

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ 2,2',4,4'-  
ТЕТРАБРОМДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И 2,2',4,4',5-  
ПЕНТАБРОМДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ СОВМЕСТНОМ  
ПРИСУТСТВИИ**

О.Н. Вашкова, Т.В. Ковшова, Н.А. Костюкевич

*Государственное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
г. Минск, Республика Беларусь*

**Резюме.** Проведенные исследования позволили разработать условия отбора проб, пробоподготовки и инструментального определения 2,2',4,4'-тетрабромдифенилового эфира (БДЭ-47) и 2,2',4,4',5-пентабромдифенилового эфира (БДЭ-99) в одной отобранной пробе атмосферного воздуха.

Показано, что зависимость отклика сигнала детектора от концентрации растворов является линейной при содержании БДЭ-47 и БДЭ-99 в диапазоне 0,00005 – 0,0004 мг/м<sup>3</sup>.

**Summary.** Carried out researches have allowed to develop the conditions of sampling, sample preparation and instrumental determination of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) and 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in a selected sample of atmospheric air. It is shown that the dependence of response of the detector signal on the concentration of the solutions is linear when the content of BDE-47 and BDE-99 in the range 0,00005 - 0,0004 mg/m<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** стойкие органические загрязнители, 2,2',4,4'-тетрабромдифениловый эфир, 2,2',4,4',5-пентабромдифениловый эфир.

**Keywords:** persistent organic pollutants, 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether.

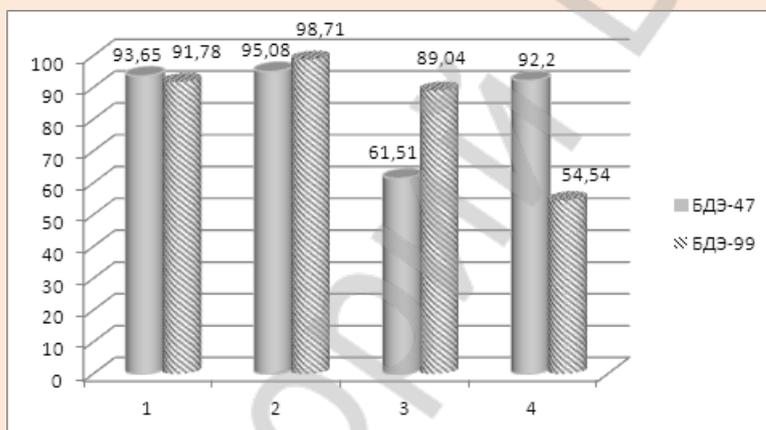
**Введение.** Одной из общих мировых экологических проблем современности является предотвращение загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями (далее – СОЗ). Стойкие органические загрязнители являются с 2001 года предметом Стокгольмской конвенции. Особое место среди полигалогенированных СОЗ занимают полибромированные антипирены – вещества, применяемые в качестве добавок к материалам для придания им огнестойких свойств (эластичные пенополиуретаны, текстиль, пластиковые корпуса техники (устройства персонального компьютера), телевизоры, платы, ударопрочный полистирол, пластиковые корпуса электрооборудования, изоляционная обмотка кабелей, проводов, текстильные покрытия). Установлено, что доминирующее положение в использовании отведено 2,2',4,4'-тетрабромдифениловому эфиру (БДЭ–47) и 2,2',4,4',5-пентабромдифениловому эфиру (БДЭ–99). Полибромированные соединения (ПБДЭ) остаются малоизученными веществами, для них отсутствуют нормативы и методики выполнения измерений (МВИ) в атмосферном воздухе населенных пунктов и мест массового отдыха.

Целью наших исследований было разработать методику количественного определения БДЭ–47 и БДЭ–99 в атмосферном воздухе.

**Материалы и методы.** Объектом исследования являлись фильтры с нанесенным раствором ВДЕ–47 и ВДЕ–99, градуировочные характеристики устанавливались нанесением на фильтры стандартного раствора ВДЕ–47 и ВДЕ–99 в различных количествах.

На выбранные фильтры наносили определенное количество рабочего раствора БДЭ–47 и БДЭ–99 капельным путем и экстрагировали БДЭ–47 и БДЭ–99 гексаном. Затем экстракт концентрировали в изооктане и хроматографировали на газовом хроматографе Agilent 6890N, оснащенный масс-селективным детектором Agilent 5973N (ГХ/МС) в режиме SIM.

**Результаты и обсуждения.** Первым делом перед нами стояла задача разработать методику отбора проб. Так как одним из основных физико-химических свойств полибромированных соединений и, в частности, БДЭ–47 и БДЭ–99 является способность к адсорбции на твердых поверхностях, эта особенность и была использована при разработке способа отбора проб атмосферного воздуха к анализу. Для изучения условий отбора проб использовались различные фильтры: АФА-ХП-20, АФА-ХА-20, бумажные фильтры «синяя лента» и фильтры стеклянные микроволокнистые. Для этого на фильтры наносили определенное количество рабочего раствора БДЭ–47 и БДЭ–99, экстрагировали их гексаном. Затем экстракт концентрировали в изооктане и хроматографировали на газовом хроматографе. Степень извлечения исследуемых веществ с различных фильтров представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Степень извлечения БДЭ–47 и БДЭ–99 с разных фильтров (1-фильтры АФА-ХП-20, 2-фильтры АФА-ХА-20, 3-бумажный фильтр «синяя лента», 4- фильтр стеклянный микроволокнистый)**

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее подходящим фильтром для отбора воздуха при определении и БДЭ–47 и БДЭ–99 является фильтр АФА-ХА-20.

Далее необходимо было подобрать объем растворителя, которым производят смывание ПБДЭ с фильтра и время экстракции.

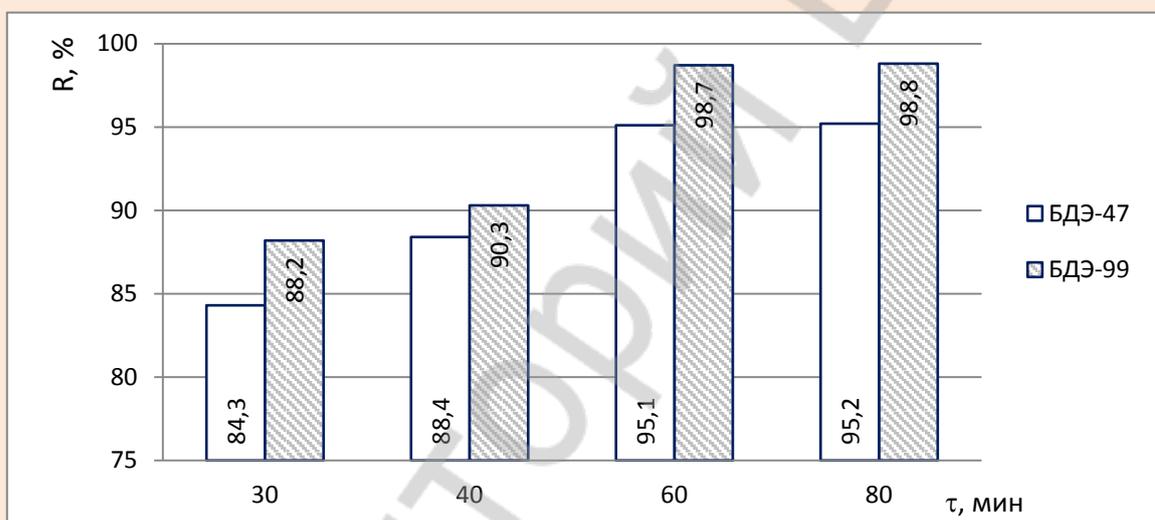
Количество растворителя для экстракции подбирали экспериментально. Для этого использовали следующие объемы гексана: 10, 20, 30 и 40 мл. По данным таблицы 1 видно, что при использовании экстрагента в объемах больше 20 мл степень экстракции и БДЭ–47 и БДЭ–99 изменяется незначительно, поэтому и с целью оптимального расхода растворителя, было решено использовать объем 20 мл для обоих исследуемых веществ.

Таблица 1 – Зависимость степени экстракции БДЭ–47 и БДЭ–99 от объема экстрагента

Объем экстрагента, мл		10	20	30	40
Степень экстракции, %	БДЭ–47	81,10	95,08	95,34	95,48
	БДЭ–99	86,40	98,71	98,85	98,92

Для установления времени экстракции БДЭ–47 и БДЭ–99 с фильтров опыт проводили четырежды, используя каждый раз разное время экстракции для БДЭ–47 и для БДЭ–99 (Рисунок 2).

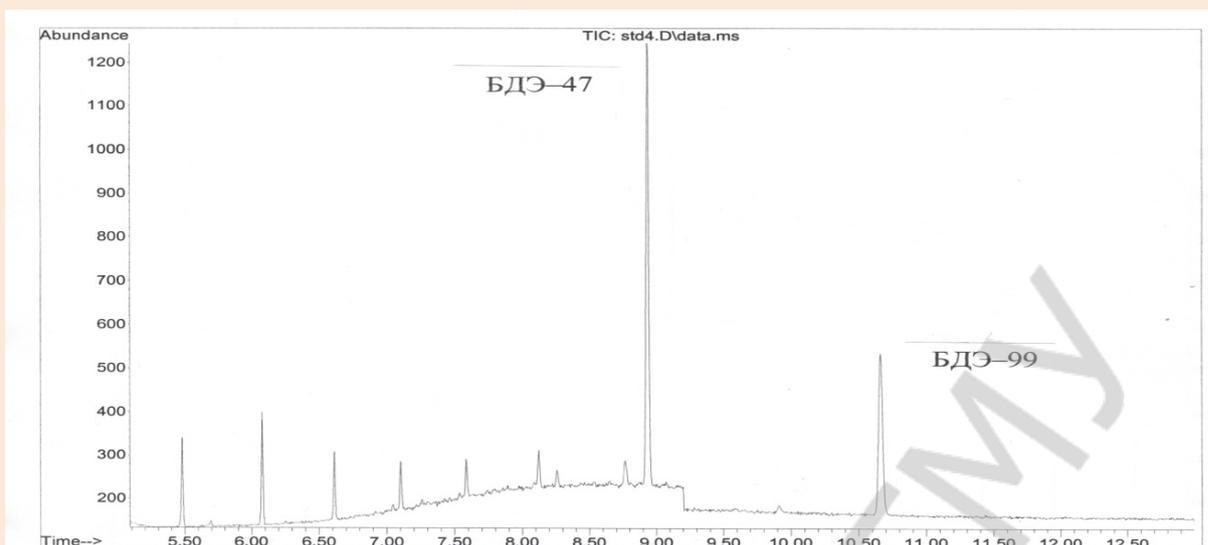
Из рисунка 2 видно, что степень экстракции растет при увеличении времени с 15 до 30 минут и практически не изменяется при увеличении продолжительности процесса до 40 минут. Таким образом, оптимальным вариантом общей продолжительности экстракции было выбрано время 30



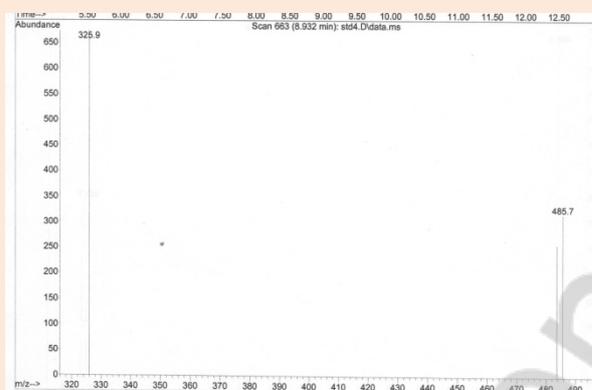
минут для обоих соединений.

**Рисунок 2 - График зависимости степени извлечения БДЭ–47 и БДЭ–99 от продолжительности экстракции**

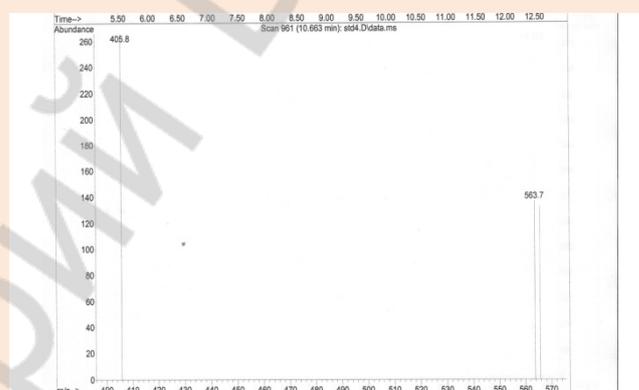
Далее нами были подобраны условия хроматографирования. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании следующего режима: 100°C – 30°C/мин – 280 °C, расход газа носителя (гелий) – 1,2 мл/мин, температура испарителя – 300 °C, температура источника МС-детектора – 230 °C. При этом время выхода БДЭ–47 составляет 8,9 ± 0,3 мин, БДЭ–99 – 10,7 ± 0,3 мин. Общее время анализа — 13 мин. Полученные с помощью ГХ/МС в режиме SIM хроматограммы обрабатывают путем измерения площадей пиков по основному (масса 326 и подтверждающим (масса 484 и 486) ионам для БДЭ–47 и по основному (масса 406) и подтверждающим (масса 564 и 566) ионам для БДЭ–99. Полученная хроматограмма раствора смеси БДЭ–47 и БДЭ–99 приведена на рисунке 3, Масс-спектры БДЭ–47 и БДЭ–99 приведены на рисунках 4 и 5.



**Рисунок 3 - Хроматограмма смеси БДЭ-47 и БДЭ-99**

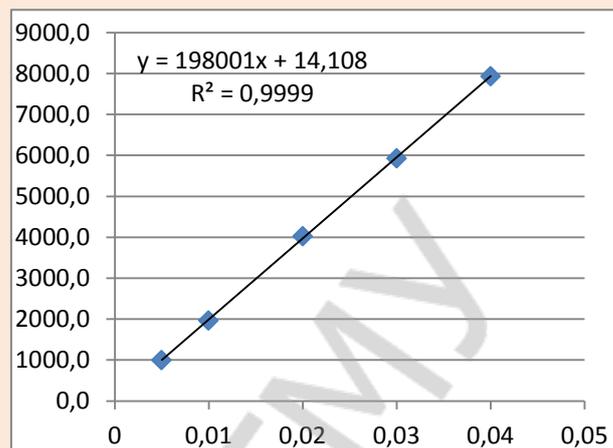
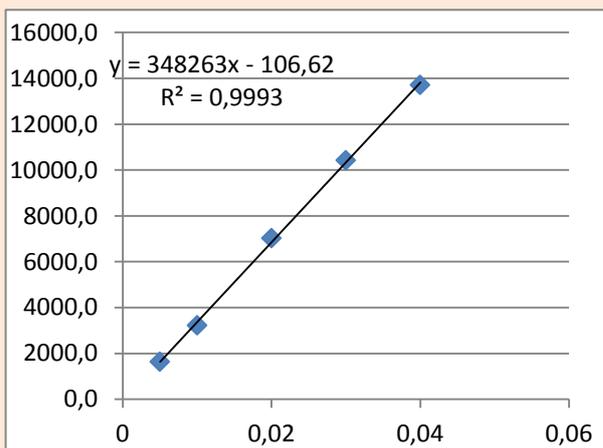


**Рисунок 4 – Масс-спектр  
2,2',4,4'–тетрабромдифенилового  
эфира**



**Рисунок 5 – Масс-спектр  
2,2',4,4',5–пентабромдифенилового  
эфира**

Расчеты концентраций БДЭ-47 и БДЭ-99 проводили по площадям их пиков на хроматограммах. После метрологической обработки градуировочных графиков выяснили, что площади пиков имеют линейную зависимость ( $y=bx$ ) от концентраций БДЭ-47 и БДЭ-99 в диапазоне от 0,005 до 0,04 мкг/см<sup>3</sup>. Графики представлены на рисунках 6 и 7.



**Рисунок 6 – Градуировочный график зависимости концентраций БДЭ–47 в растворе от площади пика на хроматограммах**

**Рисунок 7 – Градуировочный график зависимости концентраций БДЭ–99 в растворе от площади пика на хроматограммах**

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает определение концентраций БДЭ–47 и БДЭ–99 в одной отобранной пробе атмосферного воздуха в диапазоне измерений от 0,00005 до 0,0004 мг/м<sup>3</sup> (при отборе 100 дм<sup>3</sup> воздуха) с показателями точности, представленными в таблице 2.

**Таблица 2 – Показатели повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости методики и их пределы для исследования атмосферного воздуха**

Диапазон измерений в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Стандартное отклонение внутрилабораторной повторяемости $\sigma_r$ , мг/м <sup>3</sup>	Стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости $\sigma_{R(TO)}$ , мг/м <sup>3</sup>	Критический размах для двух параллельных измерений в условиях повторяемости $CR_{0,95}(2)$ , мг/м <sup>3</sup>	Предел внутрилабораторной воспроизводимости $R$ , мг/м <sup>3</sup>
<b>БДЭ–47</b>				
0,00005 – 0,0004	0,00000218	0,00000729	0,000006104	0,000020412
<b>БДЭ–99</b>				
0,00005 – 0,0004	0,00000285	0,00000580	0,00000798	0,00001624

**Выводы.** Проведенные исследования позволили разработать условия отбора проб и пробоподготовки образцов при определении БДЭ–47 и БДЭ–99 в одной отобранной пробе атмосферного воздуха.

Разработанная методика позволяет определять концентрацию 0,00005 мг/м<sup>3</sup> (при отборе 100 дм<sup>3</sup> воздуха) как для БДЭ–47, так и для БДЭ–99. ОБУВ БДЭ–47 в атмосферном воздухе составляет 0,00002 мг/м<sup>3</sup>, ОБУВ БДЭ–99 в атмосферном воздухе составляет 0,00001 мг/м<sup>3</sup>.