



## ПРОБООТБОР И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С. М. ЛЕЩЕВ<sup>1)</sup>, Т. Н. ГЕНАРОВА<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

В настоящее время в мире наблюдается рост производства углеродных наноматериалов, что связано с их уникальными физико-механическими свойствами и применением в различных областях науки, промышленности и техники. Исследование химического состава отходящих газов установки пиролиза пропан-бутановой смеси при получении углеродных наноматериалов имеет научную и прикладную ценность, поскольку позволяет не только изучить химию процесса пиролиза углеводородных смесей, но и оценить степень токсичности отходящих газов пиролизных установок. Количественное определение полициклических ароматических углеводородов в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси при синтезе углеродных наноматериалов показало, что при пробоотборе с небольшим количеством адсорбента Supelpak-2, широко используемого в международных и отечественных методиках, не обеспечивается эффективное улавливание многоядерных ароматических углеводородов. По этой причине важным вопросом является разработка простой и эффективной методики пробоотбора полициклических ароматических углеводородов с последующим их анализом методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Принципиальная суть данной методики заключается в том, что улавливание отходящих газов проводится с помощью стекловолоконных фильтров, пропитанных малолетучим органическим растворителем – диэтиленгликолем, тетраэтиленгликолем или диметилсульфоксидом. Последний характеризуется наиболее высокой экстрагирующей способностью по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам, в том числе многоядерным (от четырех колец в молекуле). В результате разработанная методика позволяет повысить эффективность улавливания многоядерных ароматических углеводородов до 96–98 %, тогда как в случае применения твердого адсорбента при одинаковых условиях (режим пиролиза, время, температура, скорость отбора проб, масса картриджа) степень их извлечения составляет 1–5 %.

**Ключевые слова:** пробоотбор; полициклические ароматические углеводороды; экстракция; анализ ГХ-МС.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность кандидату химических наук В. В. Грушевскому за помощь в проведении экспериментов, а также академику НАН Беларуси С. А. Жданку за предоставление установки пиролиза во временное пользование.

### Образец цитирования:

Лещев СМ, Генарова ТН. Пробоотбор и концентрирование полициклических ароматических углеводородов из отходящих газов установки синтеза углеродных наноматериалов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:62–73.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-62-73>

### For citation:

Leschev SM, Henarava TM. Sampling and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from exhaust gases from a plant for synthesis of carbon nanomaterials. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:62–73. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-62-73>

### Авторы:

**Сергей Михайлович Лещев** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

**Татьяна Николаевна Генарова** – кандидат химических наук; ученый секретарь.

### Authors:

**Sergei M. Leschev**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

[leschev.sergey54@gmail.com](mailto:leschev.sergey54@gmail.com)

**Tatsiana M. Henarava**, PhD (chemistry); scientific secretary.  
[tatiana-susliako@mail.ru](mailto:tatiana-susliako@mail.ru)





SAMPLING AND CONCENTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC  
HYDROCARBONS FROM EXHAUST GASES FROM A PLANT  
FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALSS. M. LESCHEV<sup>a</sup>, T. M. HENARAVA<sup>b</sup><sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus<sup>b</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: T. M. Henarava (tatiana-susliako@mail.ru)

Currently, there is an increase in the production of carbon nanomaterials in the world, which is associated with their unique physical and mechanical properties and their use in various fields of science, industry and technology. Investigation of the chemical composition of waste gases from a propane-butane mixture pyrolysis unit during the synthesis of carbon nanomaterials is of scientific and applied value, since it allows one to study both the chemistry of the pyrolysis process of hydrocarbon mixtures and determine the degree of toxicity of waste gas from pyrolysis units. The quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gaseous products of pyrolysis of a propane-butane mixture during the synthesis of carbon nanomaterials has shown that when sampling with a small amount of the Supelpak-2 adsorbent, which is widely used in international and domestic methods, efficient capture of multinuclear aromatic hydrocarbons is not ensured. Therefore, an important research issue is the development of a simple and effective method for sampling polycyclic aromatic hydrocarbons with their subsequent GC-MS analysis. The principal essence of the technique is the impregnation of two fiberglass filters with an organic low-volatile solvent – diethylene glycol, tetraethylene glycol or dimethyl sulfoxide. The latter is characterised by the highest extracting power in relation to polycyclic aromatic hydrocarbons. The developed technique makes it possible to increase the efficiency of capturing multinuclear aromatic hydrocarbons (with four or more rings in a molecule) to 96–98 % compared to a solid adsorbent under equal conditions (pyrolysis conditions, weight of adsorbent equal with filters impregnated with a solvent), where the degree of their extraction is 1–5 %. The established values of the degree of recovery of the measured components are explained by the high extracting ability of dimethyl sulfoxide in relation to multinuclear aromatic hydrocarbons.

**Keywords:** sampling; polycyclic aromatic hydrocarbons; extraction; GC-MS analysis.

**Acknowledgements.** The authors are grateful to PhD (chemistry) V. V. Grushevsky for help in conducting experiments, as well as academician of the National Academy of Sciences of Belarus S. A. Zhdanok for the provision of a pyrolysis unit for use.

## Введение

Перспективным методом получения углеродных наноматериалов является низкотемпературный пиролиз пропан-бутановой смеси. Помимо целевого продукта, при синтезе образуется смесь побочных газообразных веществ, химический состав и количество которых следует контролировать, особенно в условиях постоянного увеличения промышленного производства углеродных наноматериалов.

Известно, что отходящие газы пиролизных установок имеют дисперсную природу и содержат полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в частности такие токсичные и канцерогенные вещества, как аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(г,х,и)перилен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(а,х)антрацен, индено(1,2,3-с,д)пирен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен [1–3]. Бенз(а)пирен – самый канцерогенный и труднорастворимый ПАУ, поэтому к его содержанию в различных объектах предъявляются наиболее жесткие требования.

Достоверный анализ пиролизных смесей часто невыполним без предварительной пробоподготовки. В случае отходящих газов пробоподготовка должна обеспечивать полноту улавливания и возможность концентрирования определяемых компонентов.

Известны методы пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов, предполагающие использование абсорбента на основе ксилолов [4] или отработанных промышленных масел<sup>1</sup>. Недостатками данных методов являются летучесть ксилолов и их низкая селективность по отношению к ПАУ.

В настоящее время пробоотбор ПАУ проводят по международному методу [5], основанному на их улавливании с применением твердофазного адсорбента и последующем количественном анализе

<sup>1</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах : СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2: 2003. Минск, 2008.





методами газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [2; 6–12], высокоэффективной жидкостной хроматографии [8; 13] или флуоресцентной спектроскопии [14].

Обнаружено, что при пробоотборе по стандартной методике с использованием небольшого количества адсорбента Supelapak-2 не происходит полного извлечения токсичных ПАУ. Целью исследования является разработка методики количественного определения ПАУ в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов, основанной на улавливании компонентов отходящей газовой смеси с помощью стекловолоконных фильтров, пропитанных малолетучим полярным органическим растворителем. Разработка такой методики представляет интерес как для оптимизации параметров работы установки пиролиза, так и для контроля выброса вредных веществ в окружающую среду.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** В ходе работы использовались следующие реактивы и материалы: дихлорметан с чистотой 99 % (*Fluka*, Германия), диметилсульфоксид (ДМСО) марки «х. ч.», диметилформамид (ДМФА) марки «х. ч.», диэтиленгликоль (ДЭГ) марки «ч. д. а.», тетраэтиленгликоль (ТЭГ) с чистотой более 95 % (*Sigma Aldrich*, Германия), диметилформамид с 10 % воды (ДМФА\_10), диметилформамид с 5 % воды (ДМФА\_5), ацетонитрил (АН), триэтиленгликоль (ТрЭГ), пропиленгликоль (ПрГ), этиленгликоль (ЭГ), стандартный раствор 16 ПАУ с концентрацией 2 мг/мл (*Sigma Aldrich*), стекловолоконный фильтр диаметром 32 мм (размер пор – 0,2–5,0 мкм), адсорбент Supelapak-2 (сополимер стирола и дивинилбензола с размером частиц 20–60 меш, площадью поверхности 300 м<sup>2</sup>/г).

**Синтез углеродных наноматериалов.** Установка пиролиза пропан-бутановой смеси (далее – установка) имеет три канала газоснабжения: воздух, пропан-бутан и азот [15]. Первый канал используется на стадии окисления поверхности реактора в течение 50 мин при температуре 800 °С для ее очистки от остатков углерода и подготовки к очередной фазе синтеза. После этого реактор продувается азотом на протяжении 2 мин. На следующей стадии для восстановления окисленной поверхности реактора и создания зародышей роста структурированного углерода в реактор в течение 20 мин подается пропан-бутановая смесь (расход – 0,2 л/мин). По завершении этой стадии реализуется основной рабочий режим процесса – синтез углеродных наноматериалов (расход углеводородной смеси – 0,8 л/мин) на протяжении 50 мин при температуре 750 °С. По его окончании производится повторная продувка реактора азотом.

На рис. 1 представлена схема устройства для пробоотбора ПАУ из отходящих газов установки на стадии синтеза углеродных наноматериалов с принудительным охлаждением отходящих газов до 40 °С. Объем прошедших через картридж отходящих газов во всех испытаниях составил 50 л, а скорость их отбора – 1 л/мин. Для определения ПАУ в смеси использовали два последовательно соединенных картриджа, а степень извлечения оценивали с помощью трех картриджей, принимая, что в этом варианте достигается практически полное извлечение аналитов, что выполняется для всех изучаемых веществ, за исключением нафталина.

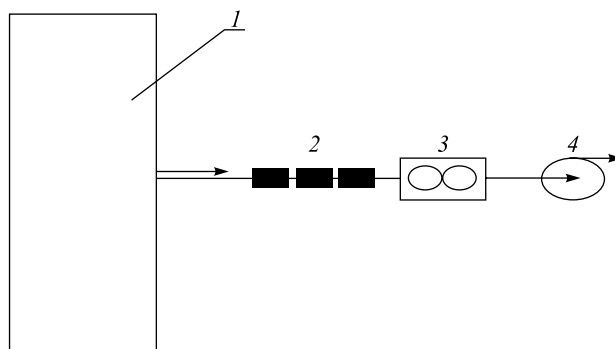


Рис. 1. Схема устройства для извлечения ПАУ из отходящих газов:  
1 – пиролизная установка; 2 – три последовательно соединенных картриджа; 3 – расходомер; 4 – насос

Fig. 1. Diagram of a device for extracting PAHs from waste gases:  
1 – pyrolysis unit; 2 – three series-connected cartridges;  
3 – flow meter; 4 – pump





Для отбора проб применялся разъемный картридж (рис. 2). В зависимости от методики пробоотбора ПАУ из отходящих газов он собирался следующим образом.

1. В разъемный картридж между двумя стекловолоконными фильтрами засыпали адсорбент Supel-pak-2 массой  $(1,000 \pm 0,001)$  г. После пропускания отходящих газов через картридж адсорбент переносили в аппарат Сокслета и извлекали ПАУ на протяжении 20 ч (*методика пробоотбора с использованием твердого адсорбента*)<sup>2</sup>.

2. Два стекловолоконных фильтра пропитывали ДМСО, ДМФА, ДЭГ или ТЭГ в массовом соотношении растворителя и фильтра от 2,5 : 1,0 до 5,5 : 1,0 (общая масса фильтров с растворителем составляла  $(1,000 \pm 0,001)$  г) и помещали в картридж, герметизированный уплотнительными кольцами, затем картридж с фильтрами фиксировали к выхлопной системе пиролизной установки. После пропускания отходящих газов через картридж с фильтрами, пропитанными указанными растворителями, сорбированные вещества экстрагировали дихлорметаном объемом 5 мл, для удаления остаточных количеств растворителя полученный экстракт ПАУ промывали дистиллированной водой в объемном соотношении 1 : 3 соответственно, при этом длительность стадии пробоподготовки сократилась до 15–20 мин (*методика пробоотбора с использованием пропитанных растворителем фильтров*).

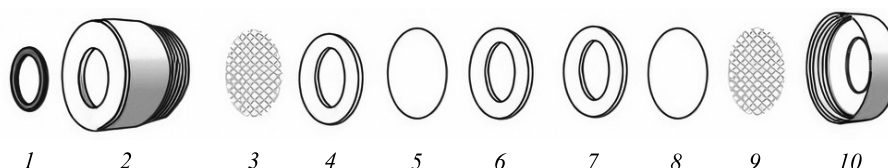


Рис. 2. Устройство разъемного картриджа: 1 – уплотнительное кольцо; 2 и 10 – корпус картриджа; 3 и 9 – металлическая сетка; 4, 6 и 7 – кольцо для закрепления фильтра; 5 и 8 – стекловолоконные фильтры, между которыми засыпается твердый адсорбент Supelpak-2

Fig. 2. Split cartridge device: 1 – sealing ring; 2 and 10 – cartridge body; 3 and 9 – metal mesh; 4, 6 and 7 – a ring for fastening the filter; 5 and 8 – fiberglass filters, between which the solid adsorbent Supelpak-2 is poured

Для экспериментальной оценки степени извлечения ПАУ из отходящих газов проводили поглощение двумя картриджами с использованием третьего, контрольного, картриджа.

При применении пропитанных фильтров степень извлечения принята близкой к 100 %, поскольку наблюдалось резкое падение концентраций от первого картриджа к третьему. В большинстве случаев в третьем картридже находилось менее 5 % вещества от суммы всех его концентраций. Следует иметь в виду, что изученная газовая фаза по своей природе является дисперсной и представляет собой дым, содержащий микрочастицы практически нелетучих многокольчатых ПАУ, которые механически удерживаются сорбентом, в том числе за счет эффекта налипания ПАУ на жидкую фазу и дальнейшего их растворения в ней. Очевидно, что для количественного описания этого неравновесного процесса не могут быть использованы подходы, основанные на постоянстве параметров удерживания при переходе от одного картриджа к другому. В связи с этим при пробоотборе с применением фильтров, пропитанных малолетучим полярным растворителем, использовали следующее приближенное уравнение:

$$R \approx \left( 1 - \frac{C_3^F}{C_1^F + C_2^F + C_3^F} \right) \cdot 100,$$

где  $R$  – степень извлечения ПАУ, %;  $C_1^F$ ,  $C_2^F$ ,  $C_3^F$  – концентрация ПАУ в первом, втором и третьем картриджах соответственно при пробоотборе с помощью фильтров, пропитанных малолетучим полярным растворителем.

<sup>2</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах : СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2: 2003. Минск, 2008.





При пробоотборе с применением твердого адсорбента, особенно при улавливании многоядерных ПАУ, концентрации в ряде случаев менялись мало, поэтому использовали формулу

$$R \approx \frac{C_1^A + C_2^A}{C_1^F + C_2^F + C_3^F} \cdot 100,$$

где  $C_1^A$ ,  $C_2^A$  – концентрация ПАУ в первом и втором картриджах соответственно при пробоотборе с помощью твердого адсорбента.

Следует отметить, что данная формула подходит и при хорошей сорбции твердым адсорбентом.

Определение количественного состава экстрактов осуществлялось с использованием газового хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890A/5975C (США), оснащенного капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Условия проведения хроматографического анализа: температура термостата с момента ввода пробы повышалась от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем выдерживалась в течение 23 мин; газ-носитель – гелий (скорость потока – 1 мл/мин); объем вводимой пробы – 1 мкл. Для увеличения чувствительности метода масс-селективный детектор (ионизация осуществлялась электронным ударом при энергии ионизации 70 эВ) работал в режиме сканирования выбранных ионов (SIM); температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. Для качественного анализа экстрактов масс-селективный детектор работал в режиме полного сканирования ионов (SCAN). Достоверность идентификации есть степень совпадения масс-спектров с библиотекой NIST17.

В табл. 1 представлены значения масс характеристических ионов ПАУ, пределов обнаружения (ПО), пределов количественного определения (ПКО) и диапазона линейности градуировки. Относительное среднеквадратичное отклонение результатов измерений не превышало 15 %. Статистические критерии, на основании которых были оценены ПО, ПКО и диапазон линейности градуировки:  $p = 0,95$ ;  $n = 5$ . Значения ПО и ПКО рассчитывали по формулам [16]

$$\text{ПО} = \frac{3s_{\text{фон}}}{S},$$

$$\text{ПКО} = \frac{10s_{\text{фон}}}{S},$$

где  $s_{\text{фон}}$  – стандартное отклонение аналитического сигнала фона;  $S$  – коэффициент чувствительности  $\left( \text{tg } \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} \right)$ .

Таблица 1

**Значения масс характеристических молекулярных ионов, ПО, ПКО и диапазона линейности градуировки ПАУ, содержащихся в стандартном растворе**

Table 1

**Values of characteristic molecular ion masses, detection limits, quantitation limits and linearity range of PAH calibration contained in a standard solution**

Соединение	Химическая формула	Молекулярная масса углеводорода	Массы характеристических ионов	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	Диапазон линейности градуировки, мкг/л
Нафталин	$C_{10}H_8$	128	127/ <b>128</b> /129	5	16	14–500
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152	151/ <b>152</b> /153	3	10	8–300
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154	152/ <b>154</b> /153	4	13	12–450
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166	167/ <b>166</b> /165	4	13	11–450
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178	176/ <b>178</b> /179	2	8	8–350



Окончание табл. 1  
Ending table 1

Соединение	Химическая формула	Молекулярная масса углеводорода	Массы характеристических ионов	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	Диапазон линейности градуировки, мкг/л
Антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	89/ <b>178</b> /179	4	13	12–450
Флуорантен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	101/ <b>202</b> /203	2	6	5–350
Пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	101/ <b>202</b> /203	5	16	16–500
Бенз(а)антрацен	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	114/ <b>228</b> /226	4	13	12–450
Хризен	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	114/ <b>228</b> /226	4	13	11–500
Бенз(б)флуорантен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	126/ <b>252</b> /253	4	13	12–500
Бенз(к)флуорантен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	125/ <b>252</b> /253	6	20	19–600
Бенз(а)пирен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	126/ <b>252</b> /253	13	42	39–900
Индено(1,2,3-с,д)пирен	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	138/ <b>276</b> /277	8	26	24–700
Дибенз(а,һ)антрацен	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	139/ <b>278</b> /279	7	23	21–600
Бенз(ɡ,һ,і)перилен	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	138/ <b>276</b> /277	7	23	21–650

Примечание. Полужирным шрифтом выделены ионы для количественного анализа, остальные два иона необходимы для подтверждения идентификации вещества.

### Результаты и их обсуждение

Для отбора проб по стандартной методике требуется большое количество дорогостоящего адсорбента, времени (в аппарате Сокслета продолжительность экстракции ПАУ из твердого адсорбента составляет 20 ч) и соответствующего растворителя для извлечения ПАУ. В целях повышения степени извлечения многоядерных ароматических углеводородов в картриджи помещали стекловолоконные фильтры, пропитанные малолетучим полярным органическим растворителем, характеризующимся высокой экстракционной способностью по отношению к ПАУ. Для сравнения эффективности улавливания ПАУ в вариантах жидкофазной и твердофазной экстракции масса используемых стекловолоконных фильтров, пропитанных полярным органическим растворителем, соответствовала массе твердого адсорбента ((1,000 ± 0,001) г).

Результаты нахождения констант распределения показывают [17], что растворители можно разделить на группы, отличающиеся донорно-акцепторными свойствами: гликоли без эфирной группы – ЭГ и ПрГ; гликоли с эфирной группой – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ; апротонный растворитель – АН; полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами – ДМФА, ДМФА\_5, ДМФА\_10, ДМСО и сульфолан.

Исходя из величин констант распределения, можно составить следующий ряд роста сродства 16 приоритетных ПАУ к полярной фазе [16]:



Очевидно, что для улавливания ПАУ из отходящих газов можно использовать растворители, селективно поглощающие ПАУ. Этими растворителями пропитываются широко используемые в практике фильтрующие элементы (стекловолоконные и различные виды тканых и нетканых материалов). Можно утверждать, что степень извлечения ПАУ стекловолоконным фильтром, пропитанным селективным растворителем, будет выше, чем в случае использования твердого адсорбента, при условии низкой летучести полярного растворителя. Менее летучи ДЭГ, ТрЭГ и особенно ТЭГ, но по эффективности экстракции ПАУ они уступают ДМСО и ДМФА. Наибольшей экстрагирующей способностью обладает необходимый ДМФА, тогда как ДМФА\_5 характеризуется лучшей экстрагирующей способностью, чем ДМФА\_10.

Концентрации 16 ПАУ в отходящих газах (определенные по концентрации в экстрактах в режиме SIM), полученных при пробоотборе на картридж с использованием одинаковой массы твердого адсорбента Supelrac-2 и стекловолоконных фильтров, пропитанных ДМСО, ДМФА, ДЭГ или ТЭГ, представлены в табл. 2.





Таблица 2

Результаты количественного определения ПАУ в отходящих газах ( $p = 0,95$ ;  $n = 3$ ), полученных после их пробоотбора с использованием адсорбента Supelpak-2 и пропитанных фильтров, значение предельно допустимых концентраций ПАУ в соответствии с нормативными документами<sup>3</sup>

Table 2

Results of quantitative determination of PAHs in waste gases ( $p = 0,95$ ;  $n = 3$ ) obtained after sampling them using a Supelpak-2 adsorbent and impregnated filters, the value of the maximum permissible concentrations of PAHs in accordance with regulatory documents

Соединение	ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>				
		Supelpak-2	ДМСО	ДМФА	ДЭГ	ТЭГ
Нафталин	20,0	11,1 ± 1,0	9,0 ± 0,8	11,2 ± 1,0	7,2 ± 0,7	7,9 ± 0,7
Аценафтилен	1,5	3,1 ± 0,3	4,21 ± 0,40	2,11 ± 0,20	2,72 ± 0,20	4,61 ± 0,40
Аценафтен	0,5	2,9 ± 0,3	4,32 ± 0,40	1,71 ± 0,10	2,41 ± 0,20	3,83 ± 0,30
Флуорен	Н. д.	1,9 ± 0,2	2,91 ± 0,20	0,60 ± 0,06	1,72 ± 0,10	3,42 ± 0,30
Фенантрен	0,8	2,13 ± 0,20	5,01 ± 0,40	0,30 ± 0,03	3,51 ± 0,30	4,31 ± 0,40
Антрацен	0,1	2,21 ± 0,20	5,12 ± 0,50	0,70 ± 0,07	1,12 ± 0,10	4,42 ± 0,40
Флуорантен	Н. д.	0,060 ± 0,006	2,71 ± 0,20	0,20 ± 0,02	0,99 ± 0,09	1,91 ± 0,10
Пирен	0,03	0,050 ± 0,004	3,71 ± 0,30	0,40 ± 0,04	1,41 ± 0,10	2,71 ± 0,20
Бенз(а)антрацен	0,005	0,070 ± 0,007	1,1 ± 0,1	0,062 ± 0,006	0,40 ± 0,04	0,80 ± 0,08
Хризен	Н. д.	0,050 ± 0,005	1,1 ± 0,1	0,040 ± 0,004	0,40 ± 0,04	0,80 ± 0,08
Бенз(б)флуорантен	Н. д.	0,004 1 ± 0,000 4	0,36 ± 0,03	0,011 ± 0,001	0,10 ± 0,01	0,26 ± 0,02
Бенз(к)флуорантен	Н. д.	0,003 2 ± 0,000 3	0,20 ± 0,02	0,005 2 ± 0,000 5	0,10 ± 0,01	0,23 ± 0,02
Бенз(а)пирен	<0,00015	0,011 ± 0,001	0,23 ± 0,02	0,002 1 ± 0,000 2	0,35 ± 0,03	0,70 ± 0,06
Индено(1,2,3-с,d)пирен	Н. д.	0,004 2 ± 0,000 4	0,20 ± 0,02	0,041 ± 0,004	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,02
Дибенз(а,h)антрацен	0,000 005	0,000 51 ± 0,000 05	0,040 ± 0,004	0,010 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,021 ± 0,002
Бенз(g,h,i)перилен	Н. д.	0,000 91 ± 0,000 09	0,030 ± 0,002	0,009 1 ± 0,000 9	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,001

Примечание. Н. д. – нет данных.

Из табл. 2 видно, что в случае использования ДМФА происходит меньшее извлечение ПАУ, вероятно, вследствие относительно высокой летучести данного растворителя (температура кипения – 153 °С). Применение ДЭГ и ТЭГ позволяет увеличить степень извлечения ПАУ из отходящих газов ввиду эффективного «захвата» твердых микрочастиц ароматических углеводородов жидкой пленкой гликоля, находящегося на волокнах носителя, и их растворения в нем.

Сравнение измеренных концентраций ПАУ при пробоотборе с использованием наиболее эффективного растворителя (ДМСО) и предельно допустимых концентраций в воздухе показывает, что содержание ПАУ значительно превышает разрешенную величину. Таким образом, газообразные отходы данной пиролизной установки на стадии синтеза углеродных наноматериалов являются высокотоксичными, в связи с чем необходимо применять специальные средства для предотвращения попадания ПАУ в окружающую среду.

При использовании ДМСО достигается более полное извлечение ПАУ из исследуемого газа, что находится в соответствии с его экстрагирующей способностью [17]. Увеличение эффективности улавливания

<sup>3</sup>Охрана окружающей среды и природопользование. Атмосфера. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Правила расчета выбросов стойких органических загрязнителей. Выбросы от стационарных источников : ТКП 17.08-132011 (02120). Минск, 2012.



ПАУ по сравнению с эффективностью, обеспечиваемой твердым адсорбентом, особенно отчетливо наблюдается в случае флуорантена, пирена, бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена, индено(1,2,3-с,д)пирена и дибенз(а,һ)антрацена.

На рис. 3 приведены хроматограммы экстрактов ароматических углеводородов (режим SCAN), обнаруженных в отходящих газах пиролизной установки после пробоотбора с использованием ДМСО и твердофазного адсорбента. Компоненты с наибольшей площадью, не представленные в табл. 2, указаны в табл. 3. Суммарная площадь пиков принята за 100 %. Коэффициенты чувствительности для всех веществ были условно приняты равными единице.

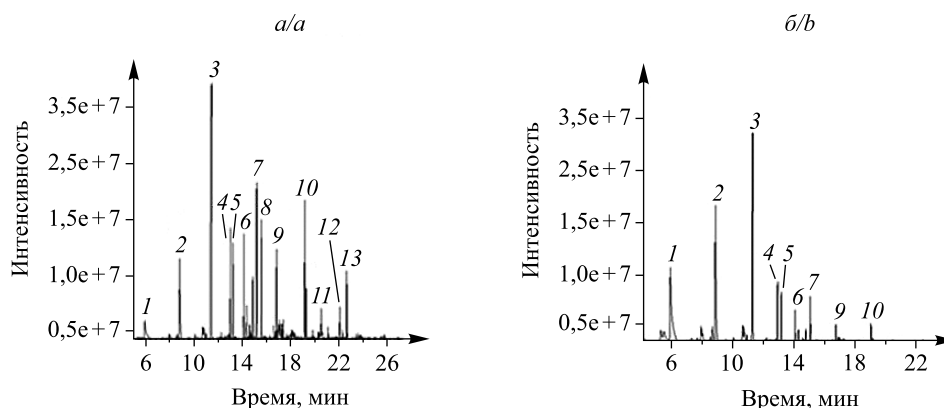


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов ароматических углеводородов, полученных после извлечения компонентов отходящих газов с использованием ДМСО (а) и адсорбента Supelpak-2 (б):

1 – стирол; 2 – инден; 3 – нафталин; 4 – 2-метилнафталин; 5 – 1-метилнафталин;  
6 – бифенил; 7 – бифенилен; 8 – 2,3-диметилнафталин; 9 – 4-метилбифенил;  
10 – 4-метилфлуорен; 11 – 2-метилфенантрен; 12 – 2-фенилнафталин;  
13 – 9-этилантрацен

Fig. 3. Chromatograms of aromatic hydrocarbon extracts obtained after extraction of waste gas components using DMSO (a) and Supelpak-2 adsorbent (b):

1 – styrene; 2 – indene; 3 – naphthalene;  
4 – 2-methylnaphthalene; 5 – 1-methylnaphthalene;  
6 – biphenyl; 7 – biphenylene; 8 – 2,3-dimethylnaphthalene;  
9 – 4-methylbiphenyl; 10 – 4-methylfluorene; 11 – 2-methylphenanthrene;  
12 – 2-phenylnaphthalene; 13 – 9-ethenylantracene

Таблица 3

Идентифицированные в режиме SCAN соединения, содержащиеся в отходящих газах при пробоотборе с использованием ДМСО и адсорбента Supelpak-2

Table 3

Identified compounds in SCAN mode contained in waste gases during sampling using DMSO and Supelpak-2 adsorbent

Время удерживания, мин	Соединение	Относительное содержание по методу нормировки без использования нормировочных коэффициентов, %	
		ДМСО	Supelpak-2
5,9	Стирол	4	10
8,9	Инден	15	25
9,6	2,4-Диметилстирол	0,1	5
10,9	1,2-Дигидронафталин	0,3	4
12,9	2-Метилнафталин	11	6
13,2	1-Метилнафталин	10	5
14,1	Бифенил	9	4





Окончание табл. 3

Ending table 3

Время удерживания, мин	Соединение	Относительное содержание по методу нормировки без использования нормировочных коэффициентов, %	
		ДМСО	Supelpak-2
14,3	2-Этилнафталин	1	3
14,8	2-Этенилнафталин	2	2
15,1	Бифенилен	8	5
15,2	2,3-Диметилнафталин	7	0,6
15,6	4-Метилбифенил	3	0,9
16,5	Фенален	0,2	0,8
16,9	1-Изопропенилнафталин	0,4	0,8
16,9	Дифенилметан	0,1	1,2
17,1	2-Пропенилнафталин	0,1	Н. о.
18,1	1-Метилфлуорен	0,2	Н. о.
18,5	4-Метилфлуорен	5	Н. о.
19,8	9-Этенилантрацен	0,2	Н. о.
20,2	2-Метилфенантрен	0,3	Н. о.
20,3	1-Метилфенантрен	0,1	Н. о.
20,4	4Н-Циклопента(d,e,f)фенантрен	0,1	Н. о.
21,8	2-Фенилнафталин	0,3	Н. о.
22,5	9-Этенилантрацен	0,9	Н. о.
25,6	3,4-Дигидроциклопента(c,d)пирен	0,1	Н. о.

Примечание. Н. о. – не обнаружено.

Предложенная методика с использованием ДМСО позволяет многократно повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов, содержащих от четырех бензольных колец в молекуле, по сравнению с таковой в случае применения твердофазного адсорбента (при равных массах картриджа эффективность улавливания составляет до 96–98 и 1–5 % соответственно) (табл. 4) и одновременно увеличить количество детектируемых ПАУ с 14 до 25 (см. табл. 3).

Таблица 4

Степень улавливания 16 ПАУ адсорбентом Supelpak-2 и ДМСО

Table 4

Degree of 16 PAHs recovery by Supelpak-2 adsorbent and DMSO

Соединение	Степень улавливания, %	
	ДМСО	Supelpak-2
Нафталин	81 ± 5	81 ± 4
Аценафтилен	93 ± 3	85 ± 5
Аценафтен	93 ± 3	83 ± 4
Флуорен	94 ± 4	55 ± 5
Фенантрен	93 ± 3	47 ± 5





Окончание табл. 4

Ending table 4

Соединение	Степень улавливания, %	
	ДМСО	Supelpak-2
Антрацен	94 ± 4	46 ± 5
Флуорантен	94 ± 5	38 ± 5
Пирен	96 ± 3	5,1 ± 0,3
Бенз(а)антрацен	96 ± 3	5,2 ± 0,4
Хризен	96 ± 3	5,4 ± 0,4
Бенз(б)флуорантен	97 ± 2	5,2 ± 0,3
Бенз(к)флуорантен	97 ± 2	5,1 ± 0,5
Бенз(а)пирен	98,0 ± 1,5	2,2 ± 0,4
Индено(1,2,3-с,д)пирен	98,0 ± 1,5	1,3 ± 0,3
Дибенз(а,н)антрацен	98,0 ± 1,5	1,4 ± 0,1
Бенз(г,н,и)перилен	98,0 ± 1,5	1,1 ± 0,2

В результате проведения экспериментов установлено, что методика с применением пропитанных ДМСО стекловолоконных фильтров позволяет повысить степень извлечения ПАУ из отходящих газов. Это можно объяснить, с одной стороны, эффективным улавливанием ПАУ селективной жидкой фазой фильтра по сравнению с твердым адсорбентом, а с другой стороны, тем, что при использовании небольшого количества твердофазного адсорбента не происходит полного извлечения органических соединений из-за возможного проскока твердых микрочастиц многоядерных ароматических углеводородов через твердый адсорбент, являющийся сополимером стирола и дивинилбензола. Кроме того, возможно, затруднено извлечение ПАУ, содержащих от четырех бензольных колец (например, в отличие от нафталина (два кольца)), из твердофазного адсорбента. Длительность стадии извлечения ПАУ из твердого адсорбента в аппарате Сокслета достигает 20 ч, а в разработанной методике составляет около 20 мин.

### Заключение

Разработанная аналитическая методика количественного определения ПАУ в газообразных продуктах пиролиза легких углеводородов дает возможность сократить длительность пробоподготовки (15–20 мин вместо 20 ч) и повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов (от четырех бензольных колец в молекуле). Установлено, что степень извлечения ПАУ при пробоотборе с использованием ДМСО составляет до 96–98 %, тогда как в случае применения твердого адсорбента Supelpak-2 при одинаковых условиях (режим пиролиза, время, температура, скорость отбора проб, масса картриджа) она варьируется в пределах 1–5 %. Таким образом, исследование экстракции ПАУ полярными органическими растворителями [17] позволило подобрать наиболее селективные и эффективные растворители по отношению к ПАУ. Разработанная методика пробоотбора и концентрирования ПАУ из отходящих газов дает возможность оценить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов, а также повысить точность и достоверность их определения.

### Библиографические ссылки

1. Keramiotis C, Vourliotakis G, Skevis G, Founti MA, Esarte C, Sánchez NE, et al. Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy*. 2012;43(1):103–110. DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.065.
2. Sánchez NE, Salafranca J, Callejas A, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography – mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*. 2013;107:246–253. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.065.
3. Бодри И, Дельперьер Б, Ламбер Ж-П, Потин Ж-Ф, авторы; Снекма Пропюльсьон Солид, правообладатель. Способ и установка для обработки отходящих газов, содержащих углеводороды. Патент RU 2298427. 10 мая 2007 г.





4. Бондалетов ВГ, Антонов ИГ, Приходько СИ, Дмитриев ЗТ, авторы; Институт химии нефти СО РАН, Общество с ограниченной ответственностью «Химпроцесс», правообладатели. Способ абсорбции углеводородов из газозводушных смесей. Патент RU 2214384. 20 октября 2003 г.
5. Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(4):859–881. DOI: 10.1007/s00216-006-0771-0.
6. Mastral AM, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*. 1996;75(13):1533–1536. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00120-2.
7. Mastral AM, Callén MS, García T, Lopez JM. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*. 2001;35(13):2645–2649. DOI: 10.1021/es0015850.
8. Thomas S, Wornat MJ. Effects of acetylene addition on yields of the  $C_1$ – $C_{10}$  hydrocarbon products of catechol pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2008;22(2):976–986. DOI: 10.1021/ef700535v.
9. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
10. Ballesteros R, Hernández JJ, Lyons LL. Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmospheric Environment*. 2009;43(3):655–662. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.015.
11. Mastral A, Callén M, Murillo R, García T, Viñas M. Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel*. 1999;78(13):1553–1557. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00079-4.
12. Mastral AM, Callén MS, García T. Polyaromatic environmental impact in coal – tire blend atmospheric fluidized bed (AFB) combustion. *Energy & Fuels*. 2000;14(1):164–168. DOI: 10.1021/ef990101m.
13. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
14. Wartel M, Pauwels J-F, Desgroux P, Mercier X. Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*. 2010;100(4):933–943. DOI: 10.1007/s00340-010-4135-2.
15. Генарова ТН, Грушевский ВВ, Кривошеев ПН, Пенязьков ОГ, Буяков ИФ, Дмитренко ЮМ и др. Состав отходящих газов при каталитическом синтезе углеродных наноматериалов при пиролизном разложении пропан-бутановой смеси. *Доклады НАН Беларуси*. 2018;62(6):685–693. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693.
16. Гризодуб АИ. Стандартные процедуры валидации методик контроля качества лекарственных средств. *Фармаком*. 2006;1/2:35–44.
17. Лещев СМ, Генарова ТН. Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводородов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2019;55(1):38–45. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45.

## References

1. Keramiotis C, Vourliotakis G, Skevis G, Founti MA, Esarte C, Sánchez NE, et al. Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy*. 2012;43(1):103–110. DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.065.
2. Sánchez NE, Salafranca J, Callejas A, Millera Á, Bilbao R, Alzueta MU. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography – mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*. 2013;107:246–253. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.065.
3. Bodri I, Del’perier B, Lamber Zh-P, Potin Zh-F, inventors; Snecma Propulsion Solide, assignee. [Method and installation for treatment of waste gases containing hydrocarbons]. Russian Federation patent RU 2298427. 2007 May 10. Russian.
4. Bondaletov VG, Antonov IG, Prikhod’ko SI, Dmitriev ZT, inventors; Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Limited Liability Company «Khimprotess», assignees. [Method for absorption of hydrocarbons from gas-air mixtures]. Russian Federation patent RU 2214384. 2003 October 20. Russian.
5. Poster DL, Schantz MM, Sander LC, Wise SA. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(4):859–881. DOI: 10.1007/s00216-006-0771-0.
6. Mastral AM, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*. 1996;75(13):1533–1536. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00120-2.
7. Mastral AM, Callén MS, García T, Lopez JM. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*. 2001;35(13):2645–2649. DOI: 10.1021/es0015850.
8. Thomas S, Wornat MJ. Effects of acetylene addition on yields of the  $C_1$ – $C_{10}$  hydrocarbon products of catechol pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2008;22(2):976–986. DOI: 10.1021/ef700535v.
9. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
10. Ballesteros R, Hernández JJ, Lyons LL. Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmospheric Environment*. 2009;43(3):655–662. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.015.
11. Mastral A, Callén M, Murillo R, García T, Viñas M. Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel*. 1999;78(13):1553–1557. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00079-4.
12. Mastral AM, Callén MS, García T. Polyaromatic environmental impact in coal – tire blend atmospheric fluidized bed (AFB) combustion. *Energy & Fuels*. 2000;14(1):164–168. DOI: 10.1021/ef990101m.
13. Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009;32(1):615–622. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.043.
14. Wartel M, Pauwels J-F, Desgroux P, Mercier X. Quantitative measurement of naphthalene in low-pressure flames by jet-cooled laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*. 2010;100(4):933–943. DOI: 10.1007/s00340-010-4135-2.





15. Henarava TM, Hrusheuski UU, Krivosheev PM, Penyazkov OG, Buiakov IF, Dmitrenko YuM, et al. Waste gases in the catalytic synthesis of carbon nanomaterials by pyrolytic decomposition of a propane-butane mixture. *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2018;62(6):685–693. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693.
16. Gryzodub AI. Standard procedures of validation of drug quality control methods. *Farmakom*. 2006;1/2:35–44. Russian.
17. Leschev SM, Henarava TM. Influence of the polar solvent nature on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from hexane and hexane solutions of pyrolysis products. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2019;55(1):38–45. Russian. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-38-45.

Получена 21.05.2021 / исправлена 30.07.2021 / принята 03.08.2021.  
Received 21.05.2021 / revised 30.07.2021 / accepted 03.08.2021.