

2015

Quantification of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition


Saltanat S. Yegemova
Al-Farabi Kazakh National University

Miras A. Derbissalin
Al-Farabi Kazakh National University

Bulat N. Kenessov
Al-Farabi Kazakh National University

Jacek A. Koziel
Iowa State University, koziel@iastate.edu

Follow this and additional works at: https://lib.dr.iastate.edu/abe_eng_pubs

 Part of the [Agriculture Commons](#), [Bioresource and Agricultural Engineering Commons](#), [Chemical Engineering Commons](#), and the [Polymer and Organic Materials Commons](#)

The complete bibliographic information for this item can be found at https://lib.dr.iastate.edu/abe_eng_pubs/890. For information on how to cite this item, please visit <http://lib.dr.iastate.edu/howtocite.html>.

This Article is brought to you for free and open access by the Agricultural and Biosystems Engineering at Iowa State University Digital Repository. It has been accepted for inclusion in Agricultural and Biosystems Engineering Publications by an authorized administrator of Iowa State University Digital Repository. For more information, please contact digirep@iastate.edu.

Quantification of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition

Abstract

Phenol is a toxic environmental pollutant possessing carcinogenic and mutagenic properties. Determination of phenol in soil by certified methods requires long and laborious sample preparation. Solid-phase microextraction (SPME) allows much simpler and faster determination of pollutants in soils. However, method accuracy is limited by the problem of effective matrix effect control. The aim of this study was to develop a rapid and inexpensive method for the quantitative determination of phenol in soil using SPME, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition. Extraction temperature 80°C provides the lowest relative standard deviation being 2.1 and 4.6% for aqueous and soil samples, respectively. Soil equilibration time after addition of phenol standard at 80°C should take at least 6 h. The developed method was successfully tested on model and real soil samples having phenol concentrations 0.44 and 0.059 mg/kg, respectively. Coefficients of linear approximation of calibration dependences were higher than 0.97. Method detection limit depends on the affinity of matrix to analyte and is lower than 10 µg/kg.

Keywords

phenol, soil, quantification, solid-phase microextraction, standard addition, matrix effect

Disciplines

Agriculture | Bioresource and Agricultural Engineering | Chemical Engineering | Polymer and Organic Materials

Comments

This article is published as Yegemova, S., M.A. Derbissalin, B.N. Kenessov, J.A. Koziel. Quantitation of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition. *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 4 (2015): 4-12. DOI: [10.15328/cb672](https://doi.org/10.15328/cb672). Posted with permission.

Creative Commons License



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-Noncommercial-No Derivative Works 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Определение фенола в почвах с использованием твердофазной микроэкстракции, газовой хромато-масс-спектрометрии и метода добавок

¹Егемова С.С.* , ¹Дербисалин М.А.,
¹Кенесов Б.Н., ²Козиел Я.А.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
²Университет штата Айова, г. Эймс, Айова, США
*E-mail: s.egemova@gmail.com

Фенол является веществом второго класса опасности, обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. Определение фенола в почвах стандартными методами требует длительную и трудоемкую пробоподготовку. Метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) позволяет существенно упростить определение загрязнителей почв, однако его применение ограничивает проблема эффективного контроля эффекта матрицы. Целью данного исследования было разработать методику экспрессного и недорогого количественного определения фенола в почве с использованием ТФМЭ, газовой хромато-масс-спектрометрии и метода добавок. Температура экстракции 80°C обеспечивает наиболее низкие относительные стандартные отклонения, составляющие 2,1 и 4,6 % для водных и почвенных образцов, соответственно. Время уравнивания почв после введения добавки фенола при 80°C должно составлять не менее 6 ч. Разработанная методика была успешно апробирована на модельном и реальном образцах почвы, концентрации фенола в которых составили 0,44 и 0,059 мг/кг, соответственно. Коэффициенты аппроксимации линейных калибровочных зависимостей были не ниже 0,97. Предел обнаружения фенола зависит от сродства матрицы к аналиту и не превышает 10 мкг/кг.

Ключевые слова: фенол; почва; количественное определение; метод добавок; твердофазная микроэкстракция; матричный эффект.

Газды хромато-масс-спектрометрия, қатты фазалы микроэкстракция және үстемелер әдістерін қолдану арқылы фенолды топырақта анықтау

¹Егемова С.С.* , ¹Дербисалин М.А.,
¹Кенесов Б.Н., ²Козиел Я.А.

¹Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан,
²Айова штатының университеті, Эймс қ., Айова, АҚШ
*E-mail: s.egemova@gmail.com

Фенол қауіптілік класының екінші тобына жататын канцерогенді және мутагенді қасиеттеріне ие зат болып табылады. Фенолды топырақ құрамынан стандартты әдістермен анықтау ұзақ және еңбекті көп қажет ететін үлгі дайындау сатысын талап етеді. Қатты фазалы микроэкстракция әдісі топырақ құрамынан органикалық ластануларды анықтауды оңайлатады, дегенмен

топырақ құрамының әсері бұл әдістің қолдануын шектейді. Зерттеудің мақсаты фенолды топырақ үлгілерінде газды хромато-масс-спектрометрия біріккен қатты фазалы микроэкстракция және үстемелер әдістемесі негізінде жылдам және арзан сандық анықтау әдісін даярлау болып табылды. Ең төмен салыстырмалы стандарты ауытқулар су және топырақ үлгілерінде 80°C температурасында сәйкесінше 2,1 және 4,6% құрайды. Зерттеліп отырған топырақ үлгілеріне фенол үстемесі қосылғаннан кейін 80°C-да тепе-теңдік уақыты орнығу кемдегенде 6 сағат екендігі анықталды. Ұсынылып отырған әдіс жасанды ластанған және нағыз топырақ үлгілерінде тексерілді. Үлгілердегі фенол концентрациялары 0,44 және 0,059 мг/кг құрады. Сызықтық калибрлеу қатынастар аппроксимация коэффициенттері 0,97 төмен болған жоқ. Анықтау шегі матрицаның аналитке ұқсастығына байланысты және 10 мкг/кг аспады.

Түйін сөздер: фенол; топырақ; сандық анықтау; үстемелер әдісі; қатты фазалы микроэкстракция; матрицалық эффект.

Quantification of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition

¹Yegemova S.S., ¹Derbissalin M.A.,
¹Kenessov B.N., ²Kozziel J.A.

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²Iowa State University, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Ames, IA, USA
*E-mail: s.egemova@gmail.com

Phenol is a toxic environmental pollutant possessing carcinogenic and mutagenic properties. Determination of phenol in soil by certified methods requires long and laborious sample preparation. Solid-phase microextraction (SPME) allows much simpler and faster determination of pollutants in soils. However, method accuracy is limited by the problem of effective matrix effect control. The aim of this study was to develop a rapid and inexpensive method for the quantitative determination of phenol in soil using SPME, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition. Extraction temperature 80°C provides the lowest relative standard deviation being 2.1 and 4.6% for aqueous and soil samples, respectively. Soil equilibration time after addition of phenol standard at 80°C should take at least 6 h. The developed method was successfully tested on model and real soil samples having phenol concentrations 0.44 and 0.059 mg/kg, respectively. Coefficients of linear approximation of calibration dependences were higher than 0.97. Method detection limit depends on the affinity of matrix to analyte and is lower than 10 µg/kg.

Keywords: phenol; soil; quantification; solid-phase microextraction; standard addition; matrix effect.



Определение фенола в почвах с использованием твердофазной микроэкстракции, газовой хромато-масс-спектрометрии и метода добавок

¹Егемова С.С.*, ¹Дербисалин М.А., ¹Кенесов Б.Н., ²Козиел Я.А.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Университет штата Айова, г. Эймс, Айова, США

*E-mail: s.egemova@gmail.com

1. Введение

Почва является основой сельскохозяйственного производства и главным источником получения продуктов питания, обеспечивающим 95-97% продовольственных ресурсов для населения планеты [1]. Значительное негативное воздействие на почву оказывает ее загрязнение токсичными химическими соединениями, многие из которых длительно сохраняются в почвах [2].

Фенол и его производные относятся к основным органическим загрязнителям воды и почвы и подлежат обязательному контролю. Фенол является веществом второго класса опасности, обладает канцерогенными и мутагенными свойствами, вызывает поражение дыхательных путей, сердечно-сосудистые заболевания, нарушение вегетативной системы [3]. Максимально разовая и среднесуточная ПДК фенола в атмосферном воздухе составляют 10 и 3 мкг/м³ [4]. Согласно канадскому руководству по защите почв, ПДК фенола в почве составляет 3,8 мг/кг [5]. Летальная доза LD50 для фенола при пероральном способе для собак, кроликов и мышей составляет 300-500 мг/кг. Минимальная летальная доза для человека – 140 мг/кг [6].

Основными источниками поступления фенолов в окружающую среду являются выбросы автотранспорта, производство фенолформальдегидных смол, клеев, пластмасс, а также металлургические, коксохимические заводы и т.д. [3]. Основными источниками выбросов фенола в Казахстане являются предприятия химической и нефтехимической промышленности. В 2005 г в США объемы выбросов фенола в почву составили более 600 тонн [3].

На данный момент имеются лишь немногочисленные данные о результатах определения фенолов в почвах.

Авторами [7] был обнаружен фенол концентрацией 0,78 мг/кгв почвах с промышленной зоны ООО «ЛУКОЙЛ-Волгоград нефтепереработка» и предложено при определении фенола разделять их по естественному и антропогенному происхождению. Концентрация фенола в почвах с промышленных участков Эстонии [8] не превышает 0,7 мг/кг. Авторам работ [9-10] не удалось обнаружить фенол в почвах, отобранных в Китае и Испании. В Казахстане мониторинг концентраций фенола в почвах не проводили. Это может быть обусловлено локальным характером загрязнения, а также высокими скоростями трансформации и миграции фенола [3].

Одной из причин отсутствия данных по загрязнению почв фенолом является достаточно сложная и дорогостоящая пробоподготовка, необходимая для его количественного определения. Это накладывает существенные ограничения на количество анализируемых проб и уменьшает эффективность мониторинга.

Методики определения фенолов в почвах включают экстракциюаналитаорганическимирастворителями(метилен хлорид, ацетон, гексан, диэтиловый эфир, толуол и др.) в аппарате Сокслета [11] или встряхиванием, очистку, концентрирование и анализ методом ГХ или ГХ-МС.

В настоящее время для определения фенолов разработаны современные альтернативные, более простые и недорогие методики [12]. Для определения летучих и полуметучих органических загрязнителей в объектах окружающей среды наибольшей популярностью пользуется твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), что вызвано простотой ее аппаратного оформления, гибкостью, универсальностью, экспрессностью, возможностью автоматизации и проведения анализа непосредственно на месте отбора [13].

В литературе описан ряд методик определения фенолов в объектах окружающей среды на основе ТФМЭ [14-19], две из которых посвящены анализу почв [18-19].

В работе [18] описана методика количественного определения фенолов в почвах, основанная на ТФМЭ из газовой фазы над образцом. В качестве экстракционного покрытия использовали полидиметилсилоксан (ПДМС). Для достижения более высокой чувствительности использовали дериватизацию уксусным ангидридом в присутствии карбоната кальция. Разработчики установили, что добавление 1 мл воды к 0,5 г почвы обеспечивает максимальную эффективность экстракции образующихся в результате дериватизации ацетатов, а увеличение температуры с 25 до 100°C снижает эффективность его экстракции. Для количественного определения разработчики использовали метод внешнего стандарта. Было показано, что даже при добавке воды и высокой температуре экстракции все еще наблюдается небольшой эффект матрицы, для минимизации которого желательнее использовать метод добавок. Методика была успешно валидирована с использованием стандартного образца почвы с известной концентрацией фенолов. Основным недостатком данной методики является необходимость дериватизации с использованием труднодоступного реагента, включенного в перечень прекурсоров.

В работе [19] предложена более простая методика определения фенола и 3-хлорфенола в почве на основе ТФМЭ. Для количественного определения и контроля эффекта матрицы использовали метод внутреннего стандарта, в качестве которого выступал 2-бромфенол. Для минимизации эффекта матрицы авторы вносили избыток воды и экстрагировали напрямую из водной фазы. Основным недостатком данной методики является необходимость прямой экстракции фенола из водно-почвенных суспензий, в результате которой существенно снижается время жизни экстракционного покрытия.

Количественное определение летучих органических соединений (ЛОС) в почвах с использованием ТФМЭ из газовой фазы с минимальными временными и финансовыми затратами возможно с использованием метода внутреннего стандарта и добавок, которые позволяют контролировать эффект матрицы. Главная сложность данных методов заключается в необходимости уравнивания почв после введения стандартов перед непосредственным анализом [20]. Добавка избытка воды позволяет снизить эффект матрицы, однако может приводить к снижению эффективности экстракции полярных аналитов, а также к увеличению конкуренции между аналитом и более гидрофобными соединениями, присутствующими в почве, что может негативно сказаться на точности методики. Это особенно критично при анализе почв, загрязненных нефтепродуктами.

Целью данного исследования было разработать методику определения фенола в почве на основе ТФМЭ из газовой фазы с использованием метода добавок. Для

обеспечения максимальной простоты разрабатываемая методика должна включать только введение добавки стандарта фенола, уравнивание и анализ методом ГХ-МС.

Работа включала следующие этапы:

- установление температуры экстракции, обеспечивающей наилучшую повторяемость результатов;
- оптимизации параметров уравнивания фенола в почвах различной природы и влажности;
- скрининг образцов почв, отобранных в г. Алматы;
- количественное определение фенола в наиболее загрязненном по результатам скрининга образце почвы и в модельном образце с известной концентрацией аналита.

2. Эксперимент

2.1 Материалы и реактивы

Фенол кристаллический, чистота более 99,5% (ЛаборФарма, Алматы, Казахстан). В качестве растворителей в работе использовали хроматографически чистый метанол (AppliChem, Германия).

2.2 Параметры ГХ-МС

Эксперименты проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США), оснащенном автосамплером Combi-PAL (CTC Analytics, Швейцария). Разделение осуществляли на колонке DB-WAXetr (Agilent, США) 60 м x 0,25 мм (толщина пленки 0,50 мкм) при постоянной скорости гелия (чистота >99,995%, Оренбург-Техгаз, Россия) 1 мл/мин. Температуру термостата колонки варьировали от 40°C (выдержка 17 мин) до 100°C со скоростью нагрева 10°C/мин с последующим нагревом со скоростью 15°C/мин до 200°C. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) m/z 94 и 66 а.е.м., время регистрации каждого иона составляло 100 мс, задержка растворителя – 15 мин.

2.3 Параметры ТФМЭ

Исследуемые образцы помещали в предварительно кондиционированные (150°C, 2 ч) обжимные виалы объемом 20 мл и герметично закрывали прокладками из политетрафторэтилена/силикона. ТФМЭ проводили автоматически волокнами 65 мкм ПДМС/ДВБ (полидиметилсилоксан/дивинилбензол) и 85 мкм ПДМС/КАР (полидиметилсилоксан/карбоксен), произведенными Surelco (США). Десорбцию проводили в течение 2 мин при температуре 240°C. Время и температуру экстракции варьировали в зависимости эксперимента: 1 и 5 мин; 40, 60 и 80°C.

2.4 Образцы почвы

Для экспериментов использовали: средний суглинок, отобранный в Центральном Казахстане в 2013 г., с концентрацией органического вещества 0,60%; почва с высоким содержанием гумуса (13,4%), приобретенная на рынке в г. Алматы. Водные вытяжки из отобранных почв имели pH 8,5 и 12,0, соответственно.

Для скрининга почвы отбирали в 29 точках, расположенных в пяти различных районах г. Алматы. Расположение точек отбора показано на онлайн-карте в системе Google Maps [21]. Отбор проводили в виалы объемом 20 мл с закручивающимися крышками (СТС Analytics, Швейцария) и прокладками из политетрафторэтилена (ПТФЭ) /силикона.

2.5 Параметры экспериментов

2.5.1 Влияние температуры экстракции на повторяемость результатов

В виалы объемом 20 мл вносили 1,00 мл водного раствора фенола концентрацией 1,13 мг/л или 1,00 г чистой почвы (средний суглинок). В почвы инжигировали по 110 мкл водного раствора фенола концентрацией 1,13 мг/л и встряхивали вручную в течение 5 мин. Виалы герметично закрывали и помещали в трей автосамплера Combi-PAL. Экстракцию проводили волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ в течение 1 мин при температурах 40, 60 и 80°C в трех параллелях.

2.5.2 Уравновешивание фенола в почвах различной природы и влажности

Для экспериментов использовали почву (раздел 2.4) различного механико-органического состава и влажности с концентраций фенола 0,05 и 1 мг/кг: средний суглинок (влажность 10%, концентрация фенола 0,05 мг/кг), (40%, 1 мг/кг) и (10%, 1 мг/кг), почва с высокой концентрацией гумуса (10%, 1 мг/кг), (25%, 0,05 мг/кг) и (10%, 0,05 мг/кг). В виалы с почвами массой 1,00 г вносили 10 мкл раствора фенола в воде концентрацией 5 или 100 мг/л в зависимости от эксперимента, после чего образцы вручную интенсивно встряхивали течение 5 мин, помещали в агитатор автосамплера Combi-PAL, нагретый до температуры 80°C, где экстрагировали покрытием 65 мкм ПДМС/ДВБ в течение 1 или 5 мин при исследуемой температуре уравновешивания. Экстракцию проводили непосредственно после внесения стандарта, а также через каждые 90 мин до полной стабилизации отклика фенола. Эксперимент проводили в трех параллелях.

2.5.3 Скрининг образцов почв города Алматы

Отобранные в 29 точках г. Алматы пробы почвы массой по 15 г, подлежащие анализу, сушили при комнатной температуре и просеивали через сито с размером пор 1 мм в фарфоровую ступку. Для анализа навески почв массой 1,00 г взвешивали в виалах объемом 20 мл. Экстракцию проводили при температуре 80°C волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ в течение 10 мин.

2.5.4 Апробация методики количественного определения фенола

Апробацию методики проводили на модельном образце почвы среднем суглинке (раздел 2.4), который готовили внесением 50 мл раствора фенола в метаноле концентрацией 2,00 мг/л в 100 г почвы. После загрязнения колбу оставляли на 4 дня открытой под тягой для полного испарения метанола. Перед анализом почву выдерживали в течение 6 месяцев до полного уравновешивания фенола.

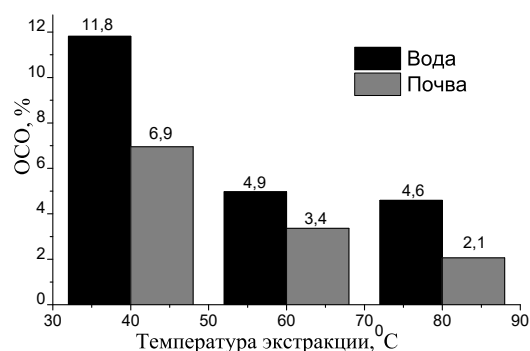
Также методику апробировали на наиболее загрязненном по результатам скрининга образце почвы.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Влияние температуры экстракции на повторяемость результатов

Повторяемость результатов анализа оказывает существенное влияние на точность определения аналитов методом добавок. Для достижения приемлемой точности при низкой повторяемости необходимо увеличение количества параллельных измерений, что приводит к существенному повышению стоимости анализа.

Наибольшие относительные стандартные отклонения (ОСО) площадей пиков фенола наблюдались при температуре 40°C и составляли 11,8 и 6,9% для почвы и воды, соответственно (рисунок 1). Наиболее низкие ОСО (2,1%) были зарегистрированы для водных образцов при 80°C. Для почвенных образцов ОСО при температурах 60 и 80°C составляли 4,9 и 4,6%, соответственно. Уменьшение ОСО при увеличении температуры можно объяснить увеличением эффективности экстракции аналита и увеличением скорости диффузионных процессов.



ТФМЭ из газовой фазы над образцом в течение 1 мин волокном 65 мкм ПДМС/ДВБ.

Рисунок 1 – Влияние температуры твердофазной микроэкстракции на относительные стандартные отклонения отклика фенола при анализе водных и почвенных образцов

Более высокие ОСО для почвенных образцов можно объяснить менее эффективным уравновешиванием аналита в твердых матрицах. После введения стандартного раствора в почву образуются небольшие комки, форма и размеры которых отличаются от пробы к пробе. Интенсивное встряхивание и нагревание не позволяют сделать параллельные образцы абсолютно идентичными, что и приводит к различиям в эффективности адсорбции аналита почвой и их экстракции волокном ТФМЭ. Аналит, введенный в водный образец, абсолютно равномерно распределяется по объему образца за счет диффузии.

Таким образом, оптимальной температурой экстракции является 80°C.

3.2 Уравновешивание фенола в почвах различной природы и влажности

Как известно, аналит, содержащийся в добавке стандарта, непосредственно после введения будет более эффективно экстрагироваться, чем аналит, уже содержащийся в почве [20], что негативно скажется на точности определения. Это вызвано тем, что максимальная эффективность адсорбции веществ достигается при их равномерном распределении по всему объему почвы. Поэтому для достижения высокой точности определения фенола методом добавок требуется тщательное уравновешивание почв после введения стандартов.

Различные почвы обладают различным химическим составом и сродством к фенолу. Это может оказывать влияние на скорость уравновешивания вводимого перед анализом стандарта [22]. Скорость уравновешивания возможно увеличить увеличением влажности почвы и температуры уравновешивания. Однако влажные почвы могут образовывать комки, наличие которых существенно замедляет уравновешивание вводимого стандарта. Целью данного эксперимента было установление скорости уравновешивания фенола в почвах различной природы и влажности после введения стандарта. Для уравновешивания была выбрана температура 80°C, которая соответствует оптимальной температуре экстракции.

Согласно полученным результатам (рисунок 2), отклик фенола в суглинистой почве снижается в первые 5 ч после внесения стандарта, после чего варьируется в пределах погрешности. В почве с высоким содержанием гумуса отклик фенола снижается в первые 6-10 ч, после чего стабилизируется. Более длительное уравновешивание фенола в почве с высоким содержанием органического вещества можно объяснить его более высоким сродством к данной матрице. Влажность не оказывала существенного влияния на скорость уравновешивания добавки фенола. Таким образом, время уравновешивания после введения добавки фенола в анали-

зируемые образцы должно составлять не менее 6 ч. Рекомендуемое время уравновешивания составляет 10 ч.

3.3 Скрининг образцов почв, отобранных в различных районах города Алматы

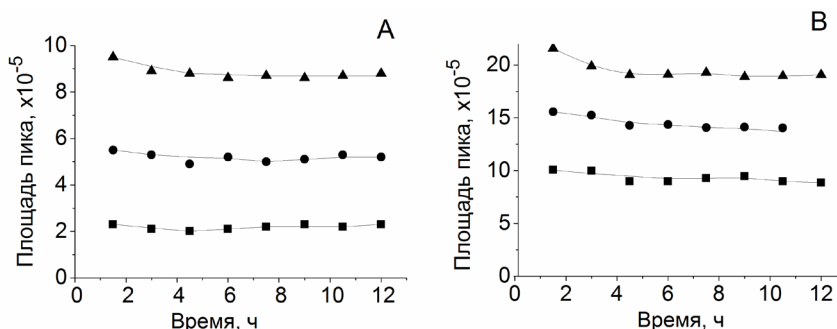
Как известно, фенол является одним из основных загрязнителей воздуха города Алматы [23]. Однако, на сегодняшний день отсутствуют данные о его концентрациях в городских почвах. Целью данного этапа работы было установить наличие фенола в почвах города Алматы с использованием оптимизированной методики на основе ТФМЭ-ГХ-МС.

Во всех отобранных в городе Алматы в июле 2015 г почвенных образцах (раздел 2.4) идентифицирован фенол (рисунок 3). Однако необходимо учитывать тот факт, что фенол содержится в атмосферном воздухе, который также присутствует в виале в газовой фазе над анализируемым образцом почвы. В 18 из 29 исследованных образцов отклик фенола был выше, чем при анализе виалы с воздухом из лаборатории (рисунок 3). Остальные образцы можно считать незагрязненными либо содержащими следовые концентрации фенола.

Наибольший отклик фенола был зарегистрирован в образцах, отобранных на пересечении проспекта Райымбека и улицы Сейфуллина, а также в микрорайоне Мамыр-3. Образец почвы с микрорайона Мамыр-3 был отобран для апробации с использованием разработанной методики количественного определения фенола на основе ТФМЭ-ГХ-МС и метода добавок.

3.4 Количественное определение фенола в наиболее загрязненных реальных образцах и в модельных пробах с известной концентрацией

Хроматограммы, полученные при количественном определении фенола с использованием оптимизированной методики, обеспечивают высокую эффективность отделения пика фенола от матрицы и симметричную форму пика аналита шириной <0,25 мин. Предел обнаружения методики зависит от эффективности удерживания аналита в матрице и составляет не более 10 мкг/кг.



Время экстракции 1 мин для $C = 1$ мг/кг и 5 мин для $C = 0,05$ мг/кг, волокно 65 мкм ПДМС/ДВБ, А – средний суглинок: (1) – 10%, 0,05 мг/кг; (2) – 40%, 1 мг/кг и (3) – 10%, 1 мг/кг. В – почва с высокой концентрацией гумуса: (1) – 10%, 1 мг/кг; (2) – 25%, 0,05 мг/кг и (3) – 10%, 0,05 мг/кг.

Рисунок 2 – Зависимость площади пика фенола от времени выдерживания образцов почв различной влажности (%) и концентрации аналита (мг/кг) в агитаторе после введения стандарта при 80°C

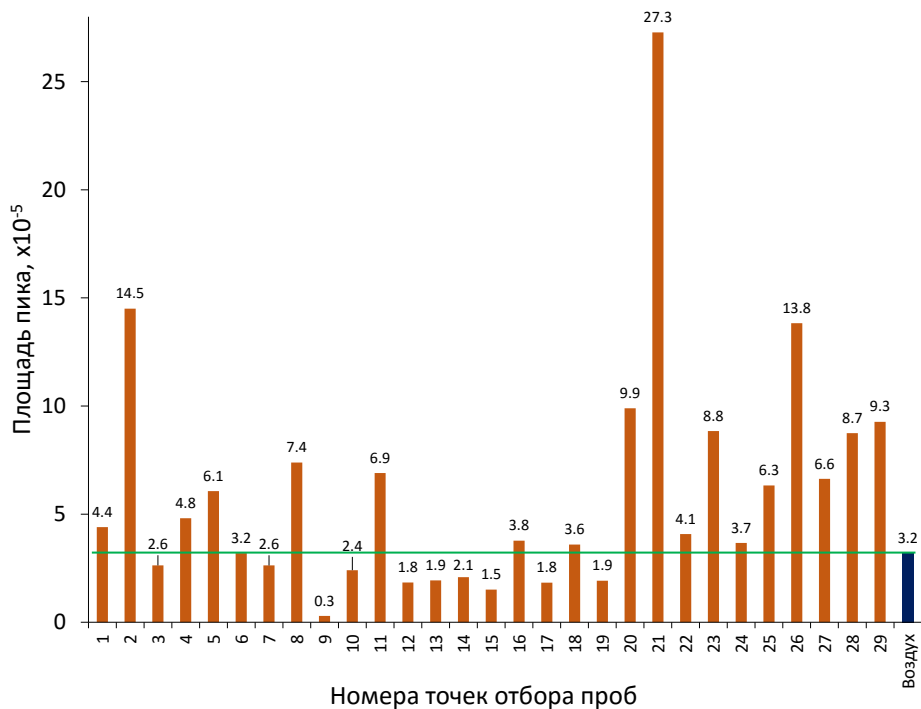


Рисунок 3 – Площади пика фенола по результатам скрининга фенола в реальных образцах

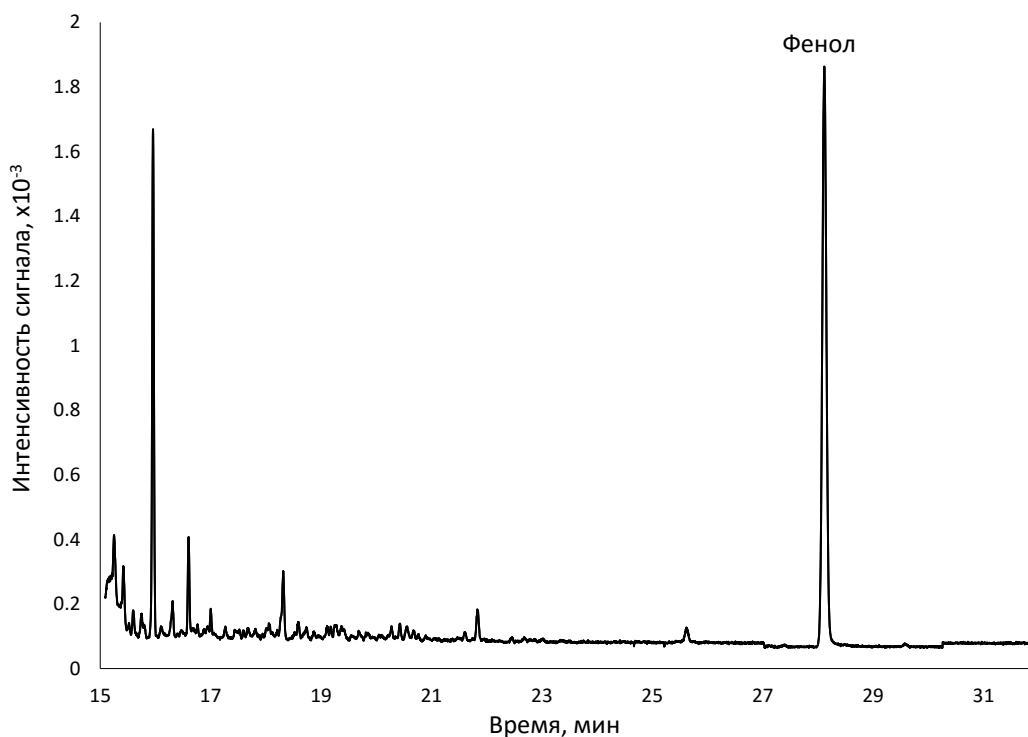
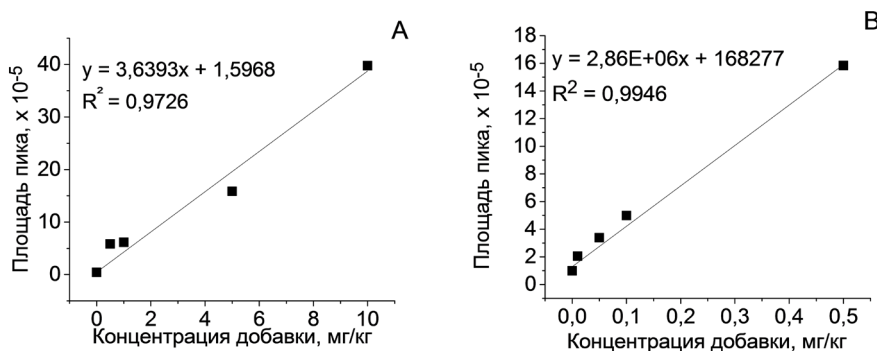


Рисунок 4 – Хроматограмма образца почвы, отобранного в г. Алматы (микрорайон Мамыр-3), без добавки стандарта, в режиме мониторинга выбранных ионов по m/z 94



Время уравнивания 5 ч, температура 80°C; время экстракции 1 мин; волокно 65 мкм ПДМС/ДВБ.

Рисунок 5 – Зависимость площадей пиков фенола от концентрации его добавки в модельную (А) и реальную (В) почву

Полученные калибровочные зависимости площади пика фенола от концентрации его добавки обладают удовлетворительной линейностью (рисунок 5). Для искусственно загрязненной почвы коэффициент аппроксимации составил 0,97, а расчетная концентрация – 0,44 мг/кг, что составляет 44% от исходной концентрации фенола в образце. Заниженные результаты можно объяснить потерями фенола за счет его испарения при упаривании метанола и химической деградации. Концентрация фенола в реальном образце почвы составила 0,059 мг/кг при коэффициенте аппроксимации 0,99.

Недостаточно высокие коэффициенты аппроксимации можно объяснить образованием комков различного размера в образцах почвы с различной концентрацией добавки. Это приводит к различиям между образцами и константами распределения фенола между твердыми образцами и газовой фазой над ними. Для обеспечения приемлемой точности требуется не менее четырех образцов с различной добавкой. Это является существенным недостатком метода добавок перед методом изотопного разбавления, который позволяет обеспечить высокие прецизионность и точность анализа. Основным преимуществом метода добавок является отсутствие необходимости приобретения дорогостоящего изотопно-меченого стандарта.

4. Заключение

Таким образом, разработана методика количественного определения фенола в почвах на основе твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии

Список литературы

- 1 Колушпаева А.Т. Оценка современного состояния экологических проблем, связанных с загрязнением почвенной системы // Материалы Международной научно-практической конференции «Экономика, право, культура в эпоху общественных преобразований». – Алматы, 2010. – С.186-187.
- 2 Smith K.A., Mullins C.E. Soil and Environmental Analysis. – New York: CRC Press, 2000. – P.35-38.
- 3 U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Phenol. Atlanta, 2008.

– масс-спектрометрии и метода добавок. Наибольшие относительные стандартные отклонения для растворов фенола в воде наблюдались при температуре экстракции 40°C и составляли 11,8% для почвы и 6,9% для воды. Наиболее низкие ОСО (2,1%) достигаются при 80°C. Скорость уравнивания добавки стандарта фенола зависит от природы и влажности почвы. Время уравнивания после введения добавки фенола в анализируемые образцы должно составлять не менее 6 ч при температуре 80°C. Рекомендуемое время уравнивания – 10 ч. По результатам скрининговых исследований фенол был идентифицирован в 18 из 29 проб, отобранных в различных районах г.Алматы. Методика была успешно апробирована на искусственно загрязненном и реальном образцах почв. Коэффициенты аппроксимации линейных зависимостей отклика фенола от концентрации его добавки составили более 0,97. По результатам апробации концентрации фенола в модельном и реальном образцах почвы составили 0,44 и 0,059 мг/кг. Дальнейшее улучшение разработанной методики может заключаться в снижении стандартных отклонений между параллельными измерениями, что позволит уменьшить количество образцов с добавками и общие затраты на анализ одной пробы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 3661/ГФ4 «Разработка и внедрение «зеленых» методик определения органических токсикантов в почвах».

- 4 ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Москва, 2003.
- 5 Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – Phenol. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1997.
- 6 Michałowicz J., Duda W. Phenols – sources and toxicity // Polish Journal of Environmental Studies. – 2007. – Vol.16, Is.3. – P.347-362.
- 7 Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Мерзлякова А.С. Фенольная токсикация почвенного покрова в зоне деятельности нефтехимического предприятия // Фундаментальные исследования. – 2013. – №4-2. – С.384-387.
- 8 Kahru A., Maloverjan A., Sillak H., Põllumaa L. The toxicity and fate of phenolic pollutants in the contaminated soils associated with the oil-shale industry // Environmental Science and Pollution Research International. – 2002. – Is.1. – P.27-33.
- 9 Xing H.Z., Wang X., Chen X.F., Wang M.L., Zhao R.S. Accelerated solvent extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction before gas chromatography with mass spectrometry for the sensitive determination of phenols in soil samples // Journal of Separation Science. – 2015. – Vol.16, Is.8. – P.1419-1425.
- 10 Sirvent G., Sanchez J.M., Hidalgo M., Salvago V. Simple and efficient method for determination of pollutant phenols in soils with high levels of organic matter // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2009. – Vol.89, Is.4. – P.293-304.
- 11 US EPA Method 3540 C. Soxhlet extraction. – Washington: United States Environmental Protection Agency, 1996.
- 12 Santana C.M., Ferrera Z.S., Padrón M.E., Rodríguez J.J. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: new approaches // Molecules. – 2009. – Vol.14, Is.1. – P.298-320.
- 13 Souza-Silva É.A., Reyes-Garcés N., Gómez-Ríos G.A., Boyaci E., Bojko B., Pawliszyn J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices in bioanalytical and clinical applications // TrAC Trends Anal. Chem. – 2015. – Vol.71, Is.5. – P.24-264.
- 14 Buchholz K.D., Pawliszyn J. Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols // Analytical Chemistry. – 1994. – Vol.66, Is.1. – P.160-167.
- 15 Bartfik P., Cap L. Determination of phenols by solid-phase microextraction // Journal of Chromatography A. – 1997. – Vol.767, Is.5. – P.171-175.
- 16 Simões N.G., Cardoso V.V., Ferreira E., Benoliel M.J., Almeida C.M. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water // Chemosphere. – 2007. – Vol.68, Is.3. – P.501-510.
- 17 Es-haghi A., Baghernejad M., Bagheri H. In situ solid-phase microextraction and post on-fiber derivatization combined with gas chromatography–mass spectrometry for determination of phenol in occupational air // Analytica Chimica Acta. – 2012. – Vol.742. – P.17-21.
- 18 Llompart M., Blanco B., Cela R. Determination of phenols in soils by in situ acetylation headspace // Journal of Microcolumn Separations. – 2000. – Vol.12, Is.1. – P.25-32.
- 19 Baciocchi R., Attinà M., Lombardi G., Boni M.R. Fast determination of phenols in contaminated soils // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol.911, Is.1. – P.135-41.
- 20 Yegemova S., Bakaikina N.V., Kenessov B., Koziel J. Determination of 1-methyl-1H-1, 2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography – mass spectrometry // Talanta. – 2015. – Vol.143. – P.226-233.
- 21 Yegemova S., Kenessov B., Derbissalin M., Koziel J. Map of soil sampling sites for the phenol screening by solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry // GoogleMaps. – 2015. URL: https://www.google.com/maps/d/edit?mid=zaVQM9knLobU.k_YDraogKdH0&usp=sharing
- 22 Subramanyam B., Das A. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses // Desalination. – 2009 – Vol.249, Is.3. – P.914-921.
- 23 Carlsen L., Baimatova N.Kh., Kenessov B.N., Kenessova O.A. Assessment of the Air Quality of Almaty. Focussing on the Traffic Component // International Journal of Biology and Chemistry. – 2013. – Vol.5, Is.1 – P.49-69.

References

- 1 Kolushpaeva AT (2010) Evaluation of the current state of environmental problems related to pollution of soil [Ocenka sovremennogo sostoyaniya ekologicheskikh problem svyazannykh s zagryazneniem pochvennykh sistem]. Proceedings of the International scientific-practical conference “Economics, law, culture in the era of social transformation”, Almaty, Kazakhstan. P.186-187. (In Russian)
- 2 Smith K, Mullins C (2000) Soil and Environmental Analysis. CRC Press, New-York, US. P.35-38. ISBN 0-8247-0414-2
- 3 ATSDR (2008). Toxicological Profile for Phenol. Atlanta, USA.
- 4 Russian Ministry of Health (2003) GN 2.1.6.1338-03 “Concentration limits of pollutants in ambient air of populated areas”. Moscow, Russia.
- 5 Canadian Council of Ministers of the Environment (1997) Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental

and Human Health. Phenol. Winnipeg, Canada.

- 6 Michałowicz J, Duda W (2007) Polish J Environ Stud 16:347-362. URL: <http://www.pjoes.com/pdf/16.3/347-362.pdf>. (Accessed 01/11/2015)
- 7 Okolelova A, Zheltobruhov V, Merzlyakov A (2013) Basic Research [Fundamental'nye issledovaniya] 4:384-387. (In Russian)
- 8 Kahru A, Maloverjan A, Sillak H, Põllumaa L (2002) Environ Sci Pollut Res Int 1:27-33. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02987422>
- 9 Xing H, Wang X, Chen X, Wang M, Zhao R (2015) J Sep Sci 16:1419-1425. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201500022>
- 10 Sirvent G, Sanchez J, Hidalgo M, Salvago V (2009) Int J Environ Anal Chem 89:293-304. <http://dx.doi.org/10.1080/03067310802638285>
- 11 US EPA (1996) Method 3540 C. Soxhlet extraction. Washington, USA.
- 12 Santana CM, Ferrera ZS, Padrón ME, Rodríguez JJ (2009) Molecules 14:298-320. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules14010298>
- 13 Souza-Silva É, Reyes-Garcés N, Gómez-Ríos G, Boyaci E, Bojko B, Pawliszyn J (2015) TrAC Trends Anal Chem 71:249-264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.017>
- 14 Buchholz K, Pawliszyn J (1994) Anal Chem 66:160-167. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00073a027>
- 15 Bartfik P, Cap L (1997) J Chromatogr A 767:171-175. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)01090-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(96)01090-4)
- 16 Simões N, Cardoso V, Ferreira E, Benoliel M, Almeida C (2007) Chemosphere 68:501-510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2006.12.057>
- 17 Es-haghi A, Baghernejad M, Bagheri H (2012) Anal Chim Acta 742:17-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.002>
- 18 Llompарт M, Blanco B, Cela R (2000) J Microcolumn Sep 12:25-32. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1520-667x\(2000\)12:1<25::aid-mcs4>3.0.co;2-u](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1520-667x(2000)12:1<25::aid-mcs4>3.0.co;2-u)
- 19 Baciocchi R, Attinà M, Lombardi G, Boni M (2001) J Chromatogr A 911:135-41. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)01249-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(00)01249-8)
- 20 Yegemova S, Kenessov B, Derbissalin M, Koziel J (2015) Map of soil sampling sites for the phenol screening by solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. GoogleMaps. URL: https://www.google.com/maps/d/edit?mid=zaVQM9knLobU.k_YDraogKdH0&usp=sharing
- 21 Yegemova S, Bakaikina N, Kenessov B, Koziel J (2015) Talanta 143:226-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.045>
- 22 Subramanyam B, Das A (2009) Desalination 249:914-921. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.05.020>
- 23 Carlsen L, Baimatova N, Kenessov B, Kenessova O (2013) Int J Biol Chem 5:49-69. URL: <http://ijbch.kaznu.kz/index.php/kaznu/article/view/82> (Accessed 01/11/2015)