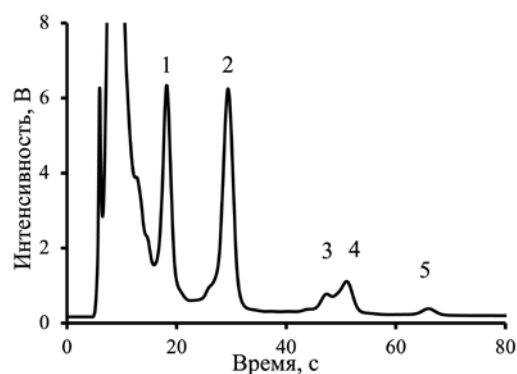


Рис. 3. Хроматограмма паров бензина. Пики: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – *p*- и *m*-ксилолы, 5 – *o*-ксилол

Fig. 3. Chromatogram of petrol vapor. Peaks: 1 – benzene, 2 – toluene, 3 – ethylbenzene, 4 – *p*- and *m*-xylenes, 5 – *o*-xylene

Можно сделать вывод, что используемая схема хроматографического разделения с детектированием ФИД позволяет выделять углеводороды ВТЕХ из паров, по меньшей мере, некоторых образцов бензина.

Дальнейшие эксперименты проводили с реальными образцами городского воздуха. На рис. 4 приведены характерные хроматограммы проб воздуха (а, б, в) объемом 300 см³ с разными уровнями загрязнения, полученные с использованием второго варианта пробоотбора. Хроматограммы стали более сложными: к пикам, наблюдаемым при хроматографировании паров бензина, добавились небольшие пики с временами выхода около 17, 22 и 37 с. Эти дополнительные пики присутствуют на всех хроматограммах, и их амплитуды не коррелируют с амплитудами пиков ВТЕХ. Концентрации бензола и толуола оценивали сравнением амплитуд пиков, полученных при разделении реальных проб и искусственной пробы, с учетом коэффициента обогащения реальных проб. Так, на хроматограмме (в) концентрации бензола и толуола соответствуют ~ 2 мкг/м³.

Таким образом, предложенная схема разделения работоспособна при анализе атмосферного воздуха с помощью выносного концентратора. При анализе лабораторного воздуха с выносным концентратором и концентратором в дозирующей петле (третий вариант пробоотбора) не наблюдали значительных различий в полученных хроматограммах. Поэтому можно считать, что газохроматографическая схема с таким пробоотбором при автоматизации управления краном-дозатором, клапаном-переключателем и нагревом концентратора применима и для автоматического хроматографа, при этом время удерживания последнего углеводорода ВТЕХ (о-ксилола) не превышает 1.5 мин.

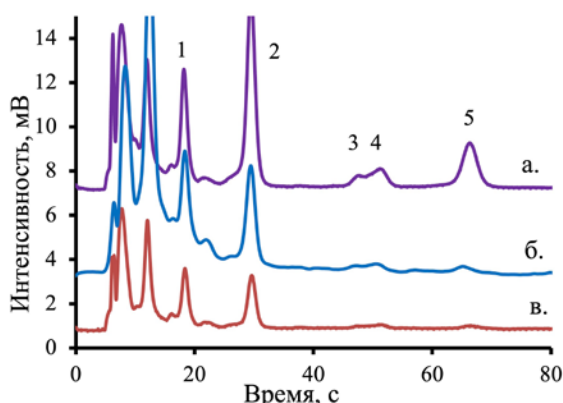


Рис. 4. Хроматограммы, полученные при анализе проб городского воздуха. Пики: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – п- и м-ксилолы, 5 – о-ксилол

Fig. 4. Chromatograms obtained during the analysis of outdoor air samples. Peaks: 1 – benzene, 2 – toluene, 3 – ethylbenzene, 4 – p- and m-xylenes, 5 – o-xylene

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контроль загрязнений атмосферного воздуха ароматическими углеводородами ВТЕХ проводят, как правило, с помощью автоматических газовых хроматографов, оснащенных капиллярными колонками, с циклом определения около 15 мин. С целью ускорения определения ВТЕХ в пробах атмосферного воздуха предложена и исследована ГХ система с полуобратной продувкой, содержащая две ПКК: короткую прямую ПКК с неполярной НФ и спиральную (1 м) с полярной НФ, применение которых позволяет сократить время этого цикла до ~1.5 мин. Работоспособность схемы разделения проверена путем анализа паров бензина А93 и проб городского воздуха. Полученные в результате хроматограммы имеют простой вид, и пики ВТЕХ на них хорошо выделены. Предложенная схема позволяет проводить анализ в экспрессном режиме, при этом в области выхода целевых веществ отсутствуют пики неполярных углеводородов. Использование стационарного концентратора в виде стального капилляра, заполненного сорбентом Терах ТА, по-видимому, позволит проводить определение ВТЕХ в автоматическом режиме. Предложенная схема газохроматографического разделения может быть использована в составе газовых хроматографов в передвижных лабораториях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ: проект «Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов» FWZZ-2022-0027.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out within the framework of the Fundamental Scientific Research Program of the Russian Federation: the project “New technologies for extralaboratory chemical analysis and control, precision measurements of physical fields of natural and man-made objects” FWZZ-2022-0027.

ЛИТЕРАТУРА

1. State of Global Air Report 2024 [Электронный ресурс]: <https://www.stateofglobalair.org/resources/report/state-global-air-report-2024> (дата обращения: 15.01.2025).
2. Доклад ООН: загрязнение воздуха угрожает людям и природе в Европе и Северной Америке [Электронный ресурс]: <https://news.un.org/ru/story/2022/12/1435912> (дата обращения: 15.01.2025).
3. Status report of air quality in Europe for year 2021, using validated data (ETC-HE Report 2023/1)/ J. Targa [et al.]. [Электронный ресурс]: <https://www.eionet.europa.eu/etcs/all-etc-reports> (дата обращения: 15.01.2025).

4. Integrated Mobile Laboratory for Air Pollution Assessment: Literature Review and cc-TrAIRer Design / C. Boanini [et al.] // *Atmosphere*. 2021. V. 12. Article 1004.
5. Low-power, open-path mobile sensing platform for high-resolution measurements of greenhouse gases and air pollutants / L. Lei Tao [et al.] // *Appl. Phys. B*. 2015. V. 119. P. 153–164.
6. A new mobile monitoring approach to characterize community-scale air pollution patterns and identify local high pollution zones / Y. Chen [et al.] // *Atmospheric Environment*. 2022. V. 272. Article 118936.
7. Xiong Y., Du K., Huang Y. One-third of global population at cancer risk due to elevated volatile organic compounds levels // *Clim. Atmos. Sci.* 2024. V. 7, № 54. P.1-11.
8. Miller L., Xu X., Grgicak-Mannion A., Brook J., Wheeler A. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city // *Atmospheric Environment*. 2012. V.61. P. 305–315.
9. Use of a mobile laboratory to evaluate changes in on-road air pollutants during the Beijing 2008 Summer Olympics / M. Wang [et al.] // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9, № 21. P. 8247–8263.
10. Benzene and Toluene in the surface air of North Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian railway / A.I. Skorokhod [et al.] // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17, № 8. P. 5501–5514.
11. Fifth EC-JRC aromatic compounds inter-laboratory comparison with automatic analysers / P. Pérez Ballesta [et al.] EUR 30239 EN, Luxembourg, Publ. Office of the EU, 2020. ISBN 978-92-76-19198-8. [Электронный ресурс]: <https://doi.org/10.2760/70810> (дата обращения: 15.01.2025).
12. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. Поликапиллярная хроматография // *Рос. хим. ж.* 2003. Т. 47, № 1. С. 23–34.
13. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ / В.М. Грузнов [и др.] // *Рос. хим. ж.* 2002. Т. 46, № 4. С. 100–108.
14. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам / В.М. Грузнов [и др.] // *Химический анализ в геологии и геохимии: сб. статей. Под. ред. Г.Н. Аношина*. Новосибирск: Гео. 2016. С. 555–564.
15. ASTM D3606-96. Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography. [Электронный ресурс]: <https://www.astm.org/d3606-24.html> (дата обращения: 15.01.2025).
16. Castello G., Vezzani S., Gerbino T. Gas chromatographic separation and automatic identification of complex mixtures of organic solvents in industrial wastes // *J. Chromatogr.* 1991. V. 585, № 2, P. 273–280.
17. Montero-Montoya R., López-Vargas R., Arellano-Aguilar O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children // *Annals Global Health*. 2018. V. 84, № 2, P. 225–238.
18. ГОСТ Р 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки. М: Стандартинформ, 2007. С. 14.
19. Будович В.Л., Шляхов А.Ф. Фотоионизационное детектирование в газовой хроматографии // *Успехи химии*. 1989. Т. 48, № 8. С.1354–1383.

REFERENCES

1. State of Global Air Report 2024. Available at: <https://www.stateofglobalair.org/resources/report/state-global-air-report-2024> (accessed 15 January 2025).
2. [UN report: Air pollution threatens people and nature in Europe and North America]. Available at: <https://news.un.org/ru/story/2022/12/1435912> (accessed 15 January 2025) (in Russian).
3. Targa J., Ripoll A., Banyuls L., González Ortiz A., Soares J. ETC-HE Report 2023/1: Status report of air quality in Europe for year 2021, using validated data. Available at: <https://www.eionet.europa.eu/etcs/all-etc-reports> (accessed 15 January 2025).
4. Boanini C., Mecca D., Pognant F., Bo M., Clerico M. Integrated Mobile Laboratory for Air Pollution Assessment: Literature Review and cc-TrAIRer Design. *Atmosphere*, 2021, vol. 12, no. 8, article 1004. doi: [org/10.3390/atmos12081004](https://doi.org/10.3390/atmos12081004).
5. Lei Tao L., Sun K., Miller D.J., Pan D., Golston L.M., Zondlo M.A. Low-power, open-path mobile sensing platform for high-resolution measurements of greenhouse gases and air pollutants. *Appl. Phys. B.*, 2015, vol. 119, pp. 153–164. doi: [org/10.1007/s00340-015-6069-1](https://doi.org/10.1007/s00340-015-6069-1).
6. Chen Y., Gu P., Schulte N., Zhou X., Mara S., Croes B.E., Herner J. D., Vijayan A. A new mobile monitoring approach to characterize community-scale air pollution patterns and identify local high pollution zones. *Atmospheric Environment*, 2022, vol. 272, article 118936. doi: [org/10.1016/j.atmosenv.2022.118936](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118936).
7. Xiong Y., Du K., Huang Y. One-third of global population at cancer risk due to elevated volatile organic compounds levels. *Clim. Atmos. Sci.*, 2024, vol. 7, no. 54, pp. 1–11. doi:10.21203/rs.3.rs-3320416/v1.
8. Miller L., Xu X., Grgicak-Mannion A., Brook J., Wheeler A. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 61, no. 12, pp. 305–315. doi: [org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.041](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.041).
9. Wang M., Zhu T., Zheng J., Zhang R. Y., Zhang S. Q., Xie X. X., Han Y. Q., and Li Y. Use of a mobile laboratory to evaluate changes in on-road air pollutants during the Beijing 2008 Summer Olympics. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, vol. 9, no. 21, pp. 8247–8263. doi: [org/10.5194/acp-9-8247-2009](https://doi.org/10.5194/acp-9-8247-2009).
10. Skorokhod A.I., Berezina E.V., Moiseenko K.B., Elansky N.F., Belikov I.B., Benzene and Toluene in the surface air of North Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian railway. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, vol. 17, no. 8, pp. 5501–5514. doi: [org/10.5194/acp-17-5501-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-5501-2017).
11. Perez Ballesta P., Bau A., Lagler F., Borowiak A., Barbieri M. Fifth EC-JRC aromatic compounds inter-laboratory comparison with automatic analysers. EUR 30239 EN, Luxembourg, Publ. Office of the EU, 2020. pp. 1–84. Available at: <https://doi.org/10.2760/70810> (accessed 15 January 2025).
12. Sidel'nikov V.N., Patrushev Yu.V., [Multicapillary Chromatography], *Rossiiskii khim. zh. [Russian Chem. J.]*, 2003, vol. 47, no. 1, pp. 23–34 (in Russian).
13. Gruznov V.M., Filonenko V.G., Baldin M.N., Shishmarev A.T. [Portable express gas analyzers for determination of trace amounts of substances]. *Rossiiskii khim. zh. [Russian Chem. J.]*, 2002, vol. 46, no. 4, pp. 100–108 (in Russian).
14. Gruznov V.M., Baldin M.N., Naumenko I.I., Kartashov E.V., Pryamov M.V., [Portable gas chromatography with passive concentrators for express geochemical survey of aromatic hydrocarbons]. in the book: *Himicheskij analiz v geologii i geokhimii [Chemical analysis in geology and geochemistry]*. Edit. G.N. Anoshin, Novosibirsk, Geo Publ., 2016. pp. 555–564 (in Russian).

15. ASTM D3606-96. Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography. Available at: <https://www.astm.org/d3606-24.html> (accessed 15 January 2025).
16. Castello G., Vezzani S., Gerbino T. Gas chromatographic separation and automatic identification of complex mixtures of organic solvents in industrial wastes. *J. Chromatogr.*, 1991, vol. 585, no. 2, pp. 273–280. doi: org/10.1016/0021-9673(91)85088-W.
17. Montero-Montoya R., López-Vargas R., Arellano-Aguilar O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. *Annals Global Health.*, 2018, vol. 84, no. 2, pp. 225–238. doi: org/10.29024/aogh.910.
18. GOST R 16017-1-2007. *Vozdukh atmosferyi, rabochei zony i zamknytykh po-meshchenii. Otbor prob letuchikh*

organicheskikh soedinenii pri pomoshchi sorbtsii-onnoi trubki s posleduiushchei termodesorbtsiei i gazokhromatograficheskim analizom na kapilliarnykh kolonkakh. Chast' 1. Otbor prob metodom prokachki [State Standard R 16017-1-2007. Atmospheric air, working area air and confined spaces. Sampling of volatile organic compounds using a sorption tube with subsequent thermal desorption and gas chromatographic analysis on capillary columns. Part 1. Sampling by the pumping method]. Moscow, Standardinform Publ., 2007. 14 p. (in Russian).

19. Budovich V.L., Shlyakhov A.F., Fotoionizatsionnoe detektirovanie v gazovoi khromatografii [Photoionization detection in gas chromatography]. *Russ. Chem. Rev.*, 1989, vol. 58, no. 8, pp. 1354–1383 (in Russian). doi: org/10.1070/RC1989v058n08ABEH003477.