

УДК 552.57/547.6/543.544.5068.7

DOI: 10.15372/KhUR20150202

Определение полициклических ароматических углеводородов в углях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Н. В. ЖУРАВЛЕВА^{1,2}, Р. Р. ПОТОКИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{2,3}, Е. Р. ХАБИБУЛИНА^{1,2}

¹ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”,
ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: main@zsic.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: lsmagilovZR@iccms.sbras.ru

³Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Проведен анализ качественного и количественного состава 13 представителей класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах угля участка “Пихтовский” Кедровско-Крохалевского каменноугольного месторождения Кузбасса. Извлечение ПАУ из угля проводилось с использованием органических растворителей (гексан, толуол, дихлорметан) в ультразвуковом поле; количественное определение выполнялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что наиболее эффективными экстрагентами являются дихлорметан и толуол. В пробах угля обнаружен бенз(а)-пирен, содержание которого варьирует от 0.004 до 0.042 мг/кг; максимальные концентрации определены для фенантрена – до 0.535 мг/кг.

Ключевые слова: каменный уголь, полициклические ароматические углеводороды, экстракция, органические растворители, высокоэффективная жидкостная хроматография

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к стойким экотоксикантам; их мониторинг осуществляется в воде [1, 2], почвах [2, 3], атмосферном воздухе [2, 4], в снеговом [5] и растительном покрове [2, 6]. Среди них сильным канцерогенным действием обладает бенз(а)пирен, хотя он менее устойчив к влиянию окружающей среды, чем другие ПАУ. Доля его в сумме ПАУ составляет примерно 1 %. Учитывая также тот факт, что многие ПАУ обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, оценивать канцерогенность проб только по бенз(а)пирену неправомерно.

Один из источников поступления ПАУ в окружающую среду – процессы высокотем-

пературной переработки угля. Эмиссия их в природные объекты возможна также на этапах добычи, складирования и транспортировки угля. Концентрация индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного органического вещества, температуры и давления в процессе углефикации и может достигать сотен, а в некоторых случаях и тысяч миллиграммов на килограмм [7, 8]. Экологическое воздействие ПАУ, связанных в угле, изучено слабо, что определяет актуальность работ в этом направлении. Кроме того, исследования такого рода способствуют более глубокому пониманию структуры угля, которая включает фрагменты молекул ПАУ.

Достоверность результатов определения содержания ПАУ в различных объектах зависит от стадии подготовки проб. Цель дан-

ной работы – исследование влияния экстракции на степень извлечения индивидуальных ПАУ различными органическими растворителями.

Выделение ПАУ из твердых матриц чаще всего проводят экстракцией с использованием органических растворителей (бензол, толуол, ацетон, метанол, гексан, диэтиловый эфир, ацетонитрил, диметилсульфоксид, дихлорметан, хлороформ или их смеси) в аппарате Сокслета или в ультразвуковой бане. Экстракция в аппарате Сокслета позволяет на простом оборудовании достичь высоких степеней извлечения целевых соединений – от 90 до 100 %. Однако эта процедура продолжительна по времени (16–24 ч) и сопряжена с большим расходом растворителей (250–300 мл). В случае ультразвуковой экстракции извлечение ПАУ проходит за короткое время (10–20 мин) и с низким расходом растворителей (15–30 мл), но степень извлечения составляет 75–85 %.

Известны и другие методы экстракции ПАУ из твердых образцов, которые могут быть использованы применительно к углям [9–12].

Сверхкритическая флюидная экстракция по эффективности сопоставима с экстракцией в аппарате Сокслета. Для извлечения веществ проводится контактирование смеси разделяемых компонентов с газообразным экстрагентом (CO_2) при критических значениях температуры и давления. Сверхкритическая среда в качестве растворителя сочетает преимущества газов (высокий коэффициент диффузии, невысокая вязкость) и жидких растворителей (высокая плотность и хорошая растворяющая способность). Варьируя давление и температуру, можно изменять растворяющую способность флюида и таким способом получать фракции, обогащенные различными компонентами. К безусловному достоинству данного метода относится легкость удаления растворителя при низких температурах, что препятствует потерям неустойчивых аналитов.

Жидкостная экстракция под давлением заключается в экстракции ПАУ из твердой пробы растворителем под давлением (10.34–20.68 МПа) при высокой температуре (50–200 °С). Благодаря повышенной температуре растворителя, ускоряется процесс экстракции и повышается степень извлечения веществ из анализируемых образцов, а за счет высокого давления обеспечивается жидкое состояние растворителя.

Микроволновая экстракция основана на извлечении определяемых соединений из твердых образцов органическими растворителями в микроволновом поле. Органические растворители и проба под действием микроволнового излучения разогреваются, что ускоряет экстракцию аналитов.

Экстракция горячей водой (выше 100 °С) под давлением позволяет экстрагировать липофильные органические соединения, в том числе ПАУ. Этот метод не требует использования органических растворителей и потому экологичнее по сравнению с другими методами извлечения веществ.

К несомненным преимуществам перечисленных способов относятся высокая степень извлечения, малое время экстракции и низкий расход растворителей. Однако их применение сопряжено с большими затратами на оборудование, реагенты и расходные материалы.

Из всех представленных методов наиболее доступен метод ультразвуковой экстракции. Недостаток, связанный с низкой степенью извлечения, можно устранить, подобрав подходящий растворитель. Основываясь на результатах анализа литературных данных (табл. 1), для дальнейшего исследования и определения наибольшей степени экстракции выбраны следующие растворители: гексан, дихлорметан, толуол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбраны образцы углей участка “Пихтовский” скважины № 2589 Кемеровско-Крохалевского каменноугольного месторождения Кузбасса. Проба № 1 отобрана из пласта Кемеровский на глубине 140.4–145.2 м, пробы № 2–4 – из пласта Волковский на различных глубинах в диапазоне 180–235 м.

Навеску угля массой 10.0 г и 20 мл органического растворителя (гексана, толуола и дихлорметана) помещали в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³ и дважды экстрагировали в ультразвуковом (УЗ) поле с рабочей частотой 35 кГц и мощностью 200 Вт. Продолжительность УЗ-обработки (температура 40 °С) составляла 20 мин для первой экстракции и 10 мин – для второй. Далее экстракт объединяли и пропускали через фильтр (белая лента) со слоем осушителя

ТАБЛИЦА 1

Методы экстракции ПАУ из твердых образцов с использованием органических растворителей

Растворители	Способ экстракции	Достоинства	Недостатки	Лит. ссылка
n-Гексан	Экстракция в УЗ-бане	Растворитель удобен в работе, не препятствует проявлению люминесценции при дальнейшем анализе	Выход ПАУ 55–80 %	[13, 14]
n-Гексан/ацетон (10 : 1)	То же	Время пробоподготовки 20 мин; объем экстрагирующей смеси растворителей 15 мл; высокие метрологические характеристики	Требуется предварительное отделение мешающих веществ	[15]
Дихлорметан	Экстракция при 75 °С и повышенном давлении	Экстракция носит неразрушающий характер; в экстракт попадают только адсорбированные органической массой угля вещества	Требуется специальное оборудование	[16]
Бензол	Использование УЗ-поля, анализ проводится при комнатной температуре	Исключает температурную деструкцию ПАУ и образование агрегатов твердых частиц; полнота извлечения ПАУ 100 %	Использование токсичного растворителя. Время анализа 19 ч	[17]
Дихлорметан	Аппарат Сокслета	Степень извлечения ПАУ до 100 %	Время анализа 48 ч, многостадийный процесс; объем требуемого растворителя 200 мл	[18–20]
Дихлорметан	Экстракция в устройстве ускоренного растворения (ASE 200, Dionex)	Время анализа 15 мин	Дорогостоящее оборудование	[8]
Толуол	Аппарат Сокслета	Высокая степень извлечения ПАУ (90–95 %)	Время анализа 3 ч; использование токсичного растворителя	[21]
«	Использование УЗ-поля и термостата	Время анализа 15 мин	Использование токсичного растворителя и термостата	[21]
«	Кипячение в растворителе	Высокая степень извлечения ПАУ (до 90 %)	Использование токсичного растворителя	[22]

(Na_2SO_4) толщиной 2.0–2.5 см. Пробы объединяли, упаривали и заменяли растворитель на ацетонитрил, доводя до конечного объема 1 мл.

Качественное и количественное определение ПАУ в пробах углей осуществлялось методом ВЭЖХ на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония), который состоял из следующих блоков: градиентный насос высокого давления серии LC-20AD (система смешения до четырех растворителей), автосамплер SIL-20A (с возможностью варьирования объема вводимой пробы от 0.4 до 100 мкл), поточный дегазатор подвижной фазы DGU-20A₃, термостат колонок CTO-10FSvp, спектрофлуоресцентный детектор RF-20A, спектрофотометрический детектор с диодной матрицей SPD-V20A, ко-

лонка хроматографическая (250 × 4.0 мм), заполненная сорбентом MZ-PAH C18 зернением 5 мкм (MZ-analytical, Германия).

В качестве элюентов использовали ацетонитрил, сорт 1 (ООО «НПК Криохром», С.-Петербург, Россия) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил/вода = (70 : 30)–(100 : 0) за 12 мин, 100 % ацетонитрила с 12-й по 25-ю мин анализа. Расход растворителя равен 0.8 мл/мин. Ввод пробы в колонку осуществляли автоматически, объем вводимой пробы составлял 20 мкл. Температура термостатирования колонки равна 40 °С. Детектирование осуществляли в следующих режимах. Детектор на диодной матрице: спектры

ТАБЛИЦА 2

Состав и свойства проб угля Кедровско-Крохалевского угольного месторождения

Показатели	Номер пробы			
	1	2	3	4
Влага аналитическая W^a , %	1.5	1.7	1.6	1.6
Зольность исходной пробы A^d , %	21.4	12.7	8.1	11.6
Выход летучих веществ V^{daf} , %	29.1	23.4	26.1	21.8
Пластометрическая усадка x , мм	41	42	42	10
Толщина пластометрического слоя y , мм	17	11	10	10
Индекс Рога $RI_{(1:5)}$	64	15	16	14
Индекс свободного вспучивания SI	6.5	1	1	1
Теплота сгорания по бомбе Q_b^{daf} , ккал/кг	8584	8459	8324	8451
Высшая теплота сгорания Q_s^{daf} , ккал/кг	8564	8445	8311	8437
Сера общая S_t^d , %	0.46	0.25	0.22	0.22
Углерод C_t^{daf} , %	86.21	87.40	86.72	87.71
Водород H_t^{daf} , %	5.73	5.01	4.93	4.71
Азот N^{daf} , %	1.99	2.24	2.39	1.84
Кислород O^d , %	5.70	5.10	5.71	5.50
Фосфор P^d , %	0.128	0.010	0.040	0.005

снимали в интервале 190–400 нм, при количественном определении сигнал регистрировали при 254 нм; флуоресцентный детектор: программирование на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения [23].

Идентификацию ПАУ проводили по абсолютному времени удерживания в соответствии с градуировкой и подтверждением по УФ-спектрам. Все ПАУ имеют характерные УФ-спектры, по которым с большой долей вероятности

можно идентифицировать соединения. Одновременное использование двух детекторов при анализе проб неизвестного состава исключает возможные ошибки идентификации веществ и количественного определения их концентрации.

Основной и рабочие градуировочные растворы определяемых компонентов в ацетонитриле готовились на базе стандартных образцов СОП 0101-03-0117-03 (ООО “Экохим”, С.-Петербург). Определение проводилось с ис-

ТАБЛИЦА 3

Петрографический состав проб угля Кедровско-Крохалевского угольного месторождения, %

Компоненты	Номер пробы			
	1	2	3	4
Чистый уголь	92.0	95.0	91.5	91.0
Глинистое вещество Mgl	4.0	2.5	4.0	5.0
Карбонаты Mk	0.5	1.5	3.5	3.5
Кварц Mkz	3.5	1.0	1.0	0.5
Мацеральный состав угля				
Витринит Vt	56.0	32.5	29.0	25.0
Экзинит (липтинит) L	2.0	2.5	1.0	1.5
Семивитринит Sv	3.5	7.0	6.0	6.0
Инертинит I	38.5	58.0	64.0	67.5
Сумма фюзенизированных компонентов ΣOK , %	40.5	63.0	68.0	71.5
Показатель отражения витринита R_{or} , %	0.94	1.07	1.07	1.10

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения состава органических экстрактов из углей, мг/кг

ПАУ	Номер пробы											
	1			2			3			4		
	Г	Д	Т	Г	Д	Т	Г	Д	Т	Г	Д	Т
Фенантрен	0.100	0.287	0.201	0.100	0.335	0.485	0.147	0.535	0.506	0.106	0.496	0.449
Пирен	0.007	0.123	0.124	0.007	0.017	0.019	0.009	0.013	0.019	0.007	0.018	0.015
Хризен	0.033	0.097	0.070	0.017	0.088	0.152	0.033	0.174	0.145	0.028	0.116	0.170
Бенз(б)флуорантен	0.003	0.036	0.045	0.003	0.036	0.056	0.005	0.043	0.042	0.003	0.042	0.054
Бенз(а)пирен	0.009	0.030	0.018	0.005	0.042	0.024	0.005	0.024	0.021	0.004	0.035	0.022

Примечание. Г – гексан, Д – дихлорметан, Т – толуол.

пользованием следующих стандартных веществ ПАУ: нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)-антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)-флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бензо(g, h, i)перилен.

По стандартным методикам определены следующие показатели: выход летучих веществ (ГОСТ 6382–2001), аналитическая влага (ГОСТ Р 52917–2008), зольность (ГОСТ 11022–95), пластометрические показатели (ГОСТ 1186–87), индекс свободного вспучивания (ГОСТ 20330–91), индекс Рога (ГОСТ 9318–91), высшая теплота сгорания (ГОСТ 147–2013), содержание азота по методу Кьельдаля (ГОСТ 28743–93), содержание фосфора (ГОСТ 1932–93). Содержание основных элементов органической массы – углерода, водорода – определяли с использованием анализатора CHS-580 (ELTRA, Герма-

ния) согласно ГОСТ 54244–2011. Петрографический состав проб угля определяли по ГОСТ Р 55662–2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы угля исследовались рядом физико-химических методов, включая петрографический, технический и элементный анализ. Результаты исследования приведены в табл. 2, 3. Видно, что в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам образец № 1 относится к марке Ж (жирный), образцы № 2–4 – к марке КО (коксовый отощенный) [24].

Результаты исследования влияния экстракции на степень извлечения индивидуальных ПАУ различными органическими растворителями представлены в табл. 4. Типичное распределение содержания обнаруженных ПАУ в угольных образцах (на примере пробы № 2) показано на рис. 1.

Видно, что высокая степень извлечения ПАУ из углей достигается при использовании в качестве экстрагентов толуола или дихлорметана. Гексановые экстракты содержат определяемые ПАУ в меньших количествах.

Бенз(а)пирен обнаружен во всех экстрактах угольных образцов: его содержание в гексановых экстрактах варьирует в диапазоне 0.003–0.005 мг/кг, в экстрактах дихлорметана и толуола – 0.018–0.032 мг/кг.

Среди ПАУ доминирует 3-ядерный фенантрен: его содержание в исследуемых образцах на порядок выше по сравнению с другими соединениями. Гексановые экстракты

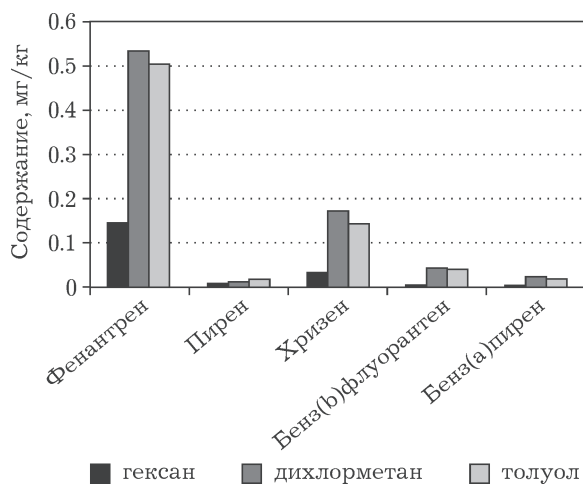


Рис. 1. Распределение ПАУ в пробе угля № 2 Кедровско-Крохалева месторождения, полученное с использованием различных органических растворителей.

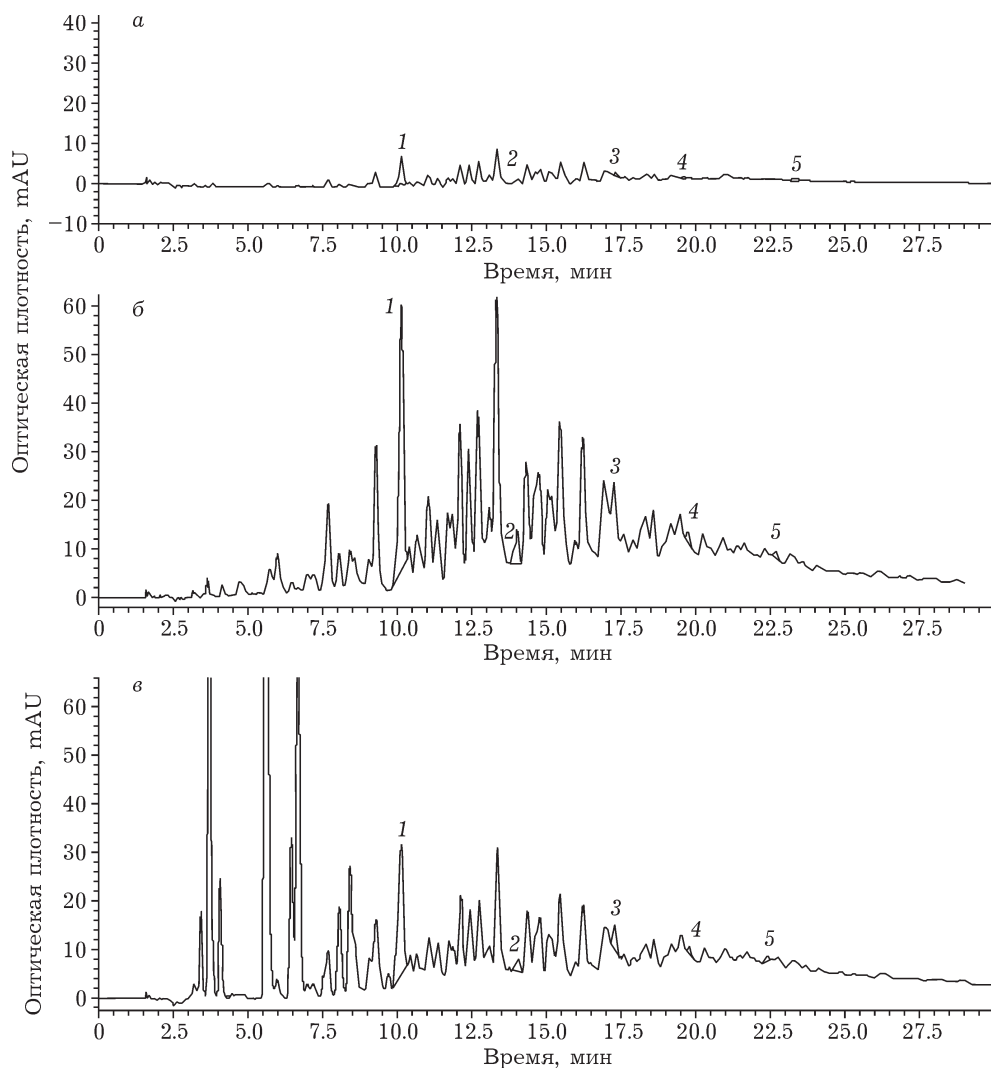


Рис. 2. Хроматограмма, полученная при экстракции ПАУ гексаном (а), дихлорметаном (б) и толуолом (в) из пробы угля № 2 Кедровско-Крохалевагского месторождения: 1 – фенантрен, 2 – пирен, 3 – хризен, 4 – бенз(б)флуорантен, 5 – бенз(а)пирен.

содержат фенантрен в количествах от 0.100 до 0.147 мг/кг, экстракты толуола – от 0.201 до 0.506 мг/кг, экстракты дихлорметана – от 0.287 до 0.535 мг/кг.

Типичные хроматограммы, полученные при экстракции ПАУ органическими растворителями из пробы угля № 2, приведены на рис. 2.

Для проб углей № 1, 3, 4 получены аналогичные хроматограммы с использованием выбранных растворителей. Оценку эффективности экстракции определяли по пяти веществам: фенантрен, пирен, хризен, бенз(б)-флуорантен, бенз(а)пирен. Содержание остальных находится ниже предела обнаруже-

ния по этим соединениям при определении в твердых образцах.

Преимущество использования гексана заключается в избирательной экстракции неполярных и слабополярных соединений, к которым относятся ПАУ. При этом высокополярные и высокомолекулярные смолы и асфальтены не извлекаются из образца (толуол, дихлорметан) [13, 14]. В то же время степень извлечения гексаном значительно ниже (в 2–10 раз) по сравнению с толуолом и дихлорметаном.

Выбор моноароматического (толуол) и хлорзамещенного УВ (дихлорметан) в качестве растворителей обусловлен их высокой экс-

трагирующей способностью, что подтверждается экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено содержание ПАУ в углях Кедровско-Крохалевского месторождения с использованием в качестве экстрагентов различных органических растворителей: гексана, дихлорметана, толуола. Наиболее эффективными экстрагентами оказались дихлорметан и толуол.

В пробах угля обнаружено канцерогенное вещество – бенз(а)пирен, который служит индикатором присутствия остальных представителей данного класса соединений. При экстракции дихлорметаном и толуолом содержание бенз(а)пирена в гексановых экстрактах находится в диапазонах 0.003–0.005 и 0.018–0.032 мг/кг соответственно.

Максимальные концентрации в угольных образцах обнаружены для фенантрена, содержание которого на порядок выше по сравнению с другими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ширапова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Б. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 2. С. 189–195.
- 2 Маринайте И. И., Горшков А. Г., Тараненко Е. Н., Чипанина Е. В., Ходжер Т. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 2. С. 149–154.
- 3 Садовский А. П., Рапуга В. Ф., Олькин С. Е., Резникова И. К., Зыков С. В. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 6. С. 719–727.
- 4 Попова С. А., Макаров В. И., Куйбида Л. В. // *Оптика атмосферы и океана.* 2008. Т. 21, № 6. С. 536–539.
- 5 Рапуга В. Ф., Коковкин В. В., Морозов С. В. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 1. С. 63–70.
- 6 Горшков А. Г., Михайлова Т. А., Бережная Н. С., Верещанин А. Л. // *Химия уст. разв.* 2008. Т. 16, № 2. С. 159–166.
- 7 Achten C., Hofmann T. // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407. P. 2461–2473.
- 8 Laumann S., Micic V., Krüge M. A., Achten C., Sachsenhofer R. F., Schwarzbauer J., Hofmann T. // *Environ. Pollution.* 2011. Vol. 159. P. 2690–2697.
- 9 Janska M., Tomaniov M., Hajslova J. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 520, No. 1–2. P. 93–103.
- 10 Bartolome L., Cortazar E., Raposo J. C. // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1068, No. 2. P. 229–236.
- 11 Пат. 2485109 РФ, 2013.
- 12 Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Антонович В. П. // *Методы и объекты хим. анализа.* 2013. Т. 8, № 2. С. 50–62.
- 13 Власова И. В., Вершинин В. И., Смирнов Ю. Н., Смольская И. М., Карякин А. В. // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43, № 3. С. 516–522.
- 14 Ровинский Ф. Я. Унифицированные методы мониторинга фоновое загрязнение природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1986. 182 с.
- 15 Пат. 2281480 РФ, 2006.
- 16 Шакир Ш. М., Сафин В. А., Бутузова Л. Ф. // *Материалы Двадцатой науч.-практ. конф. “Инновационный потенциал украинской науки XXI столетия”.* Украина, Донецк, 20–28 апреля 2013 г. Донецк: изд. Донецк. нац. техн. ун-та, 2013. Доступ: nauka.zinet.info/20/shakir/php.
- 17 Пат. 2018110 РФ, 1994.
- 18 Jie Dong, Fan Li, Kechang Xie // *J. Hazard. Mater.* 2012. P. 1–6.
- 19 Ruwei Wang, Guijian Liu, Jiamei Zhang, Chen-Lin Chou, Jingjing Liu // *Energy Fuels.* 2010. No. 24. P. 6061–6066.
- 20 Zhen Li, Ling Mu, Lin Peng, Hui-Ling Bai, Xiao-Feng Liu, Bin Du // *Aerosol and Air Quality Res.* 2012. No. 12. P. 1373–1378.
- 21 Афанасов И. М., Кепман А. В., Морозов В. А., Селезнев А. Н., Авдеев В. В. // *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64, № 4. С. 376–381.
- 22 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Первова М. Г. // *Кокс и химия.* 2008. № 8. С. 36–40.
- 23 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. 23 с.
- 24 ГОСТ 25543–2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. М.: Стандартинформ, 2014. 19 с.