

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра философии

Реферат по дисциплине «История и философия науки»

на тему: «История развития методов и приборов контроля
смолистых веществ и полиароматических углеводов»

Выполнил: аспирант кафедры
приборостроения
1-го года обучения, очной формы
05.11.13 Приборы и методы контроля природной
среды, веществ, материалов и изделий

Таранина О.А.

Научный руководитель:
д.т.н., профессор

Волкодаева М.В.

Проверил:
д.ф.н., профессор

Микешин М.И.

Санкт-Петербург
2017

Содержание

Введение.....	3
1 Спектрофлуоресцентные методы анализа.....	4
1.1 История открытия бенз(а)пирена.....	4
1.2 Развитие флуоресцентных методов по определению ПАУ	6
2 Хроматографические методы анализа.....	9
2.1 Жидкостная хроматография.....	9
2.2 Газовая хроматография.....	12
2.3 Хромато-масс-спектрометрия.....	13
3 Отбор проб.....	14
3.1 Отбор проб воды и атмосферных осадков.....	14
3.2 Отбор проб почв, донных отложений и растительных материалов.....	15
3.3 Отбор проб воздуха.....	16
4 Заключение.....	23
Список литературы.....	25

Введение

Полициклические ароматические углеводороды – группа органических соединений, содержащая две и более бензольных кольца. Данный класс соединений включает в себя несколько сотен веществ [1]. Повышенный интерес к данным соединениям связан с их высокой биологической активностью (канцерогенной и мутагенной) [2]. Поступление ПАУ в окружающую среду связано с высокотемпературными процессами, протекающими в природе (лесные пожары, вулканическая деятельность), и антропологическими факторами (сжигание топлива, транспортные выхлопы, промышленность и т.д.). Помимо незамещенных полициклических углеводородов в окружающую среду поступают их гетероциклические аналоги и полициклические соединения, содержащие различные функциональные группы (алкилзамещенные соединения, нитро-, amino- и др.). Иногда данные соединения более токсичны, чем исходные вещества.

Агентством по защите окружающей среды США было выделено 16 приоритетных ПАУ, рекомендованных для контроля в окружающей среде: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(а)пирен, бенз(к)флуорантен, дибензо(а,h)антрацен, бенз(г,h,i)перилен и индено (1,2,3-с,d)пирен [3]. Из данного списка наибольшую канцерогенную активность имеют бенз(а)пирен и дибенз(а,h)антрацен. Не все ПАУ, включенные в данный список обладают канцерогенными свойствами, они были включены туда, т.к. выполняют роль индикатора промышленных выбросов, как например пирен, флуорантен, бенз(г,h,i)перилен, бенз(б)флуорантен и индено (1,2,3-сd)пирен, а в выбросах двигателей внутреннего сгорания обычно преобладает бенз(г,h,i)перилен [4].

Токсичность отдельных представителей ПАУ зависит как от индивидуальных особенностей живых организмов, так и от экологической обстановки в целом. Она определяется географическими, климатическими и погодными условиями. Необходимо отметить, что о в РФ и в мировой практике [5] принято судить о наличии ПАУ главным образом по одному соединению – бенз(а)пирену. К настоящему времени в России установлены нормативы ПДК для бенз(а)пирена: для воздуха населенных мест – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ (среднесуточная), для поверхностных вод – $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л, для сухой почвы – 0,02 мг/кг [6, 7, 8]. Однако, необходимо отметить, что обнаружение бенз(а)пирена свидетельствует лишь о факте загрязнения природной среды этими соединениями. Для получения реальной картины необходимо знать концентрацию 16 приоритетных ПАУ, которые формируют фоновое содержание ПАУ.

Под термином «смолистые вещества» подразумевают конденсированные ПАУ, летучие органические соединения (ЛОС), смолы, возгоны каменноугольного пека [3]. Смолистые вещества выделяются при производстве алюминия и имеет следующие гигиенические нормативы: для атмосферного воздуха ПДК с.с. – 0,03 мг/м³ [6]. Контроль за выделением смолистых веществ входит в схему экологического контроля алюминиевых заводов.

1 Спектрофлуоресцентный методы анализа

1.1 История открытия бенз(а)пирена

Некоторые вещества после поглощения света в определенном диапазоне длин волн начинают излучать свет в другом, более длинноволновом, диапазоне. Впервые это явление было описано как видимое изменение цвета растворов некоторых органических соединений и минералов. В 1852 году Джордж Стокс обнаружил видимое свечение минерала флуорита при его облучении невидимым ультрафиолетовым излучением. Учитывая источник происхождения наблюдавшегося свечения, он назвал это явление флуоресценцией. Флуоресценция — это излучение, возникающее в молекулах вещества под влияние света. Метод анализа, основанный на измерение интенсивности флуоресценции вещества в зависимости от его концентрации, называется флуоресценцией. Флуоресценция – характерное свойство ПАУ. Это свойство не только легло в основу методов анализа ПАУ, но изначально помогло идентифицировать данные соединения и изучить их свойства.

В девятнадцатом веке была описана высокая вероятность заболевания раком кожи среди рабочих, связанных с переработкой каменноугольной смолы и перегонкой нефтепродуктов [9]. Ранние попытки вызвать рак у экспериментальных животных при использовании сырого сырья не были успешными до 1915 года, когда патологоанатому К. Ямагиве из токийского Императорского университета и его ассистенту К. Ичикаве удалось вызвать опухоль на ушах кролика, путем многократного нанесения на него каменноугольной смолы каждые 2-3 дня в течении нескольких месяцев.

Одним из выдающихся исследователей этой проблемы был Э. Кэнневей, работавший в Институте исследования рака в Лондоне. В 1922 году он предпринял попытку описать канцероген каменноугольной смолы. На тот момент было известно, что вещество, вызывающее рак присутствовало в высококипящих фракциях и не содержало в себе мышьяк, азот и серу. Э. Кэнневей вместе со своим ассистентом попытались создать

смолу, которая вызывала бы рак кожи у мышей, нагревая различные материалы под действие водорода. Положительные результаты были получены при экспериментах с изопреном, ацетиленом, холестерином, дрожжами, человеческим волосом, мышцами и кожей. На тот момент было известно, что ацетилен при таких условиях конденсируется до полициклических углеводородов, а изучая литературные данные Э. Кэнневей отметил, что канцерогенная каменноугольная смола содержит больше полициклических ароматических соединений и меньше парафинов, чем не канцерогенная. Он сделал вывод, что канцерогенным веществом является сложный полиароматический углеводород. Он также получил канцерогенную смесь нагреванием тетралина с хлоридом алюминия при 30-40 °С – реакция Шретера получения ароматических соединений. При протекании данной реакции была отмечена интенсивная флуоресценция.

В 1926 году к группе Э. Кэнневей присоединился физик В. Мейнард, который начал изучать данную флуоресценцию. В. Мейнард сделал важное наблюдение, что в спектре флуоресценции канцерогенной фракции Шретера и в синтезированной Кэнневеем смоле присутствовали одни и те же характерные полосы флуоресценции, но попытки сопоставить спектр флуоресценции с каким-либо из известных углеводородов в каменноугольной смоле были не успешны.

В 1928, получив несколько образцов ПАУ, В. Мейнард обнаружил, что спектр флуоресценции одного из него – бенз(а)антрацена был похож на спектр смолы, хотя перекрывался более длинными волнами, из чего можно было заключить, что канцероген содержал какое-то производное бенз(а)антрацена. Позже в 1929 году Кэнневей с ассистентом синтезировали дибенз(а,h)антрацен и его производное - 3метил-дибенз(а,h)антрацен. Спектры флуоресценции содержали те же характерные линии, как и у бенз(а)антрацена и смолы, в промежуточных длинах волн. В 1930 эти соединения были протестированы на мышах, и показали способность вызывать опухоль. Это была первая демонстрация канцерогенной активности чистых веществ.

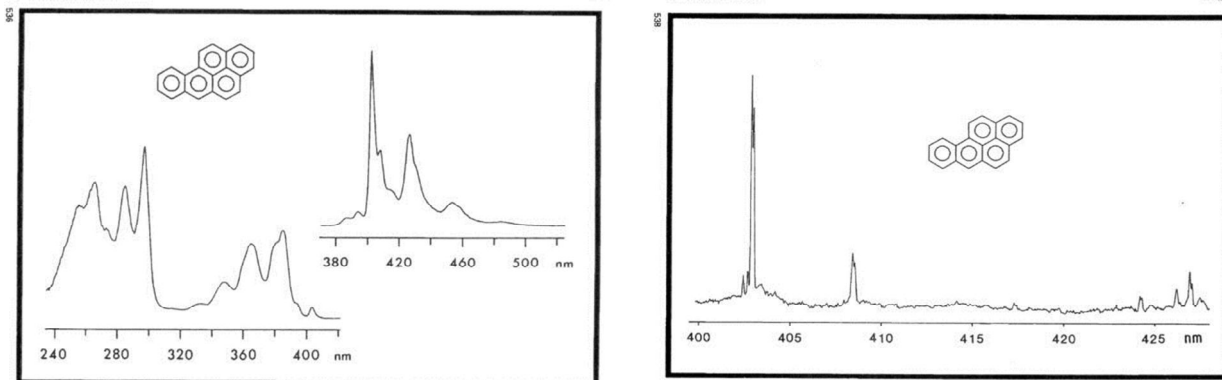
В 1929 году командой за год было синтезировано 60 новых соединений и группе удалось провести 146 различных экспериментов на мышах. В начале 1930, началась работа по выделению канцерогена из каменноугольной смолы. Было перегнано 2 тонны смолы, затем дистиллят экстрагировали спиртом и очищали полученный экстракт и делили на фракции. Каждую фракцию проверяли на канцерогенную активность, нанося на кожу мышей. У каждой фракции анализировали спектры флуоресценции, и данный тест помог упростить задачу идентификации подходящих канцерогенных фракций. Осенью 1931 было выделено около 7 г желтых кристаллов с температурой плавления 116 °С с высокими канцерогенными свойствами и обнаружена соответствующая флуоресценция.

Очистив материал от полученного соединения, были получены кристаллы с температурой плавления 160 °С, из которых было выделено два чистых соединения (с температурами кипения 176 °С и 187 °С) и было обнаружено, что они являются изомерами перилена. Затем ученые синтезировали для сравнения неизвестные вещества: бенз(а)пирен (температура кипения 177 °С) и бенз(е)пирен (температура кипения 187 °С) и обнаружили, что они соответствовали компонентам в смеси кристаллов. Более того, как синтетический бенз(а)пирен, так и выделенный из образцов были высоко канцерогены. Результаты этих экспериментов были опубликованы в апреле 1933.

1.2 Развитие флуоресцентных методов по определению ПАУ

В обычных условиях спектры флуоресценции многоатомных органических молекул вследствие внутримолекулярных колебаний и межмолекулярных взаимодействий состоят из широких полос и имеют малую характеристичность. Тенденция развития данного метода была связана с поисками большей селективности определения близких по химической структуре молекул в многокомпонентных смесях и большей чувствительности анализа. Направленность такого развития связана с переходом от комнатных температур к низким, создаваемым жидким азотом (77 К) и жидким гелием (4 К); от спектров невысокого разрешения к полностью разрешенным электронно-колебательным спектрам индивидуальных молекулярных структур.

В 1952 году Э.В. Шпольским и его сотрудниками был открыт эффект получения тонкой колебательной структуры электронных спектров сложных ароматических молекул [10]. Спектры флуоресценции растворов таких молекул в специальных растворителях (н-парафиновых углеводородах от н-пентана до н-декана) при температуре 77 К и ниже состоят из большого количества очень узких линий, положение которых в шкале длин волн, их взаимное расположение и относительные интенсивности настолько характерны для каждой молекулярной структуры, что могут являться паспортом ее нормального электронно-колебательного состояния. На рисунке 1 представлены спектры флуоресценции бенз(а)пирена при комнатной температуре и замороженных проб.



а

б

Рисунок 1 – Спектры флуоресценции бенз(а)пирена при комнатной температуре (а) и при температуре 15 К (б)

Применение эффекта Шпольского к анализу сложных смесей началось практически сразу после его открытия. П.П. Дикуном с сотрудниками на основе эффекта Шпольского были идентифицированы бенз(а)пирен, пирен, бенз(г,н,и)перилен, перилен, коронен и ряд других ПАУ в природных и техногенных объектах, в продуктах питания, для изучения процессов канцерогенеза, получены квазилинейчатые спектры люминесценции ряды эталонных канцерогенных ароматических углеводородов.

Начало разработки методов количественного анализа по квазилинейчатым спектрам флуоресценции было положено работой Мюэля и Лакруа [10], предложивших по аналогии с атомными эмиссионными спектрами использовать метод добавок для количественного определения бенз(а)пирена. Были получены и систематизированы спектры флуоресценции и фосфоресценции около 100 эталонных молекул ПАУ [10].

Аналитическому применению эффекта Шпольского было посвящено значительное количество работ и за рубежом. Существенный вклад в развитие аналитического направления эффекта Шпольского был внесен Колмсё, Остманом и Штенбергом. Ими изучено влияние n-парафиновых растворителей на квазилинейчатые спектры 14 ПАУ и температурная зависимость (от 300 К до 63 К) в квазилинейчатых спектрах перилена, дибенз(а,н)антрацена и трифенилена. Эти авторы предложили интересный метод идентификации пирена, коронена, бенз(а)пирена и бенз(г,н,и)перилена, используя сочетание метода вакуумной сублимации с тонкослойных пластинок и спектроскопии эффекта Шпольского.

В аналитической практике отечественных лабораторий массовые исследования ароматических углеводородов (особенно высокомолекулярных) в реальных объектах чаще всего выполнялись по спектрам Шпольского. Это относится и к природным объектам. В

первую очередь это было связано с доступностью данного метода, не требующего дорогостоящего оборудования. Данный метод был разработан до появления хроматографических методов, способных эффективно разделять ПАУ в сложных смесях.

Тенденция развития инструментальных хроматографических методов связана с переходом от высоких температур в аналитической части приборов к почти комнатным, от жестких методов воздействия во время анализа органического вещества к более мягким, а также с улучшением селективности разделения компонентов сложной смеси и повышением чувствительности определения их содержания. Однако это повлекло за собой и усложнение технического оснащения приборной базы.

Большинство методик разработанных за последние десятилетия с целью определения ПАУ в объектах окружающей среды, продуктах питания основаны на хроматографических методах анализа. Данный факт не относится к смолистым веществам, поскольку в их состав входят ПАУ, то измерение массовой концентрации смолистых веществ в растворителе проводят спектрально-флуоресцентным методом при комнатной температуре, при этом получают суммарный спектр флуоресценции всех входящих в состав раствора ПАУ. На рисунке 2 представлен пример спектра смолистых веществ.

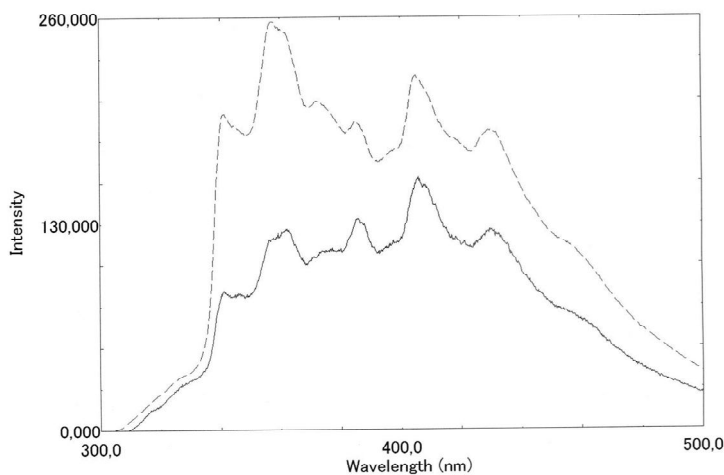


Рисунок 2 – Спектр флуоресценции смолистых веществ.

2 Хроматографические методы анализа

2.1 Жидкостная хроматография

Хроматография - это метод разделения веществ или частиц, основанный на физических и химических взаимодействиях [11]. В 1910 году Михаил Семенович Цвет, русский ученый, ботаник и физикохимик, в своей книге «Хромофиллы в растительном и животном мире» описал открытый им метод исследования веществ - хроматографию. М.С.Цвет широко использовал хроматографический метод не только для разделения смеси и установления ее многокомпонентности, но и для количественного анализа. Хроматография в то время была представлена в виде колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Для этого метода использовались адсорбенты с размером зерен более 50 – 100 мкм, элюент проходил через колонку самотеком за счет силы тяжести, проточных детекторов не было. Разделение проходило медленно, в течение нескольких часов. Хроматографию сначала использовали очень редко, ее скрытый период длился около 20 лет, в течение которых появилось лишь очень небольшое число сообщений о различных применениях метода [12].

И только в 1931 г. немецкий химик и биохимик Р. Куну, который занимался исследованием витаминов, удалось совместно с сотрудниками разделить каротиноиды хроматографическим методом, возродив способ, предложенный М.С. Цветом.

Впервые жидкостную хроматографию в экологических целях использовали А. Винтерштейн и Шен в 1934 году при исследовании сложных смесей канцерогенных продуктов, содержащихся в каменноугольной смоле [13]. Эти ученые применили вариант метода адсорбционной хроматографии, разработанный Цветом для анализа хлорофилла. Некоторые ПАУ были успешно выделены на оксиде алюминия, и применяли обычные способы проявления. Зона ароматических углеводородов обычно обнаруживали по флуоресценции в ультрафиолетовом свете. Винтерштейн с сотрудниками разработал и широко использовал метод хроматографической адсорбции для фракционирования и очистки органических веществ. На протяжении последующих 30 лет именно жидкостная хроматография использовали для извлечения ПАУ из смол, аэрозолей, автомобильных выхлопов и других источников, представляющих интерес для ученых, изучающих канцерогенные вещества, не смотря на длительность элюирования [13].

В период с 1965 по 1970 в разных странах ученые пытались разработать экспрессную хроматографию [13]. Было ясно, что для увеличения скорости разделения, необходимо было уменьшить диаметр зерен адсорбента (до 5-10 мкм), заполнение

колонок мелкими зернами создавало большое входное давление, что потребовало бы применение насосов высокого давления. Так появилась хроматография высокого давления. При переходе к адсорбентам мелкой фракции сильно возросла эффективность колонок, поэтому современную экспрессную аналитическую жидкостную хроматографию называли высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Разработка жестких адсорбентов мелкого зёрнения, создание насосов высокого давления (свыше 200 атм) и проточных детекторов – все это обеспечило высокие характеристики ВЭЖХ. Этот период времени называли вторым рождением жидкостной хроматографии.

Одним из первых коммерческих жидкостных хроматографов была модель 820 фирмы «DuPont» (1968) [13]. Этому предшествовала разработка серии детекторов: кондуктометрического детектора (1951), детектора по теплоте адсорбции (1959), рефрактометрического детектора (1962), УФ-детектора (1966), системы жидкостной хроматограф/масс-спектрометр (1973), первый детектор на диодной матрице (1976).

В начале 70-х годов ВЭЖХ впервые была использована для разделения смеси ПАУ [14]. В 1971 году Шмит впервые описал разделение ПАУ с использованием стационарной фазы с привитым октадецилом (C_{18}). Это была обращенно-фазовая хроматография, вариант хроматографии, в котором стационарная фаза является неполярной. В период развития жидкостной хроматографий работы проводились с использованием твердой стационарной фазы (также называемой «колонка»), которая содержала не модифицированные кремниевые или алюминиевые составляющие. Сегодня этот метод известен как «нормально-фазная хроматография». В случае нормально-фазной хроматографии стационарная фаза гидрофильна, поэтому гидрофильные молекулы в мобильной фазе имели тенденцию связываться (или «адсорбироваться») на колонке, в то время как гидрофобные молекулы проходили сквозь колонку и элюировались в первую очередь. Введение в оборот методов, использовавших привитые алкильные цепи, позволили создать гидрофобную неподвижную фазу. Обратнo-фазная хроматография использует полярную (водную) подвижную фазу. В результате, гидрофобные молекулы в полярной мобильной фазе адсорбируются на гидрофобной неподвижной фазе, а гидрофильные молекулы в мобильной фазе будут проходить через колонку и элюироваться в первую очередь.

После работы Шмита, обращенно-фазная хроматография с привитой C_{18} фазой стала самым популярным методом для разделения ПАУ. Популярность данного метода также связана с превосходной селективностью изомеров ПАУ. Сочетание двух детекторов: УФ и флуоресцентного – дают чрезвычайную чувствительность и является главным для

анализа ПАУ. Поэтому данный метод был выбран Американским агентством по защите окружающей среде для определения ПАУ в воде.

В конце 70-х годов Национальным институтом стандартов и технологии (США) проводились исследования, сфокусированные на отношении ПАУ к различным стационарным фазам: нормальным и обращенным. Эти исследования показали различную степень удержания ПАУ в зависимости от типа колонок. Было обнаружено, что не смотря на то что фаза C_{18} показывала хорошую селективность по отношению к ПАУ, не все стационарные фазы C_{18} показывали одинаковую селективность. В начале 80-х годов были проведены работы по сравнению различных коммерческих C_{18} фазовых колонок на разделение 16 приоритетных ПАУ. Эти работы показали, что не смотря на то, что все колонки содержали C_{18} , только некоторые из них демонстрировали особенную селективность по отношению к ПАУ. В период этих ранних исследований, стало очевидно, что подобные исследования были ограничены, поскольку воспроизведение производителями колонок точных деталей относительно кремниевой матрицы и синтезированной химически-связанной фазы были затруднительны. В результате этих ограничений, Национальным институтом стандартов и технологии были предприняты исследования для более полного понимания влияющих факторов, таких как тип привитой фазы, характеристики кремниевой матрицы, длина алкильной цепочки, плотность C_{18} . После изучения нескольких десятков колонок, были даны рекомендации по изготовлению наиболее подходящие для определения ПАУ колонок. На рисунке 3 представлена хроматограмма 16 ПАУ.

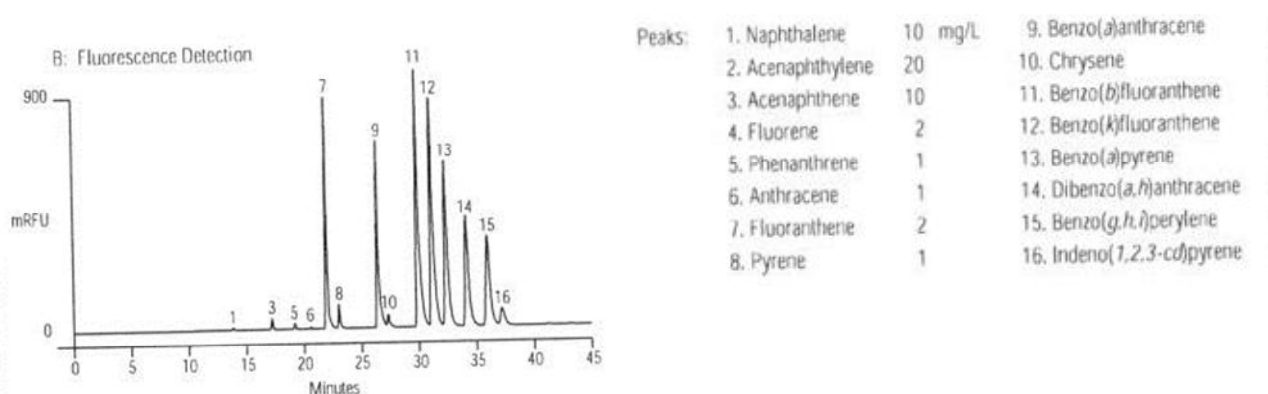


Рисунок 3 – Хроматограмма стандартного раствора 16 ПАУ

2.2 Газовая хроматография

Применение высокоразрешающей газовой хроматографии для разделения ПАУ из сложных смесей впервые было описано в 1964. Это было первое применение капиллярной газовой хроматографии для ПАУ. В основе газовой хроматографии лежит различие в распределении вещества между двумя фазами, из которых газовая фаза – подвижная, а жидкая – неподвижная. В классической газовой хроматографии компоненты смеси переносятся подвижной фазой вдоль колонки, заполненной частицами твердого носителя с нанесенной на них жидкой фазой. В капиллярной (высокоэффективной) газовой хроматографии применяют колонки без носителя, а тонкую пленку неподвижной фазы наносят на внутреннюю поверхность капилляра. Сегодня, эта техника остается наиболее пригодной. Было выяснено, что практически все ПАУ, которые обладают канцерогенными и мутагенными свойствами – относительно летучи, поэтому газовая хроматография – метод, который выбирают для их анализа, особенно в связи с его ценой и простотой в использовании.

Прорыв в капиллярной газовой хроматографии, который позволил анализировать ПАУ был сделан в 70-х, когда были преодолены проблемы, связанные с изготовлением колонок: нанесением покрытия на стеклянную поверхность колонки жидкой фазой. Слои, выстилающие поверхность колонок было не легко воспроизвести. Для высокого эффективного разделения слой жидкой фазы должен быть в виде тонкой и однородной пленки.

В середине 70-х годов, было описано разделение более чем 20 ПАУ, включая соединения содержащие серу, присутствующие в каменном угле. Следующая работа проиллюстрировала возможность газовой хроматографии разделять более чем 100 ПАУ (включая алкилированные соединения), выделенных из частиц пыли [15].

Дальнейшие улучшения были связаны с появлением термически стабильной стационарной фазой. Она была введена в начале 80-х годов, вместе с колонками изготовленными из расплавленного кремния, который отличается высокой инертностью. Они позволили проводить анализ при повышенных температурах и разделять не только легколетучие соединения. В качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии используют метилсилоксаны и метилфенилсилоксаны с содержанием фенильных групп от 5 до 50 %. Выпускаемые промышленные капиллярные колонки обычно имеют внутренний диаметр от 0,05 до 0,75 мм и длину от 30 до 105 м. Слой неподвижной фазы толщиной от 0,1 до 0,8 мкм наносят непосредственно на внутреннюю поверхность колонки или «пришивают» к ней химически.

Для реализации метода газовой хроматографии были разработаны несколько детекторов: пламенно-ионизационный (ПИД), термоионный (ТИД), детектор электронного захвата (ДЭЗ), атомно-эмиссионный (АЭД). Для определения летучих ароматических соединений в последнее время рекомендуется использовать фотоионизационный детектор (ФИД) [4]. При прохождении через камеру ФИД молекулы органических соединений возбуждаются излучением УФ-лампы, в результате чего образуются заряженные частицы, которые формируют электрический ток. Селективность детектирования зависит от источника возбуждения.

2.3 Хромато-масс- спектрометрия

Большинство анализируемых образцов в экологической аналитической химии представляют собой смеси. Даже при использовании эффективных способов пробоподготовки для выделения интересующих соединений анализировать обычно приходится смесь. Поэтому наиболее эффективны стали гибридные методы анализа, основанные на предварительном разделении компонентов смесей токсичных химических соединений методами газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии с последующим разделением соединений с помощью масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрия — метод анализа, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы. Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Метод хромато-масс-спектрометрии основан на сочетании, в основном, газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Первое сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии было проведено в 60 – годах [16].

Такие достоинства масс-спектрометрии, как высокая чувствительность, селективность, возможность анализа проб в разных агрегатных состояниях, быстрота определений, идентификация соединений по масс-спектрам делают ее незаменимым методом при определении органических загрязнителей окружающей среды. Она незаменима, когда требуется детальный анализ сложных смесей с подтверждением их состава, и когда требуются контрольные и арбитражные определения.

Метод хромато-масс-спектрометрии включает хроматографическое разделение определяемых соединений, их ионизацию и детектирование ионов по величине отношений массы к заряду, которое осуществляется в масс-спектрометре. Соединение хроматографа и масс-спектрометра – это не просто объединение двух разных приборов

для решения одной задачи, а появление нового метода со своими особенностями и возможностями. Как правило, в хромато-масс-спектрометрах используют серийные газовые хроматографы с капиллярными колонками (ГХ-МС). При этом масс-спектрометр выполняет роль высокоэффективного детектора. Очевидно, что хромато-масс-спектрометрия в варианте ГХ-МС применима для определения только тех веществ, которые имеют достаточно высокую летучесть и термически стабильны. Последнее обстоятельство ограничивает возможности применения хромато-масс-спектрометрии при определении термически нестабильных соединений, что стимулировало разработку приборов, в которых масс-спектрометр сочетается с жидкостным хроматографом (ВЭЖХ-МС) (масс-спектрометрия пока редко используется в сочетании с жидкостной хроматографией, т.к. существуют сложности в соединении данных приборов [16]).

Достижения в создании компьютеризированных хромато-масс-спектрометров весьма впечатляющи. В 1975 г. Такой прибор был отправлен с помощью космического аппарата на расстояние 200 миллионов миль для посадки на Марс, где он выполнил 14 анализов почвы с целью обнаружения органической жизни на этой планете.

Метод хромато-масс-спектрометрии позволят определять не только исходные ПАУ, но и их алкилированные гомологи, гетероциклические соединения, гидрокси-, amino- и нитро-ПАУ, интерес к которым в последнее время возрастает, в связи с чем происходит тенденция к увеличению списка определяемых ПАУ. Так стандарты, выпущенные в 2000-х годах в США, предусматривают определение свыше 20 ПАУ [17]. Для решения задач, связанных с идентификацией ультра малых количеств аналитов также используют метод хромато-масс-спектрометрии.

3 Отбор проб

3.1 Отбор проб воды и атмосферных осадков

Одной из процедур при выполнении измерений концентрации смолистых веществ или ПАУ является отбор проб. Состав проб может меняться во времени, в связи с переменным составом исследуемых объектов (изменение состава воды, изменение состава дымовых газов промышленных предприятий, возможные химические превращения аналитов). Поэтому интерес представляют не только данные аналитического контроля в определенный момент времени, но и результаты определения среднего состава за некоторый временной интервал. Ошибки, допущенные при отборе проб, могут полностью исказить результаты химического анализа.

При отборе проб воды необходимо учитывать, что на состав проб может влиять глубина и расположение места ее отбора, температура воды, характер течения и другие факторы. В качестве пробоотборных сосудов для воды чаще всего используются химически стойкие стеклянные, фарфоровые или пластмассовые бутылки различных форм с притертыми и завинчивающимися пробками. Материал, из которого изготавливают пробоотборник, должен быть химически инертным. Особые условия отбора проб обычно указываются при описании методик измерений.

Пробы воды обычно доставляют в лабораторию. Для получения достоверных данных пробы следует анализировать как можно скорее, поскольку в воде протекают различные физико-химические и биохимические процессы, приводящие к изменению состава ПАУ. До анализа пробы обычно хранят при температуре от 0 до 4 °С в темном месте не более 7 суток [4].

При малых содержаниях ПАУ в воде используют методы концентрирования. Для этого применяют различные сорбенты (пенополиуретан или смолу XAD). Данный процесс можно проводить непосредственно в водоеме в динамических условиях, пропуская воду через сорбционные патроны. В этом случае воду в лабораторию не транспортируют.

Пробы воды отбирают в течение всего времени, что идет дождь. Стандартные осадкомеры, изготовленные из химически нестойких материалов, для этой цели непригодны, поэтому применяют специальные емкости из химически стойкого стекла или полимеров. Простые пробы отбирают во время отдельного дождя, смешанная проба объединяет осадки, собранные за сутки, неделю, месяц.

Для отбора проб снега используют стеклянные емкости или пакеты из полиэтилена, не содержащего химических добавок и примесей. Отдельная проба объединяет керны снега, взятые в начале, середине и конце маршрута.

3.2 Отбор проб почв, донных отложений и растительных материалов

Отбор почв производят таким образом, чтобы она была статистически усредненной. Отбор проб должен учитывать структуру почвы, неоднородность покрова, рельеф местности и климат. В зависимости от целей анализа размеры пробных площадок, количество и тип проб могут различаться. Обычно пробы отбирают с одной либо двух-трех площадок размером 25 м² каждая. С каждой из них отбирают по пять точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Объединенная проба должна иметь массу не более 1 кг. Чаще всего пробу отбирают лопатой и помещают в мешочек из ткани.

Способ отбора проб донных отложений выбирают в зависимости от свойств исследуемых веществ и поставленной задачи. Для оценки сезонного поступления ПАУ и их поверхностного распределения в донных отложениях пробы отбирают из верхнего слоя, а при изучении распределения загрязнителей по годам донные отложения отбирают послойно. При этом пробы, отобранные на разных горизонтах, помещают в отдельную посуду. В некоторых случаях может быть взята объединенная проба. Отобранные пробы хранят в охлажденном или замороженном состоянии (до - 20°C). Сосуды для хранения проб должны быть из химически стойкого стекла или полиэтилена.

При отборе проб растительных материалов предполагают, что большинство ПАУ оседает на поверхности растений и находится там в подвижной форме. Частицы пыли или почвы, содержащие загрязнители, прилипают прежде всего к листьям, стеблям и плодам, покрытым воскообразным веществом. Поэтому рекомендуется отбирать растения, не подвергшиеся химической обработке. До настоящего времени корректный отбор проб растительных материалов остается одной из важнейших проблем. Имеющиеся рекомендации по пробоотбору не всегда обеспечивают правильность получаемых результатов, поскольку возможны загрязнения почвой, которая содержит более высокие концентрации ПАУ, чем растущие на ней растения.

3.3 Отбор проб воздуха

Трудности возникают и с отбором проб ПАУ в атмосферном воздухе, воздухе производственных помещений, в промышленных выбросах, так как они находятся в воздухе одновременно в газообразной и аэрозольной фракциях. Исходя из этого в большинстве случаев для анализа подобных проб применяются одновременно фильтры и сорбенты. При этом определяемое вещество вместе с пылью частично осаждается на фильтре, а затем улавливается сорбентом. Одной из проблем, возникающих при отборе проб воздуха, является не стабильность многих из ПАУ и возможность их деградации во время отбора, что ведет к искажению получаемых результатов.

Для отбора проб атмосферного воздуха с очень малой концентрацией ПАУ применяется высокообъемный многодневный пробоотбор при высоких скоростях. Он предполагает пропускание известного объема воздуха через поглотительную среду или трубку с сорбентом.

Установки для высокообъемного отбора, применяемые за границей, состоят из газового счетчика, вакуумного насоса, фильтра из стеклянного микроволокна диаметром от 20 до 25 см и сорбента из пенополиуретана, который помещен в картридж диаметром

7,5 см и длиной 15 см. Типичный объем пробы в данном случае составляет от 600 до 800 м³ при 1 дневном отборе (24 часа) [18, 19]. Установки для высокообъемного пробоотбора приведены на рисунке 4.

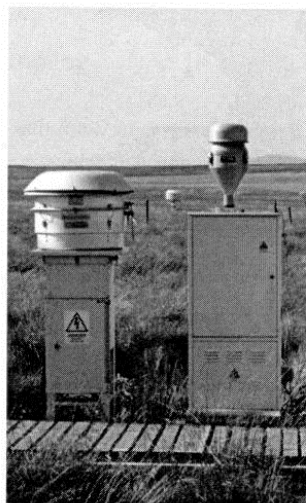


Рисунок 4 – Установки для отбора проб Andersen (слева) и Digital (справа).

Надо отметить, что в нашей стране для фильтрации применяют фильтры типа АФА-ВП (фильтры Петрянова), изготовленные из ультратонких волокон перхлорвинила, устойчивые в агрессивных средах. Эти фильтры гидрофобны, имеют малое сопротивление и даже при высоких скоростях пропускания воздуха улавливают 90 % аэрозолей с размером частиц 0,3 мкм и выше [4]. Для улавливания газовой фазы в нашей стране в последнее время получила распространение смола XAD.

Еще несколько десятилетий назад было известно, что ПАУ во время пробоотбора способны подвергаться реакциям окисления на фильтре под действием окислителей из внешней среды с образованием проб с заниженными результатами [18]. ПАУ ассоциированные с частицами наиболее вероятно подвергаются гетерогенным реакциям, таким как фотоокисление и реакции с озоном и диоксидом азота. Во внешней среде эти реакции протекают относительно медленно, т.к. концентрация реагентов относительно мала. Однако, как только эти частицы улавливаются на фильтр в достаточно высоких концентрациях, эти реакции могут протекать намного быстрее с воздухом, содержащим окислители, постоянно проходящим через фильтр. Продукты этих реакций – окси-ПАУ, нитро-ПАУ, нитро-окси-ПАУ, гидрокси-ПАУ.

Эффект деградации ПАУ был изучен сотрудниками национальной физической лаборатории, расположенной в Теддингтоне, графство Мидлсекс. В 2007 в Великобритании менялся тип пробоотбора при отборе от одноразового продолжительностью 14 дней до однодневного продолжительностью 24 часа. Сотрудники

лаборатории сопоставили результаты измерения концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе, полученные в период 2004 по 2006 год с результатами, полученными с 2008 по 2010 год. Результаты этих замеров приведены в таблице 1 [18].

Таблица 1 – Среднее значение концентрации бенз(а)пирена

Станция мониторинга	2004-2006 среднее значение при 14 дневном отборе, нг/м ³	2008-2010 среднее значение при 1 дневном отборе, нг/м ³
Бирмингем	0,14	0,31
Болсовер	0,19	0,37
Кардифф	0,079	0,24
Эдинбург	0,041	0,133
Хоув	0,090	0,24
Кинлохливен	0,28	0,28
Лидс Миллшау	0,15	0,39
Лисберн Дунмарри	0,56	1,02
Ливерпуль	0,096	0,26

Даже с учетом увеличения выбросов бенз(а)пирена за этот период с 3 тонн до 3,3 тонн наблюдалось увеличение средней концентрации бенз(а)пирена до 180%. Не учитывая другие негативные факторы, такие как необычные метеорологические условия было ясно, что время пробоотбора имело большой эффект и стало результатом дополнительной деградации бенз(а)пирена.

Показанная степень деградации ПАУ зависит от множества влияющих факторов, таких как изучаемые ПАУ, концентрации окислителей в воздухе, воздействие озона, воздействие света, скорость потока через фильтр, температура, относительная влажность, состав частиц, на которых осели ПАУ, степень покрытия ПАУ поверхности частицы и размер частицы. При таком диапазоне влияющих факторов не удивительно, что потери бенз(а)пирена, наблюдаемые в лабораториях могли составлять от 0 до 100 %.

В реальных полевых условия скорость деградации ПАУ оценить очень сложно, так как происходит изменение температуры, относительной влажности и концентрации окислителя в течение отбора. Для изучения деградации бенз(а)пирена в полевых условиях изучали параллельные пробы, пробоотбор одной из которых не был изменен, а при пробоотборе второй сверху пробоотборника устанавливали поглотитель озона. В подавляющем большинстве потери ПАУ наблюдались в тех случаях, где не было

поглотителя озона. Интересно, что бенз(а)пирен постоянно показывал самые высокие потери. Эффективность использования поглотителей озона была очевидна и являлась ключевым фактором в данных экспериментах. Было установлено, что эффективность применения поглотителя озона находилась в диапазоне от 100 до 60 % и связана с числом поглотителей установленных внутри пробоотборника. Согласно некоторым данным поглотители озона также эффективны для удаления более чем 90 % других окислителей, присутствующих в воздухе, например диоксида азота.

Все исследователи пришли к выводу о том, что существует связь между концентрацией озона и степенью деградации бенз(а)пирена [18]. Ранние исследования показывали линейную зависимость между этими величинами, по которой можно оценить потери бенз(а)пирена при измерении концентрации озона. Однако с накоплением данных по данному вопросу, были сделаны выводы, что скорость деградации в действительности контролируется комплексом параметров окружающей среды, которые могут меняться от пробы к пробе и в зависимости от места пробоотбора и климата. В реальных условиях потери бенз(а)пирена составляют от 20 до 50 %. К тому же концентрация бенз(а)пирена выше зимой, когда концентрация озона ниже и ниже летом, когда концентрация озона выше.

Некоторые источники рассматривают влияние влажности на степень деградации бенз(а)пирена. Было отмечено, что с увеличением влажности увеличиваются потери анализа при пробоотборе.

До сих пор остается не ясным, что в большей степени влияет на среднегодовые значения концентрации бенз(а)пирена при однодневном пробоотборе. До введения нового законодательства в Великобритании использовали 14-дневный пробоотбор. В период перехода от многодневного пробоотбора к однодневному были выполнены параллельные замеры на двух станциях мониторинга: в Сканторпе между 2007 и 2010 (станция расположена близко к металлургическому заводу со среднегодовой концентрацией бенз(а)пирена в 2010 году $1,30 \text{ нг/м}^3$) и Харуэлле между 2008 и 2010 (станция в сельской местности со среднегодовом значением бенз(а)пирена в 2010 году $0,12 \text{ нг/м}^3$). Данные полученные в этот период параллельных проб удобный случай оценить влияние периода пробоотбора на измеренные концентрации бенз(а)пирена.

Пробы воздуха были отобраны с использованием пробоотборников Andersen и Digital, показанных на рисунке 4.

Пробоотбор проводился в течении 336 часов (14 дней) и 24 часов между сменой фильтров со скоростью $5,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $30 \text{ м}^3/\text{ч}$, соответственно. Разница между общим объемом пробы составляла 2,52 раза. С учетом разницы размеров фильтров между двумя

пробоотборниками, отношение отобранного объема пробы к площади фильтра составило только 1,16. После однодневного отбора проб в пробоотборнике Digitel фильтры автоматически менялись и хранились в закрытых контейнерах, что допускало незначительное влияние проникающих газовых окислителей (их количество в любом случае было меньше, чем при активном пробоотборе). Отобранные фильтры отсылались в лабораторию, где они подвергались экстракции в аппарате Сокслета, упариванию в роторном испарителе и анализу методом ГХ-МС. Полученные массы аналита делились на объем отобранного воздуха с целью получения концентрации б(а)п в воздухе. Результаты были разделены по кварталам. В таблице 2 представлены полученные результаты.

Таблица 2 – Средние значения концентраций бенз(а)пирена

Период	Концентрация б(а)п, нг/м ³ (14 дней)	Концентрация б(а)п, нг/м ³ (1 день)	Отношение значений 1день/24 дней	Средняя концентрация озона, нмоль/моль	Среднее значение температуры, °С
2007-ср	0,81	1,33	1,64	54,7	8,7
2008-ср	1,26	3,15	2,50	57,4	9,7
2009-ср	0,84	1,75	2,08	55,5	9,8
2010-ср	0,69	1,20	1,74	60,1	8,3

Как и ожидалось очевидна разница между концентрацией бенз(а)пирена при разном времени отбора.

В настоящее время получил развитие пассивный пробоотбор. В отличие от активного пробоотбора, когда воздух с помощью аспиратора пропускают через трубку с сорбентом, поглощение вещества в условиях пассивного пробоотбора происходит вследствие его диффузии в объем сорбента через мембрану.

В конце 80-х данные устройства были разработаны для отбора проб воды, но позже стали применяться к пробам воздуха [20]. Они представляют из себя полупроницаемые мембранные устройства и позволяют проводить многодневный пробоотбор (в течении нескольких месяцев) и составлять пространственные карты концентраций аналитов в воздухе.

Пассивные пробоотборники не требуют аспираторов, малы по массе, экономичны и просты в работе, не требуют электричества для работы. Для измерения концентрации в воздухе загрязняющих веществ при использовании пассивных пробоотборников

необходимо определить скорость, с которой загрязнители накапливаются в пробоотборнике. Теория пассивного пробоотбора и экспериментальные факты показали, что на скорость пробоотбора могут влиять разные факторы окружающей среды, например скорость ветра. Поэтому очень важно, чтобы условия пробоотбора были схожи с условиями, при которых проходила калибровка пробоотборника.

Однако для корректировки скорости применяется метод изотопномеченных веществ. Они похожи на целевые компоненты, но не мешают проведению анализа. Этот подход основан на теории, что константы скоростей выделения меченных веществ и константы скоростей сорбции целевых веществ будут взаимосвязаны. Данные вещества вводятся перед размещением в поглотительную среду пробоотборника.

Возможности пассивного пробоотбора серьезно изучаются на протяжении последних десятилетий учеными из Австралии, Канады. В Канаде возможность применения пассивных пробоотборника с целью мониторинга ПАУ была исследована в 2011 году в регионе нефтяных песков [21].

На рисунке 4 приведена схема пассивного пробоотборника используемого в данных экспериментах.

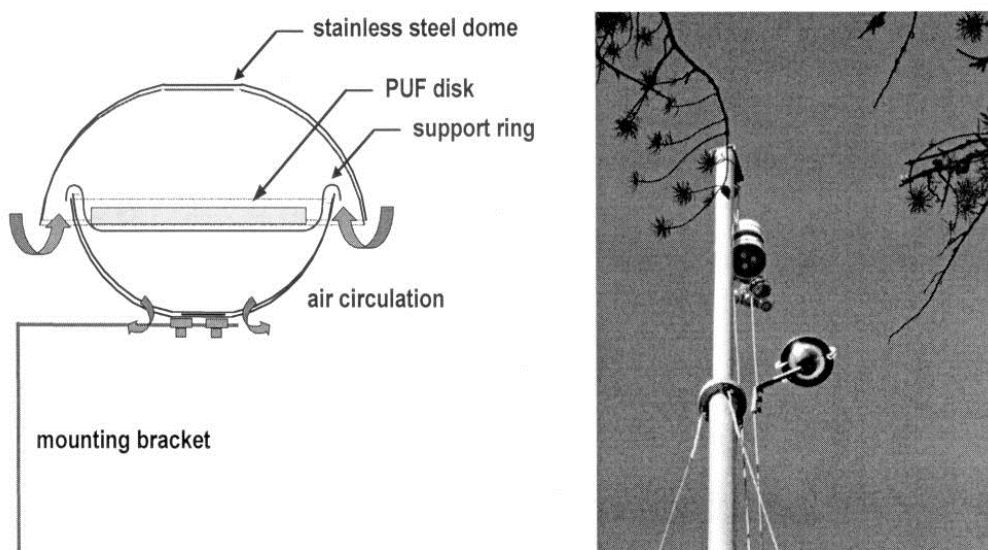


Рисунок 4 – Схема пассивного пробоотборника и его возможное размещение

Результаты эксперимента показали, что скорости пробоотбора незначительно отличаются между местами экспозиции и что скорости для целевых групп: ПАУ, алкилированные ПАУ - похожи. Другой важный результат – отсутствие уменьшения скорости пробоотбора для ПАУ ассоциированных с твердыми частицами. Скорости пробоотбора, полученные для высокомолекулярных ПАУ похожи на значения для

низкомолекулярных ПАУ, которые, главным образом, находятся в газовой фазе. Это показало, что пассивные пробоотборники в достаточной мере улавливают твердые частицы атмосферы, это было важно, так как многие из значимых токсичных ПАУ, например, бенз(а)пирен, в воздухе существуют главным образом на твердых частицах. Были обнаружены колебания скорости пробоотбора в зависимости от сезона, включая их зависимость от температуры и скорости ветра.

Как и в случае с высокообъемным пробоотбором в данном методе также существуют беспокойства относительно возможных реакций ПАУ с атмосферными окислителями [22]. Длительные периоды установки могут позволить химическим веществам проникнуть внутрь пробоотборного материала и вступить в реакции преобразования. Так была описана возможность фотодеградация ПАУ в пассивных пробоотборниках, которые не были защищены от солнца.

Группой канадских ученых во главе с Т. Харнером были проведены исследования, целью которых было оценить стабильность ПАУ под воздействием озона при разной влажности. Исследованные ПАУ включали число алкилированных ПАУ, которые химически активны по отношению к озону. В целом эксперимент показал, что водяной пар играет значительную роль в стабилизации ПАУ в пенополиуретане. Наблюдаемое влияние влажности объясняется уменьшением реакционной способности веществ к конкурирующей адсорбции водяных паров и озона на поверхности, которая может мешать гетерогенным реакциям с озоном. Также возможно, что вода конденсировалась в порах пенополиуретана и могла снизить диффузию озона.

Другой способ отбора проб воздуха, который развивается в последние годы – возможность отбора проб в режиме on-line. Значимая работа в этом направлении была проведена в Норвегии в 2014 году на алюминиевом заводе [23]. Поскольку у различных ПАУ разная температура кипения, то их суммарный отбор и извлечение из потока отходящих газов затруднено. Для анализа полного перечня ПАУ, входящих в состав отходящих газов, применяли несколько методов. Самые легкие из ПАУ находятся в газовой фазе уже при комнатной температуре и часто среди других органических соединений, эту фракцию анализировали с помощью метода ИК Фурье спектromетрии, позволяющим собирать данные в реальном времени. Соединения с количеством бензольных колец от 4 до 8 анализировали методом хромато-масс-спектриметрии, с использованием адсорбционной/десорбционной трубки, при котором интервал между отборами проб составляет менее 30 минут. В экспериментах был использован газовый хроматограф Agilent 9075, и десорбционная трубка, заполненная Tenax GR Agilent 9075 достаточно компактный прибор, для применения его на площадке, в тоже время он

обеспечивает высокую точность, равную точности передового лабораторного оборудования.

Тяжелые вещества с более высокой температурой кипения необходимо было отбирать вручную, используя подходящий растворитель (2-метоксиэтанол, данный растворитель хорошо растворяет как полярные, так и не полярные ПАУ) и анализировать методом хромато-масс-спектрометрии в лаборатории. Газовый поток делили на три фракции

Результаты данного эксперимента показали возможность измерения ПАУ непосредственно в местах замеров с использованием нескольких методов одновременно. На данный момент трудность вызывает анализ ПАУ, находящихся в воздухе в аэрозольной фазе, что связано с необходимостью десорбции данных соединений при высоких температурах в процессе анализа.

4 Заключение

Необходимость идентифицировать и контролировать содержание таких токсичных веществ, как ПАУ (смолистые вещества) в объектах окружающей среды ставило на протяжении многих лет и ставит в настоящий момент перед аналитической химией задачи совершенствования аналитических методов и методик измерения. Определение концентрации ПАУ в объектах окружающей среды одна из наиболее трудных задач, так как количество веществ, входящих в данный класс соединений насчитывает несколько сотен.

Развитие методов анализа ПАУ, начиная со второй половины XX позволяет в настоящее время идентифицировать большинство из данных соединений и определять их в сверх малых концентрациях.

Не смотря на многолетние изучения пробоотбора ПАУ из воздушной среды, до сих пор существует проблема качественного пробоотбора данных веществ с целью определения их концентрации в атмосферном воздухе и в промышленных выбросах. До настоящего времени не решен вопрос об автоматических методах контроля данных загрязнителей. Первые попытки реализовать данный способ относительно ПАУ на практике показывает положительные результаты, но в тоже время не позволяет полностью отойти от традиционных способов пробоотбора с использованием поглотителей и сорбентов. Более перспективным становится метод пассивного пробоотбора, который уже получил широкое распространение и апробирован в реальных условиях многомесячной экспозиции.

Дальнейшее совершенствование методов анализа и методов пробоотбора данных загрязняющих веществ позволит разрабатывать более точные методики измерений концентраций смолистых веществ и ПАУ в объектах окружающей среды, необходимые для более качественного определения содержания этих веществ в воздухе, воде, почве.

Список используемой литературы

- 1 О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия. В 4-х частях. Ч.2 - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.-623 с.
- 2 Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 92, 2010
- 3 Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения.: в 2-х ч..Ч.1 - М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
- 4 В.Н. Майстренко, Н.А. Клюев. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей.-М: Бином. Лаборатория знаний, 2013.-323 с.
- 5 Jordan Tompkins, Sonya Beccaceci et al. Report to the Department of Environment, Food and Rural affairs; the Department of Environment Northern Ireland; the Welsh Government and the Scottish Government. NPL Report ENV 4, 2015
- 6 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест / Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1338-03// <http://docs.cntd.ru>.
- 7 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования/ Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03// <http://docs.cntd.ru>.
- 8 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве/ Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 // <http://docs.cntd.ru>.
- 9 David H. Phillips. Fifty years of benzo(a)pyrene. Nature, vol. 303, 9, 1983.
- 10 Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
- 11 А.И. Жебентяев. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА – М, 2013. – 206 с.
- 12 Я.И. Яшин, А.Я. Яшин. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы. / Российский химический журнал, т. 47, № 1, 2003, с. 64.
- 13 Хроматографический анализ окружающей среды [Текст] : монография / ред. В. Г. Березкин, пер. с англ. Д. Н. Соколов. М. : Химия, 1979. 606 с
- 14 R.M. Smith. Retention and Selectivity in Liquid Chromatography: Prediction, Standardisation and Phase Comparisons. Journal of chromatography library, vol. 57, 1995.
- 15 H.K. Lee. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Gas chromatography. Academic Press – 2000.

16 Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. - М: Бином. Лаборатория знаний, 2014.-752 с.

17 А. Крылов, Е. Лопушанская, А. Александрова, Л. Конопелько. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР). Аналитика, 3, 2012.

18 Richard J. C. Brown, Andrew S. Brown. The effect of degradation by gaseous oxidants on measured benzo(a)pyrene concentrations. NLP Report AS 72, 2012.

19 Emissions and discharges of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from primary aluminium electrolysis, Soederberg technology. OSPAR Commission, 2002

20 Michael E. Bartkow, James N. Huckins, Jochen F. Muller. Field-based evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers of polyaromatic hydrocarbons (PAHs). Atmospheric Environment 38 (2004) 5986-5990.

21 Tom Harner, Ky Sy, Susie Genualdi, Jessica Karpowicz, Lutz Ahrens, Cristian Mihele, Jasmin Schuster, Jean-Pierre Charland, Julie Narayan. Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). Atmospheric Environment 75 (2013) 123-128.

22 Narumol Jariyasopit, Yongchun Liu, John Liggio, Tom Harner. Stability of polycyclic aromatic compounds in polyurethane foam-type passive air samplers upon O₃ exposure. Atmospheric Environment 120 (2015) 200-204.

23 Ole S. Kjos, Thor A. Aarhaug, Bernd Wittgens, Anders Brunsvik. At-line analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aluminium primary production. Light Metals 2014, 541-546.