

УДК 543.544.54.07/08

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© Б. С. Пункевич¹, С. В. Третьякова¹, С. В. Садовников¹, А. В. Соснов¹,
А. Я. Кондрашов¹, И. Н. Станьков², В. Б. Кондратьев², И. Д. Деревягина²

Статья поступила 3 февраля 2016 г.

Разработаны методики газохроматографического определения производных метилфосфоновой кислоты: О-изопропилметилфторфосфоната (зарина), О-1,2,2-триметилпропилметилфторфосфоната (зомана), О-изобутил-S-[2-(N,N-диэтиламино)этил]метилтиофосфоната (вещества типа VX), О-метил-О'-изобутилметилфосфоната (вещества ДАМФ) с использованием детектора по теплопроводности. Для количественных расчетов применяли метод внутреннего стандарта. Погрешность методик не превышает $\pm 3\%$, время анализа — 40 мин.

Ключевые слова: массовая доля; ГСО состава; капиллярная газовая хроматография; титриметрические методы; фосфорорганические соединения; детектор по теплопроводности; внутренний стандарт.

Как правило, для любого инструментального метода аналитического контроля состава веществ требуются стандартные образцы (СО) известного состава.

В методическом отношении применение СО необходимо при построении градуировочных характеристик, осуществлении метрологического контроля средств и методик измерений [1–4].

Определение основного вещества в ГСО состава О-изопропилметилфторфосфоната (зарина), О-(1,2,2-триметил)пропилметилфторфосфоната (зомана), S-[2-(N,N-диэтиламино)этил]-О-изобутилметилтиофосфоната (вещества типа VX) и О-изобутил-О-метилметилфосфоната (вещества ДАМФ) проводят с использованием титриметрических методик [1], основным недостатком которых является значительное количество вещества, используемого в анализе (до 4 г в случае вещества типа VX), а также вероятность получения ложноположительных результатов (например, в случае вещества ДАМФ).

Погрешность титриметрического метода определения основного вещества в ГСО вышеперечисленных фосфорорганических соединений (ФОС) не превышает $\pm(3–4)\%$ [1].

При использовании газовой хроматографии [5–7] массовую долю основного вещества рассчитывают после предварительного определения каждой примеси в образце по формуле:

$$A = 100 - \sum X_i,$$

где A — массовая доля определяемого компонента; X_i — содержание примесей в пробе, % масс.

¹ Федеральный научно-технический центр метрологии системы экологического контроля «Инверсия», Москва, Россия; e-mail: inversiyamvi@yandex

² Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, Россия.

К недостаткам данного метода можно отнести необходимость иметь стандартные образцы всех примесей. При этом всегда остается вопрос — все ли примеси определены. Кроме того, в работе [8] показано, что градуировка прибора по нескольким компонентам занимает от двух до пяти рабочих дней. Все перечисленное выше является причиной того, что данный метод не нашел широкого применения в аналитической химии.

Другие методы определения основного вещества в СО с использованием газожидкостной хроматографии в доступной литературе отсутствуют.

В работе [9] для определения основного вещества в образцах фосфорорганических отравляющих веществ используют метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ³¹P с применением внутреннего стандарта. В образец помещают ампулу, содержащую внутренний стандарт, без смешивания или взаимодействия с аналитом. Время проведения анализа составляет менее 25 мин. Метод высокоспецифичен, не зависит от оператора, экспериментальных параметров, влияния средства измерения. Кроме того, примеси могут быть обнаружены в концентрациях ниже 25 мкг/мл. По точности, достоверности и экспрессности данный способ конкурирует с типичными хроматографическими методами, его основным недостатком является высокая стоимость оборудования.

Целью данной работы является разработка методик определения основного вещества в ГСО зарина, зомана, вещества типа VX и вещества ДАМФ газохроматографическим методом с погрешностью, не превышающей $\pm 3\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

В работе использовали партии ГСО состава зарина (ГСО 8246–2003), зомана (ГСО 8249–2004), веще-

ства типа VX (ГСО 8249–2004) и вещества ДАМФ (ГСО 8765–2006) с массовой долей основного вещества 91,0–97,5 %; в качестве внутренних стандартов применяли триэтилфосфат 99,8 % чистоты и трибутилфосфат 99,0 % чистоты (Merck, Германия); О,О'-диметилметилфосфонат 97,0 % чистоты и гексахлорбензол 99,8 % чистоты (Fluka, США), в качестве растворителя — гексан квалификации чда.

Для газохроматографического анализа использовали хроматограф Hewlett-Packard 5890 с программным обеспечением HP-GC Chemstation, снабженный детектором по теплопроводности. Образцы взвешивали на электронных лабораторных весах HR-200 с дискретностью измерения 0,2 мг, ультразвуковую ванну 2510 Branson (США).

Условия газохроматографического анализа. Температуры испарителя и детектора составляли 250 ± 1 °С. Температура термостата капиллярной колонки HP-5 (30 м × 0,53 мм × 5,0 мкм) для определения ДАМФ 40 ± 1 °С (начальная), 280 ± 1 °С (конечная), скорость программирования температуры на участке от 40 до 180 °С — 10 °С/мин, на участке от 180 до 280 °С — 30 °С/мин, расход газа-носителя (гелия) — $4,0 \pm 0,1$ см³/мин. Режим ввода пробы — с делением потока 10:1.

Для определения зарина, зомана и вещества типа VX использовали капиллярную колонку HP-5 MS (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм). Температурный режим термостата колонок для зарина: 40 ± 1 °С (начальная), 280 ± 1 °С (конечная), скорость программирования температуры на участке от 40 до 160 °С — 20 °С/мин, на участке от 160 до 280 °С — 30 °С/мин; для зомана: 40 ± 1 °С (начальная), 280 ± 1 °С (конечная), скорость программирования температуры на участке от 40 до 170 °С — 20 °С/мин, на участке от 170 до 280 °С — 30 °С/мин; для вещества типа VX: 40 ± 1 °С (начальная), 280 ± 1 °С (конечная), скорость программирования температуры на участке от 40 до 140 °С — 10 °С/мин, на участке от 140 до 200 °С — 7 °С/мин, на участке от 200 до 280 °С — 30 °С/мин. Расход газа-носителя при определении зарина и зомана (гелия) — $2,5 \pm 0,1$ см³/мин, при определении вещества типа VX — $2,0 \pm 0,1$ см³/мин. Режим ввода пробы — с делением потока 20:1.

Объем вводимой пробы — 0,001 см³.

Методика анализа ГСО ФОС. К навеске пробы неизвестного состава массой 50–100 мг добавляют навеску внутреннего стандарта массой 50–100 мг и 50 см³ растворителя. Содержимое колбы обрабатывают в ультразвуковой ванне (УЗВ) в течение 10 мин, раствор хроматографируют 2–3 раза, вводя в испаритель хроматографа 1 мкл анализируемого раствора. Содержание определяемого компонента (% масс.) рас-

считывают по формуле с использованием градуировочного коэффициента:

$$C_i = \frac{k_{ст} S_i q_{ст}}{S_{ст} q_i} \cdot 100,$$

где $k_{ст}$ — градуировочный коэффициент; $q_{ст}$ — масса добавленного к пробе внутреннего стандарта, мг; S_i , $S_{ст}$ — отклик детектора на определяемый компонент и вещество-стандарт; q_i — масса анализируемой пробы без добавки стандарта, мг.

Градуировочный коэффициент определяют аналогичным образом: в конические колбы вместимостью 100 см³ отбирают десять навесок ГСО массой 50–100 мг, добавляют навеску внутреннего стандарта массой 50–100 мг и 50 см³ растворителя. Содержимое колб обрабатывают в УЗВ в течение 10 мин и каждый раствор хроматографируют не менее двух раз, вводя в испаритель хроматографа по 1 мкл пробы. Градуировочный коэффициент рассчитывают для каждого приготовленного раствора, результат усредняют:

$$k_{ст} = \frac{S_{ст} m_x \omega_x}{S_x m_{ст} \omega_{ст}},$$

где $S_{ст}$, S_x — отклик детектора на ГСО состава внутреннего стандарта и ГСО состава определяемого ФОС, отн. ед.; m_x , $m_{ст}$ — масса навески анализируемого вещества и вещества-стандарта, мг; ω_x , $\omega_{ст}$ — массовая доля основного вещества в ГСО состава анализируемого вещества и ГСО состава внутреннего стандарта, %.

В газожидкостной хроматографии используют три основных метода построения градуировочных характеристик: абсолютной градуировки, внутреннего стандарта и внешнего стандарта.

Метод абсолютной градуировки основан на использовании зависимости отклика детектора (высота, площадь хроматографического пика) от количества определяемого вещества. В работе [10] подробно изложена процедура расчета погрешности на каждом этапе анализа: показано, что наибольший вклад в неисключенную систематическую составляющую суммарной ($\pm 21,5$ %) погрешности вносит погрешность градуировки прибора ($\pm 15,8$ %). Очевидно, что использовать метод абсолютной градуировки для определения основного компонента в ГСО нецелесообразно.

Метод внешнего стандарта подразумевает взятие навесок определяемого компонента и стандарта в две различные емкости. После проведения независимых необходимых процедур (растворение, разбавление, отбор аликвоты и т.д.) оба раствора хроматографируют. Достоинство метода состоит в том, что в качестве внешнего стандарта может быть использован определяемый компонент. Очевидно, что получить меньшую погрешность анализа этим методом по сравнению с методом абсолютной градуировки проблематично [10].

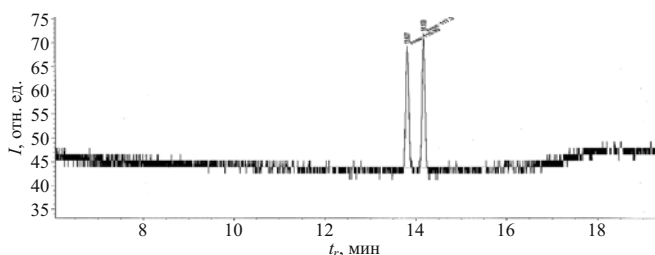


Рис. 1. Хроматограмма смеси ДАМФ и триэтилфосфата (время удерживания ДАМФ — 13,807 мин, триэтилфосфата — 14,169 мин)

Наиболее приемлемым методом градуировки при определении основного вещества в ГСО состава, по нашему мнению, является метод внутреннего стандарта.

Метод внутреннего стандарта (эталоны) предусматривает прибавление к известному количеству анализируемого образца известного количества не содержащегося в нем эталонного соединения — «внутреннего стандарта» и последующее хроматографирование приготовленной смеси.

Достоинство метода внутреннего стандарта состоит в том, что при его использовании сводятся к минимуму погрешности результатов, вызванные случайными изменениями основных параметров хроматографического анализа (температуры, скорости газа-носителя, режима работы детектора), поскольку возможные отклонения от заданных условий равным образом влияют на характеристики хроматографических пиков как стандартного, так и определяемого соединений.

Отпадает необходимость дозирования строго заданных количеств пробы и соблюдения постоянства всех переменных параметров хроматографирования [11].

Основная задача, которую необходимо решить при разработке хроматографических методик, состоит в трудности выбора внутреннего стандарта.

В качестве стандарта используют вещество, удовлетворяющее следующим требованиям:

- 1) стабильность и инертность, полное смешение с пробой;
- 2) полное разделение выбранного стандарта и всех компонентов анализируемой смеси;
- 3) близость химической природы и параметров удерживания внутреннего стандарта и определяемых соединений;
- 4) близость концентраций эталонного вещества и определяемого соединения (отношение соответствующих откликов детектора $P_i/P_{ст}$ должно быть близко к единице);
- 5) времена удерживания внутреннего стандарта и аналита должны быть близки;
- 6) отсутствие примесей в добавляемом в качестве внутреннего стандарта реактиве, имеющих близкие с аналитом времена удерживания.

Исходя из указанных выше требований выбраны следующие внутренние стандарты: для зарина —

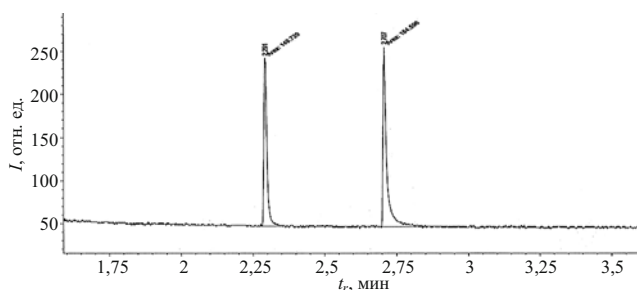


Рис. 2. Хроматограмма смеси зарина и О,О'-диметилметилфосфоната (время удерживания зарина — 2,29 мин, О,О'-диметилметилфосфоната — 2,71 мин)

О,О-диметилметилфосфонат; для зомана и вещества ДАМФ — триэтилфосфат; для вещества типа VX — гексахлорбензол.

Погрешность взвешивания при приготовлении градуировочных смесей является одной из систематических составляющих суммарной погрешности хроматографического анализа. Другую составляющую в суммарную погрешность анализа вносит измерение площади пика [12]. Площадь хроматографического пика в меньшей степени зависит от рабочих условий (изменения температуры, скорости газа-носителя), чем его высота, поэтому расчет содержания компонента по площади дает меньшую погрешность [13].

Существует оптимальная форма пика, для которой погрешность измерения его площади минимальна. Оптимальное отношение высоты пика к его ширине, измеренной на половине высоты, находится в пределах от 4 до 10.

Более точные результаты получены для симметричных пиков, коэффициент асимметрии которых близок к единице.

С увеличением коэффициента асимметрии погрешность возрастает. Относительная погрешность измерения площадей пиков методом геометрической аппроксимации колеблется от 0,3 до 3,0 % отн. [14]. Малая погрешность более характерна для близких по временам удерживания и форме пиков.

Наиболее подходящим детектирующим устройством для анализа проб с высоким содержанием аналита является детектор по теплопроводности — катарометр. Катарометр обладает следующими преимуществами: универсальность (возможность анализа практически любых веществ), широкий диапазон линейности в области достаточно больших концентраций, хорошая воспроизводимость и стабильность работы [15]. Проведенные расчеты показали, что при использовании метода внутреннего стандарта погрешность методики определения основного вещества в СО не должна превышать 3 % масс..

Согласно теории метода внутреннего стандарта для каждого определяемого вещества необходимо установить поправочный коэффициент на основании результатов анализа смесей известного состава данного вещества с внутренним стандартом.

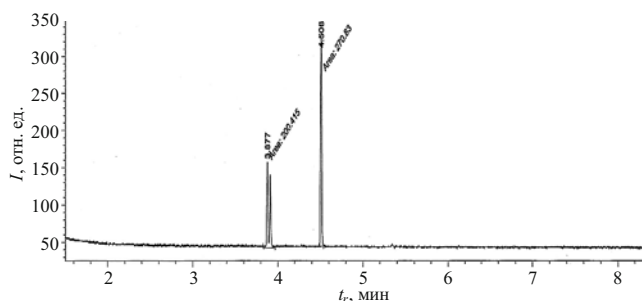


Рис. 3. Хроматограмма смеси зомана и триэтилфосфата (время удерживания зомана — 3,877 мин, триэтилфосфата — 4,508 мин)

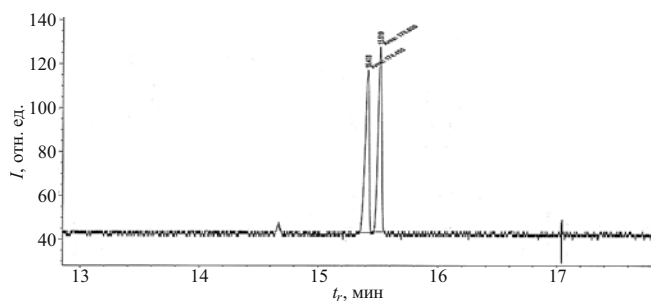


Рис. 4. Хроматограмма смеси вещества типа VX и гексахлорбензола (время удерживания VX — 15,416 мин, гексахлорбензола — 15,519 мин)

На рис. 1 – 4 приведены хроматограммы ФОС с выбранными внутренними стандартами.

При проведении расчетов по формулам 2 и 3 площади хроматографических пиков зомана суммируют.

Значения градуировочных коэффициентов для зарина, зомана, VX и ДАМФ приведены ниже:

Вещество	Градуировочный коэффициент
Зарин-О,О-диметилметилфосфонат	1,03
Зоман-триэтилфосфат	1,06
Вещество типа VX-гексахлорбензол	0,89
Вещество ДАМФ-триэтилфосфат.	1,01

В случае вещества типа VX в качестве внутреннего стандарта был также исследован трибутилфосфат. Однако наибольшее значение градуировочного коэффициента, которого удалось достичь при варьировании условий хроматографирования, составило 0,5.

Таблица 1. Результаты определения основного вещества в ГСО состава зарина

№	Массовая доля основного вещества в ГСО состава зарина, %	Номер результата КХА	Результаты параллельных определений, %		Среднее значение двух параллельных определений, %
			X ₁	X ₂	
1	95,20 ± 0,95	1	93,83	93,29	93,56
		2	94,25	93,68	93,97
		3	96,73	95,69	96,21
		4	93,74	93,48	93,61
		5	96,01	94,83	95,42
		6	93,65	94,23	93,94
		7	96,31	96,14	96,23
		8	93,30	93,85	93,58
		9	96,15	95,25	95,70
		10	96,36	97,30	96,83
2	90,70 ± 0,91	1	90,81	89,60	90,21
		2	91,69	91,45	91,57
		3	92,14	91,06	91,60
		4	90,07	90,63	90,35
		5	92,85	91,95	92,40
		6	90,79	90,16	90,48
		7	90,80	89,29	90,05
		8	92,28	91,35	91,82
		9	90,23	90,99	90,61
		10	89,67	90,11	89,89

Таблица 2. Результаты определения основного вещества в ГСО состава зомана

№	Массовая доля основного вещества в ГСО состава зомана, %	Номер результата КХА	Результаты параллельных определений, %		Среднее значение двух параллельных определений, %
			X ₁	X ₂	
1	94,70 ± 0,95	1	94,91	94,87	94,89
		2	92,89	93,92	93,41
		3	94,61	93,58	94,10
		4	92,30	93,21	92,76
		5	95,95	96,33	96,14
		6	96,32	96,17	96,25
		7	93,05	93,89	93,47
		8	95,69	94,82	95,26
		9	93,49	93,12	93,31
		10	95,33	94,83	95,08
2	91,00 ± 0,91	1	88,95	88,90	88,93
		2	89,23	88,63	88,93
		3	90,01	89,93	89,97
		4	88,61	88,43	88,52
		5	89,47	89,11	89,29
		6	89,60	88,29	88,95
		7	89,71	89,53	89,62
		8	90,81	89,69	90,25
		9	88,67	88,77	88,72
		10	91,88	93,32	92,60

Для установления метрологических характеристик разработанных методик проанализировали ГСО ФОВ и вещества ДАМФ с различным содержанием основного вещества, которое было определено с использованием аттестованных титриметрических методик. Данные представлены в таблицах 1 – 4.

Полученные данные обработаны в соответствии с требованиями РМГ 61–2010 ГСИ. Установлено, что погрешности определения основного вещества в ГСО состава зарина, зомана, вещества типа VX составляет 3 % отн., а вещества ДАМФ — 2 % отн.

В результате проведенных исследований были выбраны внутренние стандарты и определены оптимальные условия газохроматографического анализа, что позволило разработать методики определения основного вещества в ГСО состава зарина, зомана, веще-

Таблица 3. Результаты определения основного вещества в ГСО состава вещества типа VX

№	Массовая доля основного вещества в ГСО состава вещества типа VX, %	Номер результата КХА	Результаты параллельных определений, %		Среднее значение двух параллельных определений, %
			X ₁	X ₂	
1	95,00 ± 0,95	1	95,97	96,85	96,41
		2	95,96	95,12	95,54
		3	97,69	96,98	97,34
		4	94,02	94,59	94,31
		5	96,36	96,89	96,63
		6	93,97	94,54	94,26
		7	93,35	94,04	93,70
		8	94,32	93,71	94,02
		9	96,94	96,22	96,58
		10	95,62	96,41	96,02
2	91,70 ± 0,92	1	92,08	91,85	91,97
		2	92,59	92,00	92,30
		3	93,62	92,49	93,06
		4	89,76	90,16	89,96
		5	92,24	92,58	92,41
		6	91,18	90,86	91,02
		7	92,64	92,89	92,77
		8	89,58	90,06	89,82
		9	93,28	93,02	93,15
		10	91,62	93,00	92,31

ства типа VX и вещества ДАМФ с погрешностью, не превышающей 3 % отн.

ЛИТЕРАТУРА

- Капашин В. П., Пункевич Б. С., Элькин Г. И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия — основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации: монография. — М.: ФУ БХ УХО, 2010. — 174 с.
- ГОСТ 8.315–97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. — М.: Стандартинформ, 2008. — 28 с.
- ГОСТ 3885–73. Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. — М.: Стандартинформ, 2001. — 19 с.
- Другов Ю. С., Родина А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. — СПб.: Анатолия, 2002. — 755 с.
- ГОСТ 2768–84. Ацетон технический. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 15 с.
- ГОСТ 53199–2008. Топливо этанольное. Определение этанола методом газовой хроматографии. — М.: Стандартинформ, 2009. — 12 с.
- ГОСТ 19710–83. Этиленгликоль. — М.: Стандартинформ, 2006. — 12 с.
- Станьков И. Н., Береснев А. Н., Ланин С. Н. Роль градуировки прибора в автоматизации газохроматографического анализа / Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 1. С. 33–38.
- Henderson T. J. Quantitative NMR Spectroscopy Using Coaxial Inserts Containing a Reference Standard: Purity Determinations for Military Nerve Agents / Anal. Chem. 2002. Vol. 74. N 1. P. 191–198.
- МУК 4.1.021–98. Методика выполнения измерений массовых концентраций ипритно-люизитной смеси в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. — М.: Минздрав России, 1998. — 33 с.
- ГОСТ 29188.6–91. Изделие парфюмерно-косметическое. Газохроматографический метод определения этилового спирта. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 7 с.
- Мак-Нейр Р., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию / пер. с англ. — М.: Мир, 1970.

Таблица 4. Результаты определения основного вещества в ГСО состава вещества ДАМФ*

Номер результата КХА	Результаты параллельных определений, %		Среднее значение двух параллельных определений, %
	X ₁	X ₂	
1	97,18	96,78	96,98
2	96,19	97,69	96,94
3	97,22	96,50	96,86
4	97,40	98,45	97,93
5	98,76	99,03	98,90
6	97,18	97,24	97,21
7	97,09	97,39	97,24
8	97,13	97,34	97,24
9	97,92	97,91	97,92
10	96,87	97,93	97,40

* Массовая доля основного вещества в ГСО состава вещества ДАМФ — 97,50 ± 0,97 %

- Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. — М.: Наука, 1970.
- Виндергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978. — 207 с.
- Сакодынский К. И., Бражников В. В., Волков С. А. и др. Аналитическая хроматография. — М.: Химия, 1993. — 463 с.

REFERENCES

- Kapashin V. P., Pункевич B. S., Ёл'кин G. I. Metrologicheskoe obespechenie unichtozheniya khimicheskogo oruzhiya — osnova bezopasnosti khimicheskogo razoruzheniya v Rossiiskoi Federatsii: monografiya [Metrological support of chemical weapons destruction as a fundament for security of chemical disarmament in Russian Federation]. — Moscow: Izd. FU BKh UKhO, 2010 [in Russian].
- RF State Standard GOST 8.315–97. Standard samples of compositions and properties for compounds and materials [in Russian].
- RF State Standard GOST 3885–73. Reagents and specially pure compounds. Rules of acceptance, samples selection, pre-packing, packaging, marking, transportation and storage [in Russian].
- Drugov Yu. S., Rodina A. A. Probopodgotovka v ékologicheskome analize [Samples preparation for ecological analysis]. — St. Petersburg: Anatoliya, 2002 [in Russian].
- RF State Standard GOST 2768–84. Technical acetone [in Russian].
- RF State Standard GOST 53199–2008. Ethanol fuel. Ethanol detection by gas chromatography method [in Russian].
- RF State Standard GOST 19710–83. Ethylene glycol [in Russian].
- Stan'kov I. N., Beresnev A. N., Lanin S. N. Rol' graduirovki pribora v avtomatizatsii gazokhromatograficheskogo analiza [Instrument calibration affecting automation of gas chromatographic analysis] / Zh. Analit. Khimii. 1995. Vol. 50. N 1. P. 33–38 [in Russian].
- Henderson T. J. Quantitative NMR Spectroscopy Using Coaxial Inserts Containing a Reference Standard: Purity Determinations for Military Nerve Agents / Anal. Chem. 2002. Vol. 74. N 1. P. 191–198.
- MUK 4.1.021–98. Metodika vypolneniya izmerenii massovykh koncentratsii ipritno-lyuizitnoi smesi v vode vodnykh ob'ektov khozyaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya [Method of mass concentration measurement for mustard gas-lewisite mixture in water of water objects used for cultural, community and economic purposes]. — Moscow: Izd. Minzdrava Rossii, 1998 [in Russian].
- RF State Standard GOST 29188.6–91. The product is perfume and cosmetic. Gas-chromatographic method for the determination of ethanol [in Russian].
- McNeyr R., Bonelli E. Introduction to gas chromatography. — Moscow: Mir, 1970 [Russian translation].
- Berezkin V. G., Tatarinskii V. S. Gazokhromatograficheskie metody analiza primesei [Gas chromatography analysis of impurities]. — Moscow: Nauka, 1970 [in Russian].
- Vindergauz M. S. Raschety v gazovoi khromatografii [Calculations in gas chromatography]. — Moscow: Khimiya, 1978 [in Russian].
- Sakodinskii K. I., Brazhnikov V. V., Volkov S. A., et al. Analiticheskaya khromatografiya [Analytical chromatography]. — Moscow: Khimiya, 1993 [in Russian].