

На правах рукописи



Болотник Тимофей Александрович

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАКЕТНЫХ
КЕРОСИНОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АФТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д. х. н., в.н.с. Смоленков А.Д.

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)

Научный руководитель: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Смоленков Александр Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Марютина Татьяна Анатольевна
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Ульянов Алексей Владимирович
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук

Ведущая организация: **ФГАОУ ВО Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск**

Защита состоится «21» июня 2017 г. в 16 ч 30 мин в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.88,
кандидат химических наук



Моногорова О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы все чаще используются ракеты-носители (РН) с керосиново-кислородными двигателями, где в качестве топлив применяют экотоксиканты – ракетные керосины.

Ракетные керосины – новые анализы из класса нефтепродуктов (НП), существенно отличающиеся от других углеводородных топлив (УВТ) по химическому составу и характеризующиеся большей токсичностью по сравнению с другими НП. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) керосинов в питьевой воде на порядок ниже, чем для нефтепродуктов других классов. В связи с этим возникает необходимость создания методик, характеризующихся высокой чувствительностью. С другой стороны, требуется дифференцировать ракетные керосины от других топлив, чтобы определять источник загрязнения.

Известные природоохранные методики определения нефтепродуктов и УВТ в объектах окружающей среды (ООС): ПНД Ф и ГОСТы обладают целым рядом недостатков (низкой чувствительностью, селективностью, невозможностью проведения идентификации типа топлива и источника загрязнения) и не могут служить для целей экологического контроля и мониторинга состояния окружающей среды территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности. Большое количество веществ, входящих в состав ракетных керосинов и трансформация со временем последних, в значительной мере осложняет задачу их определения в объектах окружающей среды. В этом случае, для получения достоверной информации о качественном и количественном составе образца следует использовать селективные методы анализа, такие как газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС). В то же время необходимо разработать подходы к извлечению ракетных керосинов из таких объектов, как вода, почва и растения, одновременно обеспечив повышение чувствительности их определения за счет применения различных вариантов концентрирования и масс-спектрометрического детектирования.

Цель работы заключалась в разработке способов чувствительного и селективного определения, а также достоверных алгоритмов идентификации ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в воде, почве и зеленых частях растений (ЗЧР) с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Достижение поставленной цели включало в себя решение следующих **задач**:

1. Выбор условий хроматографического определения и масс-спектрометрического детектирования компонентов ракетных керосинов (в условиях их определения при различных вариантах масс-спектрометрического детектирования: режим сканирования, выделенных ионов, а также с помощью тандемной масс-спектрометрии).

2. Оценка возможности использования метода газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с современным on-line способом извлечения определяемых компонентов из ООС – статическим парофазным анализом для идентификации и определения ракетных керосинов и других углеводородных топлив.

3. Выбор условий подготовки проб к анализу, обеспечивающих извлечение и концентрирование топлив основных компонентов топлив без изменения их состава.

4. Разработка экспрессных способов определения ультрамалых содержаний ракетных керосинов в водах (на уровне $10^{-7}\%$) с использованием различных способов предварительного концентрирования.

5. Изучение процессов накопления керосиновых топлив растениями и разработка подходов к их определению в этих объектах.

6. Исследование кинетики трансформации УВТ в почве, поиск соединений-маркеров, для идентификации УВТ.

7. Разработка алгоритмов идентификации УВТ в ООС.

Научная новизна работы.

Выбраны условия масс-спектрометрического детектирования компонентов ракетных керосинов, позволяющие с высокой селективностью и чувствительностью определять содержание исследуемых топлив в ООС.

Разработаны подходы к определению ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в природных и питьевых водах на уровне содержания от 0.005 мг/л (1/2ПДК), заключающиеся в применении дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции или твердофазной экстракции (**ТФЭ**) в сочетании с методом ГХ-МС при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов.

Предложено использовать метод тандемной ГХ-МС, что позволяет определять ракетные керосины марок Т-1 и РГ-1 в воде от 0.005 мг/л в сочетании с парофазным анализом (**ПФА**) водного образца или с использованием

предварительного извлечения и концентрирования жидкость-жидкостной экстракцией.

Разработаны способы определения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почвах методом ГХ-МС в сочетании со статическим парофазным анализом или жидкостной экстракцией хлористым метиленом с диапазонами определения 50-500 и 500-10 000 мг/кг соответственно.

Продемонстрировано, что растения способны накапливать компоненты керосиновых топлив из почв. Разработан подход к определению ракетных керосинов в ЗЧР, основанный на жидкостной экстракции компонентов топлива метанолом с последующим ПФА экстракта методом ГХ-МС (нижняя граница определяемых содержаний 3 мг/кг).

Разработан алгоритм идентификации типа топлива при анализе исследуемых объектов: почва, вода, растения. Данный алгоритм состоит из набора параметров, позволяющих определять природу УВТ.

Практическая значимость работы.

1. Предложен ряд простых и экспрессных способов извлечения ракетных керосинов из ООС: статический ПФА, жидкостная экстракция, дисперсионно жидкость-жидкостная микроэкстракция, твердофазная экстракция, позволяющих количественно проводить извлечение определяемых топлив. Установлены условия извлечения.
2. Найдены условия хроматографического определения и детектирования ракетных керосинов.
3. По результатам работы предложено 4 методики определения ракетных керосинов, используемые для анализа ООС и растений в районах падения ступеней ракет-носителей.
4. Изучен процесс трансформации ракетных керосинов и других среднетлетучих УВТ в почве. По результатам данных исследований найдены соединения-маркеры, позволяющие проводить оценку интервала времени после попадания топлива в окружающую среду и служить дополнительными критериями для идентификации УВТ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия масс-спектрометрического детектирования ракетных керосинов: регистрация по полному ионному току в режиме сканирования, режим выделенных ионов, условия тандемного масс-спектрометрического детектирования, позволяющие с высокой селективностью и чувствительностью определять данные УВТ в ООС.
2. Новые подходы к определению ракетных керосинов в природных и питьевых водах, основанные на сочетании метода ГХ-МС с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией, а тандемной ГХ-МС с жидкостной экстракцией и парофазным анализом.
3. Условия извлечения ракетных керосинов из ООС, обеспечивающие повышение чувствительности, и сочетающиеся с применением метода ГХ-МС.
4. Методики и выбор условий определения содержания ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почве: условия газохроматографического разделения, извлечения, масс-спектрометрического детектирования.
5. Методики и выбор условий определения содержания ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в природных и питьевых водах.
6. Способ определения УВТ (авиационного керосина, ракетных керосинов) в растениях.
7. Результаты изучения трансформации УВТ в почве.
8. Алгоритм идентификации природы УВТ в ООС.

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались на 2-ой Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013); 19th International Symposium on Separation Sciences (Пореч, Хорватия, 2013); 30th International Symposium on Chromatography (Зальцбург, Австрия, 2014); XXV конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015); Четвертая республиканская конференция по аналитической химии с международным участием "Аналитика РБ-2015" (Минск, Беларусь, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 4 тезиса докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 160 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 58 таблиц. В списке цитируемой литературы 130 публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость.

Обзор литературы

В обзоре литературы, представленном в **первой главе**, систематизированы данные о составе и физико-химических свойствах ракетных керосинов и схожих с ними среднелетучих УВТ, указаны области их применения.

В разделе *«Экологические аспекты загрязнения углеводородами ООС»* представлены данные по нормативам содержания различных НП в почве и воде, указаны источники их поступления в окружающую среду. Описано влияние углеводородов (**УВ**) на состояние почв и вод при их загрязнении, также основные процессы трансформации, которые происходят в случае попадания УВ в природные объекты.

В разделе *«Сравнительная характеристика стандартизованных методов определения НП в ООС»* приведены существующие методики (хроматографические, спектроскопические и другие) определения НП (УВ) в воде и почве. Указана недостаточная аналитическая возможность данных методик для решения задач, поставленных в данной работе. В разделе *«Хроматографические методы определения углеводородов в ООС»* представлены основные способы хроматографического определения УВ в водах, почвах и растениях. Показана целесообразность использования метода ГХ-МС в сочетании с различными вариантами пробоподготовки для определения и идентификации природы топлива. В разделе *«Способы идентификации углеводородных топлив»* рассмотрены основные варианты идентификации различных типов УВТ. Показано отсутствие

единого алгоритма, позволяющего надежно установить природу топлива. На основании обзора литературы сделаны выводы, которые подтверждают актуальность выбранной темы исследования.

Во **второй главе** перечислены аппаратура, материалы и реагенты, использованные в работе, также описаны техника (методики) эксперимента.

В работе использовали следующее хроматографическое оборудование: Газовые хроматографы Agilent GC 6850 A и Agilent 7890 B, оснащенные квадрупольными масс-спектрометрическими детекторами 5977 N и 5977 A с источником электронной ионизации и устройством для автоматического отбора жидких проб; газовый хроматограф Agilent 7890 B, оснащенный квадрупольным тандемным масс-спектрометрическим детектором 7000 C с источником электронной ионизации и автоматическим пробоотборником для ввода жидких проб и равновесной паровой фазы (все Agilent Technologies, США); газовый хроматограф GC-2010 Plus (Shimadzu, Япония), оснащенный квадрупольным масс-спектрометрическим детектором QP 2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с источником электронной ионизации и автоматическим пробоотборником равновесной паровой фазы HT 200H Headspace Autosampler (HTA, Италия).

В работе использовали следующие хроматографические колонки: HP-5MS (Agilent technologies, США), ZB-5MS (Phenomenex, США) (обе 30 м×0.25 мм, 0.25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил (95%)-фенил (5%)-полисилоксана.

Для твёрдофазной экстракции использовали картриджи Strata марок SDB-L, X и C18-E, содержащие по 100 мг сорбента на основе сополимера стирола-дивинилбензола и октадецилсиликагеля, соответственно (Phenomenex, США).

Третья глава диссертации посвящена выбору условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования ракетных керосинов. Первоначально проводили выбор температурной программы таким образом, чтобы достичь разделения пиков основных компонентов. Установлено, что наиболее подходящими условиями газохроматографического разделения компонентов ракетных керосинов являются: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 1 минуты, со скоростью подъема 2 °С/мин до 100 °С, до 200 °С со скоростью подъема 5 °С/мин, подъем до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма при 250 °С 5 минут; газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1

см³/мин; температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С; общее время анализа составляет 61 минуту.

Установлено, что при анализе таких объектов как почва (фоновое содержание НП составляет около 40 мг/кг) допустимо регистрировать хроматограммы в режиме сканирования всех ионов в диапазоне m/z от 35 до 400, время регистрации данных 0.2 с, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура квадруполя 150°С, ионного источника 230°С.

Более чувствительным и селективным вариантом детектирования компонентов ракетных керосинов является регистрация в режиме выделенных ионов. Поэтому такой способ детектирования следует использовать для определения УВТ в ООС с низким содержанием определяемых компонентов и образцов с сильным матричным влиянием (вода и растения). Для выбора режима регистрации хроматограмм по выделенным ионам изучали масс-спектры основных компонентов на хроматограммах стандартных растворов ракетных керосинов в режиме сканирования по полному ионному току (рис. 1).

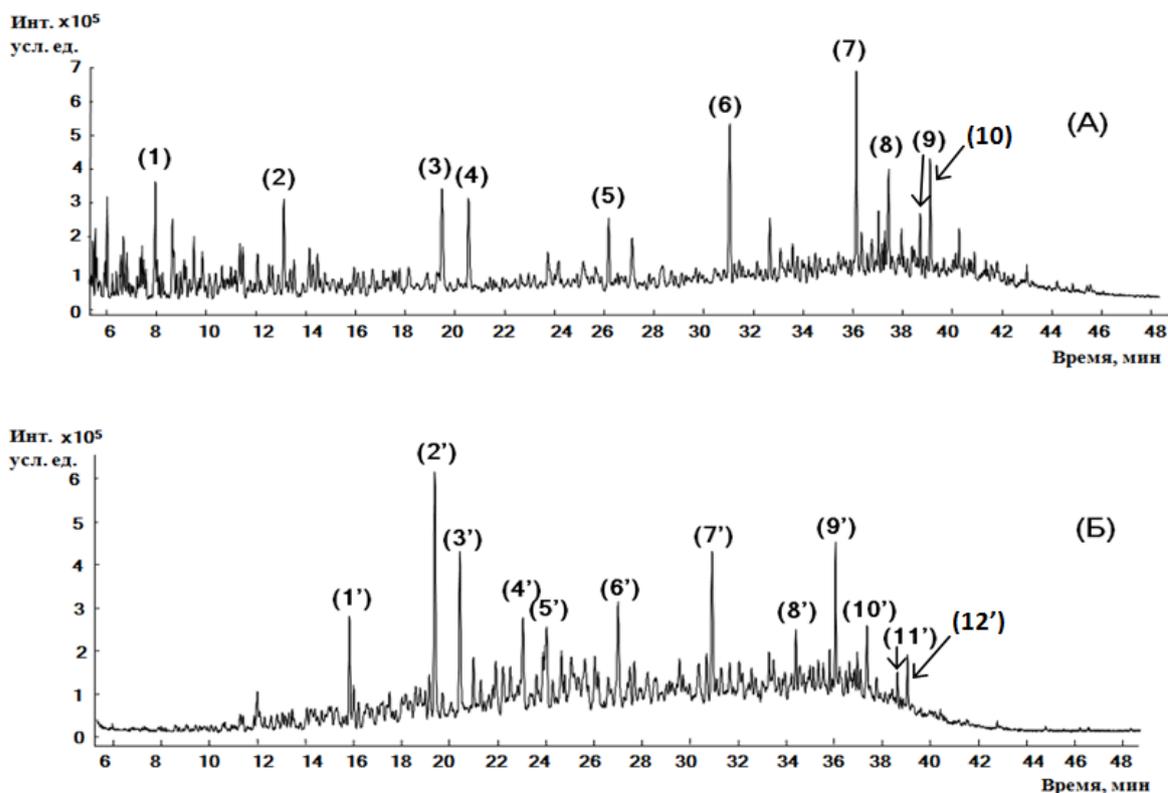


Рис. 1. Хроматограммы стандартных растворов ракетных керосинов Т-1 (А) и РГ-1 (Б) с концентрацией 100 мг/л в *n*-гексане (цифрами обозначены основные компоненты исследуемых УВТ).

В качестве основных компонентов целесообразно использовать вещества, которые имеют наиболее интенсивные пики на хроматограммах стандартных образцов ракетных керосинов (табл. 1).

Таблица 1. Основные компоненты ракетных керосинов марок Т-1 и РГ-1 и значения m/z для их регистрации в режиме выделенных ионов

Керосин марки Т-1	
Определяемый компонент	Значения m/z для регистрации соединений
<i>n</i> -нонан (1)	85 (128)
<i>n</i> -декан (2)	85 (142)
2-метилдекалин (3)	152 (95)
1-метилдекалин (4)	152 (95)
<i>n</i> -додекан (5)	85 (170)
4,6-диметилдодекан (6)	85 (113)
2,6,10-триметилдодекан (7)	85 (113)
2,3,3,7,7-пентаметилдекалин (8)	193 (123)
2,2,2,7,7-пентаметилдекалин (9)	193 (123)
2,6,10-триметилтридекан (10)	85 (113)
Керосин марки РГ-1	
декалин (1')	67 (138)
2-метилдекалин (2')	152 (95)
1-метилдекалин (3')	152 (95)
2,3-диметилдекалин (4')	95 (166)
1,6-диметилдекалин (5')	95 (166)
2-этилдекалин (6')	137 (166)
4,6-диметилдодекан (7')	85 (113)
пергидрофенантрен (8')	81 (178)
2,6,10-триметилдодекан (9')	85 (113)
2,3,3,7,7-пентаметилдекалин (10')	193 (123)
2,2,2,7,7-пентаметилдекалин (11')	193 (123)
2,6,10-триметилтридекан (12')	85 (113)

* в скобках указаны m/z для подтверждения данного соединения.

В случае ациклических насыщенных углеводородов нормального и разветвленного строения в качестве основного иона выбраны ионы со значением

m/z 85, а не самые интенсивные в их масс-спектрах. Выбор данных значений обусловлен наличием на хроматограммах экстрактов реальных проб, полученных по m/z 43 и 57 (самых интенсивных ионов), большого количества ложных пиков (матричных компонентов), которые не полностью разделяются с определяемыми соединениями (в случае ПФА образцов допустимо использовать значения m/z 43 и 57). Использование ионизации электронным ударом позволяет получать для исследуемых соединений масс-спектры, содержащие в основном фрагментные ионы. Однако наличие в них определенного набора характеристичных ионов позволяет проводить надежную идентификацию путем сравнения полученных масс-спектров с библиотечными данными.

Еще одним способом масс-спектрометрического детектирования является использование метода тандемной масс-спектрометрии. Данный вариант является наиболее чувствительным и селективным по сравнению с описанными выше (режим сканирования и выделенных ионов).

Выбор условий тандемного масс-спектрометрического определения ракетных керосинов осуществляли следующим образом. Из ионов, представленных в таблице 1 в результате фрагментации в ячейке соударения (энергия соударения (ЭС) 30 эВ, диапазон сканирования m/z от 35 до 200) получали спектр дочерних ионов, среди вновь образованных ионов выбирали наиболее интенсивные. Полученные значения ионных переходов использовали для регистрации хроматограмм в режиме тандемной масс-спектрометрии.

Как оказалось, применение метода тандемной масс-спектрометрии для определения углеводородных топлив возможно только при наличии в их составе циклических соединений (декалина и его производных). Ациклические соединения: *n*-алканы и изопрены при ионизации в основном распадаются на фрагментные ионы с небольшим значением m/z (43, 57, 71 и 85), ионы со значением m/z 100 и более присутствуют в масс-спектрах с низкой интенсивностью, что не дает возможности определять данные соединения в режиме тандемной масс-спектрометрии с высокой чувствительностью при данном типе ионизации. Электронная ионизация и последующая фрагментация иона-предшественника в ячейке соударения для декалинов приводит к образованию ионов со значениями m/z 55, 67, 81 и 95 (табл. 2), вероятно данный факт связан с разрушением

циклических структур и образованием устойчивых сопряженных ионов согласно предложенной схеме:

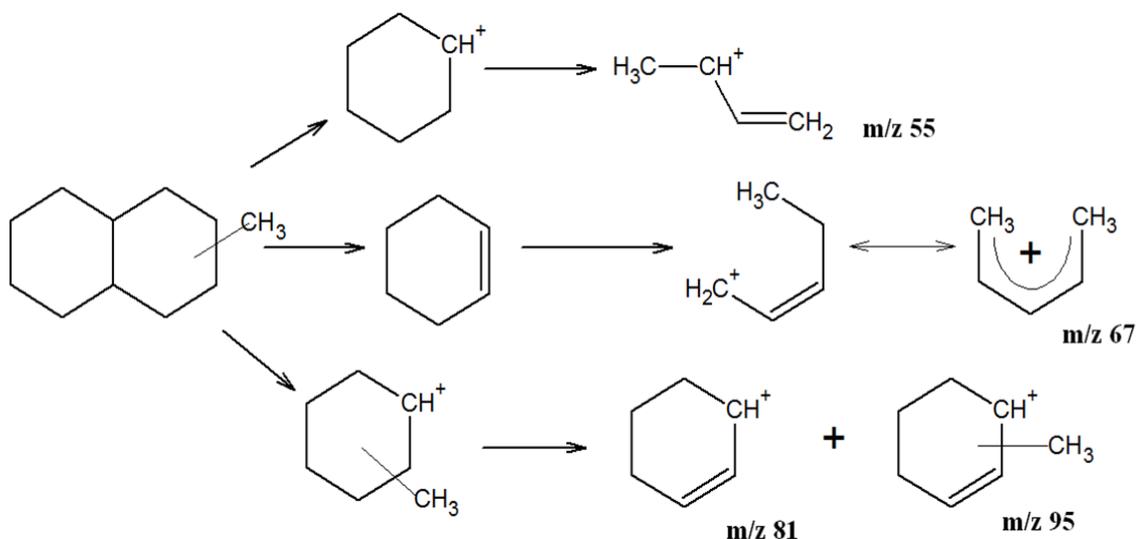


Таблица 2. Значения ионных переходов, характеристичных для основных компонентов ракетных керосинов Т-1 и РГ-1

Определяемый компонент	Значения m/z (ионных переходов)
2-фторбифенил (внутренний стандарт)	172→152 (172→146)*
декалин (1)	138→67 (138→95)
2-метилдекалин (2)	152→67 (152→81)
1-метилдекалин (3)	152→67 (152→81)
2,3-диметилдекалин (4)	166→67 (166→55)
1,6-диметилдекалин (5)	166→67 (166→81)
2-этилдекалин (6)	166→81 (166→95)
пергидрофенантрен (7)	178→81 (178→79)
2,3,3,7,7-пентаметилдекалин (8)	193→81 (193→55)
2,2,2,7,7-пентаметилдекалин (9)	193→81 (193→55)

* в скобках указаны m/z для подтверждения данного соединения.

Четвертая глава диссертации посвящена разработке способов определения ракетных керосинов в почве. Как оказалось, статический ПФА наиболее приемлемый вариант пробоподготовки, поскольку данная процедура полностью автоматизирована, метод ГХ-МС в сочетании с ПФА обладает высокой чувствительностью для летучих соединений, матричное влияние при данном способе извлечения минимально. Найдено, что для определения содержания ракетных керосинов в диапазоне 50-500 мг/кг необходимо образец почвы массой

2 г термостатировать при 90 °С в течение 20 минут с последующим анализом методом ГХ-МС, объем вводимой паровой фазы – 1 мл (рис. 3).

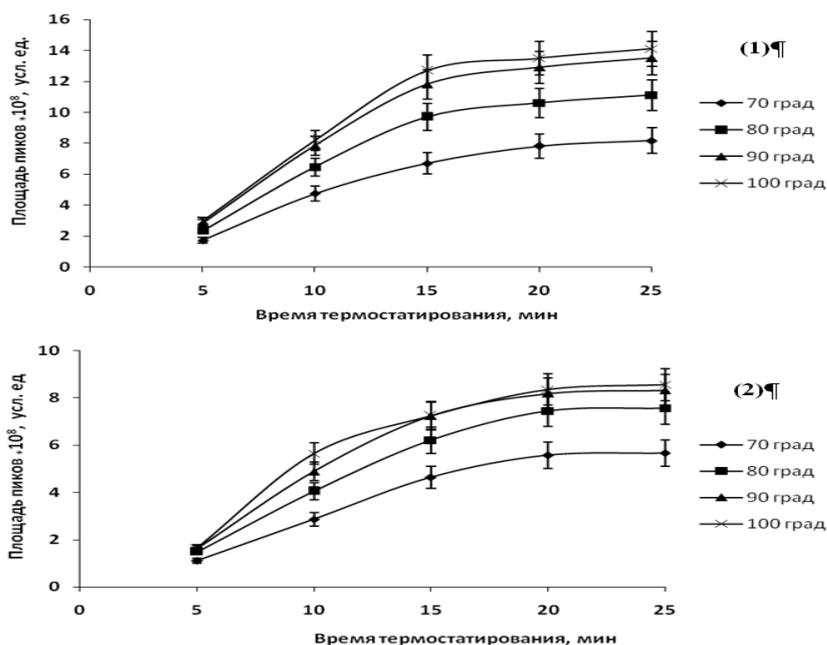


Рис. 3. Влияние температуры и времени термостатирования образцов на чувствительность парофазного анализа керосинов марок РГ-1 (1) и Т-1 (2) (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг/кг) (n=3, P=0.95).

Также изучено влияние типов почв (содержания гумуса (образец 1 – 11.5 %, образец 2 – 5.8 %, образец 3 – менее 0.5 %)) на чувствительность ПФА ракетных керосинов и индивидуальных соединений, входящих в их состав (1,2,3-триметилбензол, декалин) (рис. 4).

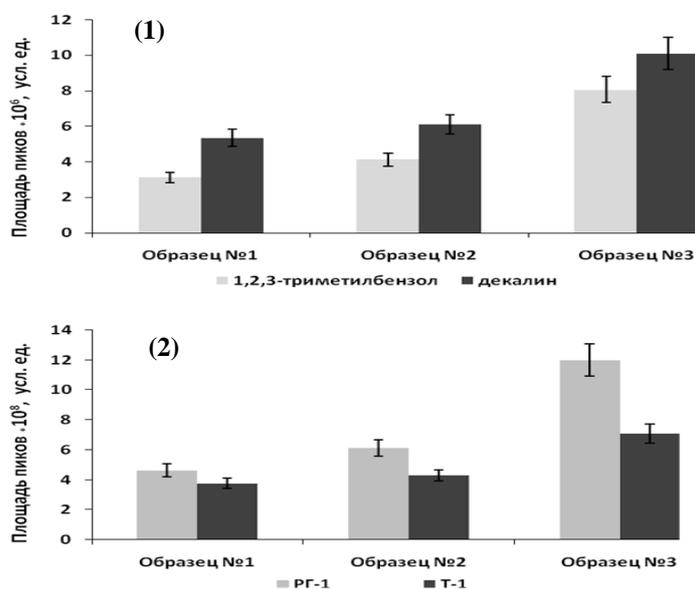


Рис. 4. Влияние содержания гумуса на извлечение керосинов марок РГ-1 и Т-1 (2) и индивидуальных компонентов из почв (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг/кг, 1,2,3-триметилбензола 10 мг/кг, декалина 8 мг/кг (1) (n=3, P=0.95)).

Для устранения разности в значениях аналитического сигнала для различных типов почв и содержания в них влаги, а также для повышения точности определения предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом при построении градуировочной зависимости служит отношение суммы площадей пиков всех компонентов (для керосина марки Т-1 от 5

до 46 минуты, РГ-1 от 10 до 42 минуты) к площади пика внутреннего стандарта (октадейтеро-нафталин). Регистрация хроматограмм проводится в режиме сканирования по полному ионному току.

Созданный подход для хромато-масс-спектрометрического определения ракетных керосинов совместно с ПФА образца почвы был использован для разработки методики измерения содержания ракетных керосинов РГ-1 и Т-1 в почве методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Предложенная методика характеризуется приемлемой правильностью, воспроизводимостью и точностью (табл. 3). Сходимость рассчитывали по данным трех результатов определения содержания керосинов в пробе, полученным в течение одного дня ($n = 3$). Внутрिलाбораторную прецизионность – полученным в течение 5 дней ($n = 5$). Данная методика используется Аналитическим центром МГУ для анализа образцов почв, отобранных на местах падения ступеней РН «Союз» и «Ангара».

Таблица 3. Характеристики хроматографического определения ракетных керосинов в почве методом ПФА ГХ-МС ($n = 3$, $P = 0.95$)

Марка керосина	ЛДОК*, мг/кг	Сходимость, % (s_r)	Внутрिलाбораторная прецизионность, % (s_R)	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг
РГ-1	50-500	12	14	100	110±11
Т-1	50-500	10	12	100	92±14

* – линейный диапазон определяемых концентраций

В случае аварийных ситуаций и проливов больших количеств топлив их содержание значительно превышает указанный в табл. 3 диапазон концентраций. Для определения содержания УВТ в таких случаях предложено использовать предварительную жидкостную экстракцию хлористым метиленом с последующим анализом экстракта методом ГХ-МС (регистрация хроматограмм в режиме сканирования в диапазоне m/z от 35 до 400). В ходе проведения экспериментальных исследований установлено, что 2 г образца почвы необходимо экстрагировать 10 мл хлористого метилена в течение 15 минут на ультразвуковой ванне (либо 30 минут на лабораторном шейкере, если содержание УВТ в образце превышает 10 г/кг извлечение необходимо проводить 100 мл экстрагента в аналогичных условиях). В табл. 4 приведено сравнение результатов определения ракетного керосина марки Т-1 в почвах предложенным выше способом и с помощью аттестованной методики определения НП в почвах методом ИК-спектроскопии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98). Полученные данные указывают на то, что предложенный способ определения УВТ, основанный на экстракции хлористым метиленом с

последующим анализом методом ГХ-МС, обладает более высокой точностью и лучшей воспроизводимостью результатов.

Таблица 4. Оценка правильности, сходимости и внутрилабораторной прецизионности определения ракетного керосина Т-1 с предварительной жидкостной экстракцией (n=3, P=0.95)

Метод определения	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Сходимость, % (s _r)	Внутрилабораторная прецизионность, % (s _R)
ИК-спектроскопия	500	650±160	22	28
	5000	6200±1500	22	28
ГХ-МС	500	550±100	15	18
	5000	5400±1000	13	16

Пятая глава диссертации посвящена разработке подходов к определению ракетных керосинов в воде.

Жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ). Установлено, что при использовании наиболее распространенного варианта определения УВ в водах, основанного на ЖЖЭ неполярным экстрагентом и упаривании растворителя в концентраторах Кудерна-Даниша, происходит потеря летучих компонентов ракетных керосинов. Применение для регистрации хроматограмм режима тандемной масс-спектрометрии позволило отказаться от упаривания и снизить нижнюю границу определяемых содержаний до требуемого уровня 0.005 мг/л. В качестве аналитического сигнала предложено использовать сумму площадей пиков основных компонентов, деленную на площадь пика внутреннего стандарта (2-фторбифенила) (табл. 2). Характеристики данного подхода представлены в табл. 5.

Таблица 5. Метрологические характеристики определения ракетных керосинов в воде при ЖЖЭ и анализе экстракта методом ГХ-МС/МС; оценка правильности данного подхода (n=3, P=0.95)

Марка керосина	ЛДОК, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Сходимость (n=3), % (s _r)	Внутрилабораторная прецизионность (n=5), % (s _R)
РГ-1	0.005-0.1	0.01	0.009±0.003	11-16	14-19
Т-1	0.005-0.1	0.01	0.0011±0.004	12-18	15-21

Анализ равновесной паровой фазы. Установлено, что определение ракетных керосинов в воде методом ГХ-МС в сочетании с ПФА можно проводить в диапазоне концентраций от 0.05 до 1.0 мг/л, регистрируя хроматограммы в режиме выделенных ионов (табл. 1). Для определения на уровне 1.0-100 мг/л

хроматограммы следует регистрировать в режиме сканирования всех ионов. Наличие специального оборудования, которое включает в себя установку для анализа равновесной паровой фазы и детектирование соединений в режиме тандемной масс-спектрометрии позволяет определять содержание ракетных керосинов в воде от 0.005 мг/л (условия детектирования представлены в табл. 2). Объем анализируемой пробы составляет 5 мл, объем вводимой паровой фазы 1 мл, термостатирование в течение 20 минут при 85 °С. Правильность и точность предложенного подхода проверена на примере анализа реальных объектов с добавкой керосинов методом «введено-найдено» (табл. 6). При регистрации хроматограмм во всех режимах наблюдается приемлемая правильность определения. А ПФА водного образца в сочетании с метод ГХ-МС/МС является высокочувствительным и селективным (рис. 5).

Таблица 6. Результаты определения ракетных керосинов в реальном объекте (n=3, P=0.95)

Марка керосина	Режим регистрации хроматограмм	ЛДОК, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Сходимость, % (s _r)
РГ-1	Тандемная масс-спектрометрия (ГХ-МС/МС)	0.005-0.05	0.01	0.011±0.003	14
Т-1		0.005-0.05	0.01	0.012±0.004	15
РГ-1	Выделенных ионов (ГХ-МС)	0.05-1	0.1	0.11±0.02	13
Т-1		0.05-1	0.1	0.10±0.02	13
РГ-1	Сканирования (ГХ-МС)	1-100	10	9.5±1.5	11
Т-1		1-100	10	11±2	12

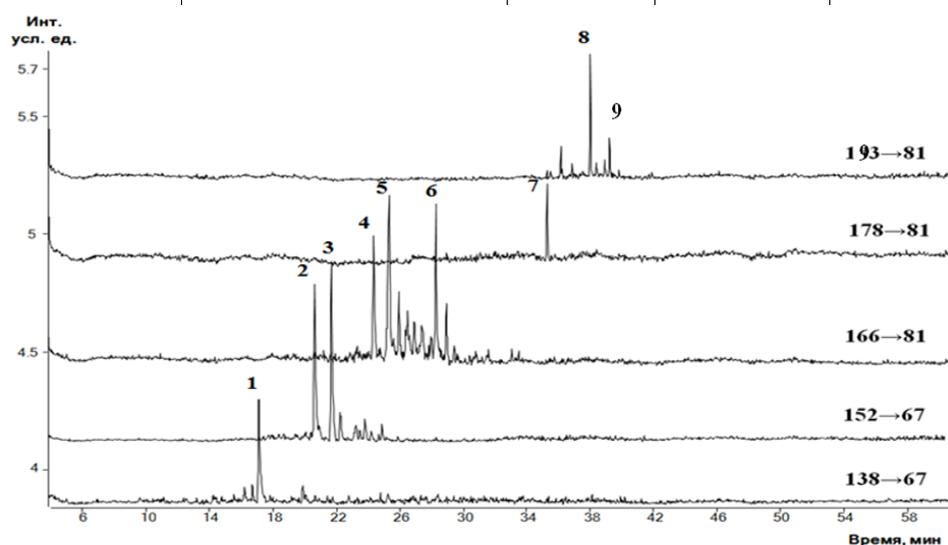


Рис.5. Хроматограмма образца озерной воды с добавкой керосина Т-1 с концентрацией 0.01 мг/л, ПФА и тандемное масс-спектрометрическое детектирование.

Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ).

Поскольку традиционный вариант жидкостной экстракции не позволяет добиться требуемого коэффициента концентрирования для определения низких содержаний ракетных керосинов методом ГХ-МС с регистрацией по выделенным ионам, то для решения данной задачи предложено использовать вариант ДЖЖМЭ. В ходе проведения исследования установлено, что качестве экстрагента следует использовать гексан (200 мкл), растворителя-диспергатора – тетрагидрофуран (1 мл), для эффективности разделения фаз к образцу добавлять 10 % (масс.) хлорида калия, а экстракцию проводить в течение 30 минут. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия и последующие детектирование в режиме регистрации выделенных ионов позволяет проводить определение ракетных керосинов в воде в диапазоне концентраций 0.005-0.05 мг/л (объем вводимой пробы 2 мкл). Для определения содержания ракетных керосинов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом служит отношение суммы площадей пиков основных компонентов ракетных керосинов (табл. 1) к площади пика внутреннего стандарта (октадецилтеронафталин m/z 136). Основные метрологические характеристики и оценка правильности разработанного подхода представлены в табл. 7.

Таблица 7. Метрологические характеристики определения ракетных керосинов в воде при ДЖЖМЭ и анализе экстракта методом ГХ-МС (n=3, P=0.95)

Марка керосина	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Сходимость, % (s_r)	Внутрилабораторная прецизионность, % (s_R)
РГ-1	0.01	0.012±0.003	14	18
	0.05	0.053±0.006	9	12
Т-1	0.01	0.013±0.005	16	20
	0.05	0.054±0.007	10	13

ТФЭ. перспективным вариантом создания способа высокочувствительного определения ракетных керосинов в природных и питьевых водах является использование предварительной ТФЭ с последующим анализом экстракта методом ГХ-МС. В ходе проведения исследований установлено, для концентрирования компонентов ракетных керосинов из объема пробы 200 мл следует использовать картридж Strata C18-E (1 мл, 100 мг), содержащий обращено-фазовый гидрофобизованный октадецилсиликагель. Наиболее подходящим растворителем для элюирования сорбированных компонентов является хлористый метилен

(0.5 мл). Использование данного варианта извлечения позволяет получить высокие коэффициенты концентрирования (около 400-500). Анализ полученного экстракта методом ГХ-МС при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов позволяет проводить определение содержание ракетных керосинов в диапазоне концентраций 0.005-0.1 мг/л (объем вводимой пробы 1 мкл). Для определения содержания ракетных керосинов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом служит отношение суммы площадей пиков основных компонентов ракетных керосинов (табл. 1) к площади пика внутреннего стандарта (2-фторбифенил m/z 172). На основании данного подхода разработана методика определения содержания ракетных керосинов РГ-1 и Т-1 в природных и питьевых водах с предварительной ТФЭ и последующим анализом методом ГХ-МС. Методика характеризуется приемлемой правильностью, точностью и воспроизводимостью (табл. 8) и используется Аналитическим центром МГУ для анализа образцов природных вод, отобранных в местах падения ступеней РН «Союз» и «Ангара».

Таблица 8. Проверка правильности разработанной методики (n=3, P=0.95), оценка сходимости (n=3) и внутрилабораторной прецизионности(n=5)

Марка ракетного керосина	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Сходимость, % (s_r)	Внутрилабораторная прецизионность, % (s_R)
Т-1	0.01	0.011±0.002	16	18
	0.05	0.047±0.006	12	14
РГ-1	0.01	0.009±0.002	15	19
	0.05	0.048±0.006	12	14

Шестая глава диссертации посвящена определению керосиновых топлив в растениях. На примере анализа газонной травы и побегов зерновых культур установлено, что растения способны накапливать керосиновые топлива из почв. Для определения керосинов в растениях предложено использовать предварительную ультразвуковую экстракцию метанолом с последующим ПФА экстракта методом ГХ-МС (регистрация хроматограмм в режиме выделенных ионов). *Условия проведения экстракции:* масса измельченного образца растений – 0.5 г, объем метанола – 5 мл, время экстракции на ультразвуковой ванне – 15 минут. *Условия проведения ПФА:* объем анализируемого образца – 1 мл

полученного экстракта и 4 мл деионизованной воды, температура нагрева пробы – 70 °С, время нагрева пробы – 20 минут, объем вводимой пробы – 1 мл. Условия масс-спектрометрического детектирования: регистрация в режиме выделенных ионов, для ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 согласно табл. 1, для авиационного керосина марки ТС-1 (m/z 57, 83, 91, 111, 142).

На хроматограммах экстрактов анализируемых образцов растений удалось обнаружить пики 5 веществ, соответствующих авиационному керосину ТС-1: *n*-декан (C_{10}), *n*-ундекан (C_{11}), *n*-додекан (C_{12}), *n*-тридекан (C_{13}), а также 2-метилнафталин (2-МН) (рис. 6). В экстрактах растений, загрязненным керосином Т-1 найдены компоненты с номерами 3-10, а керосином РГ-1: 2'-12' из табл. 1. Разработанный подход позволяет проводить определение керосиновых топлив в диапазоне концентраций 3-600 мг/кг. В табл. 9 представлены результаты определения содержания керосиновых топлив в образцах растений при различных уровнях загрязнения почв керосинами. Показано, что только небольшая часть добавленного топлива в почву усваивается ЗЧР (1-2 % от исходной загрузки), а содержание УВТ в образцах возрастает с увеличением добавки в почву.

Таблица 9. Результаты определения УВТ в образцах растений (n=3, P=0.95)

Авиационный керосин ТС-1				
Содержание в почве, г/кг	Без добавки	5	10	25
Содержание в растениях, мг/кг	< 3	19 ± 4	80 ± 14	130 ± 20
Сходимость (n=3), %	-	18	16	15
Внутрилабораторная прецизионность (n=5), %	-	22	20	18
Ракетный керосин марки Т-1				
Содержание в почве, г/кг	1	5	12.5	25
Содержание в растениях, мг/кг	18±4	27±6	82±9	120±13
Сходимость (n=3), %	14	13	11	11
Внутрилабораторная прецизионность (n=5), %	18	16	14	13
Ракетный керосин марки РГ-1				
Содержание в почве, г/кг	1	5	12.5	25
Содержание в растениях, мг/кг	12±3	25±5	60±8	110±12
Сходимость (n=3), %	14	14	12	10
Внутрилабораторная прецизионность (n=5), %	19	16	13	12

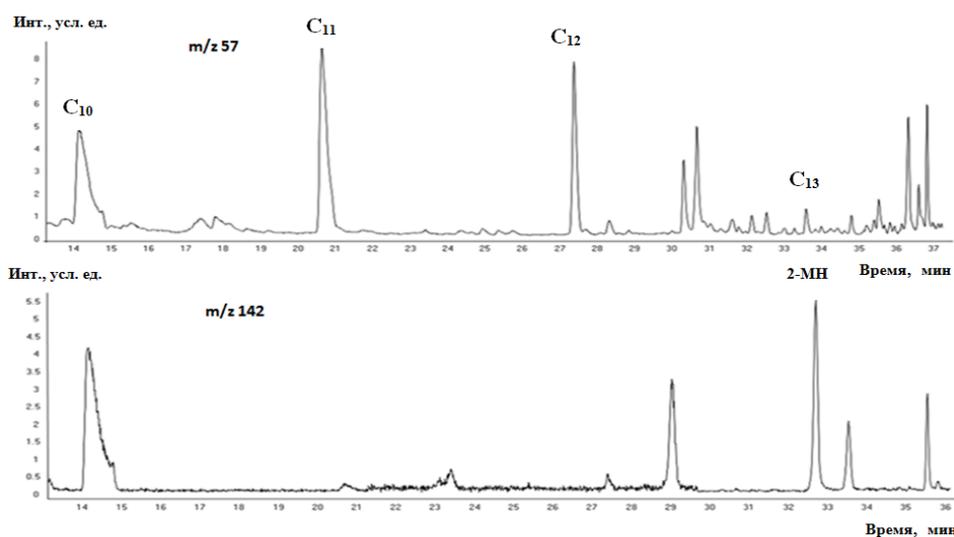


Рис. 6. Хроматограммы экстракта образца растений (газонной травы) (содержание керосина ТС-1 в почве 25 г/кг).

Седьмая глава диссертации посвящена разработке способов идентификации среднететучих УВТ и созданию алгоритмов, позволяющих надежно определять природу УВТ в ООС с учетом процессов трансформации. Установлено, что при анализе свежих проливов (0-2 дня) методом ГХ-МС (регистрация хроматограмм в режиме сканирования) надежным способом идентификации является метод «отпечатков пальцев». Данный вариант основан на сравнении общих профилей полученных хроматограмм с хроматограммами стандартных образцов УВТ, а также масс-фрагментограмм распределения отдельных классов УВ: *n*-алканов (m/z 85), изопреноидов (m/z 113) и циклогексанов (m/z 83).

Следующими вариантами идентификации УВТ является определение группового состава основных классов УВ, расчет и сравнение параметров R (соотношения изопреноидов: C₁₃-C₁₆ к C₁₈-C₂₀) и N (доля декалинов по отношению к суммарному содержанию нафталинов, тетралинов и декалинов) (табл. 10). Использование данных способов идентификации позволяет устанавливать природу УВТ: ракетный керосин Т-1, ракетный керосин РГ-1, авиационный керосин ТС-1, бензин, дизельное топливо (ДТ).

Таблица 10. Значение параметров R и N для разных типов УВТ (n=3, P=0.95)

Параметр идентификации	ДТ	Авиационный керосин ТС-1	Ракетный керосин Т-1	Ракетный керосин РГ-1
N	0.24±0.04	0.6±0.1	0.7±0.1	1.0±0.2
R	0.43±0.05	130±10	9±1	87±7

В работе изучен процесс трансформации УВТ в образцах почвы в реальных условиях в летний период. Протекание процессов трансформации УВТ приводит к изменению как общего профиля хроматограмм, индивидуальных масс-фрагментограмм, так и группового состава и представленных выше параметров. Таким образом, для надежной идентификации природы УВТ необходимо разработать алгоритм с учетом протекания процессов трансформации.

В результате исследование трансформации УВТ предложено выделить 5 основных классов УВ: алкилдекалины, ароматические соединения, циклоалканы (за исключением декалинов), изоалканы и *n*-алканы. Для определения класса предложено использовать наличие в полученных масс-спектрах характеристичных ионов согласно табл. 11. Установлено, что даже с учетом трансформации для каждого УВТ характерен свой диапазон содержания выбранного класса УВ (табл. 12).

Таблица. 11. Набор ионов (m/z), характеристичных для каждого класса соединений

Класс соединений	Характеристичные ионы (m/z)
<i>n</i> -Алканы	43, 57, 71, 85
Изоалканы+Изопреноиды	43, 57, 71, 85, 113, 183
Циклоалканы	55, 69, 83, 97
Ароматические соединения	91, 105, 119, 128, 141, 142, 155, 156, 170, 184
Алкилдекалины	67, 81, 95, 138, 152, 166, 193

Таблица. 12. Групповой состав основных классов соединений УВТ (доля площадей пиков, %)

Тип УВТ	Циклоалканы	Алкилдекалины	Изоалканы	<i>n</i> -Алканы	Ароматические соединения
Ракетный керосин марки Т-1	3-13	6-14	37-66	6-16	8-18
Ракетный керосин марки РГ-1	13-20	22-53	23-62	0-3	-
ДТ	7-9	0-1	40-50	38-46	7-13
Авиационный керосин	2-18	0-2	24-55	36-50	5-25
Бензины	0-1	-	0-17	0-1	53-97

Как было установлено при изучении состава данных топлив единственными биомаркерами, входящими в состав ракетных керосинов являются представители секвитерпанов (бициклические терпены, m/z 123, 193). Наиболее интенсивные пики соответствуют 2,3,3,7,7-пентаметилдекалину (А) и 2,2,3,7,7-пентаметилдекалину (Б) (структуру соединений определяли путем сравнения масс-спектров по библиотеке NIST Mass Spectral Library 2011 и по индексам удерживания, рис. 7).



Рис. 7. Биомаркеры, входящие в состав ракетных керосинов.

При регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов и тандемной масс-спектрометрии предложено использовать отношения площадей пиков 2-метилдекалина и 1-метилдекалина (параметр Dr), а также найденных в ракетных керосинах при изучении трансформации биомаркеров (параметр Sr). Данные биомаркеры также входят в состав дизельного топлива, содержатся в незначительных количествах в составе авиационного керосина и отсутствуют в бензинах. Установлено, что такие соотношения являются характеристичными для всех типов УВТ и сохраняются при протекании процессов трансформации (табл. 13).

Таблица. 13. Параметры идентификации природы УВТ при анализе водных образцов и растений

Параметр идентификации	Ракетный керосин Т-1	Ракетный керосин РГ-1	Авиационный керосин ТС-1	Дизельное топливо
Dr^{*}	0.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1
Sr'	2.1 ± 0.1	2.5 ± 0.2	-	1.1 ± 0.1
Dr	1.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.8 ± 0.1	1.2 ± 0.2
Sr	2.0 ± 0.1	2.5 ± 0.2	-	1.5 ± 0.1

* символ ' соответствует регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов

Также в данной главе описана возможность проведения идентификации УВТ с использованием одного из основных хемометрических методов анализа – метода главных компонент. На основании полученных данных и использовании

программного обеспечения MZmine2 разработан алгоритм, позволяющий путем преобразования хромато-масс-спектрометрических данных, и применения метода главных компонент проводить классификацию различных типов УВТ, близких по составу (ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1, авиационного топлива, дизельного топлива) с учетом протекания трансформации (рис. 8). На рис. 9 и 10 представлены алгоритмы идентификации природы УВТ в ООС. Идентификация природы УВТ при анализе образцов растений проводится аналогично водным образцам (регистрация хроматограмм в режиме выделенных ионов).

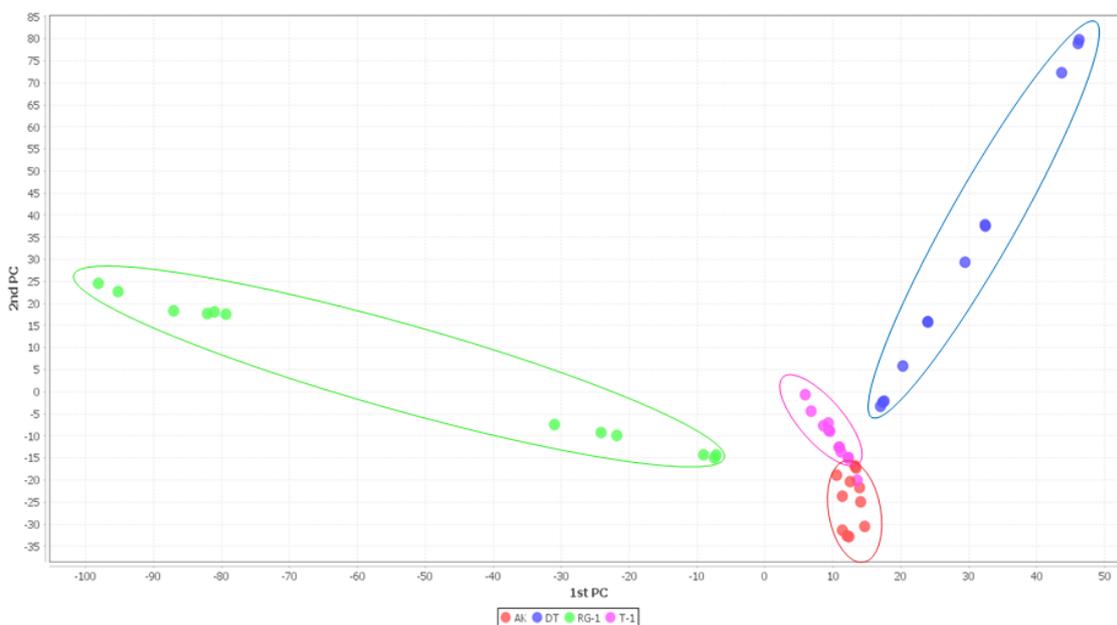


Рис. 8. Классификация УВТ с использованием метода главных компонент (зеленый – область ракетного керосина РГ-1, синий – дизельного топлива, красный – авиационного керосина ТС-1, розовый – ракетный керосин Т-1).



Рис. 9. Алгоритм идентификации природы УВТ при анализе водных образцов.



Рис. 10. Алгоритм идентификации природы УВТ при анализе образцов почв

Выводы

1. Установлены особенности масс-спектрометрического детектирования ракетных керосинов. Показана возможность определения ракетных керосинов при использовании детектирования в режиме выделенных ионов и тандемной масс-спектрометрии. Предложенный вариант с использованием тандемной масс-спектрометрии обеспечивает 10-кратное повышение чувствительности определения ракетных керосинов в ООС.
2. Предложены простые и экспрессные варианты пробоподготовки, обеспечивающие повышение чувствительности определения ракетных керосинов в водах: статический парофазный анализ, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция, жидкость-жидкостная и твердофазная экстракция.
3. Предложены новые подходы к определению ракетных керосинов в природных и питьевых водах, основанные на сочетании метода ГХ-МС с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией и твердофазной экстракцией, ГХ-МС/МС в сочетании с жидкостной экстракцией и парофазным анализом с минимально определяемой концентрацией от 0.005 мг/л (1/2 ПДК). Данные способы характеризуются высокой селективностью и более чувствительны, чем ранее известные варианты определения НП.

4. Разработаны способы определения содержания ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почве. Применение статического парофазного анализа и хромато-масс-спектрометрического анализа равновесной фазы в режиме сканирования по полному ионному току позволяет определять указанные типы топлив в диапазоне 50-500 мг/кг. Для определения в диапазоне 500-10 000 мг/кг предложено использовать предварительную жидкостную экстракцию ракетных керосинов из почв хлористым метиленом.
5. Установлено, что ракетные керосины способны накапливаться в растениях. Предложен подход к определению содержания ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 и других УВТ в зеленых частях растений. В основу данного варианта определения входит проведение ультразвуковой экстракции образца метанолом с последующим парофазным анализом экстракта методом ГХ-МС при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов (m/z : 67, 81, 85, 95, 113, 123, 136, 137, 138, 152, 166, 178 и 193).
6. В результате изучения трансформации УВТ в почве найдены соединения-маркеры, позволяющие оценить время попадания топлив в почву и проводить идентификацию природы топлива.
7. Предложен алгоритм идентификации типа УВТ в ООС. Данный алгоритм позволяет надежно устанавливать природу УВТ при использовании разработанных методик с учетом протекания процессов трансформации (изменением содержания и группового состава с течением времени).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Болотник Т.А., Смоленков А.Д., Ярцев С.Д., Шпигун О.А. Применение метода газовой хромато-масс-спектрометрии с предварительной дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией для определения низких содержаний ракетных керосинов в воде. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т 81, № 1-І. С. 6-11.
2. Болотник Т.А., Ярцев С.Д., Смоленков А.Д., Кречетов П.П., Шпигун О.А. Определение среднелетучих углеводородных топлив в растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии с парофазным анализом экстракта. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 10. С. 5-10.

3. Болотник Т.А., Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение ракетных керосинов в почвах методом статического парофазного анализа в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т 56, № 4. С. 212-220.
4. Болотник Т.А., Смирнов Р.С., Смоленков А.Д. Определение ракетных керосинов методом газовой хромато-масс-спектрометрии. / Материалы 2-ой Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 26-31 мая 2013 г. С. 83.
5. Balotnik T., Smolenkov A., Smirnov R., Shpigun O. Application of headspace analysis for the determination and identification of soil pollution by rocket kerosene. / Book of abstracts of 19th International Symposium on Separation Sciences «New Achievements in Chromatography», Poreč, Croatia, 25-28 September 2013. P. 59.
6. Balotnik T., Smolenkov A., Yartsev S., Shpigun O. Application of headspace analysis for the determination and identification of soil pollution by rocket kerosene and other semivolatile hydrocarbon fuels by gas chromatography-mass spectrometry. / Book of abstracts of 30th International Symposium on Chromatography «Communicating Separation Science for the Future», Salzburg, Austria, 14-18 September 2014. P. 63.
7. Болотник Т.А., Смоленков А.Д., Ярцев С.Д., Шпигун О.А. Новые подходы к высокочувствительному определению ракетных керосинов в природных и питьевых водах. / 4-я Республиканская конференции по аналитической химии с международным участием "Аналитика РБ-2015", Минск, Беларусь, 2015.

Авто выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., А.Д. Смоленкову за участие и помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследования; д.х.н., проф. О.А. Шпигуну и д.х.н., проф. А.В. Пирогову за консультацию по тематике работы; студентам С. Ярцеву, Ю. Тимченко и И. Плющенко, компании Agilent Technologies за предоставленное оборудование; всем членам лаборатории хроматографии за помощь в работе.