

УДК 543.054.2/9; 543.544.5.068.7; 543.421.1

**Е. С. Попова, А. Ж. Махамбет, С. В. Моржухина, М. В. Фронтасьева,
Н. М. Омарова, Б. К. Зуев, Е. О. Александрова, Е. С. Пеункова,
А. М. Моржухин, М. У. Нуркасилова, Д. В. Никольская**

Определение содержания тяжелых металлов и полиароматических углеводов в пробах мхов-биомониторов с территории южного Казахстана

Исследование посвящено разработке методики пробоподготовки мхов-биомониторов с территории южного Казахстана и анализу в них тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и полиароматических углеводов методом высокоэффективной хроматографии.

Ключевые слова: мхи-биомониторы, тяжелые металлы, ПАУ, микроволновая пробоподготовка, окситермография, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Об авторах

Попова Евгения Сергеевна – аспирант, старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: Zhenya000@mail.ru*. 141982, Московская обл., г. Дубна, ул. Центральная, д. 21 кв. 106.

Махамбет Асель Жаксылыковна – студент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» и Евразийского Национального Университета имени Л.Н. Гумилева. *E-mail: assel.makhambet@gmail.com*.

Моржухина Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент и заведующий кафедрой химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: msv@uni-dubna.ru*.

Фронтасьева Марина Владимировна – кандидат физико-математических наук, доцент, руководитель сектора НАА и прикладных исследований ОИЯИ. *E-mail: marina@nf.jinr.ru*.

Омарова Нурия Молдагалиевна – кандидат биологических наук, доцент Евразийского Национального Университета им. Л. Н. Гумилева. *E-mail: omarova_nm@enu.kz*.

Зуев Борис Константинович – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна»; заведующий лабораторий ГЕОХИ РАН. *E-mail: zubor@geokhi.ru*.

Александрова Екатерина Олеговна – магистрант кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: katu-alex666@yandex.ru*.

Пеункова Елена Станиславовна – студент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: peunkova.el@yandex.ru*.

Моржухин Артем Маркович – инженер, ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: morzhukhin92@yandex.ru*.

Нуркасилова Махаббат Улановна – студент химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» и Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. *E-mail: maha.bilan@mail.ru*.

Никольская Дарья Владимировна – студент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: kolokolchik.neelit@gmail.com*.

© Попова Е. С., Махамбет А. Ж.,
Моржухина С. В., Фронтасьева М. В.,
Омарова Н. М., Зуев Б. К., Александрова Е. О.,
Пеункова Е. С., Моржухин А. М.,
Нуркасилова М. У., Никольская Д. В., 2016

Контроль состояния окружающей среды в настоящее время является одной из важнейших задач. Рост промышленного производства обуславливает увеличение уровня антропогенного воздействия как на

компоненты окружающей среды, так и на здоровье населения.

Исследование атмосферных выпадений является одной из важнейших задач охраны окружающей среды, и этому направлению уже более 40 лет посвящаются коллективные усилия учёных во многих странах мира.

Контроль качества атмосферного воздуха требует, прежде всего, анализа состава аэрозольных частиц и определения в них концентраций тех элементов и веществ, которые признаны токсичными для живых организмов. Мхи служат аналогами аэрозольных фильтров и являются живыми системами, элементный состав которых хорошо отражает состояние атмосферы. С точки зрения их распространённости, доступности и лёгкости пробоотбора они представляют собой универсальные объекты для исследования [1; 5].

Исследования проводятся в рамках Конвенции ООН о трансграничном переносе воздуха на большие расстояния, в рамках которой с 1990-х гг. ведутся исследования по использованию мхов в качестве биомониторов атмосферных выпадений тяжелых металлов. Однако с 2010 г. мхи стали использоваться и как биоиндикаторы для определения стойких органических загрязнителей, в том числе полиароматических углеводородов (ПАУ) [2].

С января 2014 г. координация Международной программой мониторинга воздушных загрязнений с помощью мхов-биомониторов из Великобритании перешла в Россию, в Объединенный институт ядерных исследований, который является координационным центром Международной программы мониторинга и оценки воздействия загрязнителей воздуха на растительность от Великобритании к России. Во многом это определялось тем, что Конвенция ООН по трансграничному дальнему переносу воздушных загрязнений особенно заинтересована в расширении Программы ООН на Кавказ (Армения, Азербайджан, Грузия), Казахстан – страны-участницы ОИЯИ, а также страны Центральной Азии в будущем.

Данное исследование является первым этапом выполнения приоритетной НИР, утвержденной приказом ректора Государственного университета «Дубна» № 1848 от 11.05.2016 г. на основании решения НТС при

спонсорской поддержке нейтронного активационного анализа Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ.

Исследование посвящено разработке методики пробоподготовки и анализу тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и полиароматических углеводородов методом высокоэффективной хроматографии.

Пробоотбор

Сбор образцов мхов-биомониторов происходил в период с 2014 по 2015 гг. силами студентов Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, обучающихся по системе «двойного диплома» в Государственном университете «Дубна» по программе магистратуры «Физическая химия». А.Ж. Махамбет и М.У. Нуркасимовой были собраны образцы в Акмолинской и Южно-Казахстанской областях.

В 2014 г. образцы в Акмолинской области были отобраны в районе Кокшетау, в курортной зоне «Боровое», в окрестностях озера с одноименным названием, а также в Южно-Казахстанской области, недалеко от города Шымкент, который является вторым по численности населения и первым по занимаемой площади городом в Казахстане, одним из крупнейших промышленных центров страны. Осенью 2015 г. пробоотбор производился на территории Восточно-Казахстанской области и Павлодарской области (по 5 образцов из Семипалатинска, Ускамана и Павлодара). Летом 2016 г. также были собраны еще 15 проб в регионе Семипалатинска.

Пробоотбор был проведен в рамках программы ООН по воздуху Европы в соответствии с Инструкцией [4]. Мох очищали от опавшей листвы, хвои, древесного мусора и почвы. Для анализа оставляли только зеленую часть мха. Далее образцы высушивали при комнатной температуре, а затем доводили до постоянного веса при 40 °С в течение 48 часов. Собранный материал хранился в полиэтиленовых пакетах.

Основными видами-биомониторами в европейских исследованиях являются мхи *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi*. Данные виды мхов распространены в широком интервале температурных зон, а их растущая часть такова, что годовой прирост мо-

жет быть легко идентифицирован. Обычно для анализа берется трехлетний прирост мха [6].

Пробоподготовка

Для определения элементного состава мхов-биомониторов разложение мхов проводили при помощи микроволновой системы пробоподготовки *SineoMDS-10* в нескольких режимах, т.к. в Руководстве к прибору [14] отсутствует методика разложения мхов. Кроме того, процесс пробоподготовки осложнялся тем, что строение отобранных мхов различалось. Некоторые состоят из мягких растительных фрагментов, а некоторые содержат жесткие стебли, для разложения которых нужны более жесткие условия.

Реакционные сосуды *MDS-10* состоят из высокопрочного каркаса, внешнего сосуда и внутреннего сосуда (рис. 1). Каркас сосуда сделан из прочного технического пластика методом литьевого прессования под давлением 15 МПа. Внешний сосуд сделан из полностью замкнутого, антикоррозионного, суперпрочного волокна, обеспечивающего возможность работы при температурах более 300 °С. Внутренний сосуд сделан из высокопрочного тефлона (TFM), обладает антикоррозионной устойчивостью ко всем кислотам и щелочам с максимальной рабочей температурой 260 °С.



Рис. 1. Основные составные части сосуда:

- 1 – корпус стандартного сосуда; 2 – внешний сосуд; 3 – внутренний сосуд; 4 – уплотняющая крышка;
5 – клапан сброса давления (с вставленной противовзрывной защитной мембраной)

Поскольку, как уже говорилось, режим для микроволнового разложения мхов отсутствует в Руководстве к микроволновым системам, нужно было провести контроль полноты разложения органического вещества. В данной работе впервые предложено применять для контроля полноты минерализации проб метод окситермографии, кото-

рый основан на программированном высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарной смеси кислород-инертный газ и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление [9]. Сущность предлагаемого метода проиллюстрирована на рис. 2.

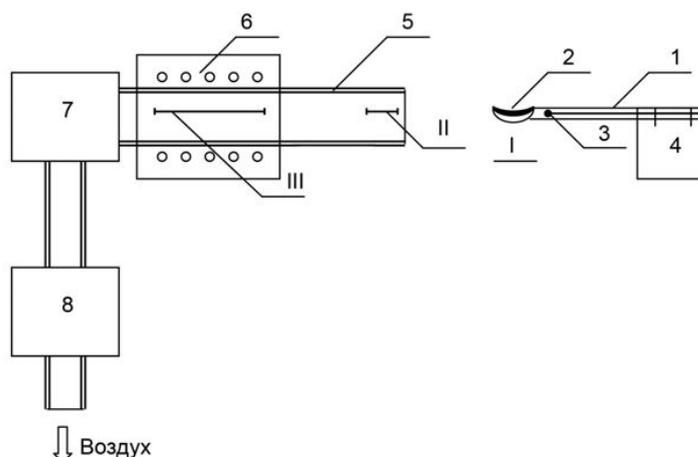


Рис. 2. Схема экспериментальной окситермографической установки для изучения термодеструкции аморфных термопластичных полимеров

1 – кварцевая лодочка; 2 – емкость для образца; 3 – термопара внутри лодочки; 4 – система перемещения лодочки; 5 – кварцевый реактор; 6 – высокотемпературный нагреватель; 7 – датчик измерения концентрации кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора; 8 – побудитель потока газа;

I – положение лодочки для введения пробы; II – положение лодочки, где осуществляется предварительный нагрев образца; III – область регистрации термоокислительного спектра

Управление окситермографом осуществляется с помощью специально разработанной программы, которая позволяет задавать и поддерживать температуру реактора и нагревателей. Ввод лодочки с пробой в реактор осуществляется шаговым двигателем, который управляется компьютером в соответствии с заданной зависимостью «длина пути – время». Это позволяет проводить термопрограммируемый нагрев исследуемого

образца, который хорошо воспроизводим в условиях многократных измерений [10]. Общее время анализа составляет 400 секунд.

На основании результатов проведенных экспериментов по определению органического вещества в пробах мхов после минерализации выбран оптимальный режим разложения органического вещества (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1. Режимы микроволнового разложения

№	Масса навески, г	Мощность, Вт	t , мин	Давление, Мпа	Используемые реактивы	Полнота разложения
1	0,5	600	20	1,2	2 мл $H_2O_{2(конц.)}$, 5 мл $HNO_{3(конц.)}$, 1 мл $HF_{(конц.)}$	+
2	0,2	600	20	1,2	1 мл $H_2O_{2(конц.)}$, 5 мл $HNO_{3(конц.)}$	–
3	0,5	600	20 (30–35)*	2,0	2 мл $H_2O_{2(конц.)}$, 7 мл $HNO_{3(конц.)}$	+

* – если загрузка проб максимальная (13 образцов + 1 контрольный).

Из табл. 1 видно, что только условия 1 и 3 позволяют достигнуть полного разложения органического вещества в исследуемых пробах. Однако следует отметить, что условие 1 требует использования в качестве реактивов для разложения плавиковую кислоту, что значительно усложняет дальнейший

анализ с использованием атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой и, в свою очередь, уменьшает чувствительность метода, поскольку требуется другая система ввода пробы и смена режима анализа пробы на менее чувствительный. Исходя из этого,

условие 3 было выбрано как оптимальное, позволяющее достигнуть полного разложения исследуемых образцов мхов-биомониторов. Следует отметить, что время разложения меняется в зависимости от наполненности микроволновой системы

MDS-10, и если разлагается максимально возможное количество образцов одновременно (13 образцов + 1 контрольный), то время следует увеличить до 30–35 минут, поскольку 20 минут для полного разложения пробы оказывается недостаточным.

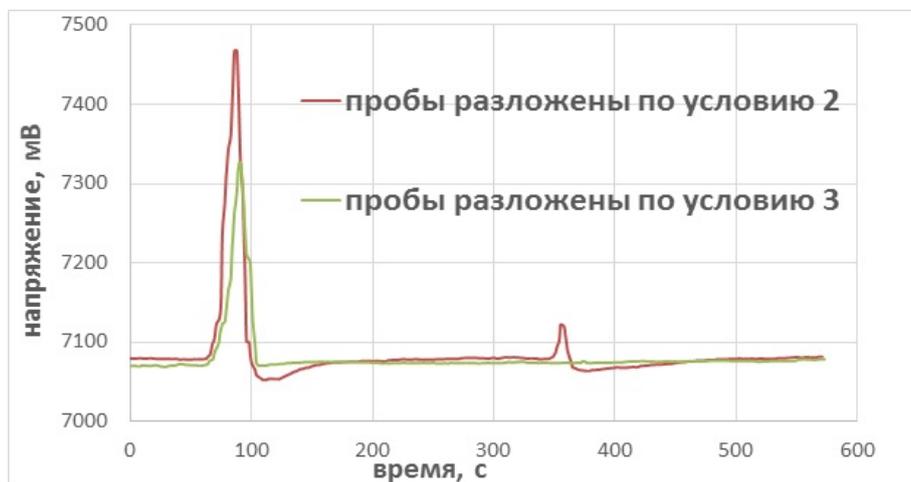


Рис. 3. Окситермограмма проб, разложенных по условиям 2 и 3

Первый пик данной окситермограммы (рис. 3) показывает отгонку растворителя (HNO_3). Отсутствие второго пика при разложении проб по условию 3 свидетельствует об отсутствии органического вещества в минерализованной пробе, а наличие, соответственно, этого пика для проб, разложенных по условию 2, наглядно показывает непригодность выбора этого условия для разложения мхов.

Определение тяжелых металлов в мхах-биомониторах

Анализ содержания тяжелых металлов проб мхов-биомониторов проводился на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) *ICPE-9000* фирмы *Shimadzu*.

АЭС ИСП – это разновидность атомной спектрометрии, отличающаяся высокой чувствительностью и способностью определять ряд металлов и нескольких неметаллов в концентрациях до $10^{-9}\%$. Метод основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника атомизации.

Всего проанализировано 80 проб мхов-биомониторов, а также 10 стандартных образцов мхов и почв. Для определения содержания тяжелых металлов все растворы, полученные путем микроволнового разло-

жения мхов, были разбавлены в 10 раз, а для определения щелочных и щелочно-земельных металлов – в 100 раз. Каждая проба анализировалась в трехкратной повторности.

Поскольку данное исследование посвящено разработке методики пробоподготовки мхов-биомониторов, статистика и интерпретация данных по анализу проб в данной статье не приводится, а обсуждаются вопросы, связанные с подготовкой проб, полнотой вскрытия пробы и контролем точности проведенных определений.

Для достижения максимально точных результатов анализа отбор проб для дальнейшей пробоподготовки мхов проводился по методу квартования [11]. В качестве стандарта использовался мультистандарт на 23 элемента *MerckKGaA (multi-elementstandardsolutionIV)*: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn.

Спектр эмиссии каждого элемента имеет большое число линий, поскольку при атомной эмиссии существует возможность большого числа переходов. При проведении анализа прибор рекомендует выбрать наиболее чувствительную длину волны для каждого элемента. Если же на ней присутствуют

спектральные наложения, можно выбрать другую длину волны.

Для контроля полноты вскрытия проб был проведен анализ трех стандартных об-

разцов, а также контроль точности методом добавки с разбавлением пробы.

Таблица 2. Сопоставление результатов анализа с аттестованными значениями

Стандарт	Элемент	$C_{в\ стандарте}, \text{ МГ/КГ}$	$C_{экс.}, \text{ МГ/КГ}$	размерность
1570a	K	30±4	30±4	г/кг
1570a	Cu	9,9±1,6	12,2±1,6	мг/кг
1570a	Zn	99±20	82±10	мг/кг
1633b	Ca	16±3	15,1±2,5	г/кг
1633b	Ni	112±10	121±20	мг/кг
1633b	Pb	54±7	68±8	мг/кг
667	Cu	48±6	60±10	мг/кг
667	Ni	141±20	128±20	мг/кг
667	Cr	172±20	178±20	мг/кг
667	Co	29±5	23±4	мг/кг
667	Zn	196±30	175±30	мг/кг

В табл. 2 приведены значения, полученные при сопоставлении результатов измерений стандартов мхов, полученных экспериментально, с аттестованными значениями. В качестве стандартных образцов использовались *StandardReferenceMaterial 1570a*, *StandardReferenceMaterial 1633b*, *CertifiedreferencematerialBCR-667*. Погрешности

для полученных данных в этой и последующих таблицах были рассчитаны согласно методике [12], в которой представлены диапазоны измерений массовой концентрации и границы относительной погрешности для каждого элемента, определенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 3. Сопоставление результатов анализа стандарта (*StandardReferenceMaterial 1570a*)

Элемент	$C_{в\ стандарте}, \text{ МГ/КГ}$	$C_{экс.}, \text{ МГ/КГ}$	$C_{экс. по\ методу\ добавки}, \text{ МГ/КГ}$
Cu	12,2 ±0,6	11,8±1,5	13,6±1,8
Zn	82±3	69±12	64±11
Cd	2,89±0,07	2,7±0,4	3,2±0,4

В табл. 3 представлены данные по нескольким элементам, полученные при анализе стандартного образца, анализе стандартного

образца по методу добавки («введено – найдено»), и значения, взятые из паспорта стандарта *StandardReferenceMaterial 1570a*.

Таблица 4. Определение концентрации добавки в образцах

№ пробы	Элемент	$C_{добавки\ расч.}, \text{ МГ/Л}$	$C_{добавки\ экс.}, \text{ МГ/Л}$	Δ
14	Cu	0,150	0,157	0,007
14	Pb	0,150	0,149	0,001
14	Cr	0,150	0,147	0,003

Из табл. 4 видно, что значения, полученные с использованием метода добавки, хорошо соотносятся с ожидаемыми значениями.

В табл. 5 представлены результаты сопоставления концентраций в пробах, полу-

ченные экспериментально и по методу добавки. Видно, что значения сходятся в пределах погрешности как для стандартного образца, так и для пробы, что свидетельствует о правильности полученных результатов.

Таблица 5. Сравнение методом добавки с разбавлением пробы

№ пробы	Элемент	С _{эксп.} , мг/кг	С _{эксп. по методу добавки} , мг/кг
проба 11	Cu	58±7	55±7
проба 11	Zn	130±22	136±23
проба 11	Pb	28,5±3,4	28,0±3,4
проба 11	Cr	81±10	80±10
стандарт 1633b	Cu	28±4	28±4
стандарт 1633b	Zn	38±7	36±6
стандарт 1633b	Pb	17±2	13,3±1,6
стандарт 1633b	Cr	24±3	22,0±2,9

Стойкие органические загрязнители

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к супертоксикантам, а также внесены Агентствами по охране окружающей среды (ЕРА) США и стран Европейского союза в список наиболее опасных загрязнителей почвы, воздуха и воды [3].

Чаще всего ПАУ попадают в окружающую среду в результате прямых выбросов в атмосферу из естественных и антропогенных источников, являются продуктами сгорания автомобильного топлива. На стационарные источники приходится около 80% от общего годового объема выбросов ПАУ; остальная часть приходится на мобильные источники, важнейшими из которых являются выхлопы автомобильных бензиновых и дизельных двигателей. ПАУ подпадает под действие мер по контролю за выбросами в соответствии с приложением III к Протоколу 1998 г. по стойким органическим загрязнителям (СОЗ) [20].

На основании литературных данных по токсичности, частоте встречаемости, уровням предельно допустимых концентраций (ПДК) для первоначальной отработки методики определения ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) выбраны шесть приоритетных ПАУ: фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен.

Трудность определения этих веществ обусловлена ещё и тем, что они образуют сложные смеси, часто находятся в сложной матрице и в очень малых количествах, поэтому методы анализа должны обладать высокой чувствительностью, специфичностью и информативностью, что позволило бы идентифицировать и определять количественно большую гамму веществ различных классов

на уровне концентраций 10^{-5} ... 10^{-7} %, а иногда и более низких [13].

Наиболее часто для определения ПАУ используют метод жидкостной хроматографии (ЖХ) [7]. Для данного метода разработано и утверждено большое количество методик. В Государственном университете «Дубна» имеется прибор *ShimadzuLC-2010* (высокоэффективная жидкостная хроматография), оснащенный диодно-матричным детектором (ДМД). Для данной модификации прибора и детектора отсутствуют методики анализа. Поэтому первым этапом исследований мы вынуждены провести разработку методики для дальнейшего анализа ПАУ в объектах окружающей среды.

Важным стартовым этапом любого анализа является подбор условий и определение предела обнаружения определяемого вещества. В процессе экспериментальной части на основании литературных данных и теоретических основ метода были подобраны оптимальные условия хроматографирования для прибора *ShimadzuLC-10* с ДМД. В ходе работы было найдено несколько методик по идентификации органических загрязнителей в объектах окружающей среды с помощью метода жидкостной хроматографии. Эти методики можно разделить на два вида, согласно применяемому растворителю: первый – в качестве растворителя используют смесь ацетонитрил-вода, второй – смесь растворителей: ДМСО-гептан-метанол [17]. В связи с тем, что ДМСО оказывает мешающее влияние при анализе на ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием, т.к. люминесцирует на всем диапазоне длин волн, использование методики [17] невозможно. Однако существует возможность для математического моделирования условий хроматографирования, например, подбор многокомпонентной

подвижной фазы в соответствии с элюирующей способностью [8].

Первоначально выбраны следующие условия для анализа ПАУ: высокоэффективный жидкостной хроматограф *ShimadzuLC-2010* с детектором диодной матрицы, колонка аналитическая, размером 4,6x250 мм, заполненная обращенно-фазовым сорбентом C18 с диаметром частиц 5 мкм, а также подвижная фаза: 60% ацетонитрила – 40% воды; скорость потока 1,0 мл/мин; детектирование по поглощению в УФ-области спектра при длине волны 254 нм (основная) и 230, 280 нм (вспомогательные).

Первым этапом были воспроизведены условия хроматографирования отдельно

каждого из шести отобранных ПАУ согласно вышеприведенной методике (растворитель 60% AcN : 40% H₂O).

В ходе работы были получены данные, на основании которых решено провести эксперимент в новых условиях: AcN : H₂O = 70% : 30%, с целью уменьшения времени выхода (t_R) и расхода реактивов. В ходе анализа были получены следующие данные, а также рассчитан коэффициент емкости (k') – безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению приведенного времени удерживания к мертвому времени (t_M), – приведенные в табл. 6.

Таблица 6. Данные при составе элюента AcN : H₂O = 70% : 30%

	Антрацен	Пирен	Хризен	Бенз[а]антрацен	Флуорантен	Фенантрен
t_R , МИН	5,82	5,16	5,97	8,60	4,75	4,00
t_M , МИН	1,5					
k'	2,88	2,44	2,98	4,73	2,17	1,67

По рассчитанному коэффициенту емкости (k') видно (см. табл. 6), что для антрацена, пирена, хризена, флуорантена и фенантрена он находится в пределах нормы (1,5–4,0), но для бенз[а]антрацена незначительно превышает пределы.

В связи с тем, что время удерживания антрацена близко к времени удерживания хризена, требуется получить хроматограмму смеси этих веществ, чтобы удостовериться в том, что они разделятся. На рис. 4 приведена хроматограмма смеси шести ПАУ.

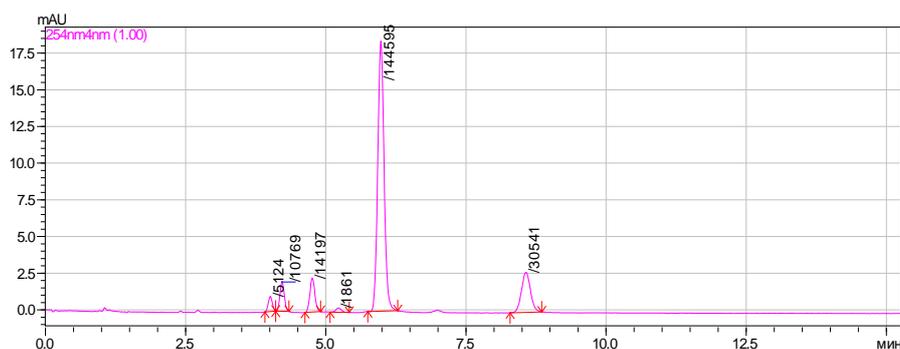


Рис. 4. Хроматограмма смеси ПАУ из шести веществ:

1 – фенантрен; 2 – антрацен; 3 – флуорантен; 4 – пирен; 5 – хризен; 6 – бенз[а]антрацен (снимали при 254 нм, AcN : H₂O = 80 : 20%, термостат колонки 40 °C)

На основании полученных хроматограмм нами рассчитаны условия для определения шести ПАУ (табл. 7). Согласно рассчитанным коэффициентам емкости веществ условия хроматографирования подобраны, но в связи с тем, что под влиянием других ПАУ время выхода антрацена значительно изменяется, было принято решение о по-

строении градуировки по смеси шести ПАУ. При одновременной идентификации нескольких веществ важно определить такие параметры хроматографирования, как коэффициент селективности и фактор разрешения.

Таблица 7. Подбор условий для хроматографирования ПАУ

ПАУ	Конц. ПАУ, мг/л	Длина волны, нм	t_R (80 : 20 см.), мин
Фенантрен	20	250	4,00
Антрацен	5	251	4,22
Флуорантен	20	235	4,75
Пирен	5	240	5,23
Хризен	~ 80	267	5,98
Бенз[а]антрацен	20	284	8,54

По рассчитанным коэффициентам селективности (табл. 8) видно, что практически все вещества хорошо разделяются на колонке, т.к. все значения отличны от 1. Однако для веществ фенантрен – антрацен, коэффициент близок к единице. Поэтому для этой пары следует проверить фактор разре-

шения. Полученное значение фактора разрешения $R_S = 0,66$ меньше единицы, что свидетельствует о незначительном разделении веществ.

Таблица 8. Проверка степени разделения веществ

Соседние ПАУ	Коэффициент селективности
Фенантрен – антрацен	1,09
Антрацен – флуорантен	1,20
Флуорантен – пирен	1,15
Пирен – хризен	1,20
Хризен – бенз[а]антрацен	1,57

Из градуировочных графиков, построенных для смеси шести ПАУ, были также определены пределы обнаружения (табл. 9).

Таблица 9. Определение предела обнаружения

ПАУ	Минимальная концентрация для градуировочного графика, мг/л	Рассчитанный предел обнаружения, мг/л
Фенантрен	0,1	0,03
Антрацен	1,00	0,10
Флуорантен	1,00	0,07
Пирен	1,00	0,21
Хризен	1,00	3,40
Бенз[а]антрацен	5,00	3,15

Заключение

В результате проведенной работы были подобраны условия для микроволнового разложения мхов-биомониторов, которые ранее не были рассмотрены в Руководствах к микроволновым системам. Была показана возможность использования метода окситермографии для контроля полноты минерализации проб.

При использовании метода АЭС-ИСП для контроля полноты вскрытия пробы в процессе микроволновой минерализации проб мхов-биомониторов получены хорошие результаты, что было доказано при сравнении со стандартом и проведении контроля точности методом добавки.

На основании литературных источников подобрана методика анализа, для которой рассчитаны пределы обнаружения для каждого из шести анализируемых ПАУ из построенных градуировочных графиков. По итогам апробации этой методики количество

ацетонитрила было увеличено с 60 до 80%, благодаря чему было сокращено время выхода (с 20 до 10 мин). При проведении анализа с помощью диодно-матричного детектора была подобрана длина волны $\lambda = 254$ нм, при которой возможна идентификация одновременно всех шести анализируемых ПАУ. Полученные хроматограммы свидетельствуют о том, что при выбранных условиях смесь веществ разделяется, а при использовании градиентного режима возможно улучшить селективность и уменьшить время анализа.

Библиографический список

1. Berg T., Steinnes E. Use of mosses (*Hypnum splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values // Environmental Pollution. 1997. Vol. 98, No. 1. P. 61–71.
2. Frontasyeva M.V., Pavlov S.S. Analytical Investigations at the IBR-2 reactor in Dubna // Preprint of JINR, E14-2000-177 (submitted to the Proc.

VIII Int. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei. 2000).

3. Harmens H., Foan L. Simon V., Mills G. Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution. 2011. P. 26.

4. Frontasyeva M., Harmens H. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using bryophytes // United nations economic commission for Europe Convention on long-range transboundary air pollution. 2015. P. 26.

5. Rühling A. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe – estimations based on moss analysis. Nordic Council of Ministers: NORD, 1994. P. 9.

6. Steinnes E., Rambaek J.P, Hanssen J.E. Large Scale Multi-Element Survey of Atmospheric Deposition Using Naturally Growing Moss as Biomonitor // Chemosphere. 1992. V. 25. P. 735–752.

7. Басова Е.М., Иванов В.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводов // Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия». 2011. Т. 52, № 3. С.163–174.

8. Долгонос А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: КРАСАНД, 2012. 256 с.

9. Зуев Б. К., Моржухина С. В. Окситермография – новый метод определения органического вещества в природных объектах // Вестник МГОУ. 2009. № 4. С. 47–52.

10. Коротков А.С. Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // Журн. аналит. химии. 2005. Т 60, № 7. С. 692–697.

11. Кузнецова М.А. Лекарственное растительное сырье и препараты. М.: Высш. шк., 1987. 190 с.

12. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой,

минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000. М-02-1109-08. СПб., 2009.

13. Онищенко Г.Г., Зайцева Н.В., Уланова Т.С. Контроль содержания химических соединений и элементов в биологических средах: руководство / под ред. Г.Г. Онищенко. Пермь: Книжный формат, 2011. 520 с.

14. Применение микроволнового разложения в закрытых сосудах. Приготовление растворов. Shanghai Sineo Microwave Chemistry Technology Co. Ltd., 2009.

15. Роговая И.В. Мембрано-окситермографический метод исследования распределения органического вещества природных вод по фракциям: дис. ... канд. хим. наук, ГЕОХИ РАН, Москва, 2016. 114 с.

16. Сонияси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. Hawlett-Packard Company, 1994. 249 с.

17. Филатов В.В., Кайргалиев Д.В., Васильев Д.В., Мельников И.Н., Пичхидзе С.Я. Возможности жидкостной хроматографии в определении полициклических ароматических углеводов. URL: <https://www.science-education.ru> (дата обращения: 25.04.2016).

18. Фронтасьева М.В., Смирнов Л.И., Стейннес Э., Ляпунов С.М., Черчинцев В.Д. Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов на Южном Урале // Препринт ОИЯИ, Д-14. Дубна. 2002. № 69.

19. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Хроматографические методы анализа: метод. пособие для спец. курса. М.: МГУ, хим. факультет, каф. аналит. химии, 2007. 109 с.

20. Стокгольмская Конвенция о стойких загрязнителях. URL: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/persist.pdf.

Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.10.2016).

*Поступила в редакцию
28.10.2016*