

УДК 502.22: 504.3.054
DOI: 10.21668/health.risk/2020.4.13

Читать
онлайн



Научная статья

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ТРИХЛОРЭТИЛЕН И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН) В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Т.С. Уланова, Т.В. Нурисламова, Н.А. Попова, О.А. Мальцева

Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения, Россия, 614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82

Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке газохроматографической методики определения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе с низкими пределами обнаружения методом газожидкостной хроматографии с электронно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД) – методом сорбции изучаемых соединений из воздуха на сорбент Tenax TA. Отработка оптимальных газохроматографических параметров осуществлялась с использованием аппаратно-программного комплекса на базе газового хроматографа «Кристалл-5000» с использованием колонки серии ID BPX-VOL-60 $m-0,32\text{ mm}\cdot 1,8\ \mu\text{m}$ при температурном режиме: колонка – от 50–230 °С; испаритель – 250 °С; детектор – 250 °С.

Разработанный метод капиллярной газовой хроматографии позволяет выполнять определение трихлорэтилена от 0,000146 до 0,00146 $\text{мг}/\text{м}^3$ и тетрахлорэтилена от 0,000081 до 0,00081 $\text{мг}/\text{м}^3$ с погрешностью не более 25,0 %. Проведена метрологическая оценка методики, которая позволила определить значения показателей качества результатов анализа для трихлорэтилена и тетрахлорэтилена: точность – 21,97 и 14,3 %; повторяемость – 4,22 и 3,38 %; воспроизводимость – 5,66 и 4,9 %. Предел обнаружения LOD для тетрахлорэтилена и трихлорэтилена составил $C_{\text{min}} = 0,0000038\ \text{мг}/\text{дм}^3$ и $C_{\text{min}} = 0,00000083\ \text{мг}/\text{дм}^3$ соответственно. Предел количественного определения LOQ для трихлорэтилена и составил для трихлорэтилена $C_{\text{lim}} = 0,000013\ \text{мг}/\text{м}^3$, для тетрахлорэтилена $C_{\text{lim}} = 0,0000028\ \text{мг}/\text{м}^3$.

Применение разработанной методики позволило обнаружить содержание определяемых компонентов в месте размещения строительной площадки и химчистки в диапазоне тетрахлорметилена от 0,00001 до 0,0009 $\text{мг}/\text{м}^3$, трихлорметилена от 0,000011 до 0,00039 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Унифицированная высокочувствительная и селективная методика рекомендована для систематического контроля потенциально опасных летучих органических соединений в атмосферном воздухе для обеспечения объективности и достоверности гигиенической оценки химической безопасности качества среды обитания и оценки риска здоровью населения.

Ключевые слова: капиллярная газовая хроматография, трихлорэтилен, ЭЗД, термодесорбция, LOD, LOQ, тетрахлорэтилен, количественный химический анализ.

Проблемы химической безопасности явились мощным стимулом создания международной стратегии по обеспечению защиты здоровья человека от воздействия вредных факторов среды обитания. Одним из ключевых моментов реализации стратегии

химической безопасности является оценка риска, то есть определение реальной опасности нанесения ущерба здоровью человека и окружающей среде¹.

Методология оценки риска находит широкое применение в Российской Федерации в качестве

© Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А., 2020

Уланова Татьяна Сергеевна – доктор биологических наук, заведующий отделом химико-аналитических методов исследования (e-mail: ulanova@fcrisk.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9238-5598>).

Нурисламова Татьяна Валентиновна – доктор биологических наук, заместитель заведующего отделом химико-аналитических методов исследования (e-mail: nurtat@fcrisk.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2344-3037>).

Попова Нина Анатольевна – старший научный сотрудник отдела химико-аналитических методов исследования (e-mail: malceva@fcrisk.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9730-9092>).

Мальцева Ольга Андреевна – научный сотрудник отдела химико-аналитических методов исследования (e-mail: malceva@fcrisk.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7664-3270>).

¹ О списке приоритетных веществ, содержащихся в окружающей среде, и их влияния на здоровье населения: информационное письмо от 7 августа 1997 года № 11/109-111 [Электронный ресурс] // Министерство здравоохранения Российской Федерации, Департамент государственного санитарно-эпидемиологического надзора. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/456018733> (дата обращения: 24.09.2020).

составной части социально-гигиенического мониторинга, при определении приоритетов в мероприятиях химической безопасности среды и здоровья населения. При этом важнейшим элементом корректной оценки состояния среды обитания человека и гигиенической диагностики ситуации является современный, достоверный и высокоточный инструментальный лабораторный контроль [1, 2].

Возрастающие объемы и большой спектр опасных химических соединений определяют необходимость современных инструментальных исследований [3]. Особого внимания заслуживают вопросы разработки современных методик аналитического контроля токсичных соединений и при необходимости их опасных метаболитов. Наиболее актуальные аспекты обсуждения – это проблемы достаточной чувствительности методик, их селективности, достоверности воспроизводимости аналитических результатов² [4, 5].

Галогенсодержащие соединения, такие как трихлорэтилен и тетрахлорэтилен, широко используемые в качестве растворителей и обезжиривающих средств в различных областях промышленности, рассматриваются как вещества, опасные для здоровья человека [6]. Эти хлорорганические соединения длительное время остаются в окружающей среде и считаются «весьма вероятными канцерогенами», класс А2 [7–9]. Трихлорэтилен представляет собой наркотик, вдыхание его паров может вызвать тошноту, головокружение, головную боль и общее плохое самочувствие [10, 11]. По данным исследований контакт с трихлорэтиленом повышает в шесть раз вероятность развития болезни Паркинсона [12, 13].

При длительном контакте тетрахлорэтилен оказывает токсическое действие на центральную нервную систему, печень, почки. Тетрахлорэтилен мало метаболизируется в организме – около 98 % его выделяется через легкие и только 2 % подвергается превращениям. Тетрахлорэтилен медленно выводится из организма и определяется через две недели после вдыхания, задержка в легких составляет в среднем 62 % [14, 15].

Обзор научной литературы показал, что задача оценки содержания трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе остается весьма актуальной. На сегодняшний день не предложено высокочувствительных и высокоизбирательных методик определения этой группы потенциально токсичных соединений [16]. Описанные в методических документах методики анализа трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе позволяют выполнять определение этих соединений в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,05 мг/м³. В части совер-

шенствования методического обеспечения испытаний стояла задача выполнять измерения сразу нескольких соединений из одной отобранной пробы

Материалы и методы. Объектами исследований являлся атмосферный воздух, различные методы отбора проб воздуха, технология пробоподготовки и количественного анализа загрязняющих воздух примесей, а также эффективность хроматографического разделения определяемых соединений на различных неподвижных жидких фазах и метрологические характеристики измерительного процесса.

Разработка методики включала в себя следующие этапы: отработка методов отбора проб атмосферного воздуха; изучение полноты извлечения; отработка параметров газохроматографического определения и селективного разделения; установление метрологических характеристик.

Отработка оптимальных газохроматографических параметров для определения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе выполнялась методом капиллярной газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000» с использованием колонки серии ID ВРХ-VOL-60 m·0,32 mm·1,8 µm при температурном режиме: колонка – от 50–230 °С; испаритель – 250 °С; детектор – 250 °С.

Для определения микропримесей токсичных летучих органических загрязнителей (трихлорэтилен и тетрахлорэтилен) атмосферы применяли сорбционное извлечение примесей трихлорэтилена и тетрахлорэтилена из атмосферного воздуха³ [17]. Метод рассматривали как наиболее эффективный, позволяющий одновременно извлекать и концентрировать органические соединения, находящиеся в воздухе в виде газов и паров [18, 19].

Отбор проб атмосферного воздуха проводился на сорбционные трубки с последующей термодесорбцией и анализом на хроматографе «Кристалл-5000».

Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов различной концентрации. На сорбент в сорбционной трубке на глубину 10 мм вводили 1 мм³ одного из градуировочных растворов с последующей термодесорбцией.

Для оценки характеристики чувствительности и точности метода определения тетрахлорэтилена и трихлорэтилена в атмосферном воздухе устанавливали предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ). Для этих целей проводили эксперимент по внесению известных количеств аналитического стандарта на сорбционную трубку с *Tenax TA* на уровне предела обнаружения в пяти повторениях.

² О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2007 году: Государственный доклад. – М., 2008. – 397 с.

³ ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200057637> (дата обращения: 27.09.2020).

Предел обнаружения C_{\min} принимали равным утроенному значению стандартного отклонения фонового сигнала, который был определен для концентрации тетрахлорэтилена и трихлорэтилена в пробе атмосферного воздуха с соотношением «аналитический сигнал / шум» на уровне > 3 . Формула для расчета предела обнаружения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в пробе атмосферного воздуха:

$$C_{\min} = \frac{\text{Величина фонового сигнала} \cdot \text{концентрация аналита}}{\text{Величина аналитического сигнала аналита}} \times (1) \times 3, \text{ мг/дм}^3$$

Выполняли метрологическую оценку методики определения для установления показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и правильности.

Результаты и их обсуждение. При выборе оптимальных параметров разделения исследуемых соединений определяющими факторами являются сорбент с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой (НЖФ) и температурный режим работы хроматографа [19, 20].

Отработаны условия разделения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена с другими углеводородами, близкими по физико-химическим свойствам на капиллярных колонках с различными характеристиками неподвижных жидких фаз: DB-624, HP-FFAP, HP-VOC.

Качественное разделение трихлорэтилена и тетрахлорэтилена достигнуто на капиллярной колонке серии ID BPX-VOL-60 m·0,32 mm·1,8 μm длиной 60 м и толщиной пленки неподвижной фазы 1,8 μm.

Оптимальную температуру газохроматографического анализа определяли путем подбора, учитывая температуры кипения, летучесть исследуемых соединений и свойства неподвижных жидких фаз капиллярных колонок. Принимали во внимание, что повышение температуры колонки положительно влияет на весь процесс разделения и время, необходимое для разделения, уменьшается, что сокращает общее время анализа. При определении хлороорганических соединений применяли метод программирования температуры термостата колонок в линейном режиме.

Газохроматографические параметры представлены в табл. 1.

В режимах 2 и 3 не установлено достаточно эффективного разделения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена. Качественное разделение было достигнуто в режиме 1, который и рекомендован для дальнейшей работы (рис. 1).

В условиях эксперимента подобран расход газа-носителя – 20 мл/мин.

Характеристики газохроматографического анализа стандартных смесей трихлорэтилена и тетрахлорэтилена представлены в табл. 2.

Таблица 1

Газохроматографические параметры для определения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе

Режим	Температура, °C		Расход газа-носителя, мл/мин
	колонка	скорость нагревания, °C/мин	
1	50–230	10	20
2	70–160–180	15	30
3	70–160–200	25	30

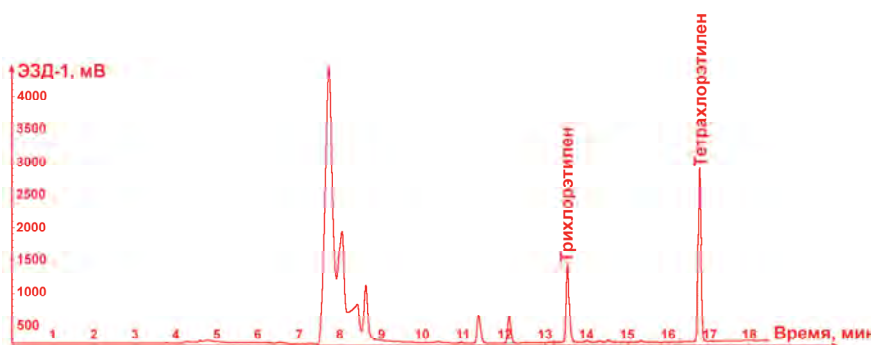


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси трихлорэтилена и тетрахлорэтилена

Таблица 2

Характеристики газохроматографического анализа стандартной смеси трихлорэтилена и тетрахлорэтилена

Вещество	НЖФ, носитель, фракция	Длина колонки, м	Объем пробы для анализа, мм ³	Время удерживания, мин
Трихлорэтилен	ID BPX-VOL	60	1	13,6
Тетрахлорэтилен				16,8

Количественное определение трихлорэтилена и тетрахлорэтилена выполняли методом абсолютной калибровки по шести сериям стандартных растворов в диапазоне концентраций для трихлорэтилена 0,0000146–0,000146 мг/м³, тетрахлорэтилена 0,0000081–0,000081 мг/м³. Градуировочную характеристику признавали стабильной при выполнении следующего условия (2) [15]:

$$S_{\max} - S_{\min} \leq 0,01 \cdot r_s \cdot \frac{S_{\max} + S_{\min}}{2} \quad (2)$$

где S_{\max} – максимальная площадь пика для соответствующего градуировочного раствора, мВ;

S_{\min} – минимальная площадь пика для соответствующего градуировочного раствора, мВ;

r_s – предел повторяемости площади пика градуировочного раствора; $r_s = 11,68\%$ для трихлорэтилена и $r_s = 9,36\%$ для тетрахлорэтилена.

Результат проверки признается положительным при выполнении условия (1).

В процессе исследований по отработке методики изучена эффективность термодесорбции трихлорэтилена и тетрахлорэтилена с использованием различных сорбентов: *CS III*, *TTA/CS III*, *Tenax TA*. Средние значения степени термодесорбции определяемых соединений с сорбентов представлены в табл. 3.

В процессе выполненных исследований установлено, что оптимальным по изучаемым характеристикам является полимерный сорбент *Tenax TA*. Наибольшая степень термодесорбции составила: для трихлорэтилена – 93 %, тетрахлорэтилена – 95 %.

В ходе валидации оценивались следующие параметры: линейность, диапазон измерений, прецизионность (точность, воспроизводимость), предел определения⁴. Установлено, что при соблюде-

нии всех регламентированных условий и проведении измерений в соответствии с разработанной методикой значения погрешности (и ее составляющих) измерений не превышают таковых, приведенных в табл. 4.

Предел обнаружения LOD для тетрахлорэтилена и трихлорэтилена составил $C_{\min} = 0,0000038$ мг/дм³ и $C_{\min} = 0,0000083$ мг/дм³ соответственно.

Предел количественного определения трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в пробах воздуха установлен как самая низкая концентрация в стандартном образце с приемлемым уровнем точности и достоверности, которая дает аналитический сигнал (хроматографический пик) высотой, равной 10-кратному базовому уровню шумовых помех.

Хроматограмма тетрахлорэтилена и трихлорэтилена с концентрацией на уровне предела количественного определения представлена на рис. 2.

Предел количественного определения LOQ для трихлорэтилена и тетрахлорэтилена стандартного образца установлен больше предела обнаружения > и составил для (трихлорэтилен $C_{\lim} = 0,000013$ мг/м³, тетрахлорэтилен $C_{\lim} = 0,0000028$ мг/м³).

Для апробации методики и оценки уровня содержания трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в пробах атмосферного воздуха специалистами выполнены исследования по отбору и анализу проб воздуха в месте размещения строительной площадки и химчистки. Результаты анализа проба воздуха в зоне размещения строительной площадки представлены в табл. 5.

Присутствие трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в воздухе зарегистрировано в 83 и 100 % проб соответственно. Превышений гигиенических нормативов в период наблюдения не обнаружено.

Таблица 3

Средние значения степени термодесорбции, мкг

Сорбент	Трихлорэтилен		Степень термодесорбции, %	Тетрахлорэтилен		Степень термодесорбции, %
	введено	найдено		введено	найдено	
CS III	0,0048	0,00402 ± 0,0007	83,75	0,004	0,0025 ± 0,0004	62,5
TTA/CS III		0,00400 ± 0,0002	83,3		0,0025 ± 0,00021	62,5
Tenax TA		0,00445 ± 0,003	93,0		0,0038 ± 0,00044	95,0

Таблица 4

Диапазон измерений содержания трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе, значения показателей точности, правильности и прецизионности измерений

Диапазон, мг/м ³	Точность ± δ, %	Повторяемость, σ _r , %	Воспроизводимость, σ _R , %	Правильность ± δ _c , %
<i>Трихлорэтилен</i>				
0,0000146–0,000146	22,00	4,21	5,70	19,00
<i>Тетрахлорэтилен</i>				
0,0000081–0,000081	14,30	3,40	4,90	10,60

⁴ ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200029975> (дата обращения: 27.09.2020).

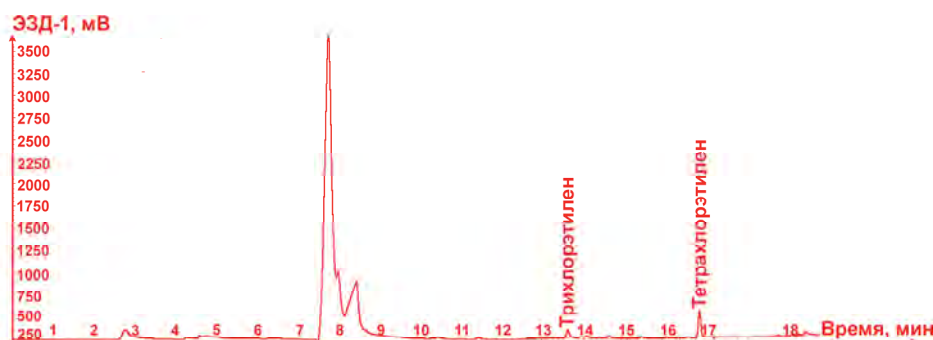


Рис. 2. Хроматограмма стандартного образца

Таблица 5

Результаты химического анализа образцов атмосферного воздуха на содержание трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в зоне размещения строительной площадки

Определяемый компонент	ПДК _{м.р.} мг/м ³	мг/м ³					
		13:30		16:00		19:00	
Трихлорэтилен	4	НПО	НПО	НПО	0,00005 ± 0,000009	НПО	НПО
Тетрахлорэтилен	0,5	0,0000135 ± 0,0000014	0,000012 ± 0,0000013	0,000021 ± 0,0000022	0,000024 ± 0,0000025	0,000055 ± 0,0000058	0,000085 ± 0,00001

Таблица 6

Результаты анализа проб атмосферного воздуха на содержание трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в зоне размещения химчистки

№ пробы	Атмосфера	
	Трихлорэтилен, ПДК _{м.р.} = 4 мг/м ³	Тетрахлорэтилен, ПДК _{м.р.} 0,5 мг/м ³
1	0,00004 ± 0,00001	0,00007 ± 0,000018
2	0,00002 ± 0,000005	0,00024 ± 0,00006
3	0,00039 ± 0,000098	0,0001 ± 0,000025
4	0,00001 ± 0,0000025	0,00001 ± 0,0000025
5	0,00002 ± 0,000005	0,00004 ± 0,00001
6	0,00003 ± 0,0000075	0,00006 ± 0,000015
7	0,00038 ± 0,000095	0,00018 ± 0,000045
8	0,00013 ± 0,000033	0,00013 ± 0,000033
9	0,00005 ± 0,000013	0,00004 ± 0,00001
10	0,00021 ± 0,000053	0,00013 ± 0,000033

Результаты анализа проб атмосферного воздуха в зоне размещения химчистки представлены в табл. 6.

Анализ полученных результатов показал, что в 100 % отобранных проб воздуха зарегистрировано присутствие трихлорэтилена и тетрахлорэтилена. В период скрининговых наблюдений концентрации тетрахлорэтилена в атмосферном воздухе превышали нижний диапазон концентраций до трех раз.

Выводы. Разработана современная газохроматографическая методика количественного химического анализа потенциально опасных химических соединений (трихлорэтилен и тетрахлорэтилен) в атмосферном воздухе. Процедура подготовки проб к инструментальному измерению направлена на извлечение и концентрирование хлорорганических соединений из атмосферного воздуха на сорбент *Tenax TA* в сочетании с термодесорбцией.

Чувствительность методики определения трихлорэтилена от 0,000146 до 0,00146 мг/м³ и тетрахлорэтилена от 0,000081 до 0,00081 мг/м³.

Апробация разработанной методики позволила обнаружить определяемые компоненты в воздухе строительной площадки и химчистки в диапазоне тетрахлорметилена от 0,00001 до 0,0009 мг/м³, трихлорметилена от 0,000011 до 0,00039 мг/м³.

Унифицированная высокочувствительная и селективная методика рекомендована для систематического контроля потенциально опасных летучих органических соединений (трихлорэтилен и тетрахлорэтилен) в атмосферном воздухе для обеспечения объективности и достоверности гигиенической оценки химической безопасности качества среды обитания и оценки риска здоровью населения.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Аналитические вопросы лабораторной практики контроля пестицидов / Т.В. Юдина, Н.Е. Федорова, В.Н. Волкова, С.И. Волчек // Факторы риска и здоровье населения в регионах России: научные труды ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрсмана. – Липецк, 2004. – Т. 13. – С. 224–227.
2. Ракитский В.Н. Вопросы гармонизации методических подходов в токсикологии // Тезисы докладов второго съезда токсикологов России. – М., 2003. – С. 219–220.
3. Ракитский В.Н. Проблемы современной гигиены // Гигиена и санитария. – 2015. – Т. 94, № 4. – С. 4–7.
4. Рахманин Ю.А., Силицина О.О. Состояние и актуализация задач по совершенствованию научно-методических и нормативно-правовых основ в области экологии человека и гигиены окружающей среды // Гигиена и санитария. – 2013. – Т. 92, № 5. – С. 4–10.
5. Мальцева А.Г., Рахманин Ю.А. Физико-химические методы контроля веществ в гигиене окружающей среды. – СПб.: НПО «Профессионал», 2012. – 720 с.
6. Doherty R.E. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2--Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane // Environmental Forensics. – 2000. – Vol. 1, № 2. – P. 83–93. DOI: 10.1006/enfo.2000.0011
7. Barton C. Tetrachloroethylene // Encyclopedia of Toxicology. – 2014. – № 12. – P. 498–502. DOI: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00436-x
8. Давыдов М.И., Аксель Е.М. Заболеваемость злокачественными новообразованиями России и стран СНГ в 2006 г. // Вестник РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН. – 2007. – Т. 18, № 2. – С. 52–90.
9. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид / под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: ЦОП Профессия, 2007. – 800 с.
10. Каримов Ф.К. Патохимия токсического действия хлорорганических и ароматических соединений // Медицинский вестник Башкортостана. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 76–80.
11. Boyer A.S. Trichloroethylene Inhibits Development of Embryonic Heart Valve Precursors in Vitro // Toxicological Sciences. – 2000. – Vol. 53, № 1. – P. 109–117. DOI: 10.1093/toxsci/53.1.109
12. Experimental Human Exposure to Trichloroethylene, Archives of Environmental Health / R.D. Stewart, H.C. Dodd, H.H. Gay, D.S. Erley // An International Journal. – 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 64–71. DOI: 10.1080/00039896.1970.10665543
13. Cardiogenic effects of trichloroethylene and trichloroacetic acid following exposure during heart specification of avian development / V.J. Drake, S.L. Koprowski, N. Hu, S.M. Smith, J. Lough // Toxicological Sciences. – 2006. – Vol. 94, № 1. – P. 153–162. DOI: 10.1093/toxsci/kfl083
14. Pezzoli G., Cereda E. Exposure to pesticides or solvents and risk of Parkinson disease // Neurology. – 2013. – Vol. 80, № 22. – P. 2035–2041. DOI: 10.1212/WNL.0b013e318294b3e8
15. Schlichting L.M., Wright P.F.A., Stacey N.H. Effects of tetrachloroethylene on hepatic and splenic lymphocytotoxic activities in rodents // Toxicol. Ind Health. – 1992. – Vol. 8, № 5. – P. 255–266. DOI: 10.1016/0887-2333(94)90240-2
16. Peers A.M. Method 5: Determination of trichloroethylene and tetrachloroethylene in air // IARC Sci. – 1985. – № 68. – P. 205–211.
17. Determination of Atmospheric Halocarbons by A Temperature-Programmed Gas Chromatographic Freezeout Concentration Method / R.A. Rasmussen, D.E. Harsch, P.H. Sweany, J.P. Krasnec, D.R. Cronn // Journal of the Air Pollution Control Association. – 1977. – Vol. 27, № 6. – P. 579–581. DOI: 10.1080/00022470.1977.10470461
18. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection / J. Begerow, E. Jermann, T. Keles, T. Koch, L. Dunemann // J. Chromatogr A. – 1996. – Vol. 749, № 1–2. – P. 181–191.
19. Karellas N., Chen Q. Real-Time Air Monitoring of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Using Mobile TAGA Mass Spectrometry // Journal of Environmental Protection. – 2013. – Vol. 4, № 8A. – P. 99–105. DOI: 10.4236/jep.2013.48A1012
20. Капиллярные хроматографические колонки некруглого сечения / Б.А. Руденко, Б.К. Зуев, Ю.В. Никифоров, О.О. Найдя, Н.П. Шоромов // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 7. – С. 729–733.

Разработка методики определения потенциально опасных летучих органических соединений (трихлорэтилен и тетрахлорэтилен) в атмосферном воздухе / Т.С. Уланова, Т.В. Нурисламова, Н.А. Попова, О.А. Мальцева // Анализ риска здоровью. – 2020. – № 4. – С. 113–120. DOI: 10.21668/health.risk/2020.4.13

Research article

WORKING OUT A PROCEDURE FOR DETERMINING POTENTIALLY HAZARDOUS VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (TRICHLOROETHYLENE AND TETRACHLOROETHYLENE) IN AMBIENT AIR**T.S. Ulanova, T.V. Nurislamova, N.A. Popova, O.A. Mal'tseva**

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, 82 Monastyrskaya Str., Perm, 614045, Russian Federation

The article dwells on results obtained via experimental research on working out a gas chromatography procedure for determining trichloroethylene and tetrachloroethylene in ambient air. Experiments were performed on substances which had low limits of detection with gas-liquid chromatography with electron capture detection (GLC/ECD) when examined substances were absorbed from ambient air on Tenax TA sorbent. Optimal gas chromatography parameters were established with a hardware-software complex based on «Crystal-5000» gas chromatographer and use of a column from IDBPX-VOL series, 60 m-0.32 mm-1.8 μm , under the following temperatures: column, 50–230 °C; evaporator, 250 °C; detector, 250 °C.

The developed capillary gas chromatography procedure allows determining trichloroethylene in concentrations ranging from 0.000146 to 0.00146 mg/m^3 , and tetrachloroethylene, from 0.000081 to 0.00081 mg/m^3 with inaccuracy not exceeding 25.0 %. We performed metrological assessment of the procedure and it allowed determining quality of analysis results for trichloroethylene and tetrachloroethylene; they were as follows: precision, 21.97 % and 14.3 %; repeatability, 4.22 % and 3.38 %; reproducibility, 5.66 % and 4.9 %. Limit of detection (LOD) for trichloroethylene and tetrachloroethylene was $C_{\text{min}} = 0.000038 \text{ mg}/\text{dm}^3$ and $C_{\text{min}} = 0.0000083 \text{ mg}/\text{dm}^3$ accordingly. Limit of quantitative determination (LOQ) was $C_{\text{lim}} = 0.000013 \text{ mg}/\text{m}^3$ for trichloroethylene, and $C_{\text{lim}} = 0.0000028 \text{ mg}/\text{m}^3$ for tetrachloroethylene.

The developed procedure allowed detecting contents of the examined substances in ambient air near a construction site and a dry-cleaner's, trichloroethylene in a range from 0.00001 mg/m^3 to 0.0009 mg/m^3 , tetrachloroethylene, from 0.000011 mg/m^3 to 0.00039 mg/m^3 .

This unified high-sensitive and selective procedure is recommended for systemic control over potentially hazardous volatile organic compounds in ambient air as it allows providing objective and reliable hygienic assessment of chemical safety and quality of the environment and health risk assessment.

Key words: capillary gas chromatography, trichloroethylene, ECD, thermal sorption, LOD, LOQ, tetrachloroethylene, quantitative chemical analysis.

References

1. Yudina T.V., Fedorova N.E., Volkova V.N., Volchek S.I. Analiticheskie voprosy laboratornoi praktiki kontrolya pestitsidov [Analytical issues in laboratory practices applied to control pesticides]. *Fakty riska i zdorov'e naseleniya v regionakh Rossii: nauchnye Trudy FNTsG im. F.F. Erismana*. Lipetsk, 2004, vol. 13, pp. 224–227 (in Russian).
2. Rakitskii V.N. Voprosy garmonizatsii metodicheskikh podkhodov v toksikologii [Issues related to harmonizing methodological approaches in toxicology]. *Tezisy dokladov vtorogo s'ezda toksikologov Rossii*. Moscow, 2003, pp. 219–220 (in Russian).
3. Rakitskii V.N. Problems of contemporary hygiene. *Gigiena i sanitariya*, 2015, vol. 94, no. 4, pp. 4–7 (in Russian).
4. Rakhmanin Yu. A., Sinitsyna O.O. Status and actualization of tasks to improve the scientific-methodological and regulatory frameworks in the field of human ecology and environmental hygiene. *Gigiena i sanitariya*, 2013, vol. 92, no. 5, pp. 4–10 (in Russian).
5. Malysheva A.G, Rakhmanin Yu.A. Fiziko-khimicheskie metody kontrolya veshchestv v gigiene okruzhayushchei sredy [Physical and chemical methods for control over substances in environmental hygiene]. Sankt-Peterburg, NPO «Professional» Publ., 2012, 720 p. (in Russian).

© Ulanova T.S., Nurislamova T.V., Popova N.A., Mal'tseva O.A., 2020

Tatyana S. Ulanova – Doctor of Biological Sciences, Head of the Department for Chemical and Analytical Research Techniques (e-mail: ulanova@fcrisk.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9238-5598>).

Tatyana V. Nurislamova – Doctor of Biological Sciences, Deputy Head of the Department for Chemical and Analytical Research Techniques (e-mail: nurtat@fcrisk.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2344-3037>).

Nina A. Popova – Senior researcher at the Department for Chemical and Analytical Research Techniques (e-mail: malceva@fcrisk.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9730-9092>).

Olga A. Mal'tseva – Researcher at the Department for Chemical and Analytical Research Techniques (e-mail: malceva@fcrisk.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7664-3270>).

6. Doherty R.E. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2--Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. *Environmental Forensics*, 2000, vol. 1, no. 2, pp. 83–93. DOI: 10.1006/enfo.2000.0011
7. Barton C. Tetrachloroethylene. *Encyclopedia of Toxicology*, 2014, no. 12, pp. 498–502. DOI: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00436-x
8. Davydov M.I., Aksel' E.M. Zabolevaemost' zlokachestvennyimi novoobrazovaniyami Rossii i stran SNG v 2006 g. [Morbidity with malignant neoplasms in Russian and CIS countries in 2006]. *Vestnik RONTs im. N.N. Blokhina RAMN*, 2007, vol. 18, no. 2, pp. 52–90 (in Russian).
9. Uilki Ch., Sammers Dzh., Daniels Ch. Polivinilkhlорid. In: G.E. Zaikova ed. Sankt-Peterburg, TsOP Professiya Publ., 2007, 800 p. (in Russian).
10. Karimov F.K. Pathochemistry of toxic effects of chlororganic and aromatic compounds. *Meditinskii vestnik Bashkortostana*, 2007, vol. 2, no. 6, pp. 76–80 (in Russian).
11. Boyer A.S. Trichloroethylene Inhibits Development of Embryonic Heart Valve Precursors in Vitro. *Toxicological Sciences*, 2000, vol. 53, no. 1, pp. 109–117. DOI: 10.1093/toxsci/53.1.109
12. Stewart R.D., Dodd H.C., Gay H.H., Erley D.S. Experimental Human Exposure to Trichloroethylene, Archives of Environmental Health. *An International Journal*, 2013, vol. 20, no. 1, pp. 64–71. DOI: 10.1080/00039896.1970.10665543
13. Drake V.J., Koprowski S.L., Hu N., Smith. M., Lough J. Cardiogenic effects of trichloroethylene and trichloroacetic acid following exposure during heart specification of avian development. *Toxicological Sciences*, 2006, vol. 94, no. 1, pp. 153–162. DOI: 10.1093/toxsci/kfl083
14. Pezzoli G., Cereda E. Exposure to pesticides or solvents and risk of Parkinson disease. *Neurology*, 2013, vol. 80, no. 22, pp. 2035–2041. DOI: 10.1212/WNL.0b013e318294b3c8
15. Schlichting L.M., Wright P.F.A., Stacey N.H. Effects of tetrachloroethylene on hepatic and splenic lymphocytotoxic activities in rodents. *Toxicol Ind Health*, 1992, vol. 8, no. 5, pp. 255–266. DOI: 10.1016/0887-2333(94)90240-2
16. Peers A.M. Method 5: Determination of trichloroethylene and tetrachloroethylene in air. *IARC Sci*, 1985, no. 68, pp. 205–211.
17. Rasmussen R.A., Harsch D.E., Sweany P.H., Krasnec J.P., Cronn D.R. Determination of Atmospheric Halocarbons by A Temperature-Programmed Gas Chromatographic Freezeout Concentration Method. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1977, vol. 27, no. 6, pp. 579–581. DOI: 10.1080/00022470.1977.10470461
18. Begerow J., Jermann E., Keles T., Koch T., Dunemann L. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection. *J Chromatogr A*, 1996, vol. 749, no. 1–2, pp. 181–191.
19. Karellas N., Chen Q. Real-Time Air Monitoring of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Using Mobile TAGA Mass Spectrometry. *Journal of Environmental Protection*, 2013, vol. 4, no. 8A, pp. 99–105. DOI: 10.4236/jep.2013.48A1012
20. Rudenko B.A., Zuev B.K., Nikiforov Yu.V., Naida O.O., Shoromov N.P. Chromatographic capillary columns of non-round cross sections. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2005, vol. 60, no. 7, pp. 729–733 (in Russian).

Ulanova T.S., Nurislamova T.V., Popova N.A., Mal'tseva O.A. Working out a procedure for determining potentially hazardous volatile organic compounds (trichloroethylene and tetrachloroethylene) in ambient air. *Health Risk Analysis*, 2020, no. 4, pp. 113–120. DOI: 10.21668/health.risk2020.4.13.eng

Получена: 09.09.2020

Принята: 10.12.2020

Опубликована: 30.12.2020