

КОМИТЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ И МЕТРОЛОГИИ МИНИСТЕРСТВА
ПО ТОРГОВЛИ И ИНТЕГРАЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
РГП «КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ»

УДК:
Инв. №

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель генерального директора
РГП «КазСтандарт»

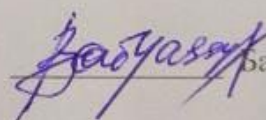
В. А. Баймазов
«___» _____ 2021 год



ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

«Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, в целях применения и исполнения требований технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза»
(второй этап научно-исследовательской работы)

Руководитель проекта, Ph.D.

 Баймазова Н.Х.

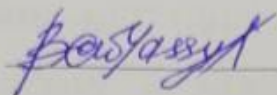
«___» _____ 2021 г.

Республика Казахстан
Нур-Султан 2021

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта:

Стар. науч. сотр. PhD



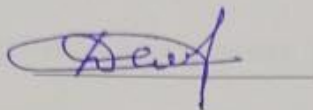
Н.Х. Байматова

(общее руководство проектом,
введение, заключение)

«__»____2021 г.

Исполнители:

Науч. сотр.



О. П. Ибрагимова (разделы 1-4)

«__»____2021 г.

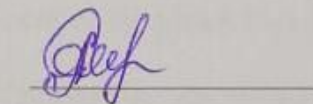
Науч. сотр.



Б.О. Буkenov (разделы 1-4)

«__»____2021 г.

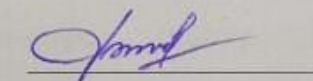
Науч. сотр.



А.С. Омарова (разделы 1-4)

«__»____2021 г.

Науч. сотр.



А.А. Абильда (разделы 1-4)

«__»____2021 г.

РЕФЕРАТ

Отчет 42 с., 35 рис., 5 табл., 20 источника.

АЦЕТОФЕНОН, УРОВЕНЬ МИГРАЦИИ, МЕТОДИКИ АНАЛИЗА, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА, КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕЗИНО-ЛАТЕКСНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛИСТИРОЛ, СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Объекты исследования – методики анализа, уровень миграции, изделия из резино-латексных композиций, полистирола и сополимеров полистирола, ацетофенон.

Цель работы – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушные среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водных и воздушных средах.

За отчетный период были поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация параметров газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной и водной средах.
2. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водной среде.
3. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной среде.
4. Разработка пробоотборников для изучения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водную и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Обозначения и сокращения	6
Введение	7
1 Оптимизация параметров газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной и водной средах	8
1.1 Физико-химические свойства ацетофенона	8
1.2 Параметры хроматографирования и масс спектрометрического детектирования ацетофенона	8
1.3 Оптимизация параметров детектирования и программы термостата колонки газового хроматографа	11
1.4 Программа газохроматографического определения ацетофенона	15
2 Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной среде	15
2.1 Принцип работы твердофазной микроэкстракции	15
2.2 Оптимизация типа сорбционного покрытия волокна твердофазной микроэкстракции для определения ацетофенона в воздушной среде	16
2.3 Оптимизация параметров десорбции ацетофенона с волокна для твердофазной микроэкстракции	21
2.4 Оптимизация параметров экстракции ацетофенона из воздушной среды с помощью твердофазной микроэкстракции	23
2.5 Получение калибровочной зависимости	25
3 Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водной среде	27
3.1 Оптимизация типа сорбционного покрытия волокна твердофазной микроэкстракции для определения ацетофенона в водной среде	27
3.2 Оптимизация параметров экстракции ацетофенона из водной среды с помощью твердофазной микроэкстракции	28
3.3 Оптимизация пробоподготовки и увеличение эффективности извлечения ацетофенона из водной среды	31
3.4 Повторная оптимизация продолжительности экстракции ацетофенона из	36

	водной среды при оптимизированных условиях пробоподготовки	
3.5	Получение калибровочной зависимости	37
4	Схема пробоотборников для определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона	39
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	41

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими обозначениями и сокращениями:

°C	Градус Цельсия
R^2	Коэффициент аппроксимации
SCAN	Режим сканирования ионов
SIM	Режим мониторинга выбранных ионов
ГХ	Газовая хроматография
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
ДВБ/Кар/ПДМС	Дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан
Кар/ПДМС	Карбоксен/полидиметилсилоксан
КВ/ПЭГ	Карбовакс/полиэтиленгликоль
л	Литр
ЛОС	Летучие органические соединения
м	Метр
мг	Миллиграмм
мкг	Микрограмм
мкл	Микролитр
мл	Миллилитр
МСД	Масс-спектрометрический детектор
нг	Нанограмм
об. мин	Оборот в минуту
ОСКО	Относительные стандартные отклонения
ПА	Полиакрилат
ПДМС	Полидиметилсилоксан
ПДМС/ДВБ	Полидиметилсилоксан/дивинилбензол
ПКО	Предел количественного определения
ПО	Предел обнаружения
ПТФЭ	Политетрафторэтилен
pH	Водородный показатель
ТФМЭ	Твердофазная микроэкстракция
у.е.	Условные единицы

ВВЕДЕНИЕ

Ацетофенон – простейший альдегид ароматического ряда. В промышленности используется в качестве реагента для синтеза стирола и фармацевтических препаратов. Ряд производных ацетофенона используются в качестве ароматизаторов, применяемых в парфюмерии и пищевой промышленности.

Цель работы – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола (далее - Методика), на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации бутадиена в водной и воздушной средах.

За отчетный период были выполнены следующие работы:

- Оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического детектирования ацетофенона: программа нагрева хроматографической колонки, режим масс-спектрометрического детектирования; программа десорбции и подобрана стационарная фаза колонки.
- Оптимизированы условия пробоподготовки и экстракции ацетофенона с помощью твердофазной микроэкстракции из водных и воздушных сред.
- Оптимизирован способ извлечения ацетофенона из водной и воздушной сред и оптимизирована интенсивность и прецизионность откликов ацетофенона, выделенных в водную и воздушную среду.
- Проведена оценка аналитических характеристик разработанной методики определения ацетофенона в водной и воздушной средах.
- Собраны пробоотборники для изучения миграции ацетофенона в водную и воздушную среду.

1. Оптимизация параметров газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной и водной средах

1.1 Физико-химические свойства ацетофенона

Ацетофенон – кетон ароматического ряда, производное жирноароматического ряда соединений. Также известен как фенилэтанон, фенилацетон и метилфенилкетон. Химическая формула – $C_6H_5C(O)CH_3$ (Рисунок 1). Приобретенный аналитический стандарт ацетофенона с чистотой 99% (ReagentPlus®, Sigma-Aldrich Co. LLC, США) – горючая, бесцветная, маслянистая жидкость. Хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле. Растворимость воды в ацетофеноне составляет 1,65 % масс., растворимость ацетофенона в воде — 0,55 % масс. Ацетофенон обладает всеми химическими свойствами, характерными для кетонов, а также ароматических соединений [1]. При небольшом окислении может иметь желтоватый цвет. Является стабильным при рекомендованных условиях хранения (ниже 30°C).

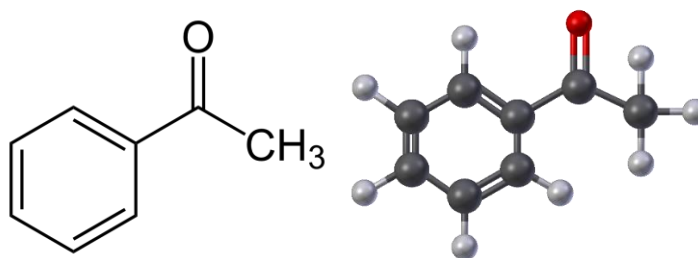


Рисунок 1 – Структурная формула и шаростержневая модель ацетофенона

Молекулярная масса ацетофенона – 120,15 г/моль. Температура плавления и кипения соответственно: 19,7 и 201,7 °С. Плотность при 25 °С – 1,028 г/мл. Растворимость в воде при 20 °С 7,3 г на 1 литр воды. Температура вспышки в открытом и закрытом тиглях соответственно: 93 и 83 °С. Коэффициент распределения октанол – вода (logP)/липофильность – 1,58.

1.2 Параметры хроматографирования и масс спектрометрического детектирования ацетофенона

Для определения ацетофенона в смеси используются капиллярные колонки DB-WAX [2], CP WAX 58 [3], которые являются сильно- или среднеполярными. Исходя из литературного обзора было принято решение использовать газохроматографическую колонку DB-WAXetr. Стационарная фаза DB-WAXetr состоит из полиэтиленгликоля и

является сильнополярной. Анализ стандартных образцов ацетофенона проводили с помощью колонки DB-WAXetr длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Ацетофенон плохо растворим в воде и хорошо растворим в метаноле. Исходя из этого в качестве растворителя для приготовления стандартных образцов был выбран метанол. При работе с метанолом необходимо соблюдать технику безопасности, так как он является токсичным растворителем (яд).

Для определения время удерживания растворителя, чистый метанол (1 мкл) вводили в устройство для ввода проб газового хроматографа с масс-спектрометрическим (ГХ-МС) детектором 6890N/5973N (Agilent, США) в режиме деления потока в соотношении 500:1. Хроматографирование проводили при постоянной скорости газа-носителя (гелий марки «А») 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40 °С (выдержка 5 мин) до 160 °С (выдержка 5 мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Полное время хроматографирования составило 22 мин. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов масс-спектрометрического детектора (МСД) составляли 250 °С, 150 °С и 230 °С, соответственно. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 10-550. Время удерживания метанола составило 4,3 мин (Рисунок 2). Задержка растворителя (метанол) был установлен на 6 мин.

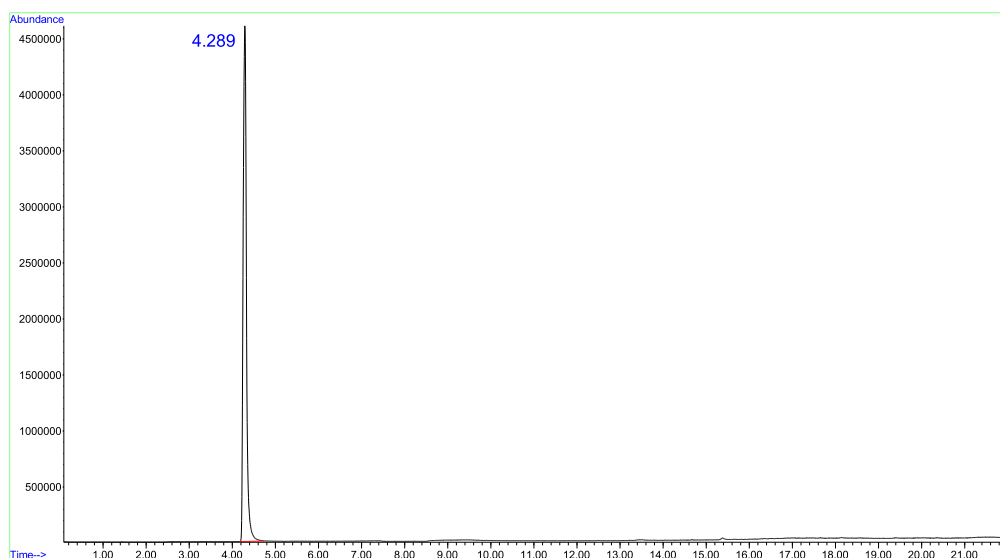


Рисунок 2 – Хроматограмма метанола

1.3 Оптимизация параметров детектирования и программы термостата колонки газового хроматографа

Для точного и достоверного количественного определения ацетофенона в водной и воздушной средах необходимо выбрать оптимальный ион/ионы детектирования характерные для структуры ацетофенона.

Хроматографирование проводилось на газовом хроматографе Agilent 6890A с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973 на капиллярной колонке DB-WAXetr длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм при скорости газа-носителя (гелий марки «А», Оренбург, “Техгаз”) равной 1,0 мл/мин. Температуру колонки программировали от 80 °С (выдержка 2 мин) до 240 °С (выдержка 0 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Полное время хроматографирования составляло 10 минут. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов МСД составляли 250 °С, 150 °С и 230 °С, соответственно. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования ионов (SCAN) в диапазоне m/z 10-550, в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) – 77 и 105 m/z .

В молекулярном масс-спектре (Рисунок 3) наиболее интенсивный пик обозначен с содержанием равным 100, менее интенсивные пики показывают содержание относительно наиболее интенсивного. В большинстве случаев самый тяжелый пик – это пик молекулярного иона, равный молекулярной массе аналита, содержание которого в спектре, не обязательно должно быть максимальным.

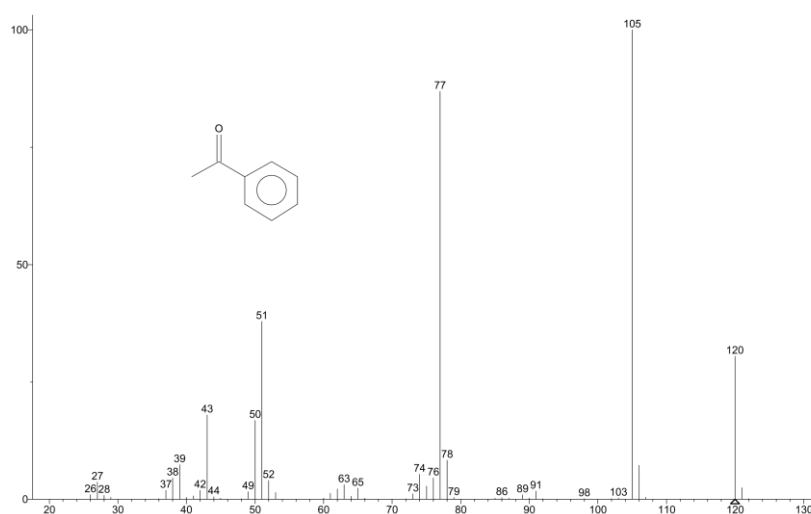


Рисунок 3 – Масс-спектр ацетофенона из библиотеки NIST (National Institute of Standards and Technology)

В результате ионизации ацетофенона происходит фрагментация CH_3 (15 m/z – масса/заряд) от основной массы (120 m/z) и образуется наиболее интенсивный ион 105 m/z . Дальнейшее фрагментирование приводит к отщеплению $\text{C}=\text{O}$ (28 m/z) образованию фрагмента с массой 77 m/z . Масс-спектр ацетофенона на Рисунке 4 характеризуется пиком иона 120 m/z , который соответствует фрагменту $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}^+$.

Основным ионом для количественного и качественного определения ацетофенона является наиболее стабильный пик с наибольшим содержанием в спектре – 105 m/z , который соответствует $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$.

Для детектирования в режиме SIM, 20% раствор ацетофенона в метаноле вводили в инжектор газового хроматографа в режиме деления потока 500:1. На полученной хроматограмме идентифицировали пик ацетофенона и проводили сравнение со спектром в библиотеке NIST.

Спектр пика на полученной хроматограмме (Рисунок 44) соответствует спектру ацетофенона в библиотеке, коэффициент совпадения (NIST Match) – 959 с 65% вероятностью.

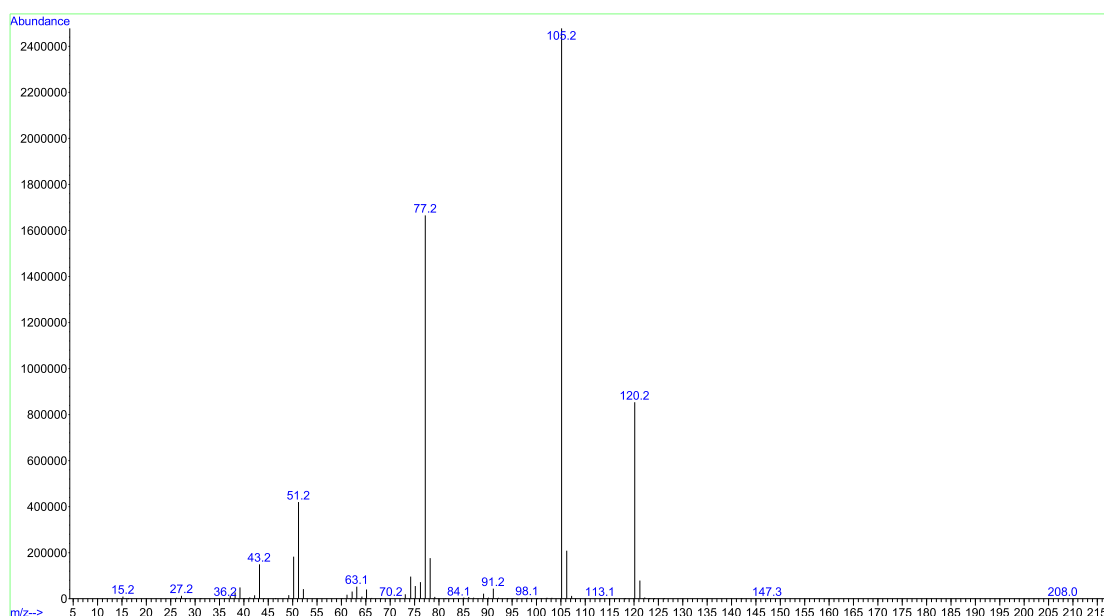


Рисунок 4 – Масс-спектр ацетофенона образца воздуха, загрязненного НДМА, полученная методом ГХ-МС в режиме SCAN

Далее в режиме SIM проводили мониторинг основного иона для количественного определения – 105 m/z и проверочного иона 77 m/z (Рисунок 5).

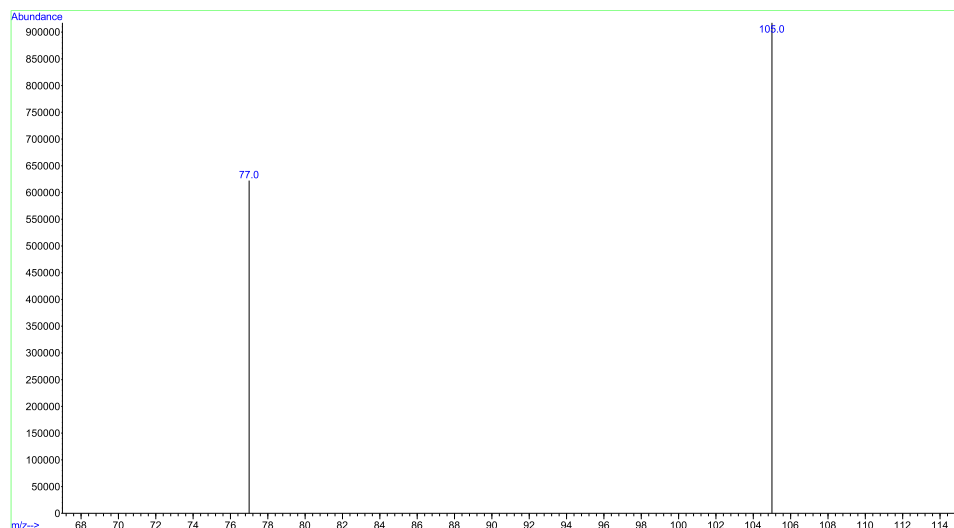


Рисунок 5 – Масс-спектр стандартного раствора ацетофенона, полученного методом ГХ-МС в режиме SIM

Для сокращения времени анализа и получения более симметричного пика необходимо проводить оптимизацию температурной программы термостата колонки. Оптимизацию программы термостата колонки проводили в несколько этапов. На первом этапе проводили пробный анализ стандартного раствора при следующих параметрах термостата: нагрев от 60 °С (выдержка 3 мин) до 240 °С (выдержка 2 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Общее время анализа составило 14 мин. При данной программе хроматографирования время удерживания ацетофенона составило 9,9 мин (Рисунок 6). Так как в процессе разработки методики идентифицируется только одно вещество (ацетофенон), было принято решение сократить время анализа.

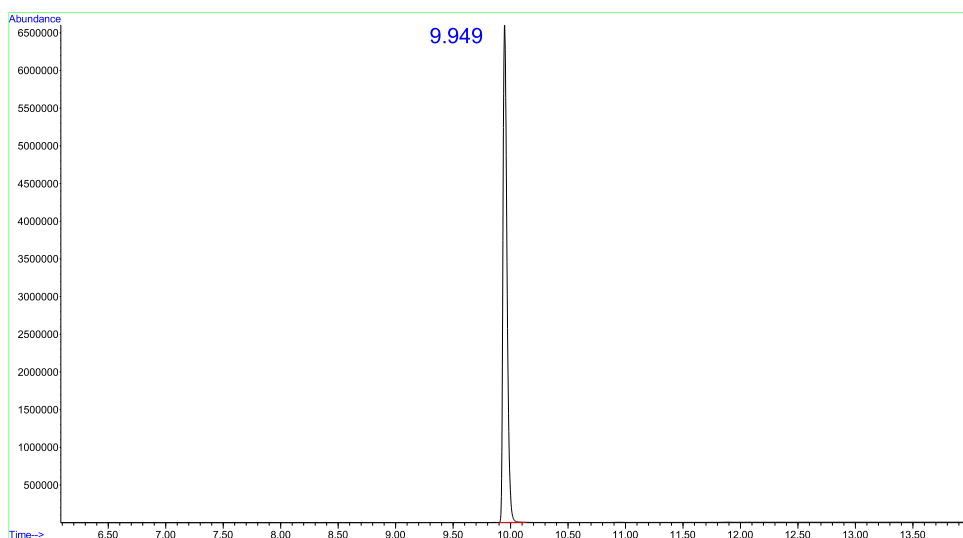


Рисунок 6 – Хроматограмма первого этапа оптимизации термостата колонки

Программу термостата колонки на втором этапе программировали от 80 °С (выдержка 2 мин) до 240 °С (выдержка 2 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Полное время хроматографирования составляло 12 мин. Данная программа позволила сократить время удерживания ацетофенона на 2 мин и составило 7,9 мин (Рисунок 7).

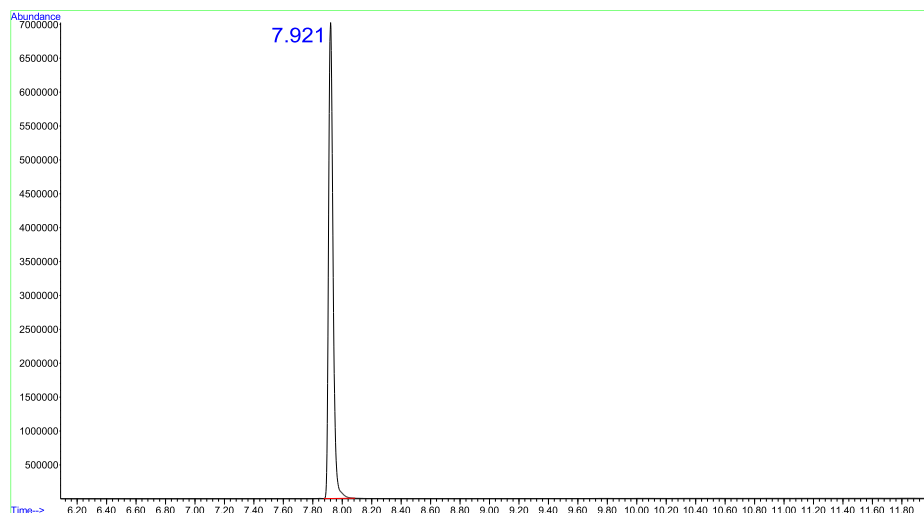


Рисунок 7 – Хроматограмма второго этапа оптимизации термостата колонки

Оптимальная программа термостата была достигнута на третьем этапе, которая программировалась от 80 °С (выдержка 2 мин) до 240 °С (выдержка 0 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Полное время хроматографирования составляло 10 минут и уменьшилось на 2 мин. Время удерживания ацетофенона составило 7,9 мин (Рисунок 8).

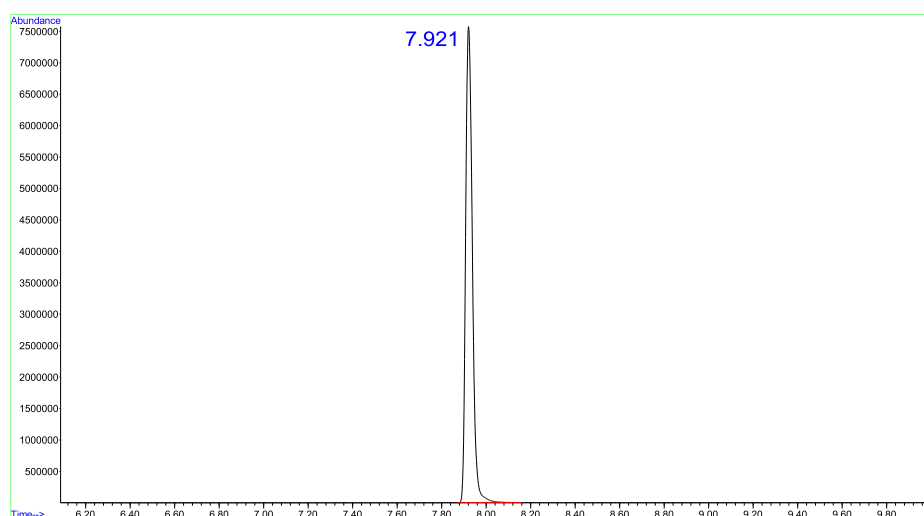


Рисунок 8 – Оптимальная программа термостата колонки для идентификации ацетофенона

1.4 Программа хромато-масс-спектрометрического определения ацетофенона

В результате экспериментальной работы по оптимизации хромато-масс-спектрометрических параметров были установлены оптимальные условия для масс-спектрометрического определения ацетофенона и проведения газохроматографического анализа.

Для проведения анализа волокно твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) вводят в устройство для ввода проб газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США). Хроматографирование проводят с использованием капиллярной колонки DB-WAXetr длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм при постоянной скорости газа-носителя (гелий марки «А») 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программируют от 80 °С (выдержка 2 мин) до 240 °С (выдержка 0 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Полное время хроматографирования составляет 10 мин. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов МСД составляют 250 °С, 150 °С и 230 °С, соответственно.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (основной и проверочный ионы ацетофенона – 105 и 77 а.е.м., соответственно). Время регистрации каждого иона составляло 50 мс.

2. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной среде

2.1 Принцип работы твердофазной микроэкстракции

Одним из наиболее современных и перспективных методов определения летучих органических соединений (ЛОС) в объектах окружающей среды является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [4,5]. ТФМЭ сочетает в себе процессы экстракции, концентрирования и очистки, а также отвечает современным принципам «зеленой» аналитической химии. Метод ТФМЭ основан на сорбции аналитов микрополимерным покрытием с последующей десорбцией в устройстве для ввода проб газового хроматографа (Рисунок 9). ТФМЭ представляет собой метод, который не требует растворителей и сочетает пробоотбор и пробоподготовку в один шаг. ТФМЭ основана на использовании волокна, длиной 1 см, из плавленого кварца с полимерным покрытием, который связан с плунжером и иглой из нержавеющей стали, установленной внутри. Тип соединений, отбираемых ТФМЭ, зависит от полярности и толщины экстракционного покрытия. Коммерчески доступные типы волокон позволяют экстрагировать широкий диапазон веществ [6].

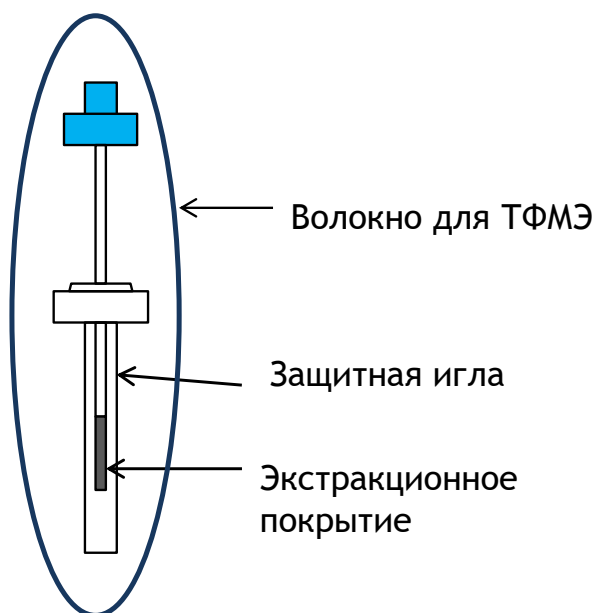


Рисунок 9 – Волокно для твердофазной микроэкстракции

Благодаря таким преимуществам, как простота в использовании и аппаратном оформлении, более низкие пределы обнаружения, высокая эффективность и точность, ТФМЭ успешно применяется для определения ЛОС в воде, воздухе, почве, продуктах питания и других объектах [3,7–9].

Задача данного этапа работы заключалась в оптимизации параметров десорбции с волокна ТФМЭ. Десорбция является одним из факторов, которые могут оказывать влияние на точность и воспроизводимость разрабатываемой методики. Экстракции ацетофенона проходит на сорбционное покрытие и проникает в поры сорбента. Для полной десорбции ацетофенона с волокна ТФМЭ необходимо оптимизировать температуру и время десорбции.

Оптимизацию типа сорбционного покрытия, температуры и продолжительности десорбции ацетофенона проводили на образцах воздуха с концентрацией ацетофенона 100 мкг/м^3 в виалах объемом 20 мл, герметично закрытых крышками с прокладками из политетрафторэтилена (ПТФЭ)/силикона. Образец воздуха с концентрацией ацетофенона 100 мкг/м^3 готовили путем введения 1 мкл стандартного раствора ацетофенона с концентрацией 2 нг/мкл в виалу объемом 20 мл.

2.2 Оптимизация типа сорбционного покрытия волокна твердофазной микроэкстракции для определения ацетофенона в воздушной среде

В настоящее время доступно 7 типов сорбционных покрытий ТФМЭ: полидиметилсилоксан (ПДМС), карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС),

полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ), полиакрилат (ПА), карбовакс/полиэтиленгликоль (КВ/ПЭГ), дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан (ДВБ/Кар/ПДМС) [10].

Согласно литературным данным, такие сорбционные покрытия для волокон, как: ДВБ/Кар/ПДМС [8], Кар/ПДМС [9], ПДМС [11], ПДМС/ДВБ [3] были успешно применены для качественного определения ацетофенона в воздушной среде над образцами из полимеров и водной вытяжке из материала на основе ПВХ/поликапролактон – поликарбона.

Сорбционное покрытие 85 мкм Кар/ПДМС для волокна ТФМЭ используется для экстракции летучих и низкомолекулярных аналитов различной полярности. Сорбционное покрытие 65 мкм ПДМС/ДВБ используется преимущественно для экстракции полуметучих соединений с более высокой молекулярной массой. Применение сорбционного покрытия 50/30 мкм ДВБ/Кар/ПДМС для ТФМЭ волокна возможно для соединений с широким диапазоном молекулярной массы и полярности, в то время как сорбционное покрытие 100 мкм ПДМС рекомендован для неполярных аналитов [10].

Таким образом, для оптимизации были выбраны следующие 4 типа сорбционных покрытий волокон ТФМЭ, ранее апробированных для качественного определения ацетофенона и рекомендуемых для экстракции аналитов различной полярности и молекулярного веса: 100 мкм ПДМС, 85 мкм Кар/ПДМС, 65 мкм ПДМС/ДВБ и 50/30 мкм ДВБ/Кар/ПДМС (Supelco, Bellefonte, США). Экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 10 мин при 25 °С (комнатная температура). Продолжительность десорбции составила 3 мин. На Рисунок 20 представлены хроматограммы ацетофенона, полученные различными типами волокон.

Площадь пика ацетофенона, полученная с использованием сорбционного покрытия ПДМС/ДВБ ТФМЭ волокна была в 1,3, 1,4 и 2,2 раза выше, чем сорбционными покрытиями ТФМЭ волокон ПДМС, ДВБ/Кар/ПДМС и Кар/ПДМС, соответственно (Рисунок 1). Наименьшие относительные стандартные отклонения (ОСКО) откликов ацетофенона были получены при использовании ПДМС (2,2%) и ПДМС/ДВБ (2,9%). Максимальное ОСКО (11,5%) получено при использовании ДВБ/Кар/ПДМС.

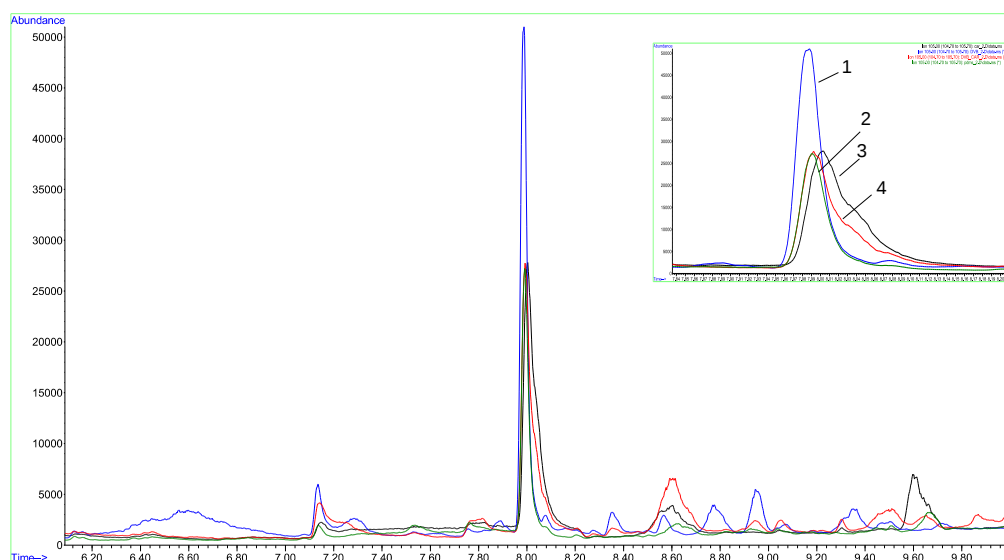


Рисунок 20 – Хроматограммы ацетофенона, полученные с использованием различных типов сорбционных покрытий ТФМЭ волокон: 1 – ПДМС/ДВБ; 2 – ПДМС; 3 – Кар/ПДМС; 4 – ДВБ/Кар/ПДМС

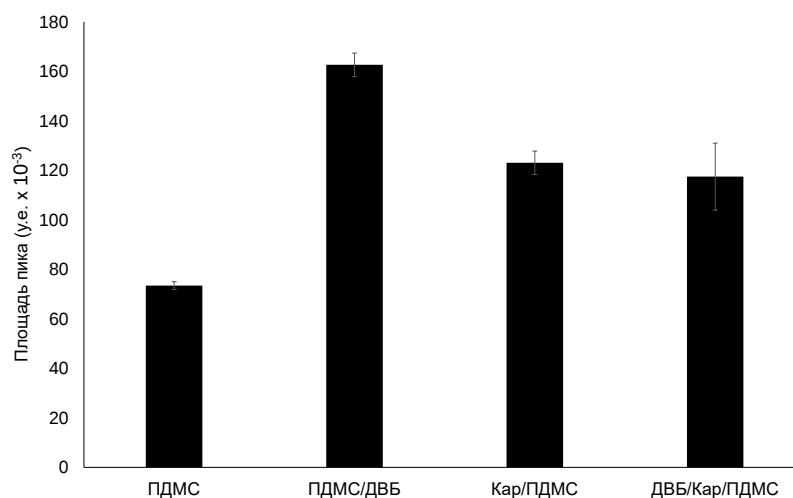


Рисунок 11 – Площади пиков ацетофенона, полученные с использованием различных типов ТФМЭ волокон

Кроме того, пики, полученные с помощью Кар/ПДМС и ДВБ/Кар/ПДМС, были менее симметричными, чем пики, полученные с использованием ПДМС/ДВБ и ПДМС (Рисунок 32). Коэффициенты асимметрии для пиков, полученных с Кар/ПДМС и ДВБ/Кар/ПДМС, составили $2,9 \pm 0,3$ и $3,5 \pm 0,3$ и для пиков, полученных ПДМС/ДВБ и ПДМС, были равны $1,5 \pm 0,2$ и $1,5 \pm 0,1$.

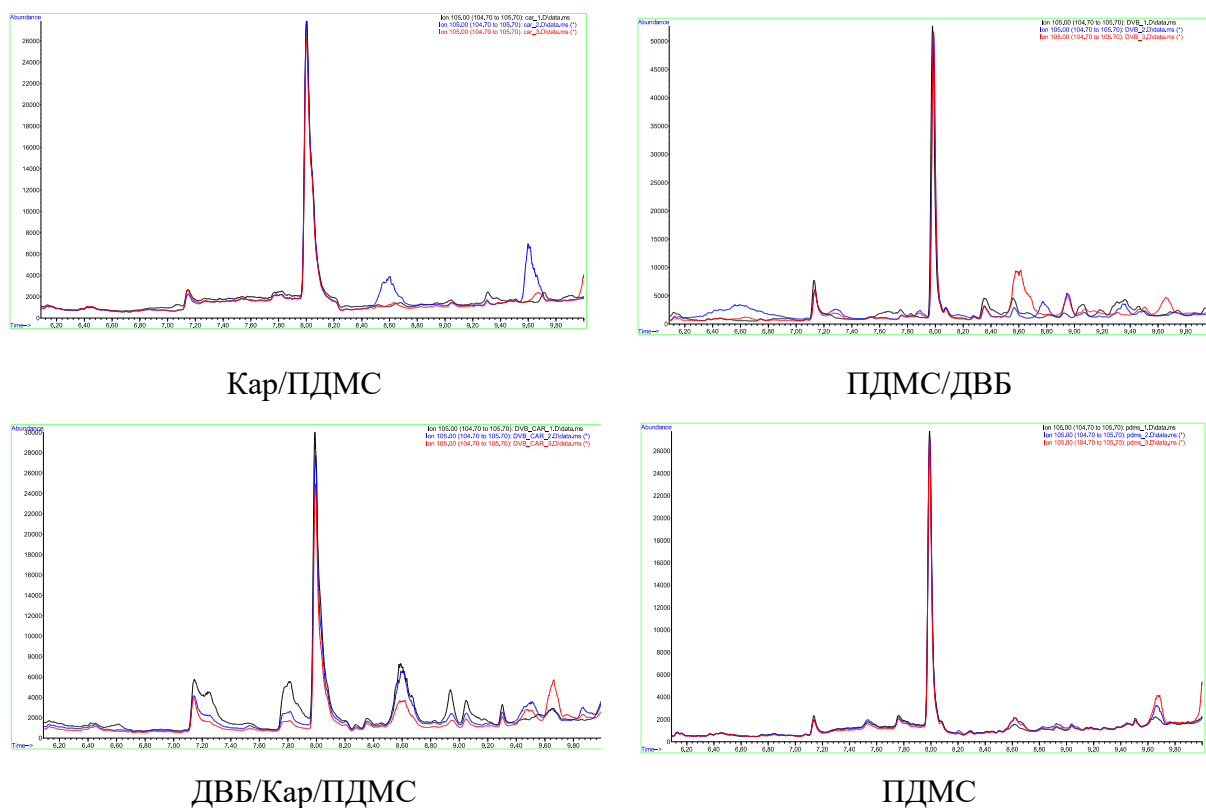


Рисунок 32 – Хроматограммы ацетофенона, полученные различными типами волокон ТФМЭ

Волокна ТФМЭ с сорбционными покрытиями ПДМС/ДВБ и ПДМС были выбраны для дальнейшего сравнения количественных характеристик метода. Для сравнения двух волокон были построены калибровочные кривые и определены пределы обнаружения (ПО) и пределы количественного определения (ПКО). Для определения предела обнаружения и предела количественного определения был использован метод, который рекомендуется при использовании хроматографических методов анализа. Предел обнаружения был рассчитан по следующему уравнению:

$$ПО = \frac{C \times 3}{S/N} \quad (1)$$

где,

C – минимальная концентрация калибровочной кривой, мкг/м^3 ;

S/N – соотношение сигнала к шуму на хроматограмме, полученной при анализе минимальной концентрации калибровочной кривой.

Расчет предела количественного определения проводили с использованием уравнения:

$$\text{ПКО} = \frac{C \times 10}{S/N} \quad (2)$$

Характеристики калибровочных кривых, которые необходимы для проведения расчетов ПО и ПКО представлены в Таблица 1.

Таблица 1 – Характеристики хроматограмм

Тип волокна	C (мкг/м ³)	S/N	ПО	ПКО
ПДМС	5	72,4	0,21	0,69
ПДМС/ДВБ	5	215	0,07	0,23

По результатам проведенных анализов, была получена калибровочная кривая ацетофенона в воздушной среде с помощью волокна 100 мкм ПДМС (Рисунок 43). Калибровочная кривая была линейна в диапазоне исследованных концентраций с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,9861$. ПО и ПКО ацетофенона в воздушной среде для волокна ПДМС составили 0,21 и 0,69 мкг/м³, соответственно.

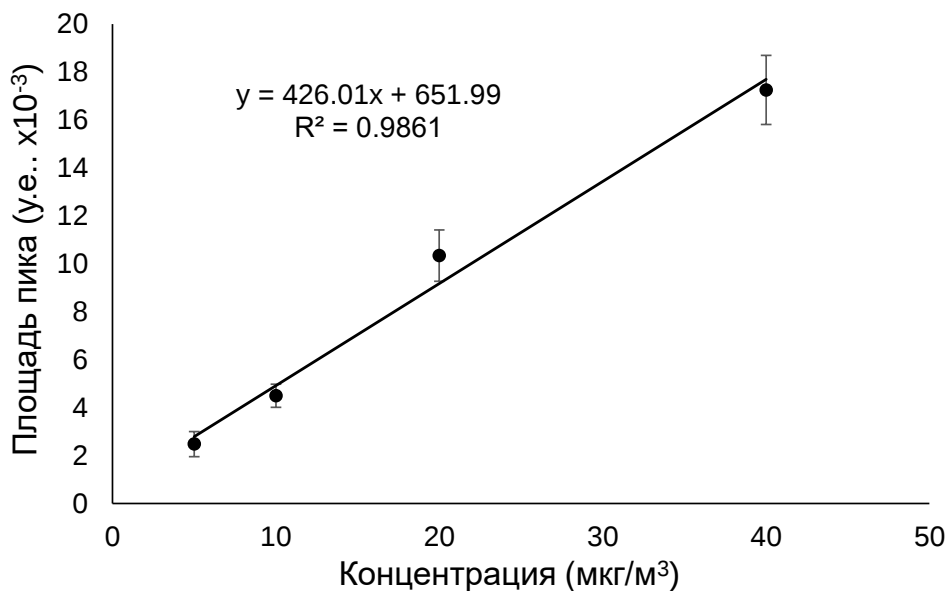


Рисунок 43 – Калибровочная кривая ацетофенона, полученная с помощью волокна ПДМС

Линейность калибровочной кривой, полученной волокном ПДМС/ДВБ, составила $R^2=0,9974$ (Рисунок 54). ПО и ПКО ацетофенона в воздушной среде для волокна ПДМС/ДВБ составили 0,07 и 0,23 мкг/м³, соответственно.

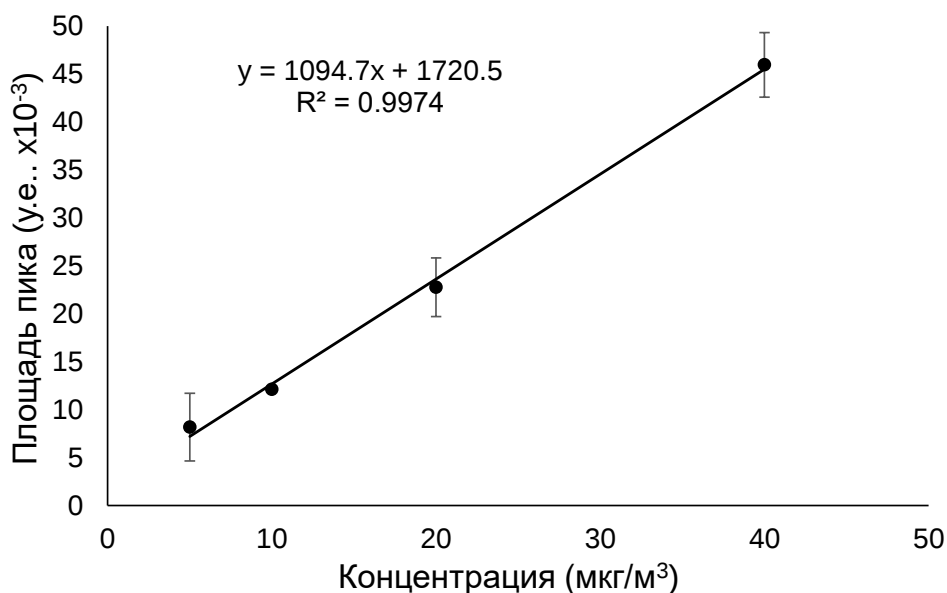


Рисунок 54 – Калибровочная кривая ацетофенона, полученная с помощью волокна ПДМС/ДВБ

Отклики ацетофенона, полученные при экстракции волокном ПДМС/ДВБ были выше в 2-3 раза откликов, полученных волокном ПДМС. Также, ПО и ПКО волокна ПДМС/ДВБ были ниже в 3 раза, чем волокна ПДМС. Исходя из полученных данных, оптимальным типом сорбционного покрытия волокна ТФМЭ был выбран ПДМС/ДВБ.

2.3 Оптимизация параметров десорбции ацетофенона с волокна для твердофазной микроэкстракции

Для проведения полной десорбции ацетофенона с волокна ТФМЭ необходимо оптимизировать температуру и время десорбции. Для проведения оптимизации температуры десорбции варьировали от 160 до 240 °С. Максимальная температура 240 °С была выбрана в соответствии с рекомендуемой производителем температурой использования волокна 65 мкм ПДМС/ДВБ. Время активации продувки инжектора составляло 4 мин, время десорбции – 3 мин, глубина погружения волокна в устройство для ввода пробы ГХ – 4 см.

Площади пиков ацетофенона, полученных при температурах десорбции от 160 до 240 °С были проанализированы с помощью дисперсионного анализа ANOVA (Minitab 19).

Minitab используется для управления данными, планирования эксперимента, статистической обработки полученных результатов, многомерного анализа (факторный, кластерный анализы) и для улучшения процесса оптимизации различных параметров. Результаты анализа показали, что площади пиков при температурах от 160 до 220 °С различаются незначительно. При увеличении температуры десорбции с 200 до 240 °С площадь пика ацетофенона постепенно уменьшается (Рисунок 5). Относительные стандартные отклонения (ОСКО) откликов ацетофенона при температурах десорбции от 160 до 240 °С варьировались от 0,8% до 12%.

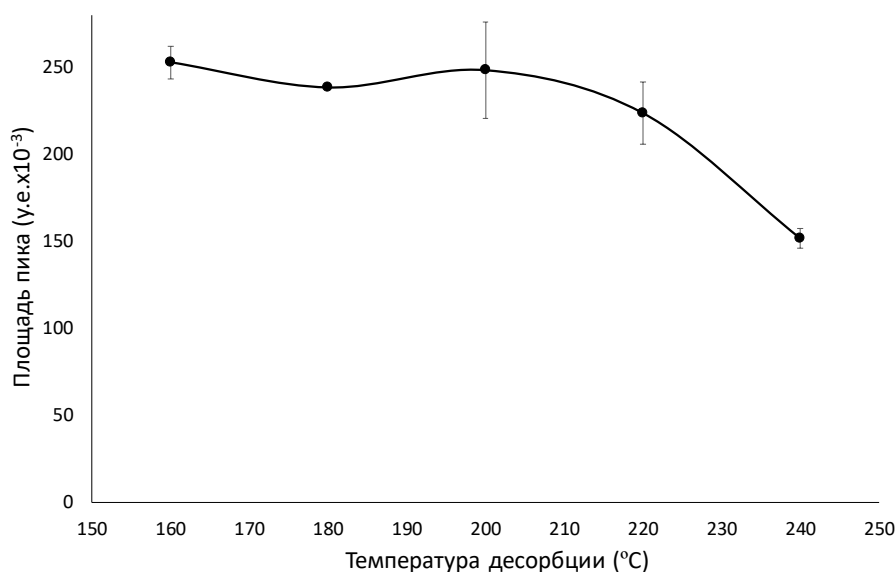


Рисунок 15 – Влияние температуры десорбции на площадь пика ацетофенона

Максимальное ОСКО наблюдается при температуре десорбции 240 °С. Минимальное значение ОСКО (0,8%) было получено при температуре десорбции 180 °С. При 160 °С происходит наложение пиков между ацетофеноном и соединением со схожим основным ионом (например, триметилбензолы с 105 а.е.м), который может находиться в образцах воздуха или воды. Наложение пиков влияет на точность результатов. Увеличение температуры десорбции до 180 °С и выше приводит к разделению пика мешающего аналита от пика ацетофенона, а также позволяет улучшить форму пика (Рисунок 6). Исходя из полученных данных, 220 °С было выбрано в качестве оптимальной температуры десорбции ацетофенона с волокна 65 мкм ПДМС/ДВБ.

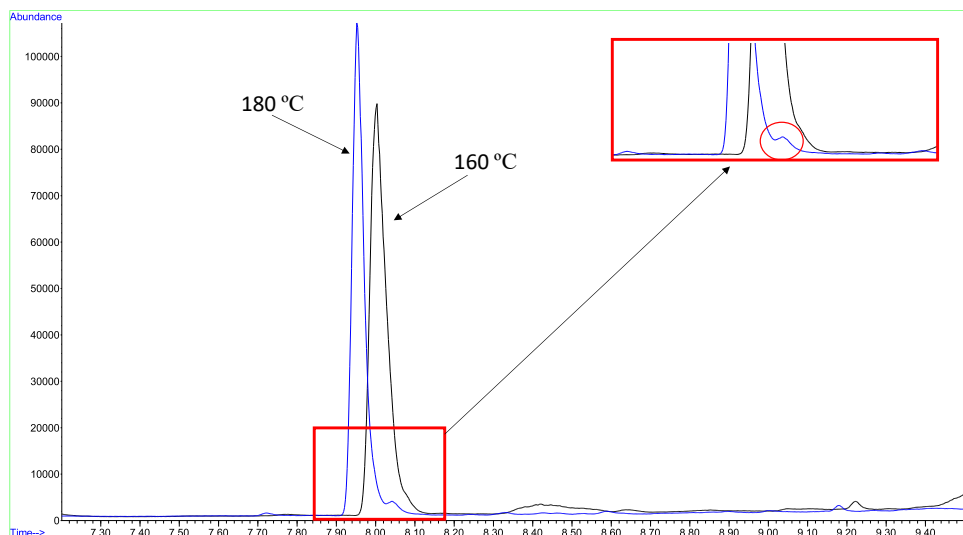


Рисунок 16 – Влияние температуры десорбции на разделение и форму пика

Для оптимизации времени десорбции были выбраны следующие уровни: 30 с, 1, 2, 3 и 4 мин. Время активации продувки инжектора варьировалось в зависимости от времени десорбции и составило 90 с, 2, 3, 4 и 5 мин, соответственно. Площади пиков ацетофенона, полученных при временах десорбции от 30 с до 4 мин были проанализированы с помощью дисперсионного анализа ANOVA (Minitab 19). Результаты анализа показали, что площади пиков различаются незначительно (Рисунок 17Рисунок). ОСКО откликов ацетофенона варьировались от 0,4 до 6,6%, что является приемлемым отклонением при использовании метода твердофазной микроэкстракции.

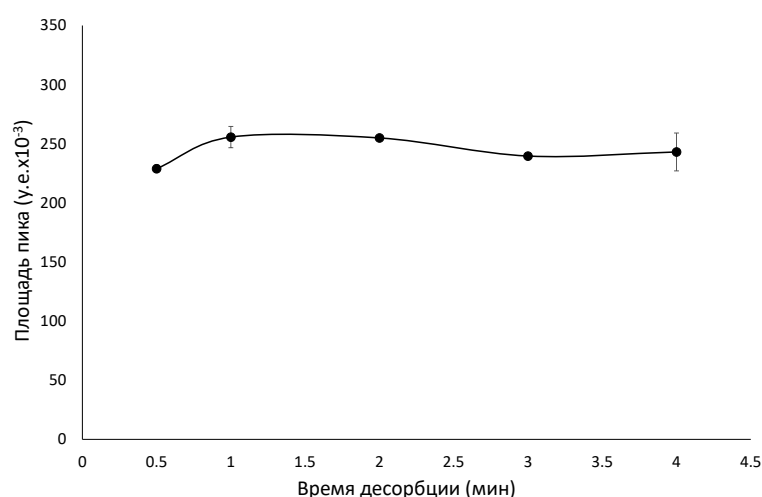


Рисунок 17 – Влияние времени десорбции на площадь пика ацетофенона

Согласно полученным результатам, 3 мин было выбрано оптимальным для времени десорбции ацетофенона с волокна 65 мкм ПДМС/ДВБ.

2.4 Оптимизация параметров экстракции ацетофенона из воздушной среды с помощью твердофазной микроэкстракции

Оптимизация параметров, которые влияют на эффективность экстракции волокном ТФМЭ заключается в оптимизации времени и температуры экстракции. Согласно разделу 2.2, оптимальным сорбционным покрытием волокна ТФМЭ для определения массовой концентрации ацетофенона является 65 мкм ПДМС/ДВБ. При оптимизации времени, экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 1, 3, 5, 10, 20 и 30 мин при 25 °С (комнатная температура). Оптимальным временем экстракции достигается при равновесии между воздушной фазой и покрытием волокна. Скорость уравнивания на стадии экстракции зависит от объема сосуда, коэффициента диффузии аналита и константы его распределения между покрытием и воздухом [12]. По результатам экспериментов для ПДМС/ДВБ волокна равновесие достигается через 10 мин после начала экстракции (Рисунок 18). Следовательно, 10 мин экстракции было выбрано как оптимальное время.

Следующим параметром, который может оказывать влияние на процесс экстракции волокном ТФМЭ является температура экстракции. Экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 10 мин при различных температурах: 25 (комнатная температура), 30, 40 и 50 °С. Температуру экстракции контролировали с помощью агитатора, установленного в качестве модуля к автосамплеру. Вместо агитатора, температуру экстракции можно контролировать с помощью любого термостатирующего устройства.

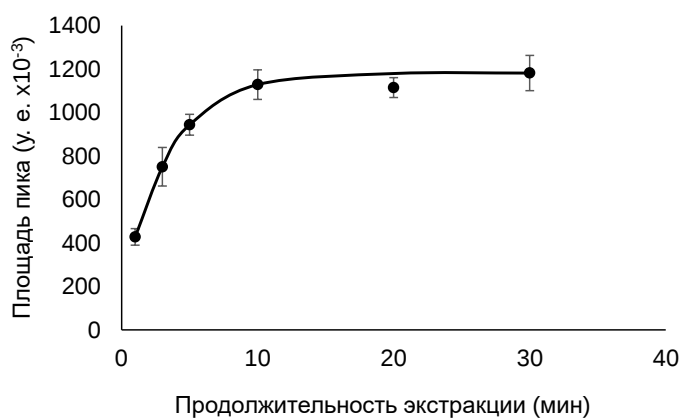


Рисунок 18 – Влияние продолжительности экстракции с использованием ТФМЭ волокна ПДМС/ДВБ на отклик ацетофенона

Согласно полученным результатам, отклики ацетофенона в зависимости от температуры (25, 30 и 40 °С) отличались незначительно (Minitab 19, Anova, Tukey test, $p > 0.05$). Дальнейшее увеличение температуры до 50 °С приводит к уменьшению отклика ацетофенона в 1,3 раза по сравнению с откликом, полученным при 25 °С. Данная разница откликов является статистически значимой (Minitab 19, Anova, Tukey тест, Рисунок 19).

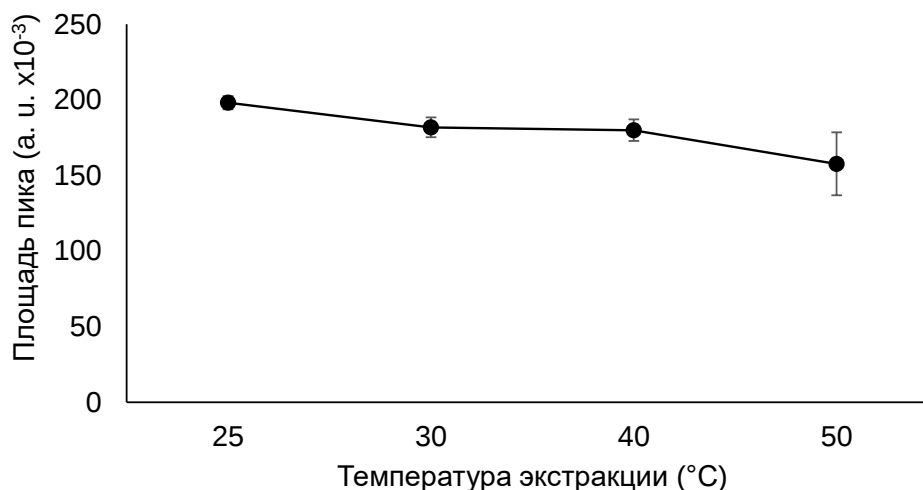


Рисунок 19 – Влияние температуры экстракции ацетофенона в образцах воздуха на его отклики

В тоже время, отклики ацетофенона при 30, 40 и 50 °С отличались не значительно (Minitab 19, Anova, Tukey тест). Исходя из полученной хроматограммы (Рисунок 20) можно сделать вывод, что температура экстракции обратно пропорциональна откликам ацетофенона (площади пика). Увеличение температуры экстракции приводит к увеличению скорости движения молекул в воздушной среде. Так как волокно для ТФМЭ находится в зоне нагрева, то скорость десорбции аналита с волокна увеличивается, что может приводить к уменьшению отклика ацетофенона. Таким образом, оптимальным значением температуры экстракции ацетофенона для воздушных образцов является комнатная температура 25 °С. Данная температура позволит автоматизировать определение ацетофенона в воздушных средах, так как исключается необходимость использования термостатированного устройства.

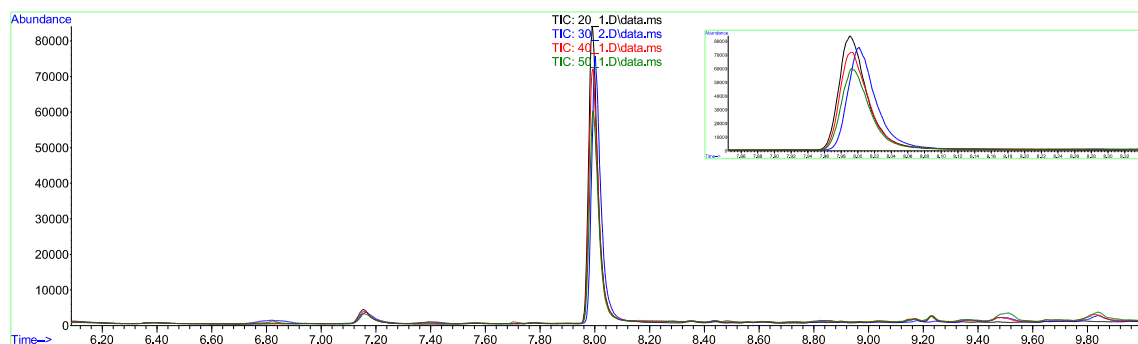


Рисунок 20 – Хроматограммы ацетофенона, полученные при разных температурах экстракции

2.5 Получение калибровочной зависимости

Для получения калибровочной зависимости были приготовлены стандартные газовые растворы с различной концентрацией ацетофенона. Газовые растворы с заданной концентрацией готовили путем введения 1 мкл стандартного раствора ацетофенона в 20 мл виалу. В процессе получения калибровки был установлен линейный диапазон разработанной методики, который составил от 1 до 1000 мкг/м³ (Рисунок 21). Стандартные растворы ацетофенона с концентрациями 0,02, 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2, 10 и 20 нг/мкл вводили в виалу для получения газовых образцов с концентрациями 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 500 и 1000 мкг/м³, соответственно. Все концентрации были проанализированы согласно оптимизированным параметрам в трех параллельных измерениях. Полученная калибровочная кривая линейна в заданном диапазоне концентраций с $R^2 = 0,9998$.

Относительные среднеквадратичные отклонения варьировались от 0,5 % до 5,0 % между параллельными измерениями калибровочных стандартов. Предел обнаружения и предел количественного определения для разработанного метода составили 0,01 и 0,04 мкг/м³, соответственно и были рассчитаны по уравнениям (1) и (2).

Полученная калибровочная зависимость отличается высокой линейностью по сравнению с результатами метода, разработанного Ruiz-Jimenez и др. [13], где линейность для ацетофенона составила для покрытия MCM-41 модификации Arrow – $R^2=0,994-0,997$ и покрытия модификации in tube – $R^2=0,994-0,999$. Однако, полученный предел обнаружения (0,01 мкг/м³) разработанной методики ниже предела обнаружения метода МУ 1649-77 Колориметрический метод определения ацетофенона в воздухе [14] (Таблица 2).

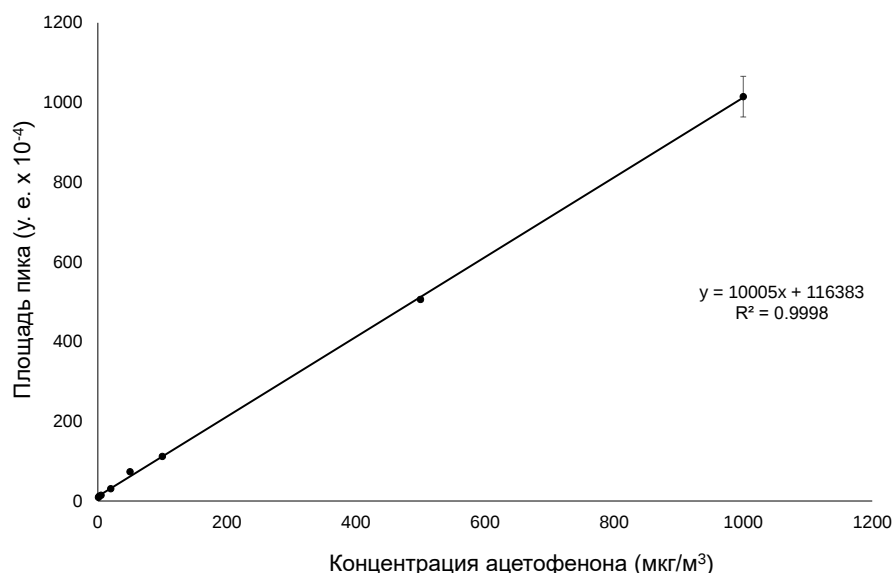


Рисунок 21 – Калибровочная зависимость ацетофенона в воздушной среде

Таблица 2 – Сравнение характеристик разработанных методик определения ацетофенона

Метод пробоподготовки	Метод анализа	Предел обнаружения	Источник
1	2	3	4
Отбор проб проводят путем аспирации воздуха через жидкий поглотитель (этиловый спирт)	Колориметрическое определение	1 мг/м ³ (в воздухе) 1 мкг в анализируемом объеме раствора	МУ 1649-77 [14]
Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки с сорбентом Тенакс GC с последующим криофокусированием и термической десорбцией	ГХ-МС	0,009 мкг	МУК 4.1.618-96 [15]
Отбор проб осуществляется на сорбционные трубки Тенакс GC с последующей десорбцией смесью растворителей изопропанол: сероуглерод (5:95)	ГХ-ПИД	20,6 нг/ввод	Метод OSHA PV2003 [16]
Твердофазная микроэкстракция волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ	ГХ-МС	0,01 мкг/м ³	Данное исследование

3. Разработка методики на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации ацетофенона в водной среде

Оптимизацию типа сорбционного покрытия волокна ТФМЭ и параметров экстракции ацетофенона из водных образцов проводили с использованием водных растворов объемом 5 и 10 мл с концентрацией ацетофенона 10 мкг/л, приготовленных в виалах объемом 20 мл, герметично закрытых крышками с прокладками из политетрафторэтилена (ПТФЭ)/силикона.

3.1 Оптимизация типа сорбционного покрытия волокна твердофазной микроэкстракции для определения ацетофенона в водной среде

Согласно полученным результатам в разделе 2.2, сорбционные покрытия 85 мкм Кар/ПДМС и 50/30 мкм ДВБ/Кар/ПДМС продемонстрировали несимметричные пики и меньшие отклики ацетофенона. Исходя из полученных данных, было принято решение проводить оптимизацию типа сорбционного покрытия волокна ТФМЭ для определения ацетофенона в водной среде только с помощью двух типов волокон (100 мкм ПДМС и 65 мкм ПДМС/ДВБ). Выбор типа сорбционного покрытия проводили при ранее оптимизированных параметрах ГХ-МС.

Для сравнения типов сорбционных покрытий волокон ТФМЭ были получены профили экстракции ацетофенона. Экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 3, 5, 10, 20 и 30 мин при 25 °С (комнатная температура). Десорбцию ацетофенона с волокна проводили при температуре 220 °С в течение 1 мин.

По результатам анализа водных образцов, отклики ацетофенона, полученные ПДМС/ДВБ при 3, 5, 10, 20 и 30 мин экстракции были выше в 1,8, 1,9, 2,4, 3,6, 4,0 и 8,4 раза, соответственно, чем с ПДМС (Рисунки 22-23).

Относительные стандартные отклонения откликов ацетофенона, полученных при использовании ПДМС составили 1,7-5,6% и для ПДМС/ДВБ – 1,5-8,2%. Согласно, полученным результатам, для количественного определения ацетофенона в водных образцах оптимальным волокном является ПДМС/ДВБ, так как более высокие отклики обеспечивают более низкие значения пределов.

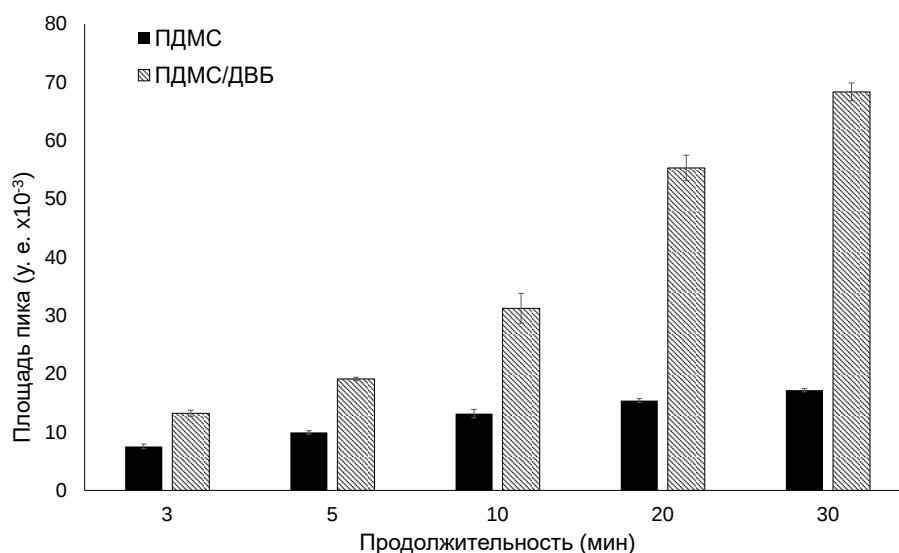


Рисунок 22 – Отклики ацетофенона, полученные при тестирование водных образцов

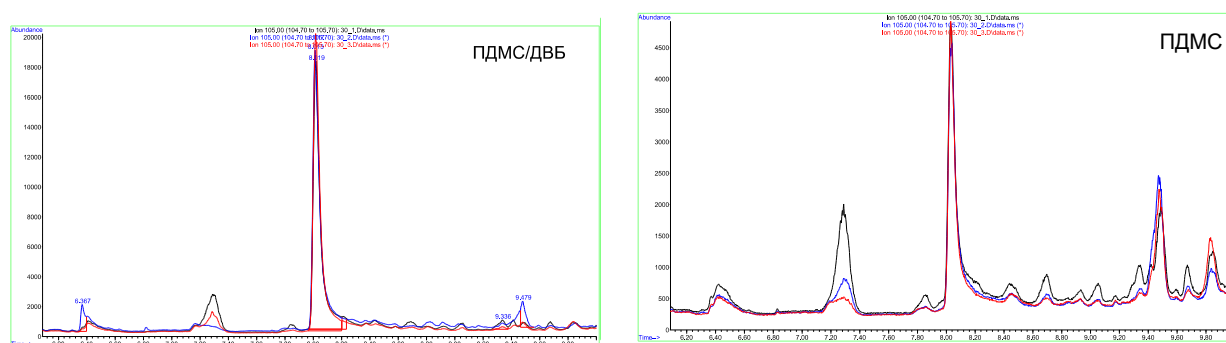


Рисунок 23 – Хроматограммы ацетофенона

3.2 Оптимизация параметров экстракции ацетофенона из водной среды с помощью твердофазной микроэкстракции

В данном разделе была проведена оптимизация температуры и времени экстракции ацетофенона сорбционным покрытием 65 мкм ПДМС/ДВБ волокна ТФМЭ. Эксперименты по оптимизации температуры ТФМЭ проводились при 30, 40, 50, 60 и 70 °С с использованием водных образцов с концентрацией 10 мкг/л. Для приготовления водных образцов в мерную колбу на 100 мл вносили 10 мкл стандартного раствора ацетофенона в метаноле с концентрацией 100 нг/мкл. Далее мерную колбу доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. 5 мл полученного раствора переносили пипет-дозатором в 20 мл виалу для парового анализа. Далее виала закрывалась предварительно кондиционированной крышкой с политетрафторэтиленовой прокладкой. Экстракцию проводили вручную в течение 10 мин. В качестве соли (для увеличения извлечения ацетофенона) добавляли хлорид натрия массой 1,5 г в образец объемом 10 мл

для получения насыщенного раствора соли. Перемешивание проводили в агитаторе при 500 оборотах в минуту. Продолжительность преинкубации для всех анализов составила 5 мин. Десорбцию ацетофенона из волокна проводили при температуре 220 °С в течение 3 мин.

Согласно полученным результатам, отклики ацетофенона в зависимости от температуры экстракции отличались значительно (Minitab 19, Anova, Tukey test, $p > 0.05$). Температуры экстракции 50 и 60 °С отличались незначительно и находились в одной статистической группе. Увеличение температуры экстракции до 70 °С приводит к уменьшению откликов ацетофенона на 16% (Рисунок 24). Это может быть вызвано тем, что высокая температура экстракции приводит к увеличению скорости десорбции ацетофенона с поверхности волокна по сравнению со скоростью экстракции. ОСКО откликов ацетофенона при всех температурах экстракции варьировались от 3,1 до 5,5%.

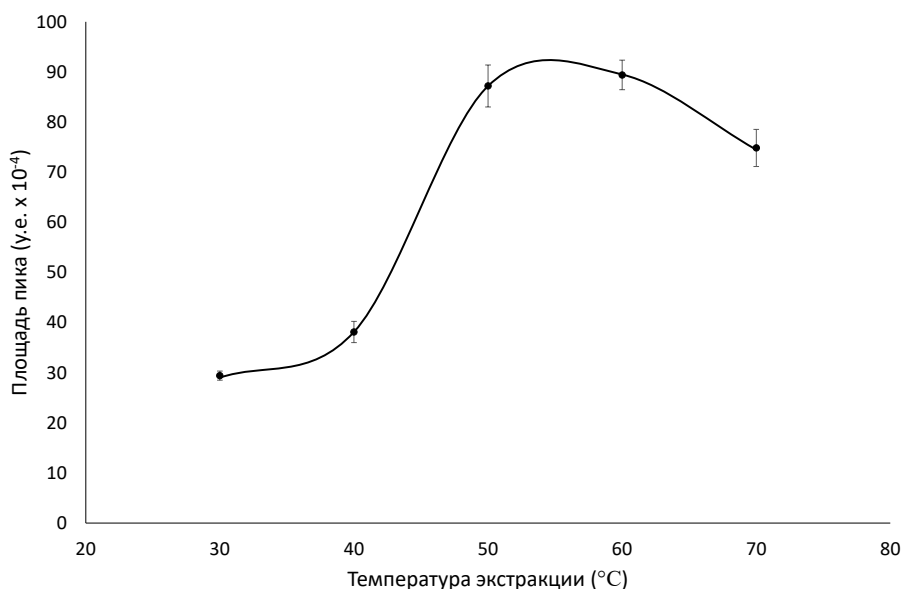


Рисунок 24 – Влияние температуры экстракции на отклик ацетофенона

Площадь пика ацетофенона увеличилась в 3 раза при увеличении температуры экстракции с 30 до 60 °С (Рисунок 25). Таким образом, оптимальным значением температуры экстракции ацетофенона для водных образцов является 60 °С.

Для оптимизации времени экстракции была приготовлена серия образцов воды с концентрацией ацетофенона 10 мкг/л. Экстракция ТФМЭ волокном проводилась при комнатной температуре – 20°С, без перемешивания, контроля pH и добавления соли.

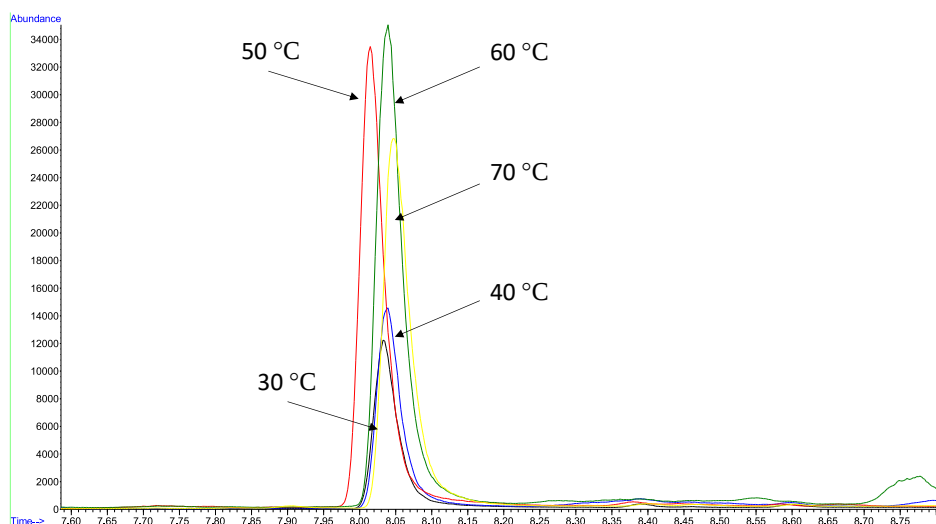


Рисунок 25 – Хроматограммы ацетофенона, полученные при разных температурах экстракции

Оптимизация времени экстракции ацетофенона из водных образцов проводилась при 3, 5, 10, 20, 30 и 45 мин. Каждое время экстракции было проанализировано в трех параллельных измерениях для контроля воспроизводимости результатов. Согласно полученным данным, была построена зависимость площади пика ацетофенона от времени экстракции 65 мкм ПДМС/ДВБ волокна для ТФМЭ (Рисунок 26). Из полученной зависимости площади пика ацетофенона от времени экстракции следует, что отклик аналита минимального времени экстракции (3 мин) увеличивается в 1,4, 2,4, 4,2, 5,2 и 8,5 раз для 5, 10, 20, 30 и 45 мин, соответственно.

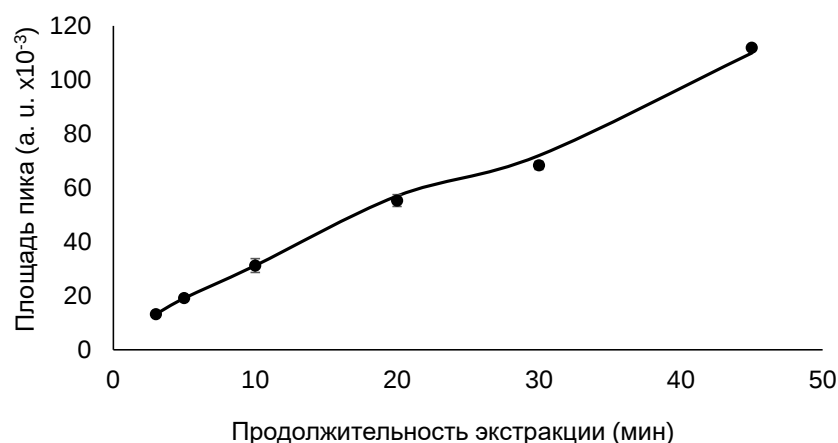


Рисунок 26 – Зависимость площади пика от времени экстракции водных образцов содержащий ацетофенон с концентрацией 10 мкг/л

При 45 мин экстракции равновесие между газовой фазой, водным образцом и сорбционным покрытием не наступает. Для того чтобы ускорить процесс экстракции необходимо оптимизировать такие параметры как перемешивание (скорость перемешивания), ионная сила раствора (добавление соли – сильной кислоты и сильного основания), температура экстракции, время преинкубации пробы, pH водного образца (для перевода аналита из кислотной или основной формы (ионной) в молекулярную для лучшего извлечения).

3.3 Оптимизация параметров пробоподготовки и увеличение эффективности извлечения ацетофенона из водной среды

Для дизайна экспериментов по оптимизации параметров пробоподготовки и экстракции ацетофенона из водных образцов было использовано программное обеспечение Minitab (Minitab 19, США), которое позволяет учесть влияние не только каждого фактора, но и их совокупность влияния параметров. Minitab используется для управления данными, планирования эксперимента, статистической обработки полученных результатов, многомерного анализа (факторный, кластерный анализы) и для улучшения процесса оптимизации различных параметров.

Для планирования эксперимента было использовано программное обеспечение Minitab в режиме дробного факторного дизайна. Следующие три параметра были оптимизированы:

- объем образца: 5 и 10 мл;
- с перемешиванием (500 об. мин.) и без перемешивания;
- с добавкой соли (NaCl) и без добавки соли.

В результате в программном обеспечении было сгенерировано 8 различных вариаций параметров, которые охватывают все диапазоны оптимизируемых параметров (Таблица 3). Полученные 8 вариаций трех параметров были проанализированы в трех параллелях. Для оптимизации параметра перемешивания было проанализировано 24 водных образца.

Эксперименты по оптимизации перемешивания проводились с использованием водных образцов объемом 5 мл и 10 мл с концентрацией 10 мкг/л, приготовленных в виалах объемом 20 мл, герметично закрытых крышками с прокладками из ПТФЭ/силикона. Экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 10 мин при 30 °С. В качестве соли добавляли хлорид натрия массой 0,8 г в образец объемом 5 мл и 1,5 г в образец объемом 10 мл для получения насыщенного раствора соли. Перемешивание

проводили в агитаторе при 500 оборотах в минуту. Продолжительность преинкубации для всех анализов составила 5 мин и температура – 30 °С.

Таблица 3 – Дизайн экспериментов по оптимизации параметров экстракции ацетофенона в водных образцах

№	Добавка соли NaCl	Перемешивание 500 об. мин.	Объем образца, мл
1	да	да	5
2	да	да	10
3	да	нет	5
4	да	нет	10
5	нет	да	5
6	нет	да	10
7	нет	нет	5
8	нет	нет	10

Статистический анализ полученных данных провели с использованием программного обеспечения Minitab, где были получены зависимости влияния каждого параметра по отдельности и их комбинаций на отклик ацетофенона. Степень влияния всех параметров на отклик ацетофенона показана на диаграмме Парето (Рисунок 27) и в таблице 4. Диаграмма Парето показывает распределение влияния изучаемых факторов (параметров) на результаты и позволяет определить наиболее важный фактор, который оказывает наибольшее влияние.

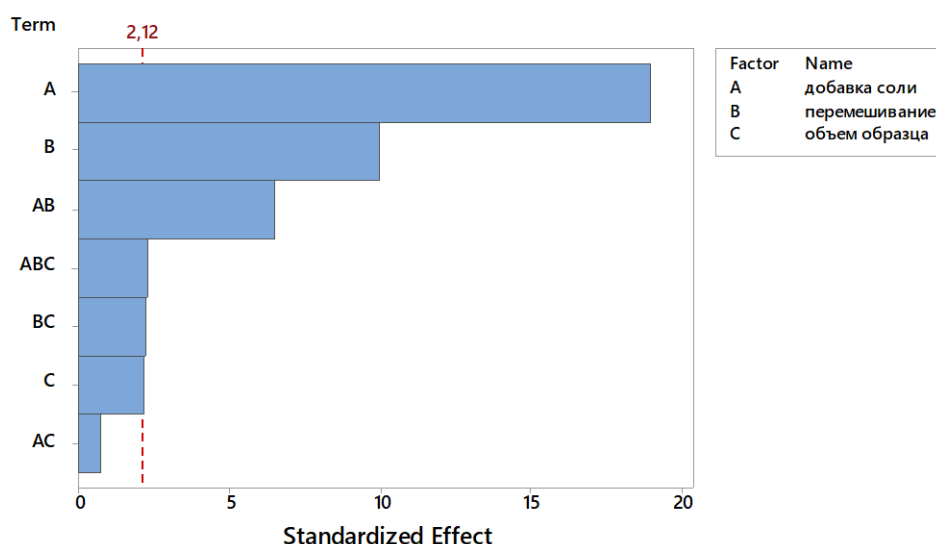


Рисунок 27 – Степень влияния параметров на отклик ацетофенона

Согласно полученным результатам, на отклик ацетофенона статистически значительно влияло добавка соли, объем образца, перемешивание ($p < 0,05$, Таблица 4) и

комбинация параметра перемешивания с добавкой соли ($p < 0,05$, Таблица 4) и с объемом образца ($p = 0,041$, Таблица 4). Проведение перемешивания при экстракции позволило увеличить отклик ацетофенона на 37% (Рисунок 28, перемешивание). Добавка соли при экстракции позволила увеличить отклик ацетофенона на 39% (Рисунок 28, добавка соли). Комбинация параметров добавка соли и объем образца влияла незначительно ($p = 0,461$).

Таблица 4 – Степень влияния параметров на отклик ацетофенона

Модель	p-Value
Влияние параметров:	$<<0,05$
добавка соли	$<<0,05$
Перемешивание	$<<0,05$
объем образца	0,043
Взаимодействие следующих 2 параметров:	$<<0,05$
добавка соли*перемешивание	$<<0,05$
добавка соли*объем образца	0,461
перемешивание*объем образца	0,041
Взаимодействие следующих 3 параметров:	0,034
добавка соли*перемешивание*объем образца	0,034

Изменение объема водного образца с 5 до 10 мл увеличило отклики ацетофенона на 9,6% (Рисунок 28, объем образца). По сравнению с другими параметрами экстракции водных образцов объем оказывает наименьшее влияние.

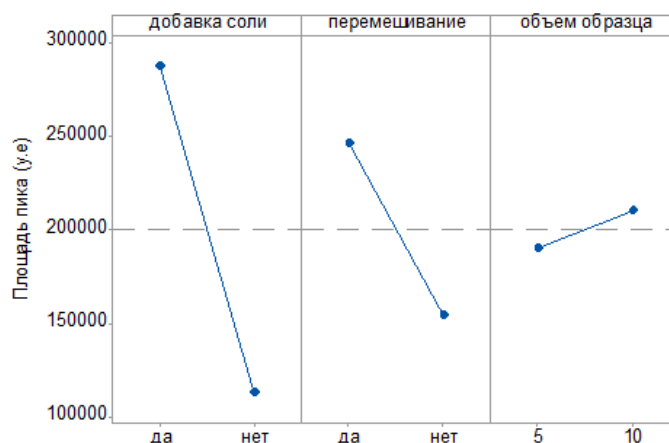


Рисунок 28 – Влияние параметров перемешивания, добавление соли и объема образца в воде на отклики ацетофенона

Комбинация перемешивания и добавки соли при экстракции позволило увеличить отклик ацетофенона в 3,7 раз (Рисунок 29 и 30, добавка соли*перемешивание).

Комбинация перемешивания и увеличения объема образца увеличила отклик на 15% (Рисунок 29, перемешивание*объем образца). Комбинация двух параметров, таких как добавка соли и объем образца позволила увеличить отклик ацетофенона на 9% (Рисунок 29, добавка соли*объем образца).

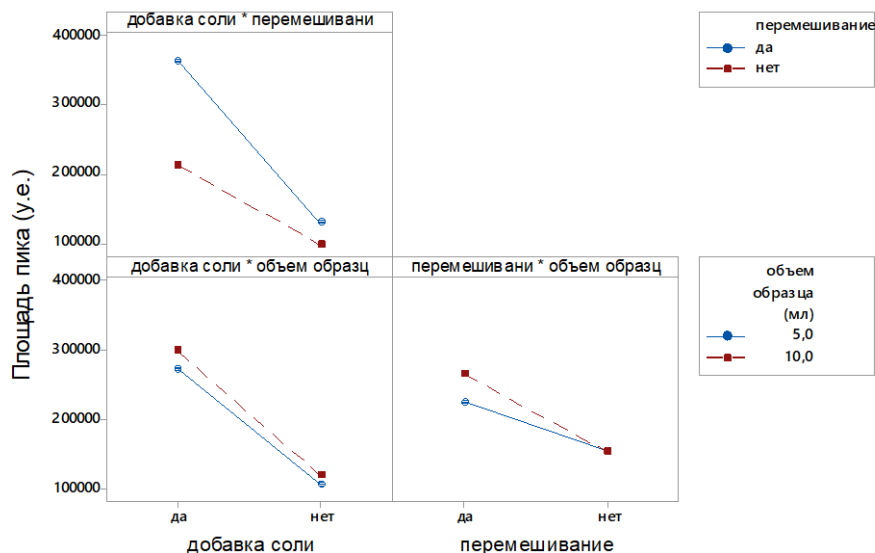


Рисунок 29 – Влияние комбинации параметров перемешивания и добавки соли

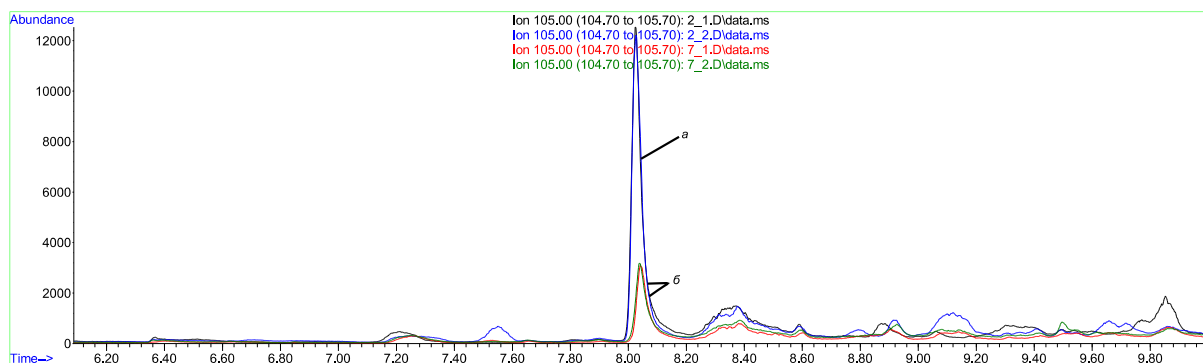


Рисунок 30 – Хроматограммы ацетофенона, полученные при проведении экстракции с перемешиванием и добавкой соли (а) и без перемешивания и добавкой соли (б)

При анализе водных образцов объемом 10 мл ОСКО варьировались от 5,9% до 14,7%, в то время как ОСКО для 5 мл составляли 2,0-7,3%. Таким образом, перемешивание и добавка соли являются необходимыми параметрами для проведения инкубации и экстракции водных образцов для количественного определения ацетофенона. Для определения оптимального объема образца необходимо сравнить отклики аналитов

при оптимизированных условиях. Также, было проведена оценка влияния концентрации соли на отклик ацетофенона при использовании объемов образца 5 и 10 мл.

Экстракцию проводили с помощью автосамплера в течение 10 мин при 60 °С. В качестве соли добавляли хлорид натрия. Концентрации соли в водных образцах составили 0,15, 0,25 и 0,35 г/мл. Перемешивание проводили в агитаторе при 500 оборотах в минуту. Продолжительность преинкубации для всех анализов составила 5 мин и температура – 60 °С. Десорбцию ацетофенона с волокна проводили при температуре 220 °С в течение 3 минут.

По результатам эксперимента увеличение концентрации соли с 0,15 до 0,25 и 0,35 г/мл приводило к увеличению отклика в 1,5 и 2,3 раза для водного образца объемом 5 мл и в 1,8 и 3 раза для образца объемом 10 мл. При этом максимальный отклик был получен при использовании 10 мл водного образца и концентрации соли – 0,35 г/мл (Рисунок 31).

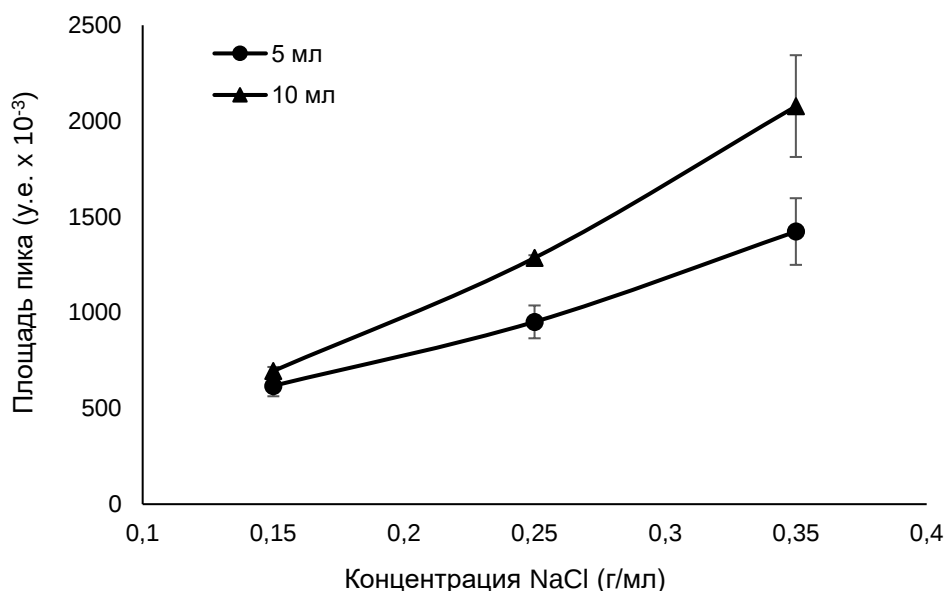


Рисунок 31 – Влияние концентрации соли в водном образце на отклики ацетофенона

Таким образом, увеличение ионной силы раствора путем увеличения концентрации соли позволило увеличить отклик ацетофенона. По результатам проведенных экспериментов, оптимальными условиями для проведения экстракции ацетофенона являются: объемом водного образца 10 мл с концентрацией соли 0,35 г/мл.

3.4 Повторная оптимизация времени экстракции ацетофенона из водной среды при оптимизированных условиях пробоподготовки

По результатам экспериментов раздела 3.2 было определено, что после 45 мин экстракции равновесие между газовой фазой и покрытием ТФМЭ не наступает, так как из водного образца продолжается переход ацетофенона в газовую фазу. После оптимизации условий пробоподготовки (раздел 3.3), которые влияют на эффективность извлечения ацетофенона из водной среды, была повторно проведена оптимизация времени экстракции. Оптимизация проводилась с помощью водного раствора с концентрацией ацетофенона 10 мкг/л при перемешивании; объем водной среды составлял 10 мл; концентрация соли – 0,35 г/мл; температура экстракции и преинкубации – 60 °С; время преинкубации – 5 мин. Увеличение времени экстракции с 5 до 20 мин приводит к увеличению отклика ацетофенона (Рисунок 32). После 20 мин экстракции достигается равновесие, и кривая выходит на плато. Исходя из полученных данных, оптимальным временем экстракции ацетофенона сорбционным покрытием 65 мкм ПДМС/ДВБ волокна ТФМЭ из водных образцов является 20 мин.

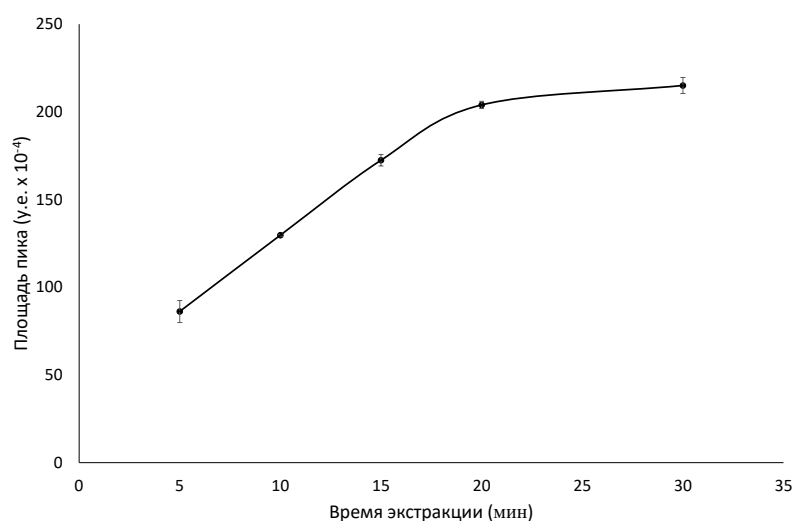


Рисунок 32 – Зависимость площади пика от времени экстракции водных образцов содержащий ацетофенон с концентрацией 10 мкг/л

3.5 Получение калибровочной зависимости

Для получения калибровочной зависимости были приготовлены стандартные водные растворы с различной концентрацией ацетофенона. Водные растворы с заданной концентрацией готовили путем введения 1 мкл стандартного раствора ацетофенона в 20 мл виалу, содержащую 10 мл воды. В процессе проведения калибровки был установлен линейный диапазон разработанной методики, который составил от 1 до 100 мкг/л

(Рисунок 33). Стандартные растворы ацетофенона с концентрациями 20, 50, 100, 500 и 1000 нг/мкл вводили в виалу для получения водных образцов с концентрациями 2, 5, 10, 50 и 100 мкг/л, соответственно. Все концентрации были проанализированы согласно оптимизированным параметрам в трех параллельных измерениях. Полученная калибровочная кривая линейна в выбранном диапазоне концентраций с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,9976$.

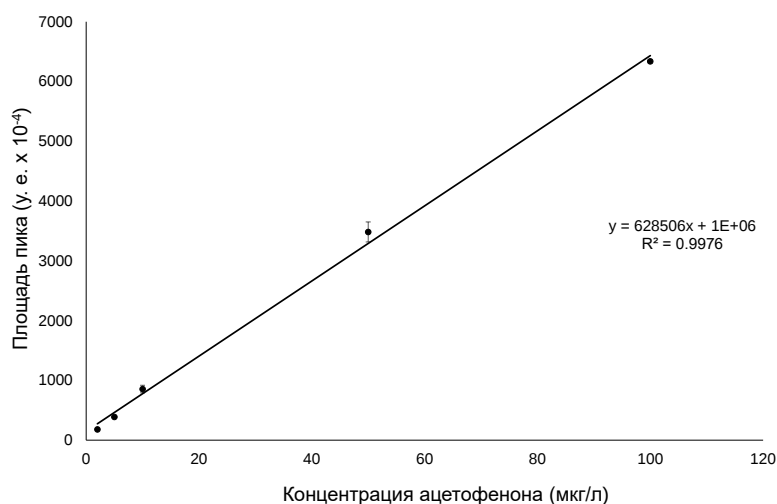


Рисунок 33 – Калибровочная зависимость ацетофенона в водной среде

Относительные среднеквадратичные отклонения варьировались от 0,4 % до 7,4 % между параллельными измерениями калибровочных стандартов. Предел обнаружения и предел количественного определения для разработанного метода составили 0,01 и 0,03 мкг/л, соответственно и были рассчитаны по уравнениям (1) и (2).

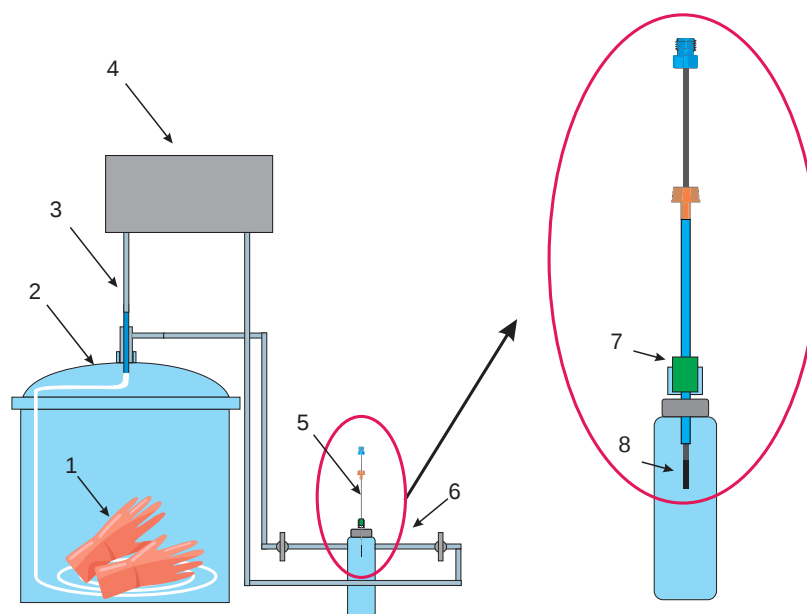
Предел обнаружения разработанного метода (0,01 мкг/л) ниже предела обнаружения стандартных методик, основанных на анализе ГХ-МС (Таблица 5). Низкий предел обнаружения позволит определять следовые концентрации ацетофенона.

Таблица 5 – Сравнение характеристик методов определения ацетофенона в водных образцах

Метод пробоподготовки	Предел обнаружения	Источник
Экстракция жидкость/жидкость и концентрирование до 1 мл	10 мкг/л	Метод EPA-RCA 8270D Метод 3510C [17,18]
Твердофазная экстракция с последующим концентрированием экстракта	0,09 мкг/л	Метод USGS-NWQL O-1433-01 [19]
Непрерывная жидкость-жидкостная экстракция дихлорметаном	0,07 мкг/л	Метод USGS-NWQL O-4433-06 [20]
Твердофазная микроэкстракция волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ	0,01 мкг/л	Данное исследование

4 Схема пробоотборников для определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона

Изучение миграции ацетофенона в воздушную среду будет осуществляться в собранном пробоотборнике (камере) (Рисунок 34). Условия пробоподготовки будут отличаться в зависимости от анализируемого образца (размера, материала и т.д.). Пробоотбор воздушной среды будет проводиться из виалы (6) с помощью волокна ТФМЭ (65 мкм ПДМС/ДВБ) при оптимизированных параметрах экстракции. Для улучшения эффективности извлечения ацетофенона из образца возможен нагрев сосуда для экспозиции в любом термостатированном устройстве. Экстракция волокном ТФМЭ будет проводиться в системе при отключенном насосе (в статическом режиме), чтобы условия построения калибровочных образцов были идентичны с условиями экстракции реальных образцов. По завершению экстракции, для десорбции ацетофенона волокно ТФМЭ помещают в устройство для ввода пробы ГХ-МС.

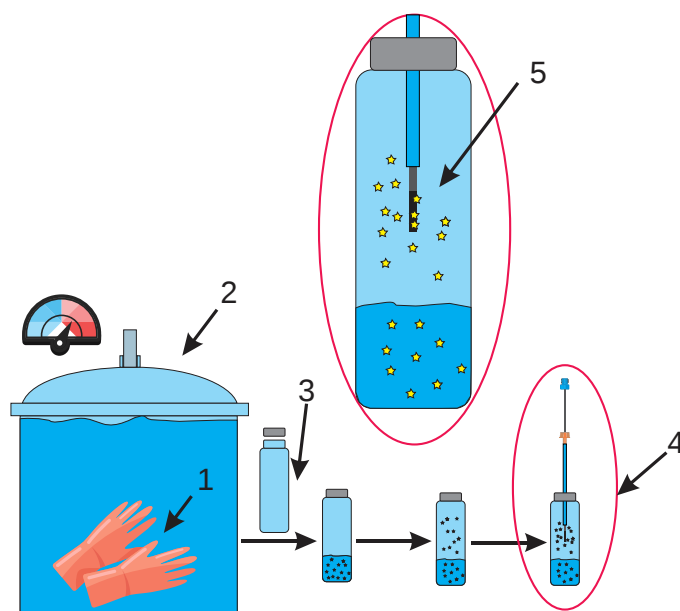


1 - Образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – линия рециркуляции воздуха, 4 – воздушный насос, 5 – волокно ТФМЭ, 6 – 20 мл виала для парового анализа, 7 – септа-прокладка, 8 – микрополимерное покрытие.

Рисунок 34 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации ацетофенона в воздушной среде

Изучение миграции ацетофенона в водную среду будет осуществляться в пробоотборнике (2) (Рисунок 35). Условия пробоотбора (температура и время) будут изменяться в зависимости от анализируемого образца (размер, материал). После

проведения экспозиции образца, 10 мл водной среды переносят в виалу (3) объемом 20 мл и помещают в агитатор (термостатированное устройство) для проведения пробоподготовки водной среды и извлечения ацетофенона при оптимизированных параметрах. По окончании пробоподготовки проводят экстракцию ацетофенона с помощью волокна ТФМЭ 65 мкм ПДМС/ДВБ с последующим анализом ГХ-МС.



1 – образец резино-латексного изделия, 2 – сосуд для экспозиции, 3 – виалы для отбора проб водной среды, 4 – экстракция волокном ТФМЭ, 5 – адсорбция аналитов микрополимерным покрытием ТФМЭ

Рисунок 35 – Схема пробоотборника определения массовой концентрации ацетофенона в водной среде

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1. Установлены оптимальные условия газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием:

- Программа термостата колонки DB-WAXetr 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм: начальная температура 80 °С (выдержка 2 мин) до 240 °С (выдержка 0 мин) со скоростью нагрева 20 °С/мин (общее время анализа 10 мин).

- Скорость газа-носителя – 1 мл/мин.

- Режим ввода пробы – без деления потока.

- Температура и продолжительность десорбции – 220°С и 3 мин.

- Режим детектирования – мониторинг выбранных ионов (основной и проверочный ионы – 105 и 77 а.е.м., соответственно). Время регистрации каждого иона – 50 мс.

- Температуры интерфейса, квадрупольного источника ионов МСД составляют 250 °С, 150 °С и 230 °С, соответственно.

2. Установлены оптимальные условия экстракции ацетофенона из водной и воздушной среды волокном ТФМЭ и условия пробоподготовки водной среды:

- Экстракция ацетофенона из воздушной среды: температура экстракции – 25 °С (комнатная температура); время экстракции – 10 мин; тип покрытия волокна – 65 мкм ПДМС/ДВБ.

- Пробоподготовка водной среды: время преинкубации – 5 мин; объем водной среды – 10 мл; концентрация соли – 0,35 г/мл; температура преинкубации – 60 °С; перемешивание – 500 об./мин.

- Экстракция ацетофенона из водной среды: температура экстракции – 60 °С; время экстракции – 20 мин; тип покрытия волокна – 65 мкм ПДМС/ДВБ.

3. Собраны пробоотборники для изучения миграции ацетофенона из резиновых или полимерных изделий в водную и воздушную среды.

4. Оптимизированы интенсивность и прецизионность откликов ацетофенона, а также способ извлечения ацетофенона из водной и воздушной сред.

5. Проведена оценка аналитических характеристик разработанной методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды ацетофенона, содержащегося в изделиях из резино-латексных композиций, а также полистирола и сополимеров полистирола.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pohanish R.P. Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens. Sixth edit Oxford, UK, 2012. – 1–3063 p.
2. Lai B. analysis of the toxic and refractory pollutants in acrylonitrile-butadiene-styrene resin manufacturing wastewater by gas chromatography spectrometry with a mass or flame ionization detector, Zhou Y., Yang P., Wang K. Comprehensive analysis of the toxic and refractory pollutants in acrylonitrile-butadiene-styrene resin manufacturing wastewater by gas chromatography spectrometry with a mass or flame ionization detector // Journal of Chromatography A. – Elsevier B.V., 2012. – Vol. 1244. - P. 161–167.
3. Hakkarainen M. Qualitative and quantitative solid-phase microextraction gas chromatographic-mass spectrometric determination of the low-molecular-mass compounds released from poly(vinyl chloride)/polycaprolactone-polycarbonate during ageing // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 1010, Is. 1. - P. 9–16.
4. Khaled A., Pawliszyn J. Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 892, Is. 1–2. - P. 455–467.
5. Janusz P., Pawliszyn J. Solid phase microextraction: Theory and practice // Wiley-VCH, Inc., New York, NY. – 1997. – P. 247.
6. Pawliszyn J. Applications of Solid Phase Microextraction Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1999. – 135 p.
7. Azenha M., Ornelas M., Fernando Silva A. Solid-phase microextraction Ni-Ti fibers coated with functionalised silica particles immobilized in a sol-gel matrix // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216, Is. 12. - P. 2302–2306.
8. Song X.C., Wrona M., Nerin C., Lin Q.B., Zhong H.N. Volatile non-intentionally added substances (NIAS) identified in recycled expanded polystyrene containers and their migration into food simulants // Food Packaging and Shelf Life. – Elsevier, 2019. – Vol. 20, Is. April. - P. 100318.
9. Kusch P., Knupp G. Headspace-SPME-GC-MS identification of volatile organic compounds released from expanded polystyrene // Journal of Polymers and the Environment. – 2004. – Vol. 12, Is. 2. - P. 83–87.
10. Pawliszyn J. Handbook of Solid Phase Microextraction // Handbook of Solid Phase Microextraction. – . 1st ed. / ed. Pawliszyn J. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2012. – 251–290 p.
11. Maroneze M.M., Zepka L.Q., Vieira J.G., Queiroz M.I., Jacob-Lopes E. A tecnologia

de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais // Revista Ambiente e Agua. – 2014. – Vol. 9, Is. 3. - P. 445–458.

12. Kenessov B., Derbissalin M., Koziel J.A., Kosyakov D.S. Modeling solid-phase microextraction of volatile organic compounds by porous coatings using finite element analysis // Analytica Chimica Acta. – 2019. – .

13. Ruiz-Jimenez J., Lan H., Leleev Y., Hartonen K., Riekkola M.L. Comparison of multiple calibration approaches for the determination of volatile organic compounds in air samples by solid phase microextraction Arrow and in-tube extraction // Journal of Chromatography A. – Elsevier B.V., 2020. – Vol. 1616. - P. 460825.

14. Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР МУ 1649-77 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА В ВОЗДУХЕ // ЦРИА “Морфлот.” – Москва, 1981. – 90–91 p.

15. Минздрав России МУК 4.1.618-96: Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе Москва: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1996. – 217–229 p.

16. Occupational Safety and Health Administration Method OSHA PV2003 Acetophenone 1982. – .

17. U.S. Environmental protection agency (EPA) METHOD 3510C SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION 1996. – .

18. U.S. Environmental protection agency (EPA) METHOD EPA-RCA 8270D SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS) 1998. – Vol. 43, Is. March. - 1–9 p.

19. Survey U.S.D. of the I. & U.S.G. Method USGS-NWQL O-1433-01 2019. – Vol. 1, Is. 703. - P. 20–21.

20. Zaugg S.D., Smith S.G., Schroeder M.P. Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography / Mass Spectrometry Determination of Wastewater Compounds in Whole Water by Continuous Liquid – Liquid Extraction and Cap // USGS Techniques and methods, Book 5. – 2006. – P. 1–37.