

Читать
онлайн
Read
online

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

Аналитический обзор отечественных и зарубежных методов селективного контроля веществ-маркёров нефтехимических и химических производств в водных средах

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»
Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 614045, Пермь, Россия

РЕЗЮМЕ

Обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации является одним из условий реализации конституционных прав граждан на охрану здоровья и благоприятную окружающую среду.

Цель исследования — аналитический обзор зарубежных и отечественных методов селективного контроля веществ-маркёров нефтехимических и химических производств в водных средах.

Предметом изучения явился анализ отечественных и зарубежных источников научно-методической литературы в области методов и методик определения массовых концентраций бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах — маркёров нефтехимических и химических производств. Временные границы анализируемого периода — 71 год (с 1952 по 2023 г.).

В обзоре приведены методики определения бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах (вода централизованного и нецентрализованного водоснабжения, водоемных хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования, морская вода в местах водопользования населения, вода плавательных бассейнов и аквапарков, вода поверхностных водоемов, используемых для централизованного водоснабжения населения, хозяйственно-бытового водопользования и водоснабжения пищевых предприятий), основанные на использовании физико-химических методов анализа — спектрофотометрии, газовой хроматографии (ГХ), высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными типами детекторов (ВЭЖХ), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Заключение. Анализ методических документов показал несовершенство российской методической базы, охватывающей контроль бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах. В связи с изменением нормативных показателей СанПиН 1.2.3685–21 в питьевой воде централизованного и нецентрализованного водоснабжения чувствительность ранее разработанных методик стала недостаточной, что требует разработки прецизионных аналитических методик хромато-масс-спектрометрического анализа токсичных бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах с характеристиками, соответствующими международным стандартам.

Ключевые слова: органические соединения; бензол; этилбензол; акрилонитрил; обзор аналитических методик; методические указания

Для цитирования: Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А. Аналитический обзор отечественных и зарубежных методов селективного контроля веществ-маркёров нефтехимических и химических производств в водных средах. *Гигиена и санитария*. 2024; 103(5): 496–502. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-5-496-502> <https://elibrary.ru/juctwy>

Для корреспонденции: Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зав. лаб. методов газовой хроматографии отд. химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Участие авторов: Нурисламова Т.В. — концепция, научное консультирование, актуальность, заключение; Зайцева Н.В. — концепция, научное консультирование, актуальность; Попова Н.А. — материалы и методы, результаты; Мальцева О.А. — актуальность, результаты, обсуждение, заключение. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 16.02.2024 / Поступила после доработки: 27.02.2024 / Принята к печати: 09.04.2024 / Опубликована: 17.06.2024

Tatyana V. Nurislamova, Nina A. Popova, Olga A. Maltseva

Analytical review of Russian and foreign methods for selective control of chemicals acting as markers of petrochemical and chemical productions in water media

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Public Health Risk Management, Perm, 614045,
Russian Federation

ABSTRACT

Provision of sanitary-epidemiological welling for the population of the Russian Federation is a mandatory condition that ensures protection of the citizen's right to health care and favourable environment guaranteed by the Constitution.

The aim of this study was to conduct analytical review of foreign and Russian methods for selective control of chemicals acting as markers of petrochemical and chemical productions in water media.

The review focused on analyzing Russian and foreign scientific and methodical studies describing methods and methodology for identifying mass concentrations of benzene, ethylbenzene, and acrylonitrile in water as markers of petrochemical and chemical productions. The analyzed period was 71 year (between 1952 and 2023).

The review dwells on methodologies for identifying benzene, ethylbenzene, and acrylonitrile in water media (tap water, water from non-centralized water supply, water objects used for household needs and recreation, sea water in places used by people, water in swimming pools and aqua parks, water in surface sources used for centralized drinking water supply, household needs and at food manufacturing enterprises). The outlined methodologies rely on using physical and chemical analytical methods including spectrophotometry, gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC) with different detectors, gas chromatography — mass spectrometry (GC-MS).

Conclusion. Analysis of available methodical documents has revealed the Russian methodological base on control of toxic benzene, ethylbenzene and acrylonitrile in water to be far from the perfect. Given the introduced changes in regulatory indicators in the SanPiN 1.2.3685–21 in drinking water from centralized and

non-centralized water supply systems, sensitivity of previously developed methodologies has become insufficient. This requires developing new precise analytical methodologies of gas chromatography – mass spectrometry to identify toxic benzene, ethylbenzene, and acrylonitrile in water media with characteristics conforming to international standards.

Keywords: organic compounds; benzene; ethylbenzene; acrylonitrile; review of analytical methodologies; methodical guidelines

For citation: Nurislamova T.V., Popova N.A., Maltseva O.A. Analytical review of Russian and foreign methods for selective control of chemicals acting as markers of petrochemical and chemical productions in water media. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2024; 103(5): 496–502. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-5-496-502> <https://elibrary.ru/juctwy> (In Russ.)

For correspondence: *Tatiana V. Nurislamova*, MD, PhD, DSci., Head of the Gas Chromatography Laboratory, Department of Analytical Chemistry Analysis of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Contributions: *Nurislamova T.V.* – study concept, scientific advice on relevance; conclusions; *Zaitseva N.V.* – study concept, scientific advice on relevance; *Popova N.A.* – materials and methods, results; *Maltseva O.A.* – relevance, results, discussion, conclusions. *All the authors* have approved the final version of the manuscript and bear full responsibility for the integrity of all parts of the article.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: February 16, 2024 / Revised: February 27, 2024 / Accepted: April 9, 2024 / Published: June 17, 2024

Введение

Обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации – одно из условий реализации конституционных прав граждан на охрану здоровья и благоприятную окружающую среду.

По данным ВОЗ, питьевая вода представляет собой значимый фактор риска нарушений состояния здоровья человека. Сформировавшийся уровень техногенного загрязнения является одной из основных причин, вызывающих ухудшение качества воды поверхностных и подземных водных объектов, используемых в качестве источников питьевого пользования [1, 2]. Анализ литературных источников показывает, что наиболее высокую техногенную нагрузку испытывают водные объекты, расположенные на территориях, прилегающих к местам расположения предприятий по переработке нефти [3]. На нефтеперерабатывающих комбинатах образуются воды, загрязнённые нефтью и продуктами её производства, сероводородом, фенолом, ароматическими углеводородами и др. Образующиеся стоки, попадая в поверхностные водоёмы, отрицательно влияют на санитарные условия жизни и водопользования населения [4].

Для очистки сточных вод и обеспечения высокого качества питьевой воды на станциях водоподготовки используют реагентные методы (флокуляционная обработка воды). Для этого применяют универсальные синтетические флокулянты на основе акрилонитрила (гипан). Неполным омылением полиакрилонитрила различными реагентами получены эффективные флокулянты серии К (К-4, К-6, К-9 и др.), содержащие нитрильные, амидные и карбоксильные группы в разных соотношениях. Флокулянты серии К широко применяются в нефте- и газодобывающей промышленности, гидрометаллургии для очистки промышленных сточных вод.

Для очистки воды от металлов, деионизации, деминерализации, умягчения применяют синтетические иониты. Среди мигрирующих из полистирольных ионообменных смол веществ наиболее токсичными следует считать этилбензол и акрилонитрил. При использовании синтетических ионитов и флокулянтов для очистки питьевой воды необходим государственный санитарно-эпидемиологический контроль. Предельно допустимое содержание органического флокулянта (гипана) в воде рыбохозяйственных водоёмов составляет ПДК = 0,002 мг/дм³. Это канцероген, санитарно-токсикологический показатель вредности соответствует 2-му классу опасности [5].

Методики контроля уровня содержания бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах должны обеспечивать получение результатов анализа с высокой точностью, достоверностью и правильностью для возможности их сравнения разными лабораториями. Определение летучих ароматических и азотсодержащих органических соединений в водных средах на уровне гигиенических нормативов является сложной аналитической задачей. Для решения

необходимо применять высокотехнологичные информативные современные методы анализа, такие как газовая хроматография, в том числе с масс-спектрометрическим детектированием.

Существующие методики определения бензола, этилбензола и акрилонитрила в воде не удовлетворяют требованиям СанПиН 1.2.3685–21¹. В связи с этим для проведения химико-аналитического контроля содержания данных веществ в водных средах целесообразно выполнение обзора существующих отечественных (в том числе аттестованных) и зарубежных аналитических методов.

Цель исследований – обзор зарубежных и отечественных методов селективного химико-аналитического контроля веществ-маркёров нефтехимических и химических производств в водных средах.

Выполнен аналитический обзор научно-методической литературы по методам определения массовых концентраций бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах. Временные границы анализируемого периода – 71 год (с 1952 по 2023 г.). Документами изучения послужили нормативы международных организаций – Европейского союза (ЕС), Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), а также отдельных стран – Российской Федерации, Сингапура, Китая, Бразилии, Италии, Испании, Ирана, США и Канады.

В аналитическом обзоре представлены литературные источники, касающиеся физико-химических методов контроля бензола, этилбензола и акрилонитрила, определения содержания этих веществ в питьевой, водопроводной, природной воде (речной, морской), воде подземных источников (колодезной, скважинной), сточных водах.

Поиск литературных источников (публикаций результатов научных исследований) проводился на сайтах Google scholar (Академия Google); <https://www.sciencedirect.com>; <https://www.elsevier.com>; <https://www.journals.elsevier.com/desalination>; Journal of Hazardous Materials; Chemosphere; Talanta; Journal of Chromatography A.

Поиск методических документов, действующих в Российской Федерации, проведён на сайте <https://files.stroyinf.ru>. Проанализированы следующие источники: журналы по аналитической химии Analytical Chemistry, «Гигиена и санитария», «Вестник Казанского технологического университета», «Здоровье населения и среда обитания». Всего изучено более 40 источников методической и научно-технической информации. Представленные в аналитическом обзоре методики разработаны с учётом физико-химических свойств бензола, этилбензола и акрилонитрила.

Бензол (C₆H₆) – бесцветная жидкость со своеобразным резким запахом, ядовитое и токсичное вещество, обладающее канцерогенным действием. Бензол оказывает выраженное

¹ СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

Гигиенические нормативы содержания бензола, этилбензола и акрилонитрила в воде водоёмов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, референтные дозы

Hygienic standards for drinking water, water used for household needs and recreation, reference doses

Вещество Chemical	Класс опасности Hazard class	ПДК, мг/дм ³ MPL, mg/dm ³	Лимитирующий показатель вредности Limiting harm indicator	Rfd, мг/кг (µg/kg)	Поражаемые органы и системы Target organs and systems
Бензол Benzene	1	0.001	Санитарно-токсикологический Sanitary toxicological	0.003	Кровь, центральная нервная система, гормоны, рак печени Blood, central nervous system, hormones, liver cancer
Этилбензол Ethylbenzene	4	0.002	Органолептический по запаху Organoleptic according to odour	0.1	Печень, почки Liver, kidneys
Акрилонитрил Acrylonitrile	2	0.002	Санитарно-токсикологический Sanitary toxicological	0.04	Кровь, репродуктивные органы (семенники), печень Blood, reproductive system (testicles), liver

токсическое действие на иммунную систему, при этом в наибольшей степени страдает лимфоидная линия клеток, так как полигидроокисленные метаболиты бензола аккумулируются в костном мозге и лимфоидных органах, вызывая гипоплазию и уменьшение Т-клеточности центральных и периферических органов иммунной системы [6, 7].

Этилбензол (C₈H₁₀) – бесцветная жидкость с запахом, напоминающим бензин. Длительное воздействие этилбензола на организм человека провоцирует хронические болезни крови и печени.

Акрилонитрил (C₃H₃N) – бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля или вишнёвых косточек, растворимая в воде, температура кипения – плюс 77 °С. Акрилонитрил относится к категории сильнодействующих ядовитых веществ, необратимо связывается с белками, РНК и ДНК различных тканей. При воздействии паров акрилонитрила происходит раздражение слизистых оболочек глаз и кожи [8].

Канцерогенный эффект бензола, этилбензола и акрилонитрила учитывался по базам данных EPA и Международного агентства по изучению рака (МАИР) [9, 10].

Гигиенические нормативы, класс опасности и референтные дозы бензола, этилбензола и акрилонитрила² в водных средах приведены в таблице.

На актуальность разработки селективных, чувствительных и пригодных для широкой практики методик определения бензола, этилбензола и акрилонитрила на уровнях, соответствующих гигиеническим нормативам или ниже таковых, указывает то, что эти соединения включены в перечень 129 приоритетных загрязняющих веществ Агентства по охране окружающей среды США [11, 12]. Этилбензол входит и в перечень загрязнителей воды, приоритетных для контроля, изданный ЕС.

В обзоре приведены методики определения бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах (вода централизованного и нецентрализованного водоснабжения, хозяйственно-бытового водопользования, морская вода, вода плавательных бассейнов и аквапарков, вода поверхностных водоисточников, используемых для централизованного водоснабжения населения), основанные на использовании физико-химических методов анализа – спектрофотометрии, газовой хроматографии (ГХ), высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными типами детекторов (ВЭЖХ), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Методики, применяемые в Российской Федерации

В настоящее время приоритетным аналитическим методом определения бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах является газовая капиллярная хромато-

² Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду Human Health Risk Assessment from Environmental Chemicals Руководство Р 2.1.10.1920–04; М., 2004; USBN 5-2508-0552-2.

графия (ГХ) [13, 14]. Использование газовой капиллярной хроматографии и различных высокочувствительных детектирующих устройств позволяет существенно увеличить селективность, снизить пределы обнаружения, повысить надёжность идентификации органических соединений различной природы и токсичности.

Для определения микропримесей низкокипящих органических соединений в воде широко используется метод анализа равновесного пара (АРП), основанный на сочетании с газовой хроматографией или хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС). Ароматические углеводороды имеют низкие коэффициенты распределения в системе «вода – газ», поэтому их можно определять парофазным анализом равновесного пара с использованием универсального, малочувствительного к воде пламенно-ионизационного детектора [15].

Предложены методические указания, которые устанавливают методику газохроматографического количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения содержания в ней ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в диапазоне концентраций 0,005–20 мг/дм³ с точностью анализа, не превышающей 13%³. Метод основан на извлечении соединений из воды газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объёме и последующем анализе равновесной паровой фазы. Нижний предел измерения равен 0,025 мкг. Определению не мешают галоген-, азот- и серосодержащие соединения⁴.

Разработана высокочувствительная методика⁵ определения нормируемых соединений низкокипящих органических соединений в воде на газовом хроматографе с тремя детекторами. Методика позволяет анализировать 52 органических соединения в питьевой воде на уровне нормативных показателей. Аналитический комплекс для определения органических соединений в воде включает газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» с тремя детекторами (ПВД, ЭЗД и ФИД) и автоматическую приставку для СПФА, которая осуществляет подготовку образца воды, выделение из неё органических соединений и воспроизводимый ввод в испаритель, что повышает точность и чувствительность анализа.

³ МВИ 214.0.005.013Д, Свидетельство об аттестации № 01.00225/205-26-11 от 30 мая 2011 г., порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2011.10278.

⁴ МУК 4.1.650–96 Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола, бензола, толуола, этилбензола, пентана, о-, м-, п-ксилола, гексана, октана и декана в воде. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. 112 с. ISBN 5-7508-0080-6.

⁵ СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в ёмкости. Контроль качества.

Для разделения органических соединений использовали капиллярную колонку Rtx-1701 (Restek, США) длиной 60 м с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной плёнки 3 мкм. Колонка соединена через делитель потока с одним из детекторов⁶. Значение нижнего предела обнаружения (C_{\min}) по данной методике составляет для бензола 0,05 мкг/дм³, для этилбензола – 0,1 мкг/дм³. Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, при доверительной вероятности 0,95.

Выполнение измерений массовых концентраций 12 анализируемых соединений воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания бензола, о-, м-, п-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина в диапазоне 0,005–20 мг/дм³ и толуола, трихлорэтилена, стирола, изопробилбензола, о-хлортолуола в диапазоне концентраций 0,03–20 мг/дм³ основано на извлечении их из воды динамической газовой экстракцией, концентрировании на твёрдом полимерном сорбенте, последующей термодесорбции, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и детектировании фотоионизационным детектором (ФИД). Нижний предел обнаружения в анализируемом объёме пробы равен 0,005 мг/дм³. Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 13,2\%$, при доверительной вероятности 0,95. Определению не мешают спирты, кислоты, нормальные углеводороды⁷.

При разработке методики апробированы неподвижные жидкие фазы различной полярности: неполярная SE-30 и слабополярные апиезон L и OV-17⁸. Наибольшая степень разделения достигнута на Апиезоне L. Для достижения необходимой чувствительности анализа исследуемых компонентов в воде изучено влияние температурного режима испарителя и колонки, подобраны длина колонки и скорости подачи газов. В выбранных условиях хроматографирования диапазоны измеряемых концентраций по каждому анализируемому соединению удовлетворяли требованиям ГОСТа, соответствовали 0,5 ПДК и ниже и составляли для толуола 0,1 мг/дм³, для этилбензола 0,005 мг/дм³. Определению аналитов не мешают дивинилбензол, стирол, этилстирол, диэтилбензол, изопробилбензол. При определении этилбензола в воде предельно обнаруживаемое количество составляет 0,005 мкг с погрешностью $\pm 17\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Методические указания МУК 4.1.1206–03 устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания определяемых веществ в диапазоне концентраций 0,3–20 мг/дм³⁹. В данной методике используется прямой ввод воды в испаритель, газохроматографическое разделение веществ с азотно-фосфорным детектированием и количественное определение методом абсолютной градуировки. Методика обеспечивает измерение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина с погрешностью, не превышающей $\pm 11,4\%$ ($\delta_{\text{отн}}$), при доверительной вероятности 0,95. Нижний предел обнаружения в анализируемом объёме пробы равен 0,3 мг/дм³. Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

Погрешность газохроматографического метода определения акрилонитрила в воде в диапазоне концентраций

0,5 ÷ 15 мг/дм³ составила $\pm 12\%$ ¹⁰. Измерения акрилонитрила выполняют в равновесной паровой фазе на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, применяют колонку с неподвижной жидкой фазой Апиезон L 5% на хроматоне. Количественное определение акрилонитрила в водной среде проводят методом абсолютной градуировки. Определению не мешают триэтилтетрамин, этилстирол, бензол, толуол.

Методические рекомендации (МР) регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилатцетата, этилацетата, метанола, изопробанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопробилбензола, стирола, альфа-метилстирола в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения, воде, расфасованной в ёмкости, и водных вытяжках из материалов различного состава в диапазоне концентраций 0,005–0,1 мг/дм³ для ароматических углеводородов и 0,01–0,1 мг/дм³ для акрилонитрила.

Спектрофотометрические методы. Определение акрилонитрила в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом заключается в дистилляции летучей части водной вытяжки и измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре [16]. Из водной вытяжки объёмом 200 см³ отгоняют 24 см³ дистиллята на песчаной бане в мерный цилиндр вместимостью 25 см³, содержащий 1 см³ дистиллированной воды. Затем измеряют оптическую плотность дистиллята на спектрофотометре в цилиндрических кюветках с рабочей длиной 50 мм при длине волны $\lambda = 195$ нм. Минимально определяемая концентрация акрилонитрила в водных вытяжках составляет 0,002 мг/дм³, точность определения равна 20%¹¹.

Хромато-масс-спектрометрические методы (ГХ-МС). Метод ГХ-МС позволяет достоверно идентифицировать и определять в водных средах следовые количества как известных, так и неизвестных соединений. Идентификацию органических соединений методом ГХ-МС выполняют по газохроматографическим индексам удерживания и масс-спектрам.

Методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды (питьевой и питьевой поверхностных источников) для определения в ней бензола, хлорбензола, этилбензола в диапазоне концентраций 0,005–2 мг/дм³, ксилола 0,025–10 мг/дм³ с точностью, не превышающей 20% [17]. Метод основан на извлечении соединений из воды экстракцией органическим растворителем с последующим упариванием растворителя, газохроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке и анализе на масс-спектрометре. Нижний предел измерения в объёме пробы равен 0,01 мкг. Определению не мешает присутствие других ароматических углеводородов и хлорорганических соединений.

Анализ документов показал, что определение веществ проводится с использованием современных физико-химических методов исследования, НМД метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ на уровне и ниже их предельно допустимых концентраций в воде, установленных в СанПиН 2.1.4.559–96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения».

Зарубежные методики

Легколетучие соединения воды централизованных систем питьевого водоснабжения [18, 19] исследованы хромато-масс-спектрометрическим методом ГХ-МС на масс-спектрометре us DSQ. Для разделения изучаемых аналитов использована капиллярная колонка серии DB-5MS

⁶ МР «Газохроматографическое определение массовой концентрации бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов, изопробилбензола, стирола, α -метилстирола в водных вытяжках из полистирольных пластиков».

⁷ МУК 4.1.1205–03 Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопробилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде.

⁸ МУК 4.1.658–96 Методические указания по газохроматографическому определению акрилонитрила в воде. Госкомсанэпиднадзор России. М., 1996.

⁹ МУК 4.1.1206–03 Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметилформамида, диэтиламина и триэтиламина в воде. Минздрав России. М., 2004.

¹⁰ Способ определения акрилонитрила. 1422143 А1 G № 31/00 от 07.09.1988 г., Бюл. № 33.

¹¹ МУК 4.1.739–99 Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде.

с программированием температуры (от плюс 35 до плюс 220 °С, температура испарителя – плюс 250 °С). Температура интерфейса и источника ионов масс-спектра – плюс 275 и плюс 220 °С соответственно. Масс-спектры регистрировали в диапазоне масс ионов 50–300. Для идентификации органических соединений в пробах воды централизованных систем использовали библиотечный поиск NIST 02 Libraries и по временам удерживания определяемых соединений.

Авторы R. Kubinec, J. Adamuščin, H. Jurdáková, M. Foltin, I. Ostrovský, A. Krausc, L. Soják разработали методику «Газохроматографическое определение бензола, толуола, этилбензола и ксилолов с использованием пламенно-ионизационного детектора в пробах воды прямым впрыском до 250 мкл» [20]. Измерения ГХ проводили на газовом хроматографе HP 5890 серии II Hewlett-Packard, оснащённом пламенно-ионизационным детектором FID и инжектором без разделения. Газ-носитель – гелий. Температуру детектора поддерживали на уровне плюс 250 °С. Инъекции для исследования процессов сорбции и десорбции производили в режиме без разделения в течение 6 мин (расход составил 250 мл/мин⁻¹) при различных температурах отверстия для инъекции в диапазоне плюс 53–87 °С и температуре печи плюс 70 °С для каждого анализируемого вещества. Инъекции для отделения десорбированных ароматических стандартов от сорбента, помещённого во вкладыш инжекционного отверстия, производили в режиме без разделения в течение 3 мин (скорость потока 250 и 400 мл/мин⁻¹ при объёме отбора проб 250 µl) при температуре отверстия для впрыска плюс 70 °С и температуре духовки плюс 20 °С. Сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения CSW 1.7. Пределы обнаружения (LOD) рассчитаны по отношению «сигнал – шум», равному 3 : 1; пределы количественной оценки (LOQ) – по отношению «сигнал – шум», равному 10 : 1.

Авторы Xiaoguo Ma, Minghua Huang, Zhihua Li, Jianmei Wu предложили [21] жидкофазную микроэкстракцию бензола, толуола, этилбензола и ксилолов из пробы воды с использованием ионной жидкости [BMIM][PF6] в качестве экстрагента для предварительного концентрирования ароматических углеводородов. При анализе подготовленной пробы воды применяли метод газовой хроматографии и пламенно-ионизационный детектор, для исследований – систему Shimadzu GC-2014 с пламенной ионизацией, для разделения органических соединений – капиллярную колонку с размерами 25 × 0,25 мм и 0,25 м (Shimadzu). Температуру инжектора и детектора устанавливали на уровне плюс 200 и плюс 250 °С соответственно. Режим программирования температуры колонки: плюс 45 °С в течение 2 мин, нагрев со скоростью 5 °С/мин до плюс 70 °С, выдержка 3 мин, затем подъём температуры со скоростью 35 °С/мин до плюс 140 °С, выдержка 1 мин.

Твердофазная микроэкстракция с использованием золь-гель метода на основе покрытого волокна для определения бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в пробах воды разработана и предложена авторами Ali Sarafraz-Yazdi, Amirhassan Amiri, Gholamhossein Rounaghi, Hossein Eshtiagh Hosseini [22]. Функциональный продукт из ПЭГ-г-МУНТ золь-гель волокно использован как избирательная стационарная фаза для твердофазной микроэкстракции (СПМЭ) в качестве волокна в комбинации с газовой хроматографией и пламенным ионизационным детектором (ГХ-ПИД) для определения ультра-следовых уровней бензола, толуола, этилбензола и о-ксилолов (БТЕКС) в образце воды. Предлагаемый метод позволяет получить полностью извлечения бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола из образцов воды от 90 к 102%.

Andrzej Przyjazny, John M. Kokosa предложили определение бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в воде с помощью парофазного анализа (микроэкстракция) [23]. Микроэкстракция растворителем в свободном пространстве (HSM) – новый метод подготовки проб для хроматографического анализа. Летучие органические соединения экстрагируются и концентрируются в микрокапле, затем микрокапля вытягивается в микрошприц и вводится непосредственно в

хроматограф. HSM имеет ряд преимуществ: отсутствие переноса пробы, высокая чувствительность и низкие пределы обнаружения, высокая точность, минимальное использование растворителей и отсутствие необходимости модификации прибора. Пределы обнаружения (LOD) изучаемых соединений (БТЭК) при использовании оптимизированных условий и пламенно-ионизационном обнаружении, основанном на отношении «сигнал – шум» (S/N), равному 3, находились на уровне 1,3 мкг/дм³ для толуола и 1,9 мкг/дм³ для этилбензола, что ниже требований, установленных Агентством по охране окружающей среды США (EPA) для питьевой воды [24], за исключением бензола, предел обнаружения которого равен максимальному уровню загрязнения (5 мкг/дм³).

Определение бензола, толуола, этилбензола, ксилолов (БТЭК) в воде на уровне концентраций нг/дм³ методом парофазного анализа с применением твердофазной микроэкстракции (HS-SPME) в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС) и криоловушки для улучшения формы пиков на хроматограмме предложили Maw-Rong Leea, Chia-Min Chang, Jianpeng Dou [25]. Экспериментальные процедуры с применением твердофазной микроэкстракции (HS-SPME) по извлечению БТЭК из воды оптимизированы с использованием волокна длиной 75 мкм, покрытого карбоксен-полидиметилсилоксаном (CAR/PDMS). График имел линейную зависимость в диапазоне концентраций 0,0001–50 нг/дм³ для каждого аналита (коэффициент корреляции $r = 0,996–0,999$). Пределы обнаружения (LOD) бензола, толуола, этилбензола, ксилолов (БТЭК) в воде составили для бензола, толуола, этилбензола, м/п-ксилола и о-ксилола 0,04; 0,02; 0,05; 0,01 и 0,02 нг/дм³ соответственно. Результаты показывают, что метод парофазного анализа с применением твердофазной микроэкстракции (HS-SPME) в сочетании с криоловушкой и ГХ-МС является эффективным инструментом анализа бензола, толуола, этилбензола, ксилолов (БТЭК) в пробах воды на уровне нг/дм³.

Elena Fernández Lorena и Vidal Antonio Canals разработали метод экстракции для определения бензола, толуола, этилбензола и семи полициклических ароматических углеводородов в пробах воды с использованием эмульсионно-жидкостно-жидкостной микроэкстракции на основе эвтектического растворителя (ELLME-DES) [26]. При оптимальных условиях калибровочные графики были линейными в диапазоне концентраций 10–200 мкг/дм³ для бензола, 10–400 мкг/дм³ для толуола, 1–400 мкг/дм³ для этилбензола. Коэффициенты детерминации (r) составили 0,9924–0,9997.

Для микротвердофазной экстракции бензола, толуола, этилбензола и ксилолов из водных растворов Saeed Nojavan, Mina Yazdanpanah предложили применение в качестве сорбента водонерастворимого полимера циклодекстрина [27]. Водонерастворимый полимер β-циклодекстрина синтезировали методом химической сшивки с использованием сшивающего агента эпихлоргидрина (EPI). Полученный водонерастворимый полимер применяли как сорбент в микротвердофазной экстракции (мк-ТФЭ) бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (БТЭК) из проб воды. Пределы обнаружения БТЭК находились в диапазоне от 0,15 до 0,6 нг/см³ при полноте извлечения 46–90%, относительное стандартное отклонение метода для аналитов при уровне концентрации 100 нг/см³ колебалось от 5,5 до 11,2% ($n = 5$). Предложенный метод был признан экологически чистой технологией для экстракции с минимальным использованием органических растворителей и отмечен как экономически эффективный.

Raffaella Pascale, Giuliana Bianco, Stefania Calace, Salvatore Masi, Ignazio M. Mancini, Giuseppina Mazzone, Donatella Caniani разработали и оптимизировали метод определения бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (БТЭК) в воде в следовых концентрациях с помощью статического анализа равновесной паровой фазы в комбинации с газовой хроматографией и барьерным ионизационным детектором (БИД) [28]. Диапазон количественного определения (LOQ) варьировал от 0,159 до 1,845 и от 0,202 до 2,452 г/дм³.

Nyi Nyi Naing, Sam Fong Yau Li, Hian Kee Lee предложили пористый мембранозащищенный хитозан для сорбции бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и стирола из воды [29]. Он используется как сорбент для микро-ТФЭ бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и стирола (БТЭКС-С) из воды с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Пределы обнаружения для БТЕКС-С установлены в диапазоне концентраций 0,01 и 0,04 г/дм³. Степень извлечения бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и стирола (БТЕКС-С) из воды составляет 59–97%.

Авторы [30] применили пористую микросферу хитозана, защищенную мембраной, для обнаружения бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и стирола в воде. При определении бензола, толуола, этилбензола и о-ксилолов (БТЭК) в пробах воды использовали метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГС-FID). Метод основан на диспергировании микрообъемов органического растворителя, введении в водную фазу и последующей экстракции целевых аналитов в органической фазе. При оптимальных условиях установлен широкий динамический линейный диапазон концентраций 0,01–20 мкг/см³ при коэффициентах корреляции (R²) в диапазоне от 0,9986 до 0,9998 для всех целевых аналитов. Повторяемость и воспроизводимость результатов анализа концентрации 2 мкг/см³ для каждого аналита ($n = 5$) находились в пределах 1,58–5,75 и 2,54–5,89% соответственно. Полнота извлечения аналитов из воды установлена в диапазоне 94–99%.

В соответствии с EPA Method 8316 [31] пробы воды анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аликвоту сточной воды объемом 200 мкл вводят в колонку с обращенной фазой C-18, ароматические соединения обнаруживаются с помощью ультрафиолетового детектора. Пределы обнаружения целевых аналитов составляют для акриламида 10 мкг/дм³, акрилонитрила – 20 мкг/дм³, акролеина – 30 мкг/дм³.

Заключение

Изучение отечественного и зарубежного опыта исследования водных сред показало, что контроль содержания органических соединений (бензол, этилбензол и акрилонитрил) проводится различными физико-химическими методами, среди которых газохроматографические и хромато-масс-спектрометрические занимают одно из ведущих мест благодаря высокой чувствительности и селективности, автоматизации операций.

Основное отличие отечественных методик, предназначенных для анализа бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах, состоит в их метрологических характеристиках (нижний диапазон измерения концентраций, нижний предел обнаружения LOD и нижний предел количественного определения LOQ). Так, газохроматографический анализ, выполняемый в соответствии с МУК 4.1.1206–03,

отличается узким диапазоном измеряемых концентраций бензола и этилбензола (от 0,3 до 20 мг/дм³), нижний предел определения – 5 мкг в объеме пробы, погрешность метода – 11,4%. Газохроматографическая методика МУК 4.1.1205–03 характеризуется более широким диапазоном определяемых концентраций бензола и этилбензола (0,005–20 мг/дм³), но более высокой погрешностью – 13,2%. Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы составляет 0,005 мкг.

Методика определения бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах (МУК 4.1.739–99) методом хромато-масс-спектрометрии отличается более высокими метрологическими характеристиками за счет использования высокочувствительного масс-селективного детектора, который обеспечивает обнаружение аналитов на уровне 0,01 мкг в объеме пробы с погрешностью, не превышающей 20%, при доверительной вероятности 0,95.

Рассмотренные зарубежные методики признаны экономически эффективными, использующими экологически чистые технологии для экстракции бензола, этилбензола и акрилонитрила из водных сред с минимальным применением органических растворителей. Так, метод парофазного анализа с твердофазной микроэкстракцией (HS-SPME) в сочетании с криоловушкой и ГХ-МС является эффективным инструментом анализа бензола, толуола, этилбензола, ксилолов (БТЭК) в пробах воды на уровне концентраций нг/дм³. Отработанные оптимальные условия зарубежных методик позволяют определять искомые аналиты в водных средах с пределом количественного определения 2–10 пг/см³ с помощью хромато-масс-спектрометрического метода.

Анализ российских методических документов показал несовершенство российской методической базы по контролю токсичных бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах. В связи с изменением нормативных показателей СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» в питьевой воде централизованного и нецентрализованного водоснабжения, водопользования чувствительность ранее разработанных методик стала недостаточной, что требует разработки прецизионных аналитических методик хромато-масс-спектрометрического анализа токсичных бензола, этилбензола и акрилонитрила в водных средах с характеристиками, соответствующими международным стандартам.

В связи с этим повышение требований к контролю содержания токсичных соединений в водных средах (идентификация и количественное определение) диктует необходимость внедрения современных инструментальных аналитических методов и методик. Тандемная система (газовая хроматография – масс-спектрометрия) является современным аналитическим методом и позволяет селективно и с высокой чувствительностью определять различные типы соединений в пробах, являющихся, как правило, сложными смесями.

Литература

(п.п. 3, 8–12, 18–31 см. References)

1. Клейн С.В., Вековшинина С.А. Приоритетные факторы риска питьевой воды систем централизованного питьевого водоснабжения, формирующие негативные тенденции в состоянии здоровья населения. *Анализ риска здоровью*. 2020; (3): 49–60. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.06> <https://elibrary.ru/tkvfdn>
2. Механтьев И.И. Риск здоровью населения Воронежской области, обусловленный качеством питьевой воды. *Здоровье населения и среда обитания – ЗНУСО*. 2020; (4): 37–42. <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2020-325-4-37-42> <https://elibrary.ru/txyob>
3. Валеев Т.К., Рахманин Ю.А., Сулейманов Р.А., Малышева А.Г., Бакиров А.Б., Рахматуллин Н.Р. и др. Опыт эколого-гигиенической оценки загрязнения водных объектов на территориях размещения предприятий нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов. *Гигиена и санитария*. 2020; 99(9): 886–93. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-9-886-893> <https://elibrary.ru/vrzszal>
4. Аксенов В.И., Аникин Ю.В., Галкин Ю.А., Ничкова И.И., Ушакова Л.И., Царев Н.С. *Применение флокулянтов в системах водного хозяйства*. Екатеринбург; 2008. <https://elibrary.ru/wjrfob>
5. Смолягин А.И., Михайлова И.В., Ермолина Е.В., Красиков С.И., Боев В.М. Экспериментальное исследование влияния бензола и хрома на иммунную систему организма. *Иммунология*. 2013; 34(1): 57–60. <https://elibrary.ru/pvghff>
6. Михайлова И.В., Смолягин А.И., Красиков С.И., Караулов А.В. Влияние бензола на иммунную систему и некоторые механизмы его действия. *Иммунология*. 2014; 35(1): 51–5. <https://elibrary.ru/guxhbb>
7. Малышева А.Г., Топорова И.Н. Газохроматографическое определение толуола и этилбензола в воде. *Гигиена и санитария*. 1998; 77(5): 73–5. <https://elibrary.ru/vzzxuf>
8. Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О. Парофазный анализ летучих органи-

- ческих соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии. *Гигиена и санитария*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjz>
15. Витенберг А.Ф., Иоффе Б.В. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения. *Российский химический журнал*. 2003; 47(1): 7–22.
 16. Гладилович В.Д., Подольская Е.П. Возможности применения метода ГХ-МС (обзор). *Научное приборостроение*. 2010; 20(4): 36–49. <https://elibrary.ru/mzizkt>
 17. Сотников Е.Е., Москвин А.С. Изучение свойств и строения органических веществ. *Журнал аналитической химии*. 2005; 60(2): 171–3. <https://elibrary.ru/hrysyt>
- ### References
1. Klein S.V., Vekovshina S.A. Priority risk factors related to drinking water from centralized water supply system that create negative trends in population health. *Analiz riska zdorov'yu*. 2020; (3): 48–59. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.06> <https://elibrary.ru/sqzgc>
 2. Mekhant'ev I.I. Health risks for the population of the Voronezh region related to drinking water quality. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya – ZNiSO*. 2020; (4): 37–42. <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2020-325-4-37-42> <https://elibrary.ru/ttxyob> (in Russian)
 3. Suleimanov R.A., Bakirov A.B., Gimranova G.G., Valeev T.K. Hygienic assessment of health risks of the population living in the areas of intensive oil extraction. *Amazonia Investiga*. 2020; 9(26): 97–104. <https://doi.org/10.34069/AI/2020.26.02.11> <https://elibrary.ru/hsozul>
 4. Valeev T.K., Rakhmanin Yu.A., Suleimanov R.A., Malysheva A.G., Bakirov A.B., Rakhmatullin N.R., et al. Experience on the environmental and hygienic assessment of water pollution in the territories referred to oil refining and petrochemical complexes. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 99(9): 886–93. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-9-886-893> <https://elibrary.ru/vrzzal> (in Russian)
 5. Aksenov V.I., Anikin Yu.V., Galkin Yu.A., Nichkova I.I., Ushakova L.I., Tsarev N.S. *Application of Flocculants in Water Management Systems [Primenenie flokulyantov v sistemakh vodnogo khozyaistva]*. Ekaterinburg: 2008. <https://elibrary.ru/wjfoh> (in Russian)
 6. Smolyagin A.I., Mikhailova I.V., Ermolina E.V., Krasikov S.I., Boev V.M. Experimental investigation of the influence of benzene and chromium on the immune system of an organism. *Immunologiya*. 2013; 34(1): 57–60. <https://elibrary.ru/pvghff> (in Russian)
 7. Mikhailova I.V., Smolyagin A.I., Krasikov S.I., Karaulov A.V. Impact of benzene on the immune system and some of the mechanisms of its action. *Immunologiya*. 2014; 35(1): 51–5. <https://elibrary.ru/ryxxbb> (in Russian)
 8. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Ethyl benzene; 2019. Available at: <https://cdc.gov/niosh/npg/npd0264.html>
 9. ATSDR: Agency for Toxic Substances & Diseases Registry; 2020. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/>
 10. IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans: Volumes 1–127. Lyon: 2020.
 11. Something's in the Water: A Look at How Creativity and Innovation Can Prevent Future Water Crises; 2019. Available at: <https://digitalcommons.buffalostate.edu/creativeprojects/304/>
 12. EPA United States Environmental Protection Agency. Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act; 2015. Available at: <https://epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>
 13. Malysheva A.G., Toporova I.N. Gas chromatographic determination of toluene and ethylbenzene in water. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 1998; 77(5): 73–5. <https://elibrary.ru/vzxxuf> (in Russian)
 14. Sotnikov E.E., Zagainov V.F., Mikhailova R.I., Milochkin D.A., Ryzhova I.N., Kornilov I.O. Headspace analysis of volatile organic compounds (VOC) in drinking water by the method of gas chromatography. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjz> (in Russian)
 15. Vitenberg A.F., Iofoe B.V. Static headspace gas chromatographic analysis. *Fiziko-khimicheskie osnovy i oblasti primeneniya. Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2003; 47(1): 7–22. (in Russian)
 16. Gladiлович В.Д., Подольская Е.П. Applications of the method GC-MS. *Nauchnoe priborostroenie*. 2010; 20(4): 36–49. <https://elibrary.ru/mzizkt> (in Russian)
 17. Sotnikov E.E., Moskovkin A.S. Determination of chloropicrin in drinking water using static headspace gas-chromatographic analysis. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2005; 60(2): 171–3. <https://elibrary.ru/hrysyt> (in Russian)
 18. Baltussen E., Cramers C.A., Sandra P.J. Sorptive sample preparation – a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002; 373(1–2): 3–22. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1266-2>
 19. Namiešnik J., Wardencki W. Solventless sample preparation techniques in environmental analysis. *HRC J. High Resolut. Chromatogr.* 2000; 23(4): 297–303. <https://clck.ru/3BD8d5>
 20. Kubinec R., Adamuscin J., Jurđáková H., Foltin M., Ostrovský I., Kraus A., et al. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 microl. *J. Chromatogr. A*. 2005; 1084(1–2): 90–4. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.035>
 21. Ma X., Huang M., Li Z., Wu J. Hollow fiber supported liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for preconcentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water sample with gas chromatography-hydrogen flame ionization detection. *J. Hazard. Mater.* 2011; 194: 24–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.066>
 22. Sarafraz-Yazdi A., Amiri A., Rounaghi G., Hosseini H.E. A novel solid-phase microextraction using coated fiber based sol-gel technique using poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples with gas chromatography-flame ionization detector. *J. Chromatogr. A*. 2011; 1218(34): 5757–64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.099>
 23. Przyjazny A., Kokosa J.M. Analytical characteristics of the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water by headspace solvent microextraction. *J. Chromatogr. A*. 2002; 977(2): 143–53. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01422-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01422-X)
 24. European Environment Agency (EEA). Available at: <https://eea.europa.eu/ru>
 25. Lee M.R., Chang C.M., Dou J. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in water at sub-ng l-l levels by solid-phase microextraction coupled to cryo-trap gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*. 2007; 69(9): 1381–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.004>
 26. Fernández E., Vidal L., Canals A. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2016; 1458: 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.049>
 27. Nojavan S., Yazdanpanah M. Micro-solid phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from aqueous solutions using water-insoluble β -cyclodextrin polymer as sorbent. *J. Chromatogr. A*. 2017; 1525: 51–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.027>
 28. Pascale R., Bianco G., Calace S., Masi S., Mancini I.M., Mazzone G., et al. Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography-barrier ionization discharge detection. *J. Chromatogr. A*. 2018; 1548: 10–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.03.018>
 29. Naing N.N., Li S.F.Y., Lee H.K. Application of porous membrane-protected chitosan microspheres to determine benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and styrene in water. *J. Chromatogr. A*. 2016; 1448: 42–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.062>
 30. Hashemi M., Jahanshahi N., Habibi A. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples by gas chromatography. *Desalination*. 2012; 288: 93–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.017>
 31. U.S. EPA. Method 8316 (SW-846): Acrylamide, Acrylonitrile and Acrolein by High Performance Liquid Chromatography (HPLC); 1994. Available at: https://nemi.gov/methods/method_summary/10001/

Информация об авторах:

Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зав. отд. химико-аналитических методов исследования ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь, Россия. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Попова Инна Анатольевна, ст. науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь, Россия. E-mail: popova@fcrisk.ru

Мальцева Ольга Андреевна, канд. биол. наук, науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь, Россия. E-mail: malceva@fcrisk.ru

Information about the authors:

Tatyana V. Nurislamova, MD, PhD, DSci., Head of the Department of Chemical Analytical Research Methods of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Public Health Risk Management, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-2344-3037> E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Nina A. Popova, senior researcher at the Laboratory of gas chromatography methods of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Public Health Risk Management, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9730-9092> E-mail: popova@fcrisk.ru

Olga A. Malceva, MD, PhD, Researcher at the Laboratory of Gas Chromatography Methods of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Public Health Risk Management, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-7664-3270> E-mail: malceva@fcrisk.ru