



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

Методическое обеспечение контроля техногенного загрязнения питьевой воды бензолом и этилбензолом

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

РЕЗЮМЕ

Введение. Обеспечение населения чистой питьевой водой нормативного качества, доступности водопользования и его безопасности для населения относится к приоритетам социальной политики России как основа здоровья и благополучия человека.

Цель работы — разработка, оптимизация и валидация высокочувствительной хромато-масс-спектрометрической методики количественного определения потенциально опасных соединений (бензол, этилбензол) для контроля техногенного загрязнения питьевой воды.

Материалы и методы. Исследования выполняли с помощью газового хроматографа серии «Хроматэк-Кристалл» с масс-селективным детектором. Для построения градуировочной характеристики бензола и этилбензола использовали стандартный раствор (для бензола 0,0088 мкг/см³, для этилбензола 0,0087 мкг/см³), реактивами служили метанол, сульфат натрия.

Результаты. Эффективное разделение бензола и этилбензола стандартного образца установлено на капиллярной колонке ZB-624 для газовой хроматографии. Для обеспечения наиболее полного извлечения бензола и этилбензола из образцов воды экспериментально обоснованы параметры анализа равновесной паровой фазы. Изучено влияние температуры и времени установления межфазового равновесия на чувствительность парового анализа. Высокой полноты извлечения бензола и этилбензола из образцов воды (97,7–100%) достигали при следующих параметрах метода анализа равновесной паровой фазы: температура нагрева пробы в ДРП плюс 80 °С, время установления межфазового равновесия 20–30 мин, использование сульфата натрия в количестве 2 г. Метрологическая оценка методики выполнена в соответствии с требованиями ОФС.1.1.0012.15 Валидация аналитических методов.

Ограничения исследования. В данных исследованиях отсутствуют ограничения.

Заключение. Разработанная хромато-масс-спектрометрическая методика для контроля техногенного загрязнения питьевой воды моноциклическими ароматическими углеводородами (бензол и этилбензол) позволила расширить диапазон измеряемых концентраций (с 0,0005 до 0,1 мг/дм³).

Ключевые слова: бензол; этилбензол; питьевая вода; масс-селективный детектор; паровая газовая хроматография

Для цитирования: Нурисламова Т.В., Попова Н.А., Мальцева О.А., Чинько Т.В. Методическое обеспечение контроля техногенного загрязнения питьевой воды бензолом и этилбензолом. *Гигиена и санитария*. 2025; 104(4): 510–517. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-4-510-517> <https://elibrary.ru/uyfzms>

Для корреспонденции: Нурисламова Татьяна Валентиновна, e-mail: nurtat@fcrisk.ru

Участие авторов: Нурисламова Т.В. — концепция, научное консультирование, актуальность, заключение; Попова Н.А. — материалы и методы, результаты; Мальцева О.А. — актуальность, результаты, обсуждение, заключение; Чинько Т.В. — материалы и методы, результаты. 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: 07.02.2025 / Поступила после доработки: 28.03.2025 / Принята к печати: 08.04.2025 / Опубликовано: 30.04.2025

Tatyana V. Nurislamova, Nina A. Popova, Olga A. Maltseva, Tatiana V. Chinko Methodological support for monitoring technogenic pollution of drinking water with benzene and ethylbenzene

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

ABSTRACT

Introduction. Provision of the country population with qualitative drinking water, safety and availability of water resources for all section of the population are among top priorities of social policy and a solid ground for people's welfare and health.

The aim of this study. To develop, optimize, and validate a high-sensitive chromat-mass-spectrometry method for quantification of potentially hazardous chemicals (benzene and ethylbenzene) to be used within activities aimed at control of human-induced contamination in drinking water.

Materials and methods. The study was accomplished with using a gas chromatographer of Chromatek-Kristall series with mass selection detector. A standard solution (for benzene 0.0088 µg/cm³ and ethylbenzene 0.0087 µg/cm³) was used to create calibration characteristics of benzene and ethylbenzene; methanol and sodium sulfate were used as reagents.

Results. Effective division of benzene and ethylbenzene in the standard sample was achieved at the capillary column ZB-624 for gas chromatography. To fully extract benzene and ethylbenzene from water samples, we tested parameters of a method which could be used to prepare analysis of the equilibrium vapour phase. We investigated influence of temperature and time required for achieving inter-phase equilibrium of benzene and ethylbenzene form a water sample on sensitivity of vapour phase analysis. Highly effective extraction of benzene and ethylbenzene form water samples (97.7–100% respectively) was achieved by using the method for equilibrium vapour phase analysis: sample heating temperature in the vapour feeder is 80 °C; the time required to reach inter-phase equilibrium is 20–30 minutes and 2 grams of sodium sulfate were used in the process.

Metrological assessment of the method was carried out in accordance with the requirements of OFS.1.1.0012.15 Validation of analytical methods.

Limitations. There are no limitations in these studies.

Conclusion. The developed chromatograph mass spectrometric method for monitoring technogenic pollution of drinking water with monocyclic aromatic hydrocarbons (benzene and ethylbenzene) made it possible to expand the range of measured concentrations (from 0.0005 to 0.1 mg/dm³).

Keywords: benzene; ethylbenzene; drinking water; mass selection detector; vapor-phase chromatography

For citation: Nurislamova T.V., Popova N.A., Maltseva O.A., Chinko T.V. Methodological support for monitoring technogenic pollution of drinking water with benzene and ethylbenzene. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2025; 104(4): 510–517. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-4-510-517> <https://elibrary.ru/uyfzms> (In Russ.)

For correspondence: Tatyana V. Nurislamova, E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Contribution: Nurislamova T.V. — study concept, research advice, relevance and conclusions; Popova N.A. — data collection and analysis, writing the section 'results'; Maltseva O.A. — relevance writing the sections 'results and discussion', 'conclusion'; Chinko T.V. — data collection and analysis, writing the section 'results'. All authors bear full responsibility for the integrity of all parts of the manuscript and approval of its final version.

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

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: February 07, 2025 / Revised: March 28, 2025 / Accepted: April 8, 2025 / Published: April 30, 2025

Введение

Обеспечение населения чистой питьевой водой нормативного качества, безопасность и доступность водопользования для населения относятся к приоритетам социальной политики и составляют основу здоровья и благополучия человека [1, 2]. Для комфортного проживания людей немаловажным фактором является наличие чистой питьевой воды. В настоящее время в нашей стране реализуется федеральный проект «Чистая вода», который входит в состав национального проекта «Жильё и городская среда», созданного по решению Президента России¹.

Химический нефтеперерабатывающий комплекс, крупный поставщик сырья, полупродуктов, различных материалов и изделий почти во все отрасли промышленности, одновременно является одним из основных загрязнителей окружающей среды, в том числе водоёмов хозяйственно-питьевого водоснабжения. К основным загрязнителям водной среды относятся токсичные бензол и этилбензол [3]. Бензол, естественный компонент сырой нефти, широко применяется в органическом синтезе — производстве этилбензола, циклогексана, кумола. Поступивший в организм бензол относительно быстро выводится, но последствия растягиваются во времени. Бензол является самым токсичным из группы ВТЕХ (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) и принадлежит к веществам высокого класса опасности, представляя угрозу здоровью человека и окружающей среде. В результате метаболизма бензола в организме образуются более токсичные продукты, число эритроцитов уменьшается, уровень гемоглобина снижается, могут формироваться хромосомные нарушения, ведущие к возникновению злокачественных новообразований, генетических дефектов и бесплодия [4]. Бензол не должен обнаруживаться в питьевой воде в концентрации более 1 ppb, чтобы возможность канцерогенных, мутагенных или репротоксических эффектов была сведена к минимуму [5]. Этилбензол наиболее известен тем, что используется в производстве полистирола в качестве предшественника молекулы стирола.

Вода источников водоснабжения и питьевая вода как объекты контроля являются сложными для химического анализа объектами среды обитания и требуют надёжного контроля загрязняющих веществ. Качество питьевой воды контролируется в России² на законодательном уровне. Утверждены директивные документы по улучшению питьевого водоснабжения населения: Федеральный закон № Ф3-52 «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»³, «Концепция государственной политики устойчивого водопользования Российской Федерации», концепция Федеральной целевой программы «Обеспечение России питьевой водой» и др.

Для обеспечения безопасности питьевой воды необходим контроль показателей качества. Чувствительности разработанных методик в связи с ужесточением нормативных показателей в санитарных правилах СанПиН 1.2.3685–21 недостаточно, что определяет необходимость разработки и внедрения высокочувствительных и селективных методик анализа.

Бензол и этилбензол являются приоритетными для контроля техногенного загрязнения питьевой воды. На это указывает перечень основных загрязняющих веществ Агентства по охране окружающей среды США [6–8]. Применение современных методов, таких как хромато-масс-спектрометрия, позволит сделать анализ более быстрым и расширить диапазон измеряемых концентраций.

Цель исследования — разработка, оптимизация и валидация высокочувствительной хромато-масс-спектрометрической методики количественного определения потенциально опасных соединений (бензол, этилбензол) для контроля техногенного загрязнения питьевой воды.

Анализ отечественной методической литературы показал, что в настоящее время опубликованы методики количественного определения бензола и этилбензола в водных средах методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Разработаны методические указания, устанавливающие 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. Погрешность методики измерений не превышает 13%⁴. Концентрации анализируемых соединений определяют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Метод основан на извлечении соединений из воды газовой экстракцией при нагревании в замкнутом объёме и последующем анализе равновесной паровой фазы. Нижний предел измерения — 0,025 мкг. Определению не мешают галоген-, азот- и серосодержащие соединения.

Для измерений массовых концентраций азотсодержащих и ароматических веществ в воде систем питьевого водоснабжения и воде, расфасованной в ёмкости, разработана газохроматографическая методика⁵.

На этапе подготовки образца воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения к химическому анализу бензола, о-, м-, п-ксилолов, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола и нафталина в диапазоне 0,005–20 мг/дм³, толуола, трихлорэтилена, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола в диапазоне концентраций 0,03–20 мг/дм³ применяется динамическая газовая экстракция с концентрированием на твёрдом полимерном сорбенте, последующей термодесорбцией и газохроматографическом разделении на капиллярной колонке с детектированием фотоионизационным детектором (ФИД)⁶.

При определении летучих органических соединений в питьевой и бутилированной воде использованы методы газовой хроматографии [9] и хромато-масс-спектрометрии. На этапе подготовки образца воды к химическому анализу легколетучих органических соединений применяли приставки для статического и динамического парового анализа (ПФА) [10, 11]. Затем проводили газохроматографические исследования на хроматографе с использованием капиллярных колонок длиной 25 м с жидкими фазами SE-54 и CP-Sil 19СВ.

Летучие примеси в водных средах определяли методом парового анализа с применением пламенно-ионизационного детектора [12]. При разработке методики большое внимание было уделено изучению разделения исследуемых веществ на различных неподвижных фазах. Для установления эффективности хроматографического разделения изучены неподвижные жидкие фазы (НЖФ) различной полярности.

Следующим этапом работы было исследование влияния температурного режима испарителя и колонки для достижения высокой чувствительности анализа компонентов в воде. Экспериментальным путём были подобраны длина колонки и скорость подачи в неё газов. Признаны эффективными перечисленные ниже условия хроматографического анализа. Для определения этилбензола наиболее приемлема

¹ Паспорт федерального проекта «Чистая вода» национального проекта «Жильё и городская среда». Доступно: https://minstroyrf.gov.ru/upload/iblock/cf9/FP_CHistaya_voda-01.06.2022.pdf (дата обращения 11 июля 2022 г.).

² СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

³ Федеральный закон от 30 марта 1999 г. № Ф3-52 «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».

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».

⁵ 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.

⁶ МУК 4.1.1205–03 Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде.

Таблица 1 / Table 1

Растворы для установления градуировочной характеристики бензола и этилбензола

Solutions for establishing the calibration characteristics of benzene and ethylbenzene

Вещество Substance	Показатель Index	Раствор для градуировки / Solution for graduation						
		1	2	3	4	5	6	7
Бензол Benzene	Объём исходного стандартного раствора, мм ³ Volume of initial standard solution, mm ³	115	57	20	8	2	1.2	0.6
	Концентрация бензола, мкг/см ³ Benzene concentration, µg/cm ³	0.1012	0.0502	0.0176	0.0070	0.0018	0.0011	0.0005
Этилбензол Ethylbenzene	Объём исходного стандартного раствора, мм ³ Volume of initial standard solution, mm ³	115	57.5	20	8	2.4	1.2	0.6
	Концентрация этилбензола, мкг/см ³ Ethylbenzene concentration, µg/cm ³	0.1000	0.0500	0.0174	0.00696	0.002088	0.0010	0.0005

заполненная сорбентом «Хроматон N-AW» капиллярная колонка с неподвижной фазой «Апиезон L» (5%) при следующем режиме работы хроматографа: температура термостата колонок плюс 150 °С, испарителя — плюс 180 °С; расход газа-носителя (азот) 50 мл/мин, водорода — 40 мл/мин, воздуха 400 мл/мин; время удерживания этилбензола — 3 мин 15 с. В соответствии с требованиями государственного стандарта к методам контроля веществ в воде [13] при отработке оптимальных условий хроматографирования нижний предел определения составил для толуола 0,1 мг/дм³, а для этилбензола — 0,005 мг/дм³. Мешающее влияние других соединений отсутствовало.

Таким образом, анализ опубликованных методик показал, что они отличаются недостаточной селективностью, точностью и низкой чувствительностью. Достаточно широкое использование в промышленности бензола и этилбензола определяет необходимость разработки высокочувствительной и селективной методики определения этих веществ в питьевой воде. До подготовки пробы питьевой воды к газохроматографическому анализу на содержание бензола и этилбензола изучен метод паровой газовой хроматографии.

Материалы и методы

В соответствии с ГОСТ Р 8.563—2009⁷ разработана и валидирована хромато-масс-спектрометрическая методика определения бензола и этилбензола в воде. Метрологическая аттестация методики в условиях лаборатории проведена в соответствии с нормативными документами РМГ 61—2010 и ГОСТ Р ИСО 5725—1—6—2002^{8,9}.

Исследуемые объекты — стандартные образцы бензола (ГСО 7141—95, 99,95%) и этилбензола (СОП 0034—03СТХ, 99,5%), пробы воды из источников питьевого водоснабжения.

Предмет исследования — технические разработки аналитической методики: экспериментальная отработка эффективных условий хроматографического анализа и параметров масс-спектрометрического детектора; изучение хроматографического поведения исследуемых соединений в экспериментально отработанных оптимальных условиях; установление метрологических характеристик измерительного

процесса и внутреннего лабораторного контроля; экспериментальная отработка условий и параметров способа подготовки проб питьевой воды к химическому анализу.

Используемый инструментарий. Для исследований использовали газовый хроматограф серии «Хроматэк-Кристалл» (Россия) с масс-селективным детектором. Капиллярная колонка серии ZB-624 plus 60 м · 0,32 мм · 1,8 мкм для газовой хроматографии. Хроматографические условия: температура испарителя плюс 200 °С; газ-носитель — азот; скорость потока 1,5 мл/мин; температурный режим колонки от плюс 40 до плюс 200 °С при скорости программирования 10 °С/мин с делением газового потока 1 : 10.

Характеристики масс-спектрометрического детектора. Источник ионизации — электронный удар. Диапазон масс/разрешение — от 1 до 1200 а.е.м./1 а.е.м. Энергия электронов — от 0 до 150 эВ. Температура источника ионов — плюс 250 °С, температура переходной линии ГХ/МС — до плюс 240 °С, отношение «сигнал — шум» (1 пг ОФН) — 1000 : 1 и выше, инструментальный предел обнаружения (IDL) — 10 фг и менее, характеристические ионы для бензола — m/z 78, 51, 77, для этилбензола — m/z 91, 77, 106.

Подготовка стандартов и проб. Для построения градуировочной характеристики средств измерений готовили исходный стандартный раствор бензола (ГСО 7141—95, 99,95%) с концентрацией 0,0088 мкг/см³ и этилбензола (СОП 0034—03СТХ, 99,5%) с концентрацией 0,0087 мкг/см³, в качестве растворителя использовали метиловый спирт. Для этого в колбу вместимостью 100 см³ наливали 50 см³ метилового спирта и вводили микрошприцем по 1 мм³ бензола и этилбензола. Затем объём метилового спирта в колбе доводили до метки и тщательно перемешивали. Из исходного раствора готовили стандартные растворы для градуировки.

Градуировочную характеристику устанавливали методом абсолютной градуировки на смесях бензола и этилбензола. Она выражала зависимость площади пика на хроматограмме (мВ · с) от концентрации компонента (мкг/см³) и строилась по двум сериям стандартных растворов для градуировки. Каждая серия состояла из семи стандартных растворов. Для этого вials заполняли дистиллированной водой (10 см³), добавляли 2 г сульфата натрия¹⁰ и стандартный раствор для градуировки в соответствии с табл. 1.

В течение 30 мин вials термостатировали в дозаторе равновесного пара (ДРП) при температуре плюс 80 °С. Для анализа стандартного раствора 2 см³ парогазовой пробы шприцем вводили в хроматографическую колонку через испаритель. Процедуру повторяли для каждого градуировочного раствора.

Для обеспечения достоверности измерений готовили пять стандартных растворов, содержащих бензол (0,0005 — 0,007 — 0,1) и этилбензол (0,0005 — 0,007 — 0,1) на трёх уровнях диапазона.

¹⁰ ГОСТ 21458—75 Сульфат натрия кристаллизационный.

⁷ ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений. Доступно: www.tsu.ru/upload/medialibrary/2c9/gost_r_8_563_2009.pdf (accessed 3 February 2025).

⁸ РМГ 61—2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Доступно: <https://docs.cntd.ru/document/1200094703> (accessed 20 June 2017).

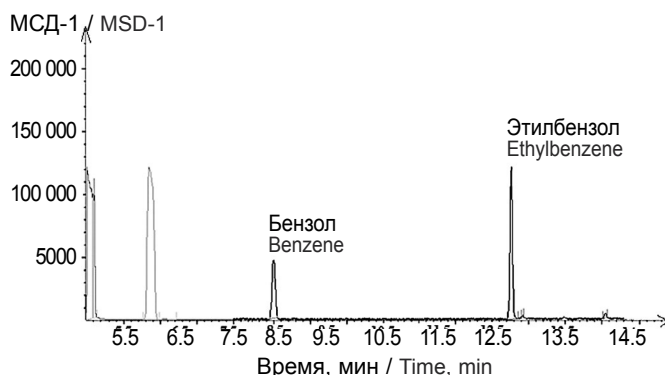
⁹ ГОСТ Р ИСО 5725—1—6—2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Госстандарт России, 2002. Доступно: <https://docs.cntd.ru/document/1200029975> (accessed 14 June 2017).

Таблица 2 / Table 2

Газохроматографические параметры для разделения бензола и этилбензола с использованием колонки ZB-624 plus

Gas chromatographic parameters for the separation of benzene and ethylbenzene using a ZB-624 plus column

Режим Mode	Температурный режим колонки, °C / Column temperature range, °C		Поток газа-носителя, мл/мин Carrier gas flow, ml/min	Деление потока гелий : воздух Split flow helium : air
	Колонка Column	Режим программирования колонки, °C/мин Column programming mode, °C/min		
1	от 40 до 200 / from 40 to 200	10	1.5	1 : 10
2	60–150–190	10	2.5	1 : 20
3	50–170–195	15	3.5	1 : 0 (без деления потока) (without flow division)



Хроматограмма стандартного образца бензола ($C_6 = 0,02 \text{ мг/дм}^3$) и этилбензола ($C_{\text{эб}} = 0,0145 \text{ мг/дм}^3$).

Chromatographic spectrum of a standard sample of benzene ($C_6 = 0.02 \text{ mg/dm}^3$) and ethylbenzene ($C_{\text{эб}} = 0.0145 \text{ mg/dm}^3$)

Результаты

Валидация методики. Валидацию методики проводили в несколько этапов: установление полноты извлечения бензола и этилбензола из образца питьевой воды, определение показателя точности и правильности эксперимента. Для выбора оптимальных условий разделения исследовали поведение летучих ароматических соединений на неподвижных фазах разной природы [14].

Экспериментально изучено разделение целевых аналитов на колонках различной полярности. Для этого применяли капиллярные колонки следующих серий: DB-624, HP-FFAP, ZB-624 plus. Эффективное разделение бензола и этилбензола в водных средах достигнуто на колонке средней полярности серии ZB-624 plus. Применяли режим программирования колонки от плюс 40 до плюс 200 °C, температура источника ионов – плюс 250 °C, температура переходной линии – плюс 240 °C. Диапазон сканирования масс – от 40 до 150 а.е.м. Параметры хроматографического разделения бензола и этилбензола приведены в табл. 2.

В режиме 1 было достигнуто оптимальное разделение химических соединений стандартного раствора, который использовали для дальнейших исследований. Хроматограмма стандартного раствора бензола и этилбензола при оптимально подобранных условиях хромато-масс-спектрометрического анализа показана на рисунке.

Установление полноты извлечения бензола и этилбензола из образцов воды с применением стандартного образца

При определении полноты экстракции бензола и этилбензола из проб воды изучали влияние температуры, времени экстракции и высаливающих реагентов на чувствительность, точность парофазного анализа. Для обеспечения необходимой правильности получаемых результатов учитывали следующие показатели: стабильность температуры термостатирования, установленное время межфазового равновесия для бензола и этилбензола, применение высаливающих агентов [15–17].

Оценка температуры термостатирования и времени установления межфазового равновесия пробы при её нагревании. Температура. Для выбора оптимальных параметров газовой экстракции бензола и этилбензола из образцов воды выполняли парофазный анализ стандартного образца при различных температурах дозатора равновесного пара (ДРП) и времени термостатирования при выбранной температуре ДРП [18].

Чувствительность и точность парофазного анализа лимитируются прежде всего процессом газовой экстракции. Концентрационная характеристика межфазового равновесия чувствительна к температуре, что накладывает определённые ограничения на стабильность температуры в количественных измерениях. В процессе экспериментальной отработки параметров парофазной экстракции при разных температурах дозатора равновесного пара исследуемый раствор объёмом 5 см³ со стандартным раствором бензола и этилбензола помещали во флакон вместимостью 20 см³. Флакон закрывали септой и алюминиевой крышкой и помещали в ДРП. Затем газохроматографическим методом измеряли равновесную концентрацию органических соединений в газовой фазе над исследуемым раствором после установления в изотермических условиях фазового равновесия. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Результаты полученных средних значений полноты извлечения бензола и этилбензола из образцов воды

Results of the obtained average values of the completeness of extraction of benzene and ethylbenzene from water samples

Температура нагрева ДРП, °C Heating temperature of equilibrium steam dispenser, °C	Бензол, мг/дм ³ / Benzene, mg/dm ³			Этилбензол, мг/дм ³ / Ethylbenzene, mg/dm ³		
	введено / entered	найдено / found	степень экстракции, % extraction degree, %	введено / entered	найдено / found	степень экстракции, % extraction degree, %
70	0.044	0.042 ± 0.03	95.45	0.044	0.043 ± 0.039	97.7
80	0.044	0.044 ± 0.031	100	0.044	0.044 ± 0.032	100
90	0.044	0.043 ± 0.04	97.7	0.044	0.044 ± 0.04	100

Таблица 4 / Table 4

Результаты полученных средних значений полноты экстракции бензола и этилбензола из стандартных образцов при различном времени установления межфазового равновесия

Results of the obtained average values of the completeness of extraction of benzene and ethylbenzene from standard samples using different times of establishing interphase equilibrium

Время установления межфазового равновесия, мин Time to establish interphase equilibrium, min	Бензол, мг/дм ³ / Benzene, mg/dm ³			Этилбензол, мг/дм ³ / Ethylbenzene, mg/dm ³		
	введено / entered	найдено / found	степень экстракции, % extraction degree, %	введено / entered	найдено / found	степень экстракции, % extraction degree, %
20	0.044	0.029 ± 0.011	66.2	0.044	0.026 ± 0.009	58.36
30	0.044	0.037 ± 0.015	85.0	0.044	0.034 ± 0.013	76.75
40	0.044	0.043 ± 0.023	97.7	0.044	0.044 ± 0.019	100

Таблица 5 / Table 5

Средние значения степени экстракции бензола и этилбензола из образцов воды при различных условиях подготовки образца воды к химическому анализу ($n = 5$ и $p = 0,95$), концентрация, мг/дм³

Average values of the degree of extraction of benzene and ethylbenzene from water samples under different conditions of preparation of the water sample for chemical analysis ($n = 5$ and $p = 0.95$) (concentration, mg/dm³)

Метод подготовки образцов воды Method of preparing water samples	Бензол / Benzene			Этилбензол / Ethylbenzene		
	введено entered	найдено found	эффективность извлечения, % extraction efficiency, %	введено entered	найдено found	эффективность извлечения, % extraction efficiency, %
В кислой среде pH 3,0 (добавили HCl 1 : 1) In an acidic environment pH 3.0 (added HCl 1 : 1)	0.015	0.010 ± 0.007	71.4	0.015	0.011 ± 0.010	78.6
В щелочной среде pH 9,0 (добавили 5% NaOH) In an alkaline environment pH 9.0 (added 5% NaOH)	0.015	0.011 ± 0.010	78.6	0.015	0.012 ± 0.011	85.7
С высаливающими реагентами: With salting out reagents:						
2 г (г) Na ₂ SO ₄	0.015	0.015 ± 0.011	100.0	0.015	0.015 ± 0.013	100
2 г (г) MgSO ₄	0.015	0.013 ± 0.009	92.8	0.015	0.013 ± 0.011	92.86
3 г (г) Na ₂ SO ₄	0.015	0.013 ± 0.009	92.8	0.015	0.013 ± 0.012	92.86
1 г (г) Na ₂ SO ₄	0.015	0.010 ± 0.009	71.4	0.015	0.012 ± 0.011	85.71

Максимальный показатель экстракции (до 100%) бензола и этилбензола был получен при температуре ДРП плюс 80 °С (см. табл. 3).

Время формирования межфазового равновесия. Следующим этапом исследований было определение времени, в течение которого устанавливалось равновесие фаз. Результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, максимальная степень экстракции бензола и этилбензола (97,7 и 100% соответственно) достигается при следующих оптимальных условиях парового извлечения: температура нагрева ДРП — плюс 80 °С, время экспозиции — 40 мин. Увеличение чувствительности парового анализа достигнуто повышением температуры системы в процессе установления равновесия, вместе с тем при экспозиции 20–30 мин наблюдался разброс результатов. Возможно, это связано с тем, что времени для установления в изотермических условиях фазового равновесия недостаточно, вследствие чего полнота экстракции аналитов снижается до 70–80%.

Влияние высаливающих агентов на полноту извлечения бензола и этилбензола из образцов воды. Для повышения эффективности полноты извлечения бензола и этилбензола из проб воды использовали метод высаливания для дальнейшего хроматографического определения [19]. В эксперименте показана возможность количественного извлечения бензола и этилбензола из водных сред с применением высаливающих агентов. При выборе высаливающего агента применяли соли щелочных металлов различной массы: сульфат натрия (Na₂SO₄), сульфат магния (MgSO₄), изменяли диапазон водородного показателя (pH). Способом «введено — найдено»

устанавливали правильность исследований и полноту извлечения органических соединений из водных сред с использованием стандартных образцов (табл. 5).

Максимальная степень (100%) экстракции органических соединений из образцов водных сред методом АРПФ достигнута при температуре ДРП плюс 80 °С и времени нагрева пробы 40 мин. В качестве высаливающего агента применяли сульфат натрия (2 г) для удаления воды и повышения чувствительности парового анализа. После установления межфазового равновесия нагреванием образца воды в дозаторе равновесного пара выполняли газохроматографический анализ парогазовой фазы, разделение органических соединений на капиллярной колонке, идентификацию веществ по масс-спектрам и количественное определение по извлечённым ионам.

Установление предела обнаружения (LOD) и предела количественного определения (LOQ) концентрации бензола и этилбензола в пробах воды

Оценка метрологических показателей методики выполнена согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725—2002 «Точность методов и результатов измерений» (оценка показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа) в условиях лаборатории.

Процедура валидации проведена согласно ОФС.1.1.0012.15¹¹. Предел обнаружения (LOD) — минимальное количество анализируемого вещества в образце, которое может быть

¹¹ ОФС.1.1.0012.15 Валидация аналитических методик.

Таблица 6 / Table 6

Показатели качества результатов анализа

Indicators of quality of analysis results

Вещество Substance	Диапазон измерений, мг/дм ³ Measurement range, mg/dm ³	Показатель повторяемости Repeatability index σ_r , %	Показатель промежуточной прецизионности Intermediate precision index σ_R , %	Показатель правильности, % Correctness index, %	Погрешность измерения Measurement error $\pm \delta$, %
Бензол Benzene	0.0005–0.05	11.2	15.3	12.7	39
	0.05–0.1	8.6	13.6	7.6	32
	0.1–0.15	8.1	6.6	6.1	14
Этилбензол Ethylbenzene	0.0005–0.05	16.1	15.4	13.1	39
	0.05–0.1	10.2	11.8	8.3	28
	0.1–0.15	8.2	6.2	7.8	14

Таблица 7 / Table 7

Результаты валидации методики определения бензола и этилбензола в пробах воды

Results of validation of the method for determining benzene and ethylbenzene in water samples

Параметр валидации методики Validation method parameter			Ароматические углеводороды Aromatic hydrocarbons	
			Бензол Benzene	Этилбензол Ethylbenzene
1. Линейность / Linearity ($n = 5$) Диапазон, мг/дм ³ / Range, mg/dm ³			0.0005–0.15	0.0005–0.15
2. Относительное среднеквадратическое отклонение (СКО), % / Relative standard deviation (RMS), %			11.87	11.55
3. Коэффициент корреляции R^2 / Correlation coefficient R^2			0.99647	0.99817
4. Полнота экстракции / Extraction completeness ($n = 5$) Используемая концентрация, мг/дм ³ / Concentration used, mg/dm ³			0.044	0.044
Эффективность экстракции, % / Extraction efficiency, %			97.7	100
5. Используемая концентрация, мг/дм ³ / Concentration used, mg/dm ³			0.015	0.014
Эффективность экстракции, % / Extraction efficiency, %			100	100
Стабильность концентрации бензола и этилбензола в воде Stability of benzene and ethylbenzene concentration in water	в течение суток during the day $n = 5$	Теоретическое значение, мг/дм ³ / Theoretical value, mg/dm ³	0.0035	0.0035
		Измеренное значение, мг/дм ³ / Measured value, mg/dm ³	0.0033	0.0034
		Показатель воспроизводимости (прецизионность), % CV Reproducibility index (Precision), % CV	13.8	12.21
		Показатель повторяемости, % / Repeatability index, %	10.9	10.9
		Показатель правильности, % / Correctness index, %	22.6	17.8
		Точность, % / Accuracy, %	27.0	27.0
	7 дней / days $n = 5$	Теоретическое значение, мг/дм ³ / Theoretical value, mg/dm ³	0.0035	0.0035
		Измеренное значение, мг/дм ³ / Measured value, mg/dm ³	0.0018	0.0016
		Показатель воспроизводимости (прецизионность), % CV Reproducibility index (Precision), % CV	11	12
		Показатель повторяемости, % / Repeatability index, %	8	7
		Показатель правильности, % / Correctness index, %	11	14
		Точность, % / Accuracy, %	21	21
Стабильность концентрации бензола и этилбензола в воде при заморозке в течение 30 дней ($n = 5$) при температуре минус 20 °С Stability of benzene and ethylbenzene concentration in water during freezing for 30 days ($n = 5$) at $t = -20$ °С		Теоретическое значение, мг/дм ³ / Theoretical value, mg/dm ³	0.0035	0.0035
		Измеренное значение, мг/дм ³ / Measured value, mg/dm ³	0.0033	0.0029
		Показатель воспроизводимости (прецизионность), % CV Reproducibility index (Precision), % CV	2.35	3.23
		Показатель повторяемости, % / Repeatability index, %	2.84	2.98
		Показатель правильности, % / Correctness index, %	13.24	15.23
		Точность, % / Accuracy, %	16.72	14.03

обнаружено (при этом не обязательно должно быть определено точное значение), рассчитан теоретически. Наименьшее количество вещества в образце (LOQ), которое может быть количественно определено с требуемой правильностью и внутрилабораторной (промежуточной) прецизионностью, оценено с использованием валидируемой методики.

Предел обнаружения (LOD) установлен путём анализа образцов, не содержащих анализируемого вещества, в десяти повторениях с последующим вычислением стандартного отклонения. Полученное значение LOD для бензола составило 0,000002 мг/дм³, для этилбензола 0,000003 мг/дм³.

Для расчёта предела количественного определения LOQ использовали данные, полученные при оценке предела обнаружения. Затем рассчитывали десятикратное стандартное отклонение среднего значения самой низкой концентрации с удовлетворительным уровнем правильности и достоверности. Наименьшее количество (LOQ) определено для бензола на уровне $C_{lim} = 0,000006$ мг/дм³, для этилбензола $C_{lim} = 0,000009$ мг/дм³.

Оценка степени разброса между сериями измерений, полученных из нескольких проб одной и той же однородной пробы. Устанавливали показатели качества результатов анализа: точность (правильность и прецизионность), систематическую погрешность лаборатории, показатели повторяемости и промежуточной внутрилабораторной прецизионности в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725—1—6 для оценки прецизионности методики. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Экспериментально полученные данные оценены по критериям Граббса, Кохрена и распределению Стьюдента. Рассчитанные значения метрологических характеристик методики не превышали критических (табличных) значений, что свидетельствует о приемлемости полученных результатов.

Установление стабильности результатов измерений при валидации методики

Выполнено исследование стабильности результатов измерений стандартного образца бензола и этилбензола с концентрацией на среднем уровне диапазона ($C = 0,0035$ мг/дм³). При различных условиях хранения (температура плюс 4 °С и минус 20 °С) в течение одного дня, семи дней, четырнадцати дней проводили пятикратный анализ стандартных образцов (два параллельных измерения). При различных условиях хранения устанавливали показатель точности (%) результатов измерений. Стандартный образец бензола и этилбензола счи-

тали стабильным, если погрешность измерений не превышала $\pm 15\%$. Результаты валидации методики представлены в табл. 7.

Проба воды со стандартным раствором бензола и этилбензола (см. табл. 7) нестабильна в течение суток при температуре плюс 4 °С с относительной погрешностью $\pm 27\%$ для бензола и этилбензола. При температуре минус 20 °С концентрации бензола и этилбензола стандартного образца не изменяются в течение 30 дней с относительной погрешностью для бензола 17%, для этилбензола — 14%.

Обсуждение

Разработана современная хромато-масс-спектрометрическая методика определения бензола и этилбензола в пробах воды, обладающая высокой чувствительностью, точностью, экспрессностью и надёжностью. Степень экстракции с применением предлагаемого способа подготовки пробы воды к химическому анализу бензола и этилбензола составила 100%.

Оптимальные условия подготовки пробы воды к химическому анализу бензола и этилбензола, использование капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и метода анализа равновесной паровой фазы позволили определить содержание бензола и этилбензола на уровне 0,0005 мг/дм³.

Методика определения бензола и этилбензола в пробах воды на основе газовой хроматографии обеспечивает чувствительность, соответствующую требованиям СанПиН 1.2.3685—21.

Заключение

Разработанная методика определения бензола и этилбензола в питьевой воде с использованием газовой хроматографии (масс-спектрометрии и анализа равновесной паровой фазы) обеспечивает достижение нормативов контроля качества воды и может быть использована в практике Роспотребнадзора.

Разработанная методика позволила подтвердить наличие бензола и этилбензола в пробах питьевой воды, отобранных из водопроводного крана ($n = 20$), в диапазоне концентраций для бензола 0,0005—0,00066 мг/дм³, для этилбензола — менее 0,0005 мг/дм³.

Литература

(п.п. 4–7, 11, 13, 15, 16 см. References)

1. Гостева С.Р., Провадкин Г.Г. Сохранение здоровья нации как важнейший фактор национальной безопасности России. *Социальная политика и социология*. 2010; (9): 14–37. <https://elibrary.ru/ojoxup>
2. Зайцева Н.В., Сбоев А.С., Клейн С.В., Вековшинина С.А. Качество питьевой воды: факторы риска для здоровья населения и эффективность контрольно-надзорной деятельности Роспотребнадзора. *Анализ риска здоровью*. 2019; (2): 44–53. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.05> <https://elibrary.ru/ebsbcs>
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/vrzal>
4. Рахманин Ю.А., Малышева А.Г. Концепция развития государственной системы химико-аналитического мониторинга окружающей среды. *Гигиена и санитария*. 2013; 92(6): 4–9. <https://elibrary.ru/ruhbtpr>
5. Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О. Парофазный анализ летучих органических соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии. *Гигиена и санитария*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjlz>
6. Сотников Е.Е., Московкин А.С. Определение хлорпикрина в питьевой воде методом статического парофазного анализа. *Журнал аналитической химии*. 2005; 60(2): 171–3. <https://elibrary.ru/hrysyt>
7. Малышева А.Г., Топорова И.Н. Газохроматографическое определение толуола и этилбензола в воде. *Гигиена и санитария*. 1998; (5): 73–5. <https://elibrary.ru/vzzxuf>
8. Виттенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения. *Российский химический журнал*. 2003; 47(1): 7–22.
9. Журба О.М., Шаяхметов С.Ф., Алексеенко А.Н. Химико-аналитические подходы определения содержания хлоруглеводородов и их метаболитов в биосредах. *Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения Российской академии медицинских наук*. 2012; (2–1): 118–23. <https://elibrary.ru/pjmgf>
10. Лещев С.М., Михнюк О.Н., Немкевич А.В., Фурс С.Ф. Экстракция органических неэлектролитов n-гексаном из водных растворов гидрофосфата и ацетата калия. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2019; 55(2): 149–55. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155> <https://elibrary.ru/aoszshb>
11. Хомутова Е.Г., Колотилина Е.Ю. *Метрология химического анализа: методические указания по выполнению лабораторных работ*. М.: 2021.

References

1. Gosteva S.R., Provadkin G.G. Preserving the health of the nation as the most important factor in Russia's national security. *Sotsial'naya politika i sotsiologiya*. 2010; (9): 14–37. <https://elibrary.ru/ojoxup> (in Russian)
2. Zaitseva N.V., Sboev A.S., Kleyn S.V., Vekovshinina S.A. Drinking water quality: health risk factors and efficiency of control and surveillance activities by Rosпотребнадзор. *Health Risk Analysis*. 2019; (2): 44–55. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.05> <https://elibrary.ru/sqdkxn>
3. 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

Original article

- petrochemical complexes. *Gigiena i Sanitaria (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)
4. Smith M.T. Advances in understanding benzene health effects and susceptibility. *Annu. Rev. Public Health*. 2010; 31: 133–48. <https://doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103646>
 5. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); 2001. Available at: <https://thieme-connect.de/products/ebooks/lookinside/10.1055/b-0035-113681>
 6. 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>
 7. EPA. Priority Pollutant List; 2014. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
 8. Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G. The concept of the development of the state of chemical-analytical environmental monitoring. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2013; 92(6): 4–9. <https://elibrary.ru/ruhbtp> (in Russian)
 9. Sotnikov E.E., Zagaynov V.F., Mikhaylova 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 Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjtz> (in Russian)
 10. 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)
 11. 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)
 12. Malysheva A.G., Toporova I.N. Gas chromatographic determination of toluene and ethylbenzene in water. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 1998; (5): 73–5. <https://elibrary.ru/vzzxuf> (in Russian)
 13. Gerbino T.C., Castello G., D'Amato G. Gas chromatographic identification of halogenated hydrocarbons by using the correlation between their retention and boiling points. *J. Chromatogr. A*. 1992; 609(1–2): 289–96. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)80172-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)80172-Q)
 14. Wittenberg A.G. Static vapor-phase gas chromatographic analysis. Physico-chemical fundamentals and areas of application. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2003; 47(1): 7–22. (in Russian)
 15. Zwiener C., Kronberg L. Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and its analogues by GC-ITD-MS-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001; 371(5): 591–7. doi: 10.1007/s002160100979
 16. Fang C., Xiong Y., Liang Q., Li Y., Peng P. Optimization of head-space single-drop microextraction technique for extraction of light hydrocarbons (C₆–C₁₂) and its potential applications. *Org. Geochem.* 2011; 42(4): 316–22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.01.009>
 17. Zhurba O.M., Shayakhmetov S.F., Alexeyenko A.N. Chemical analytical approaches of determination of content of chlorohydrocarbons and their metabolites in biological matrixes. *Byulleten' Vostochno-Sibirskogo nauchnogo tsentra Sibirskogo otdeleniya Rossiiskoi akademii meditsinskikh nauk*. 2012; (2–1): 118–23. <https://elibrary.ru/pjmgf> (in Russian)
 18. Leshchev S.M., Mikhniuk O.N., Nemkevich A.V., Furs S.F. Extraction of organic non-electrolytes with n-hexane from aqueous solutions of dipotassium phosphate and potassium acetate. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2019; 55(2): 149–55. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155> <https://elibrary.ru/aozshb> (in Russian)
 19. Khomutova E.G., Kolotilina E.Yu. *Metrology of Chemical Analysis: Guidelines for Performing Laboratory Work [Metrologiya khimicheskogo analiza: metodicheskie ukazaniya po vypolneniyu laboratornykh rabot]*. Moscow; 2021. (in Russian)

Сведения об авторах

Нурисламова Татьяна Валентиновна, доктор биол. наук, зав. отделом химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: nurtat@fcrisk.ru

Попова Нина Анатольевна, ст. науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии отд. химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: popova@fcrisk.ru

Мальцева Ольга Андреевна, канд. биол. наук, науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: malceva@fcrisk.ru

Чинько Татьяна Викторовна, мл. науч. сотр. лаб. методов газовой хроматографии отд. химико-аналитических методов исследований ФБУН «ФНЦ МПТ и УРЗН», 614045, Пермь, Россия. E-mail: chinko@fcrisk.ru

Information about the authors

Tatyana V. Nurislamova, Doctor of Biological Sciences, Head of Laboratory of Gas Chromatography Methods of the Department of Chemical and Analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, 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, Department of Chemical and Analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9730-9092> E-mail: popova@fcrisk.ru

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

Tatiana V. Chinko, Junior Researcher at the Laboratory of Gas Chromatography Methods, Department of Chemical and Analytical Research Methods, Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-5669-1689> E-mail: chinko@fcrisk.ru