

Анализ вещества

УДК 543.383.2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ВОДЕ

© Т. А. Болотник, А. Д. Смоленков, С. Д. Ярцев, О. А. Шпигун¹

Статья поступила 2 октября 2014 г.

Описана методика чувствительного определения ракетных керосинов в воде, включающая дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию аналитов и их последующее разделение и определение методом газовой хромато-масс-спектрометрии в режиме регистрации хроматограмм по выбранным ионам (m/z : 67, 81, 85, 95, 136, 137, 174, 183 и 193). Изучено влияние природы, объема диспергатора и экстрагента, добавления соли и времени проведения экстракции на эффективность извлечения аналитов. Диапазон определяемых концентраций составляет 0,005 – 0,05 мг/л. Пределы обнаружения ($S/N=3$) керосинов РГ-1 и Т-1 — 0,0015 и 0,0022 мг/л соответственно. Сходимость результатов измерений для указанного выше диапазона изменяется от 16 до 9 % ($n=3$), внутрिलाбораторная прецизионность — от 20 до 12 % ($n=5$).

Ключевые слова: ракетные керосины; хромато-масс-спектрометрия; газовая хроматография; жидкостно-жидкостная микроэкстракция.

Ракетные керосины попадают в окружающую среду при эксплуатации ракетно-космической техники, где их используют в качестве компонентов высокоэффективного топлива. Установлен жесткий санитарно-гигиенический норматив: предельно допустимая концентрация керосина в воде — 0,01 мг/л [1]. Из всех известных природоохранных методик оценки загрязнения вод углеводородами только методика, основанная на флуориметрическом детектировании полиароматических соединений, декларирует возможность определения нефтепродуктов на требуемом уровне концентраций [2]. Однако ракетные керосины представлены в основном насыщенными углеводородами [3] и обеспечивающие флуоресценцию полиароматические соединения в их составе отсутствуют, поэтому использование данной методики для определения ракетных керосинов является некорректным. Газовая хромато-масс-спектрометрия — современный аналитический метод, позволяющий устанавливать состав сложных смесей, в том числе и нефтепродуктов, низкие содержания которых можно определять этим методом в сочетании с различными вариантами концентрирования.

Для достижения высоких степеней концентрирования используют твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ) [4], жидкостно-жидкостную микроэкстрак-

цию (ЖЖМЭ) и различные ее варианты, в частности дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию (ДЖЖМЭ) [5]. Преимуществами ЖЖМЭ являются предельно малые объемы экстрагента по сравнению с объемом пробы, экспрессность и большие значения коэффициентов концентрирования (вплоть до нескольких тысяч). Так, ДЖЖМЭ использовали для определения полиароматических углеводородов (ПАУ) [6], которые экстрагировали из образца воды объемом 10 мл смесью ацетона (1 мл) и тетрахлорэтилена (8 мкл). Два мкл экстракта вводили в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Степень концентрирования для различных ПАУ составила от 603 до 1113, предел обнаружения — 0,007 – 0,030 мкг/л.

Полизамещенные хлорбензолы определяли в воде методом газовой хроматографии с электронно-захватным детектором с предварительной ДЖЖМЭ [7]. Экстракцию проводили смесью монохлорбензола (9,5 мкл) и ацетона (0,5 мл) из 5 мл образца. Достигнутые степени концентрирования аналитов находились в диапазоне от 711 до 813. Пределы обнаружения определяемых компонентов составляли 0,005 – 0,05 мкг/л.

Для определения пестицидов триазолового ряда в водах применяли ДЖЖМЭ [8]. Для извлечения из водных образцов объемом 22 мл использовали ацетонитрил (0,75 мл) и смесь *n*-гексанола и *n*-гексана в объемном соотношении 3:1 (45 мкл). Полученные

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия;
e-mail: smolenkov@analyt.chem.msu.ru

степени концентрирования составили 263 – 380, а пределы обнаружения — 0,3 – 5 мкг/л.

Для определения углеводородных топлив (газолинов, реактивного топлива РЛ-4, дизельного топлива и легких фракций масел) в воде использовали микроэкстракцию [9]. Определяемые компоненты из пробы воды объемом 1 л извлекали 0,5 мл *n*-пентана при 5 °С, далее экстракт анализировали методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Достигнутые пределы обнаружения составили 0,05 – 0,01 мг/л.

Ракетные керосины — многокомпонентные углеводородные топлива, поэтому для создания высокочувствительной методики их определения следует выбирать такую схему экстракции, которая характеризуется отсутствием потерь летучих компонентов и высокими степенями концентрирования. С учетом этих требований оптимальным вариантом извлечения представляется ДЖЖМЭ. Кроме того, в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией возможна разработка подхода для определения ракетных керосинов в водах, характеризующегося высокой чувствительностью. Цель данной работы состояла в оптимизации условий газо-хроматографического определения и извлечения ракетных керосинов из природных вод (природа и объем экстрагента и растворителя-диспергатора, добавка соли, время проведения экстракции) методом ДЖЖМЭ.

Реактивы и растворители. В работе использовали следующие реагенты: образцы ракетного керосина РГ-1 («нафтил») и Т-1²; нафталин-d₈ (внутренний стандарт); 1-бром-4-фторбензол (стандарт-суррогат) (все Sigma-Aldrich, США); *n*-пентан; *n*-гексан; циклогексан; метанол; ацетонитрил; тетрагидрофуран (все Merck, Германия); безводный сульфат натрия; ацетон (все хч, Химмед, Россия); вода деионизованная (Milli-Q, Millipore, США).

Оборудование. В работе использовали систему, состоящую из газового хроматографа Agilent 7890В и квадрупольного масс-спектрометрического детектора 5977А. Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке HP-5MS (30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил-(95 %)-фенил (5 %)-полисилоксана (Agilent, США). Экспериментальные данные регистрировали и обрабатывали с помощью персонального компьютера и программного пакета MassHunter.

Пробоподготовка. Аликвоту анализируемой пробы воды объемом 20 мл помещали в сосуд для проведения микроэкстракции, добавляли 20 мкл раствора 1-бром-4-фторбензола (стандарт-суррогата) в метаноле с концентрацией 1 мг/л, 2 г хлорида калия и 1,2 мл смеси, состоящей из 1 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и 200 мкл *n*-гексана. Микроэкстракцию проводили при интенсивном перемешивании с помощью

магнитной мешалки в течение 30 мин. После прекращения перемешивания эмульсию отстаивали 5 – 10 мин для разделения водной и органической фаз. Затем из верхнего слоя жидкости (экстракта) отбирали 120 мкл и пропускали через колонку, содержащую 50 мг оксида алюминия и 40 мг безводного сульфата натрия. К очищенному экстракту добавляли 20 мкл раствора внутреннего стандарта в *n*-гексане с концентрацией 0,1 мг/мл.

Условия хромато-масс-спектрометрического определения. Измерения проводили с использованием ионизации электронным ударом (энергия ионизирующих электронов 70 эВ), хроматограммы регистрировали в режиме выбранных ионов *m/z*: 67, 81, 85, 95, 136, 137, 174, 183 и 193 (положительные ионы), температура ионного источника — 230 °С, время сбора данных — 0,25 с. Для разделения и определения компонентов ракетных керосинов использовали следующую температурную программу: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 1 мин; подъем до 100 °С со скоростью 2 °С/мин; подъем до 200 °С со скоростью 5 °С/мин; подъем до 250 °С со скоростью 10 °С/мин; изотерма при 250 °С 5 мин. Температура испарителя — 250 °С, температура интерфейса — 250 °С. Общее время анализа составляет 61 мин. Объем вводимой пробы — 2 мм³.

Расчет содержания ракетных керосинов в пробе проводили методом внутреннего стандарта: в качестве аналитического сигнала использовали отношение суммы площадей пиков приведенных ниже компонен-

Таблица 1. Основные компоненты ракетных керосинов Т-1 и РГ-1 и значения *m/z* для их регистрации

Определяемый компонент	<i>m/z</i>
Керосин Т-1	
<i>n</i> -Нонан (1)	85
<i>n</i> -Декал (2)	85
2-Метил- <i>транс</i> -декалин (3)	81
1-Метил- <i>цис</i> -декалин (4)	95
<i>n</i> -Додекан (5)	85
2,6,10-Триметилдодекан (6)	85
2,6,10-Триметилтетрадекан (7)	85
4,4,8,9,10-Пентаметилдекалин (8)	193
2,6,10-Триметилпентадекан (9)	85
Керосин РГ-1	
Декалин (1')	67
2-Метил- <i>транс</i> -декалин (2')	81
1-Метил- <i>цис</i> -декалин (3')	95
2,3-Диметилдекалин (4')	95
1,6-Диметилдекалин (5')	95
2-Этилдекалин (6')	137
2,6,10-Триметилдодекан (7')	85
Пергидрофенантрен (8')	81
2,6,10-Триметилтетрадекан (9')	85
4,4,8,9,10-Пентаметилдекалин (10')	193
2,6,10-Триметилпентадекан (11')	85

² Предоставлены сотрудниками лаборатории СЭКиМ КЦ «Южный» (г. Байконур).

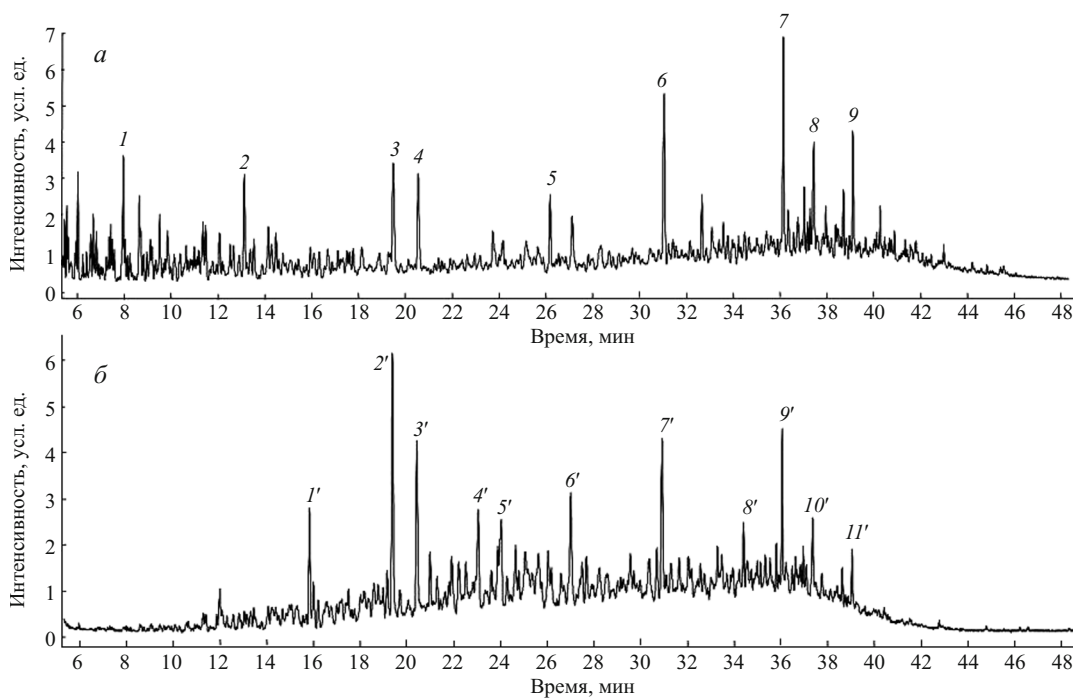


Рис. 1. Хроматограммы стандартных растворов ракетных керосинов Т-1 (а) и РГ-1 (б) с концентрацией 100 мг/л в *n*-гексане (диапазон сканирования m/z от 40 до 400, время сбора данных 0,4 с)

тов к площади пика внутреннего стандарта (табл. 1). Эффективность извлечения (степень извлечения) оценивали исходя из значений площади пика стандарта-суррогата, а также анализом стандартных растворов керосинов в *n*-гексане.

Выбор условий масс-спектрометрического детектирования. Для выбора режима регистрации хроматограмм по выбранным ионам предварительно получали хроматограммы стандартных растворов исследуемых керосинов в *n*-гексане с концентрацией 100 мг/л в режиме сканирования по полному ионному току (рис. 1), изучали масс-спектры основных компонентов и проводили их идентификацию сравнением с библиотечными данными.

Для оптимизации условий масс-спектрометрического детектирования выбирали ионы, характерные для основных компонентов ракетных керосинов. В качестве основных компонентов использовали те вещества, которым соответствуют наиболее интенсивные пики на хроматограммах стандартных образцов ракетных керосинов, полученных по полному ионному току в режиме сканирования. Данные соединения также имеют широкий диапазон температур кипения, поэтому являются пригодными для расчета общего содержания ракетного керосина. Для создания чувствительной методики целесообразно выбирать ионы, обеспечивающие самый большой отклик детектора, т.е. которым соответствуют наиболее интенсивные пики в масс-спектрах.

В табл. 1 приведены ионы, выбранные для проведения измерений. Стоит отметить, что в случае ациклических насыщенных углеводородов нормального и разветвленного строения в качестве основного выбран ион со значением m/z 85, которому соответствует не самый интенсивный пик в масс-спектрах. Причиной

данного выбора является наличие на хроматограммах, полученных по m/z 47,53 и др. (самых интенсивных ионов), большого количества ложных пиков, которые не полностью разделяются с пиками определяемых соединений, увеличивая тем самым ошибку измерений данным способом. Использование ионизации электронным ударом позволяет получать для исследуемых соединений масс-спектры, содержащие в основном пики, соответствующие фрагментарным ионам. Однако наличие в них пиков характеристичных ионов позволяет проводить надежную идентификацию путем сравнения полученных масс-спектров с библиотечными данными.

Выбор экстрагента. Выбор подходящего растворителя для экстракции является важной задачей при выполнении ДЖЖМЭ. Необходимые требования, предъявляемые к экстрагенту, следующие: низкая растворимость в воде, плотность меньше, чем у воды, и высокая экстракционная способность по отношению к интересующим анализам. Низкая токсичность и хорошее хроматографическое поведение также являются желательными свойствами экстрагента. На основании данных критериев *n*-пентан, *n*-гексан и циклогексан были исследованы в качестве растворителей для экстракции (объем каждого экстрагента составлял 200 мкл). На рис. 2 показано влияние типа растворителя на эффективность извлечения ракетных керосинов. Как можно заметить, наиболее эффективным экстрагентом является *n*-гексан. Быстрый ввод растворителя в пробу при постоянном перемешивании в совокупности с его низкой вязкостью обеспечивает высокий коэффициент диффузии определяемых соединений в органическую фазу, что способствует приемлемому извлечению определяемых соединений.

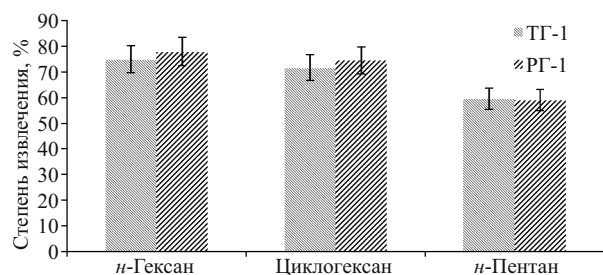


Рис. 2. Влияние типа растворителя для экстракции на эффективность извлечения; концентрации определяемых ракетных керосинов 0,01 мг/л, объем растворителей 200 мкл, время проведения микроэкстракции 30 мин ($n = 3$; $P = 0,95$)

Выбор растворителя-диспергатора. Смешиваемость растворителя-диспергатора с органическим растворителем и водной фазой является основным критерием для выбора подходящего диспергатора для ДЖЖМЭ. Это необходимо для того, чтобы растворитель диспергировался на очень малые капли в водном образце, обеспечив тем самым большую площадь контакта и быструю миграцию аналитов из водных образцов в органическую фазу. Метанол, ацетонитрил, изопропанол, ацетон и ТГФ были исследованы для этих целей (использовали по 2 мл каждого растворителя). Поскольку метанол и ацетонитрил смешиваются с *n*-гексаном лишь в ограниченных соотношениях, то для экстракции с помощью данных растворителей-диспергаторов использовали свежеприготовленную эмульсию из *n*-гексана и данного растворителя. Наилучшее извлечение наблюдается в случае ацетона и ТГФ, поэтому для дальнейших исследований следует применять один из выбранных растворителей (рис. 3). В данной работе использовали тетрагидрофуран, поскольку ацетон часто содержит примеси, которые могут мешать точному определению ракетных керосинов в водных объектах.

Оптимизация объема экстрагента. Объем используемого органического растворителя для экстракции влияет на объем органической фазы, отобранной над водным образцом, стабильность результатов и эффективность экстракции. Для оценки этого влияния различные объемы (150, 200, 250 и 300 мкл) выбранного растворителя (*n*-гексана) были растворены в постоянном объеме ТГФ (2 мл) и затем использованы для проведения ДЖЖМЭ. Как можно увидеть из рис. 4, увеличение объема от 150 до 200 мкл способствует повышению извлечения, дальнейшее увеличение объема приводит к уменьшению концентрации аналитов в органической фазе.

Оптимизация объема растворителя-диспергатора и влияния добавки соли. В предложенном методе изменение объема диспергатора может привести к изменению объема отобранной органической фазы и размера капель растворителя. Эти факторы очень важны при проведении дисперсионного варианта микроэкстракции. Для оптимизации данного параметра различные объемы ТГФ (0,5, 1, 1,5 и 2 мл) с постоянным

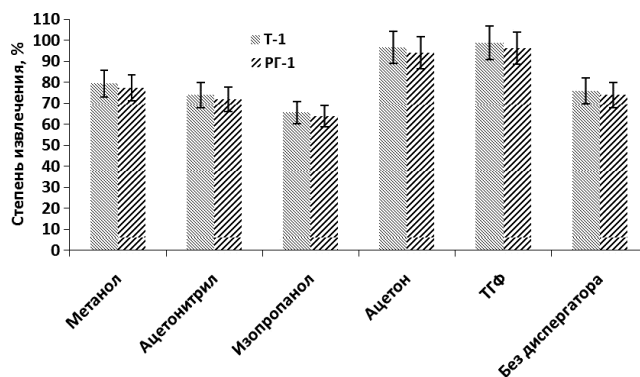


Рис. 3. Влияние типа растворителя-диспергатора на эффективность извлечения; концентрации определяемых ракетных керосинов 0,01 мг/л, объем *n*-гексана (экстрагента) 200 мкл, время проведения микроэкстракции 30 мин ($n = 3$; $P = 0,95$)

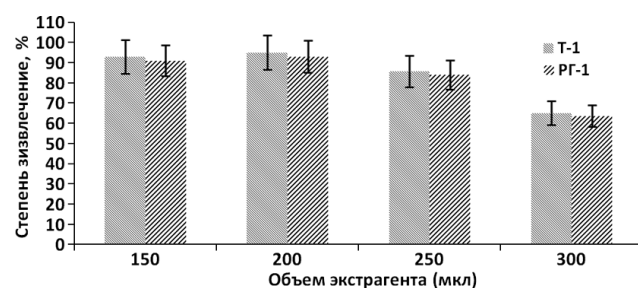


Рис. 4. Влияние объема экстрагента на эффективность извлечения; концентрации определяемых ракетных керосинов 0,01 мг/л, объем растворителя-диспергатора (ТГФ) 2 мл, время проведения микроэкстракции 30 мин ($n = 3$; $P = 0,95$)

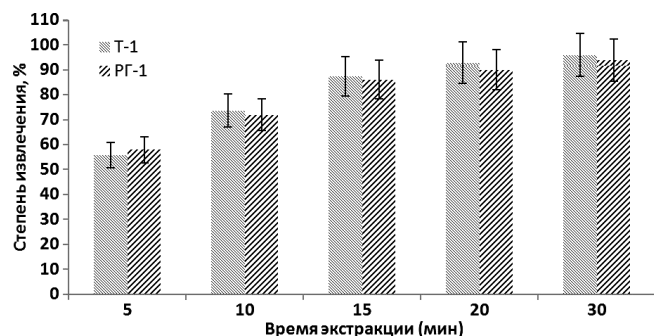
содержанием *n*-гексана (200 мкл) использовали для извлечения. Результаты показывают, что изменение объема диспергатора практически не влияет на извлечение определяемых компонентов. Наибольшее извлечение наблюдается при использовании 1 мл ТГФ. В дальнейшем для проведения экстракции использовали смесь, содержащую 1 мл ТГФ и 200 мкл *n*-гексана.

Добавка соли уменьшает растворимость аналитов в водной фазе и способствует их переходу в органический растворитель. Для исследования влияния ионной силы на эффективность ДЖЖМЭ выполнили серию экспериментов с модельными растворами, содержащими 2, 4, 6, 8 и 10 % хлорида калия (при этом остальные условия поддерживали постоянными). Добавка соли в водный образец способствует небольшому увеличению извлечения, наибольшая эффективность достигается при содержании хлорида калия в диапазоне от 6 до 10 %, дальнейшее увеличение содержания может привести к увеличению вязкости водного раствора, понизив тем самым коэффициент диффузии. Для проведения эксперимента в постоянных условиях решено использовать образцы, содержащие 10 % масс. хлорида калия.

Оптимизация времени проведения экстракции. Экспрессность методики зачастую зависит от времени пробоподготовки (экстракции), поэтому определение

Таблица 3. Характеристики хроматографического определения ракетных керосинов в воде ($n = 3$; $P = 0,95$)

Марка керосина	Уравнение градуировочной зависимости	C_{\min} , мг/л	$C_{\text{ц}}$, мг/л	Диапазон линейности, мг/л
РГ-1	$A = (22,8 \pm 2,5)C + (0,15 \pm 0,02)$, $R^2 = 0,996$	0,0015	0,005	0,005 – 0,05
Т-1	$A = (14,7 \pm 1,8)C + (0,08 \pm 0,01)$, $R^2 = 0,997$	0,0022	0,005	0,005 – 0,05

**Рис. 5.** Влияние времени проведения микроэкстракции на эффективность извлечения; концентрации определяемых ракетных керосинов 0,01 мг/л, объем *n*-гексана (экстрагента) 200 мкл, объем ТГФ (растворителя-диспергатора) 1 мл ($n = 3$; $P = 0,95$)

времени, необходимого для наибольшего извлечения, также является важной задачей. Для оптимизации этого параметра модельные растворы экстрагировали выбранной системой растворителей в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин. Как видно из представленных на рис. 5 данных, максимальное извлечение наблюдается при экстракции в течение 20 – 30 мин. Для сохранения постоянной степени извлечения во всем диапазоне концентраций экстракцию следует проводить в течение 30 мин.

Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах. Оценку метрологиче-

Таблица 2. Результаты определения керосинов в модельных образцах природных вод методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)

Марка керосина	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Степень извлечения, %
РГ-1	0,01	$0,012 \pm 0,003$	94 ± 7
	0,05	$0,053 \pm 0,006$	85 ± 8
Т-1	0,01	$0,013 \pm 0,005$	96 ± 9
	0,05	$0,054 \pm 0,007$	89 ± 9

ских характеристик и апробацию данного подхода проводили на примере анализа модельных образцов вод с различным содержанием ракетных керосинов. Правильность определения контролировали методом «введено – найдено» (табл. 2).

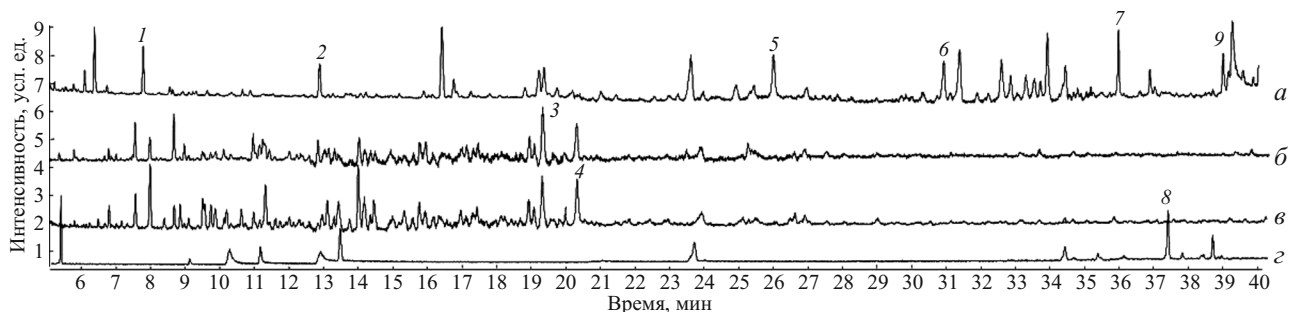
Как видно из табл. 2, предложенный вариант концентрирования ракетных керосинов обладает приемлемой правильностью на двух уровнях концентрации, а извлечение близко к количественному.

В табл. 3 приведены характеристики определения ракетных керосинов в природных водах. Так, предел обнаружения для керосина РГ-1 составляет 0,0015 мг/л, а для керосина Т-1 — 0,0022 мг/л, что существенно ниже установленного значения ПДК (0,01 мг/л). Диапазон линейности — 0,005 – 0,05 мг/л.

Сходимость и внутрилабораторную прецизионность результатов оценивали на двух уровнях концентрации на примере модельного образца (табл. 4). Сходимость рассчитывали по трем результатам определения керосинов в пробе, полученным в течение одного дня. Внутрилабораторную прецизионность — по результатам, полученным в течение пяти дней. Сходимость результатов в исследуемом диапазоне концентраций (0,005 – 0,05 мг/л) составляет от 18 до 9 %, а внутрилабораторная прецизионность — от 20 до 10 %.

Таблица 4. Сходимость ($n = 3$; $P = 0,95$) и внутрилабораторная прецизионность ($n = 5$; $P = 0,95$) результатов определения ракетных керосинов в воде

Марка керосина	Концентрация, мг/л	Сходимость, %	Внутрилабораторная прецизионность, %
РГ-1	0,01	14	18
	0,05	9	12
Т-1	0,01	16	20
	0,05	10	13

**Рис. 6.** Хроматограммы образца природной воды по выбранным ионам m/z : а — 85; б — 81; в — 95; г — 193 с добавкой ракетного керосина Т-1 (0,005 мг/л) после проведения микроэкстракции (условия извлечения и хромото-масс-спектрометрического определения приведены в тексте)

На рис. 6 представлена хроматограмма образца природной воды, загрязненного ракетным керосином Т-1. Как видно, мешающее влияние природных компонентов вод при данном способе извлечения для выбранных соединений незначительно, что позволяет в выбранных условиях достоверно определять низкие содержания керосинов.

Таким образом, в ходе проведенной работы предложен способ определения низких содержаний ракетных керосинов марок Т-1 и РГ-1 в природных водах, выбраны условия их выделения из вод с использованием варианта дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, а также оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования и газо-хроматографического разделения основных компонентов исследуемых типов топлив. Разработанная методика определения ракетных керосинов характеризуется низкими пределами обнаружения, высокой селективностью, приемлемыми точностью и сходимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 2003.
2. ПНД Ф 14.1:2:4.128–98. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
3. American Conference Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the TLV. Kerosene/Jet Fuels. Cincinnati, 2003.
4. **Arthur C. L., Pawliszyn J.** Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers / *Anal. Chem.* 1990. Vol. 62. P. 2145 – 2148.
5. **Andruch V., Balogh I. S., Kocúrová L., Šandrejová J.** Five Years of Dispersive Liquid — Liquid Microextraction / *Appl. Spectrosc. Rev.* 2013. Vol. 48. N 3. P. 161 – 259.
6. **Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M., et al.** Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1116. P. 1 – 9.
7. **Kozani R. R., Assadi Y., Shemirani F., et al.** Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography — electron capture detection / *Talanta.* 2007. Vol. 72. P. 387.
8. **Farajzadeh M. A., Djozan D., Khorram P.** Development of a new dispersive liquid-liquid microextraction method in a narrow-bore tube for preconcentration of triazole pesticides from aqueous samples / *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 713. P. 70 – 78.
9. **Plavsky J., Hrivnak J.** Determination of petroleum hydrocarbons in water by microextraction and capillary gas chromatography / *Slovak J. Civil Eng.* 2004. P. 13 – 17.