

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



БОЛОТНИК ТИМОФЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Специальность – 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
докт. хим. наук, в.н.с. Смоленков А.Д.

Москва – 2017

Оглавление

Список используемых сокращений	6
Введение	7
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1. Состав и физико-химические свойства углеводородных топлив.....	12
1.2. Экологические аспекты загрязнения углеводородами ООС	14
1.3. Сравнительная характеристика стандартизованных методов определения НП в ООС	19
1.4. Хроматографические методы определения углеводородов в ООС	22
1.4.1. Определение углеводородов в почве	22
1.4.2. Определение углеводородов в воде	31
1.4.3. Определение углеводородов в растениях.....	43
1.5. Способы идентификации углеводородных топлив	45
1.5.1. Метод «отпечатков пальцев».....	46
1.5.2. Фракционный состав	47
1.5.3. Распределение н-алканов	48
1.5.4. Распределение изоалканов.....	49
1.5.5. Распределение ароматических и полиароматических углеводородов	50
1.5.6. Содержание биомаркеров	51
1.5.7. Применение ГХ-МС для идентификации углеводородных топлив	52
1.5.9. Применение методов математической статистики для идентификации углеводородных топлив	54
Глава 2. Условия и техника эксперимента.....	56
2.1. Реактивы, материалы и оборудование	56
2.2. Техника эксперимента	58
2.2.1. Процедуры пробоподготовки водных образцов.....	58
2.2.2. Процедуры пробоподготовки образцов почв.....	60
2.2.3. Процедуры пробоподготовки растений.....	61
2.2.4. Условия газохроматографического разделения	62
2.2.5. Условия масс-спектрометрического детектирования	63
Глава 3. Выбор условий хромато-масс-спектрометрического определения основных компонентов углеводородных топлив	64

3.1. Условия газохроматографического разделения углеводородных топлив.....	64
3.2. Выбор условий масс-спектрометрического детектирования в режиме выделенных ионов	66
3.3. Выбор условий масс-спектрометрического детектирования в режиме тандемной масс-спектрометрии	68
3.3.1. Выбор энергии соударения.....	69
3.3.2. Выбор времени регистрации данных.....	70
3.4. Выбор условий парофазного анализа для определения ракетных керосинов .	71
3.5. Выбор внутренних стандартов.....	74
Глава 4. Разработка способов определения ракетных керосинов в почве.....	77
4.1. Жидкостная экстракция.....	77
4.1.1. Жидкостная экстракция метанолом	77
4.1.2. Анализ равновесной паровой фазы.....	81
4.1.3. Жидкостная экстракция неполярным экстрагентом	89
Глава 5. Разработка способов определения ракетных керосинов и других УВТ в природных и питьевых водах	94
5.1. Жидкость-жидкостная экстракция хлористым метиленом.....	94
5.1.1. Оценка метрологических характеристик масс-спектрометрического детектора.....	94
5.1.2. Упаривание растворителя	95
5.2. Анализ равновесной паровой фазы	97
5.3. Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция	99
5.3.1. Выбор экстрагента	99
5.3.2. Выбор растворителя-диспергатора	100
5.3.3. Оптимизация объема экстрагента	101
5.3.4. Оптимизация объема растворителя-диспергатора и влияние добавки соли	102
5.3.5. Оптимизация времени проведения экстракции	102
5.3.6. Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах	103
5.4. Твердофазная экстракция	105

5.4.1. Выбор природы сорбента.....	105
5.4.2. Выбор природы растворителя	107
5.4.3. Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах	107
Глава 6. Разработка способов определения ракетных керосинов и других УВТ в растениях	110
6.1. Определение основных компонентов авиационного керосина	110
6.2. Анализ равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемым образцом	112
6.3. Ультразвуковая экстракция метанолом с последующим парофазным анализом экстракта.....	112
6.4. Выбор условий проведения экстракции	113
6.5. Выбор условий проведения парофазного анализа	114
6.6. Оценка метрологических характеристик и анализ реальных образцов.....	115
Глава 7. Критерии идентификации углеводородных топлив.....	120
7.1. Исследование профиля хроматограмм («метод отпечатков пальцев») и поиск основных компонентов углеводородных топлив	120
7.2. Идентификация с использованием масс-фрагментограмм	124
7.3. Исследование группового состава углеводородных топлив	127
7.4. Применение классификационных критериев и диагностических соотношений	129
7.5. Соединения-маркеры и их диагностические соотношения	131
7.6. Трансформация углеводородных топлив.....	136
7.6.1. Исследование трансформации углеводородных топлив в почвах.....	136
7.6.2. Зависимость концентрации углеводородных топлив в почве от времени пролива.....	141
7.6.3. Оценка времени попадания углеводородных топлив в ООС	142
7.7. Применение хемометрических методов для идентификации углеводородных топлив	145
7.8. Алгоритм идентификации углеводородных топлив в ООС	146
7.8.1. Идентификация углеводородных топлив при анализе образцах почв....	146

7.8.2. Идентификация углеводородных топлив при анализе водных образцов	148
7.8.3. Идентификация углеводородных топлив при анализе образцов растений	149
Выводы	150
Литература.....	152

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Сокращение	Расшифровка сокращения (аббревиатуры)
ВС	– внутренний стандарт
ГХ	– газовая хроматография, газохроматографический
ЖЖЭ	– жидкость-жидкостная экстракция
ЗЧР	– зеленые части растений (листья, побеги и т.д.)
ЛДОК	– линейный диапазон определяемых концентраций
ЛОС	– летучие органические соединения
МГК	– метод главных компонент
МС	– масс-спектрометрия, масс-спектрометрическое детектирование
НП	– нефтепродукты
ОДС	– октадецилсиликагель (силикагель, поверхностно модифицированный группами С18)
ОДУ	– ориентировочный допустимый уровень
ООС	– объекты окружающей среды
ПДК	– предельно-допустимая концентрация
ПДМС	– полидиметилсилоксан
ПИД	– пламенно-ионизационный детектор
ПФА	– парофазный анализ
РН	– ракета-носитель
ТФМЭ	– твердофазная микроэкстракция
ТФЭ	– твердофазная экстракция
УВ	– углеводороды
УВТ	– углеводородное топливо
УЗ	– ультразвуковая обработка

ВВЕДЕНИЕ

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 аналиты 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.

6. Изучение процессов накопления керосиновыми топливами растениями и разработка подходов к их определению в этих объектах.

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

6. 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 Т-1 и РГ-1 в воде от 0.005 мг/л (1/2 ПДК) в сочетании с 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 надежно 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 ракет-носителей.
4. Изучен процесс трансформации ракетных керосинов и других среднетечучих 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 ГХ-МС/МС с жидкостной экстракцией и парофазным анализом.
3. Условия извлечения ракетных керосинов из ООС, обеспечивающие повышение чувствительности, и сочетающиеся с применением газовой хромато-масс-спектрометрии.
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 типа 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, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 160 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 58 таблиц. В списке цитируемой литературы 130 публикаций.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Состав и физико-химические свойства углеводородных топлив

Помимо основных аналитов (ракетных керосинов) в рамках данной работы следует рассмотреть также те топлива, которые имеют близкие температуры кипения к ракетным керосинам и активно используются в быту и промышленности: бензины, авиационное топлива, дизельное топлива (табл. 1). Разумность этого подхода подтверждает и выбор метода анализа – газовой хроматографии, где времена удерживания зависят от температур кипения разделяемых компонентов. Условия газовой хроматографии позволяют зарегистрировать углеводороды (УВ) с температурой кипения вплоть до 450 °С. В результате хроматограммы анализируемых топлив могут быть зарегистрированы в идентичных условиях и использованы в дальнейшем для идентификации, а также качественного и количественного анализа.

Таблица. 1. Интервалы температур кипения, характерные для разных типов УВТ [1].

Тип топлива	Диапазон температуры кипения, °С	Диапазон содержания <i>n</i> -алканов
Бензин	30-200	C ₃ -C ₁₀
Лигроин	100-200	C ₅ -C ₁₀
Керосины/авиационное топливо	150-250	C ₆ -C ₁₅
Дизельное топливо/масла	160-400	C ₈ -C ₂₄
Мазут	315-540	C ₁₀ -C ₄₀

Бензиновые топлива. Бензин – самый потребляемый и распространенный продукт переработки нефти; из сырой нефти производится до 50% бензина. Прямогонные бензины содержат большое количество *n*-алканов, имеющих низкое октановое число. При крекинге образуется дополнительное количество ароматических соединений благодаря циклизации алканов и дегидрированию циклоалканов. Кроме того, в крекинг-бензинах содержится от 15 до 25% олефинов, которые отсутствуют в нефти. Таким образом, бензины в зависимости от процесса их получения и октанового числа имеют разное процентное соотношение для каждой из вышеперечисленных групп веществ. Бензины классифицируются по

разным признакам, включая интервалы температур кипения, октановое число, содержание серы [2].

Авиационное топливо. К авиационным топливам относятся авиационные бензины и реактивные топлива. Авиационные бензины получают главным образом из бензиновых фракций путём прямой перегонки нефти, каталитического крекинга или риформинга. Классификация авиационных топлив основывается на их антидетонационных свойствах, выраженных в октановых числах и в единицах сортности.

Реактивные топлива на 96-99 % состоят из УВ, в составе которых различают три основные группы – парафиновые, нафтеновые и ароматические. Содержание каждой из этих групп в составе топлива определяется природой нефти и технологией его производства. Основными сортами отечественных реактивных топлив являются ТС-1, РТ и Т-6. Топливо ТС-1 является массовым реактивным топливом для дозвуковой авиации и сверхзвуковой авиации с ограниченной продолжительностью сверхзвукового полёта. Топливо РТ полностью удовлетворяет эксплуатационным требованиям, предъявляемым к топливу ТС-1, и может применяться вместо него. Топливо Т-6 – используется на высокоскоростных самолётах с большой продолжительностью сверхзвукового полёта [2].

Ракетные керосины. Значительный класс горючих составляющих ракетных топлив представляют собой УВТ, в частности ракетные керосины марок Т-1 и РГ-1. Данный класс УВТ используется в качестве горючей составляющей двухкомпонентных топлив, где окислителем служит жидкий кислород.

Керосин Т-1 – продукт прямой перегонки малосернистых нефтей с пределами выкипания 130-280 °С. Ракетный керосин Т-1, как и большинство керосинов, представляет собой смесь предельных УВ линейного и циклического характера с содержанием ароматических соединений не более 20% (табл. 2).

Таблица 2. Усредненный групповой состав ракетного керосина марки Т-1

Характеристики состава	Группы углеводородов			
	Алканы	Циклоалканы	Арены	Олефины
Содержание, % масс.	~30-50	~40-60	15-20	1.0-1.5

Керосин РГ-1 практически не отличается от продукта Т-1 по внешним признакам (бесцветная или слегка желтоватая жидкость с запахом нефтепродуктов), но имеет существенно иной групповой состав (табл. 3).

Таблица 3. Усредненный групповой состав керосина марки РГ-1

Характеристики состава	Группы углеводородов			
	Алканы	Циклоалканы	Арены	Олефины
Содержание, % масс.	~25-30	~70	<5	отсутствуют

В керосине РГ-1 очень мало содержание ароматических УВ и практически отсутствуют олефины; в связи с этим получается несколько большим соотношение Н/С. Данное топливо обладает такими достоинствами, как значительно более высокая термоокислительная стабильность, соответственно лучше охлаждающие свойства; лучше кинетические свойства в процессе горения. В энергетическом отношении топлива Т-1 и РГ-1 практически равноценны. Другие эксплуатационные характеристики горючего РГ-1 аналогичны характеристикам Т-1. Стоимость его примерно в полтора раза выше [3].

Дизельное топливо. Дизельное топливо является сложной смесью парафиновых (30-60%), нафтеновых (20-40%) и ароматических (10-20%) углеводородов и их производных средней молекулярной массы 110-230, выкипающих в пределах 170-380 °С.

Для быстроходных дизелей в СНГ выпускают топливо трех марок: летнее (Л) – для эксплуатации при плюсовой температуре окружающего воздуха; зимнее (З) – рекомендуемое при температуре до -20 °С; арктическое (А) – для температур до -50 °С. Все указанные марки производятся как из сернистых, так и из малосернистых нефтей [2].

1.2. Экологические аспекты загрязнения углеводородами ООС

УВ являются одним из основных и наиболее часто встречающихся загрязнителей окружающей среды. Разнообразны источники поступления УВ в окружающую среду: аварийные разливы при добыче, транспортировке и хранении топлива, прорывы нефтепроводов и нефтехранилищ, нарушения технологических процессов и недостаточная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих

предприятий, заправка двигателей, а также выброс в воздух несгоревших компонентов топлива от двигателей внутреннего сгорания.

Некоторые количества УВ образуются в воде или поступают в нее в результате выделений растительными и животными организмами и их посмертного разложения. Все эти процессы создают углеводородный фон, иногда даже превышающий величину ПДК [4].

При попадании в воду УВ придают ей резкий специфический запах, ощущаемый при концентрации 0.1 мг/л. Все УВ отрицательно влияют на изменение органолептических свойств воды и процессы естественного самоочищения водоемов, вызывая увеличение биохимического потребления кислорода и торможения процессов нитрификации. Пороговые концентрации в воде по органолептическому показателю для керосинов составляют около 0.03 мг/л [5].

УВ химически устойчивы в воде, при низких концентрациях (до 20 мг/л), наблюдается их биодеструкция. С ростом концентрации загрязнителя стабильность повышается, причем наблюдается зависимость от щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных параметров вод, в которых протекает деструкция. Например, в озерных или слабопроточных водах с пониженным содержанием растворенного кислорода и низким рН стабильность УВ падает [6].

Легкие УВТ (например, бензин) частично растворяются в воде, но большая их часть образует с водой эмульсии, а тяжелые НП (минеральные масла и смазки) попадают на дно водоемов и накапливаются в донных осадках, что изменяет состояние окружающей среды и негативно влияет на растительность и микрофлору.

ПДК керосина согласно ГН 2.1.5.1315-03 составляет 0.01 мг/л для воды хозяйственно-бытового назначения, 0.05 мг/л для воды водоемов рыбохозяйственного назначения, аналогичные нормативы для НП составляют 0.1 мг/л [7]. Существующие методики позволяют проводить определения НП в воде начиная от 0.02-0.1 мг/л, причем, большинство из них являются непригодными для определения такого класса НП, как ракетные керосины (низкая селективность и чувствительность).

Ориентировочным допустимым уровнем (ОДУ) содержания НП в почвах предлагается считать нижний допустимый уровень загрязнения, при котором в данных природных условиях почва в течение одного года восстанавливает свою

продуктивность, а негативные последствия для почвенного биоценоза могут быть самопроизвольно ликвидированы. Предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению общего (валового) содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории. При этом, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НП в почве составляет около 40 мг/кг, а для нефтедобывающих районов – 100 мг/кг.

Концентрации НП до 100 мг/кг сухой почвы экологической опасности для окружающей среды не представляют, т.к. даже бóльшие количества нефтепродуктов (до 500 мг/кг) без вредных последствий будут переработаны почвенными микроорганизмами. Сильно загрязненные грунты (концентрации НП более 5000 мг/кг) подлежат санации [8]. В России нормативы по содержанию НП в почве на федеральном уровне отсутствуют и установлены только региональные значения.

УВТ представляют собой сложные смеси различных по природе компонентов, концентрации которых различаются на несколько порядков. В объектах окружающей среды под действием физических, химических и биологических процессов происходит трансформация топлив. Поэтому задачи их определения в водах, почвах, воздухе и растительном материале исключительно сложные. Для их решения привлекают самые разнообразные методы предварительного выделения, разделения, концентрирования и конечного определения.

Преобразование УВ, поступивших в почву происходит сравнительно медленно и слабо зависит от конкретной природной обстановки [9]. При поступлении на поверхность почвы УВ включаются в цикл физических, химических и физико-химических превращений, обусловленных процессами миграции и трансформации загрязнителей в различных природных средах. Они стабильны в почве и сохраняются длительное время. После пролива топлива на песчаную почву его содержание может быть обнаружено даже через 2 года: в гумусовом горизонте на глубине 0-25 см на уровне концентрации до 990 мг/кг; в горизонте «В» (на глубине 25-50 см) – 5400 мг/кг.

Процесс трансформации УВ происходит в несколько этапов. На первом этапе деградации (первые несколько месяцев) УВ подвергаются физико-химическому разрушению, дегазации, ультрафиолетовой деструкции. В этот период их содержание в верхних почвенных горизонтах уменьшается почти наполовину. В

результате этих процессов меняется состав исходного сырья, уменьшается содержание метаново-нафтеновых компонентов, возрастает доля смолистых веществ и высококипящих фракций, деятельность микроорганизмов подавлена.

Второй этап, продолжающийся в среднем 3-4 года, характеризуется высокой микробиологической активностью. Время деструкции УВ зависит от их концентрации в почвах и может составлять годы и десятилетия. В результате микробиологической деструкции происходит трансформация исходного состава загрязнителя, частичная его утилизация и разложение до конечных продуктов. Составляющие топлива, относящиеся к разным классам соединений, разлагаются с разной скоростью. Компоненты нефти и, соответственно, топлива на ее основе различаются по подвижности и токсичности. Тяжелые фракции слабо подвижны в почвах, в отличие от легких, например, бензина, который перемещается в почвах в полтора раза быстрее, чем вода [10].

Под действием силы тяжести происходит миграция вглубь от источника загрязнения. Потери также происходят за счет удаления легколетучих компонентов и миграции ряда соединений вместе с подземными водами. Глубина возможного просачивания УВ не зависит от принадлежности к определенным почвенным зонам и варьируется от 1.5 до 2.0 м. Накопление нефти в почвах обычно происходит на геохимических барьерах [11, 12, 13]. При этом отмечаются кардинальные изменения воздушного и водного режима почв, загрязненных нефтепродуктами [14]. В табл. 4 представлена очередность изменения состава для бензинов и дизельного топлива.

Таблица. 4. Степень превращения различных УВТ при трансформации [15].

Тип топлива		Порядок	Состав фракции	↑ Увеличение степени разложения
Бензины	Дизельное топливо			
↓	↓	1	Удаляются легколетучие <i>n</i> -алканы	
		2	Удаляются среднелетучие <i>n</i> -алканы, олефины, бензол и толуол	
		3	Удаляются 90% <i>n</i> -алканов	
		4	Удаляются алкилциклоалканы, алкилбензолы. Остаются изотерпеноиды и C ₁ -нафталины	
		5	Удаляются изотерпеноиды, C ₁ -нафталины, бензотиофен и алкилбензотиофены. Остаются C ₂ -нафталины	
		6	Остаются фенантрены, дибензотиафены и другие полиароматические углеводороды	
		7	Удаляются стераны регулярного строения	
		8	Присутствуют трициклы, дистераны и ароматические стераны	

Таким образом, попадание различных типов УВ (УВТ) в окружающую среду, в том числе ракетных керосинов, сильно влияет на ее состав и свойства. Поэтому важной задачей является проведения экологического мониторинга территорий, подверженных попаданию ракетных керосинов и других УВТ. Для правильности оценки экологического состояния ООС необходимо использовать методики, обладающие высокой чувствительностью и селективностью, а также позволяющие определить источник загрязнения.

1.3. Сравнительная характеристика стандартизованных методов определения НП в ООС

Определение НП в ООС можно осуществлять дифференциальными (хроматография, хромато-масс-спектрометрия) или интегральными (гравиметрия, УФ- и ИК-спектрофотометрия, люминесценция) методами (табл. 5 и 6). Интегральные методы проще и дешевле, однако, ни один из перечисленных интегральных методов не позволяет получить полную картину качественного состава УВ.

Таблица 5. Методики определения НП, применяемые в качестве стандартизованных методик на территории РФ, для анализа вод

№	Нормативный документ	Пробоподготовка	Диапазон определяемых концентраций	Источник литературы
1	ПНД Ф 14.1:2:4.5-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии	Экстракция CCl_4 (45 мл), очистка экстракта, время анализа 1 ч 20 мин	0.05-50 мг/л	[16]
2	ПНД Ф 14.1:2.62-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах со спектрофотометрическим окончанием	Экстракция хлороформом или CCl_4 (20 мл), очистка экстракта, время анализа 1 ч 20 мин	0.02-2.0 мг/л	[17]
3	ПНД Ф 14.1:2.116-97 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод (гравиметрический метод)	Экстракция хлороформом или CCl_4 (120 мл), очистка экстракта, время анализа 3 ч 30 мин	0.3-0.9 мг/л (природные воды) 0.3-50 мг/л (сточные воды)	[18]
4	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом	Экстракция гексаном (15 мл), очистка экстракта, время анализа 10 мин	0.005-50 мг/л	[19]
5	ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратомеров серии КН	Экстракция CCl_4 (10 мл), очистка экстракта, время анализа около 30 мин	0.02-2.0 мг/л	[20]
6	ПНД Ф 14.1:2:4.272-2012 Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН	Экстракция CCl_4 (30 мл), очистка экстракта, время анализа около 30 мин	0.05-1000 мг/л	[21]

Таблица 5. Методики определения НП, применяемые в качестве стандартизованных методик на территории РФ, для анализа вод (продолжение)

№	Нормативный документ	Пробоподготовка	Диапазон определяемых концентраций	Источник литературы
7	РД 52.24.476-2007 Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом	Экстракция CCl_4 (20 мл), очистка экстракта, время анализа 25 мин	0.04-2.0 мг/л	[22]
8	МУК 4.1.1013-01 Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде (ИК-фотометрия)	Экстракция CCl_4 (15 мл), очистка экстракта, время анализа 50 мин	0.02-2.0 мг/л	[23]
9	МУК 4.1.1262-03 Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования	Экстракция гексаном (10 мл), очистка экстракта, время анализа 10 мин	0.005-50 мг/л	[24]
10	ГОСТ 31953-2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии	Экстракция гексаном (4 (50) мл), очистка экстракта, время анализа 2 ч	от 0.02 мг/л	[25]
11	ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов (ИК-спектрометрический метод)	Экстракция хладоном 113 или CCl_4 (40 мл), очистка экстракта, время анализа 45 мин	0.05-50 мг/л	[26]

Таблица 6. Методики определения НП, применяемые в качестве стандартизованных методик на территории РФ, для анализа почв

№	Нормативный документ	Пробоподготовка	Диапазон определяемых концентраций	Источник литературы
1	ПНД Ф 16.1:2.21-98 Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом	Экстракция хлороформом (15 мл), гексан (15 мл), очистка от полярных примесей, время анализа 45 мин	5-20000 мг/кг	[27]
2	ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Методика измерения массовой доли нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом ИК-спектromетрии	Экстракция CCl ₄ (40 мл), очистка экстракта, время анализа 3 ч	50-100000 мг/кг	[28]
3	ПНД Ф 16.1.41-2004 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом	Экстракция хлороформом (70 мл), гексан (20 мл), очистка от полярных примесей, время анализа 1 ч 30 мин	20-50000 мг/кг	[29]
4	РД 52.18.647-2003 Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом	Экстракция хлороформом (95 мл), гексан (25 мл), очистка от полярных примесей, время анализа 1 ч 10 мин	20-500000 мг/кг	[30]
5	РД 52.18.575-96 Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектromетрии. Методика выполнения измерений	Экстракция CCl ₄ (25 мл), очистка экстракта, время анализа 6 ч 20 мин	25-950 мг/кг	[31]
6	ГОСТ Р 54039-2010 Качество почв. Экспресс-метод спектроскопии в ближней ИК области для определения содержания нефтепродуктов	Измерение интенсивности оптического излучения, отраженного от исследуемого образца в ИК области (800-2400 нм), время анализа 15 мин	0.1-10%	[32]

Стоит отметить, что из всех вышеперечисленных методик определения НП в воде только методики [19, 24], основанные на флуориметрическом детектировании полиароматических соединений, декларируют возможность определения нефтепродуктов на требуемом уровне концентраций для керосиновых топлив (от 0.005 мг/л). Однако ракетные керосины представлены в основном насыщенными углеводородами, а обеспечивающие флуоресценцию полиароматические соединения присутствуют в малом количестве. Таким образом, использование данных методик для определения такого класса УВТ как ракетные керосины является невозможным. Кроме того, методики определения НП в ООС, основанные на гравиметрии, УФ-

спектрофотометрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании неполярных и малополярных УВ. Однако с помощью этих методов нельзя идентифицировать как индивидуальные углеводороды, так и тип топлива в целом [33]. Такую задачу решают с помощью газовой хроматографии, которая является самым эффективным методом определения УВ, и позволяет устанавливать источник их поступления в окружающую среду.

1.4. Хроматографические методы определения углеводородов в ООС

Хроматография является дифференциальным методом анализа, позволяющим устанавливать суммарное или индивидуальное содержание УВ. Метод ГХ является наиболее подходящим для определения состава ракетных керосинов и других среднетлетучих УВТ. Данный метод основан на разделении углеводородов, предварительно извлеченных из пробы с использованием различных вариантов экстракции и концентрирования, на неполярной фазе в режиме программирования температуры с последующим подходящим вариантом детектирования (в основном масс-спектрометрическим (МС) или пламенно-ионизационным (ПИД)). С увеличением температур кипения времена удерживания возрастают, что позволяет разделять область хроматограммы на диапазоны времен удерживания, соответствующие легким, средним и тяжелым УВТ. В дальнейшем по положению пиков в определенной области на хроматограмме можно провести отнесение исследуемого нефтепродукта к соответствующей фракции [34].

1.4.1. Определение углеводородов в почве

Сложность определения различных веществ в почве связана с сильным влиянием матричных компонентов (органической и минеральной составляющей) на извлечение и точность определения аналитов, а также неоднородностью образцов. Ниже описаны наиболее часто встречающиеся варианты извлечения и определения УВ в почвах.

В работе [35] проведено сравнение определения общего содержания УВ, входящих в состав бензинов, керосинов, авиационного, дизельного топлива и смазочных масел в почвах методами ГХ-ПИД и ИК-спектроскопии. Показано на примере реальных и стандартных образцов, что метод ИК-спектроскопии хоть и

является более экспрессным, но дает завышенное содержание УВ, что связано с измерением фонового сигнала почвы, также данный метод позволяет определять только общее содержание углеводов. Метод ГХ-ПИД позволяет определять летучие и среднелетучие УВ вследствие более высоких экстракционных свойств хлористого метилена по сравнению с фреоном-113. Применение ультразвуковой обработки при экстракции указанными растворителями позволяет проводить извлечение в течение 3 минут, устранения мешающего влияния полярных соединений осуществляется добавлением в экстракт 3 г силикагеля и перемешиванием на магнитной мешалке в течение 5 минут. В случае использования метода ГХ-ПИД данный способ позволяет проводить определение суммарного содержания УВ без проведения дополнительного концентрирования начиная от 500 мг/кг.

Несмотря на большое количество работ, посвященных определению УВ и различных НП в почвах, не существует универсального метода, удовлетворяющего требованиям доступности, безопасности, высокой экспрессности и точности, а также позволяющего устанавливать тип УВТ. Основными методами для извлечения УВ являются: жидкостная экстракция в различных вариантах (таблица 7), парофазный анализ (статический и динамический варианты), твердофазная микроэкстракция.

1.4.1.1. Жидкостная экстракция

Самым распространенным методом извлечения углеводов из почв является жидкостная экстракция подходящими растворителями. В литературе описано большое количество способов проведения экстракции из-за широкого выбора растворителей под различные компоненты и методы анализа. Наиболее распространенные способы извлечения ПАУ из почвы представлены в табл. 7. После извлечения обычно следует процедура очистки полученного экстракта от мешающих определению компонентов на картриджах или колонках с сорбентом (обычно силикагель, флорисил, оксид алюминия) с небольшой добавкой сульфата натрия для защиты поверхности сорбента от влаги. Объемы растворителей для кондиционирования зависят от размера картриджа (массы сорбента).

Заключительным этапом является концентрирование пробы, обычно путем упаривания растворителя. Далее подготовленный экстракт анализирует методом ГХ с использованием масс-спектрометрического или пламенно-ионизационного детектора.

Существует большое количество методик определения УВ различного состава в почве, основанных на проведении вариантов жидкостной экстракции. Так стандарт ИСО 16703:2004 (СТБ 17.13.05-21-2011) [36] устанавливает метод определения суммарного содержания УВ в пробах почвы методом газовой хроматографии. Стандарт применяется при определении всех углеводородов с диапазоном кипения от 175 °С до 525 °С: *n*-алканов от C₁₀H₂₂ до C₄₀H₈₂, *изо*-алканов, циклоалканов, алкилбензолов, алкилнафталинов и полициклических ароматических соединений. Метод основан на проведении жидкостной ультразвуковой экстракции смесью ацетон - *n*-гептан из навески почвы, очистке от полярных соединений на колонке с флорисилом и последующим ГХ анализом с ПИД. Данный метод применим для определения суммарного содержания УВ в диапазоне от 100 до 10000 мг/кг.

В монографии [37] описаны методики определения УВТ, содержащие в своем составе соединения с температурами кипения, соответствующими диапазону *n*-алканов: C₇-C₃₀. Для определения среднелетучих УВТ в почве (бензинов, авиационного и дизельного топлива) предложено использовать ультразвуковую экстракцию дихлорметаном, а для высококипящих топлив (масел и мазутов) – экстракцию в аппарате Сокслета. При определении средне- и высококипящих топлив используют дополнительное упаривание полученных экстрактов в аппарате Кудерна-Даниша. Очистку экстрактов проводят на колонке с силикагелем. Данная методика позволяет проводить определение методом ГХ-ПИД для бензинов (легколетучих топлив) начиная от 20 мг/кг, дизельного топлива – от 50 мг/кг, а высококипящих топлив (масел) – от 100 мг/кг. Применение ультразвуковой экстракции метанолом с последующим использованием динамического парового анализа позволяет повысить чувствительность определения для летучих углеводородных топлив в 4 раза.

Таблица 7. Основные методы экстракции ПАУ из почв

Название	Пробоподготовка	Длительность, ч	Литература
Традиционный вариант жидкостной экстракции	<i>Навеска образца</i> – 10 г, экстракция – 100 мл ацетона и 50 мл петролейного эфира при интенсивном встряхивании в течение 15 минут. Удаление ацетона, концентрирование петролейного эфира, очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия.	0.5	[38]
Экстракция в аппарате Сокслета	<i>Навеска образца</i> – 20 г, экстракция – 160 мл смеси гексана, ацетона и толуола (10:5:1 об.). Концентрирование экстракта и очистка на колонке с силикагелем.	18	[39]
Ультразвуковая экстракция	<i>Навеска образца</i> – 20 г, экстракция – 100 мл смеси гексана, ацетона и толуола (10:5:1 об.) (или хлористый метилен) в течение 30 минут. Концентрирование экстракта и очистка на колонке с силикагелем.	0.5	[40, 41, 42]
«Быстрая» экстракция	<i>Навеска образца</i> – 20 г, экстракция – 100 мл смеси гексана, ацетона и толуола (10:5:1 об.) при 100 °С и 13.8 МПа в течение 5 минут. Концентрирование экстракта и очистка на колонке с силикагелем	0.2	[43]
Сапонификация	<i>Навеска образца</i> – 2.5-7.5 г, экстракция – 100 мл 2 М раствором КОН в метаноле при 70 °С в течение 2 часов, экстракция гексаном (3 порции по 50 мл). Концентрирование экстракта до объема 1-2 мл и очистка на колонке с силикагелем.	3	[43]
Сверхкритическая флюидная экстракция	<u>1 этап.</u> Извлечение CO ₂ со скоростью 2 мл/мин при давлении 121 бар и 80 °С. Время статической и динамической экстракции – 10 минут. Температура насадки и ловушки – 60 и 5 °С. Материал ловушки – октадецилсилан, извлечение из ловушки 0.5 мл толуола. <u>2 этап.</u> Извлечение CO ₂ с содержанием 1% метанола и 4% дихлорметана, скорость потока 4 мл/мин, температура камеры 80 °С, давление 339 бар, время статической и динамической экстракции – 10 и 30 минут. Температура насадки и ловушки 80 °С. <u>3 этап.</u> Извлечение CO ₂ со скоростью 4 мл/мин при давлении 334 бар и 100 °С в течение 15 минут (5 минут статическая экстракция и 10 динамическая). Температура ловушки 80 °С. Извлечение из ловушки 0.8 мл толуола.	1.2	[44, 45]

1.4.1.2. Парофазный анализ

Парофазный анализ (ПФА) основан на сочетании газовой экстракции (ее разнообразных статических и динамических версий) с хроматографией. Этот вариант газовой хроматографии дает возможность получать химическую информацию, содержащуюся в газовой фазе, которая используется для качественного и количественного определения контактирующей с ней конденсированной фазы.

В настоящее время парофазный хроматографический анализ является общепризнанным методом определения летучих веществ в самых разнообразных объектах любого агрегатного состояния.

В аналитической практике используются методы ПФА, реализующие отбор проб из замкнутого пространства в статических условиях, либо обеспечивающие анализ паровой фазы в открытых системах в динамических условиях, т.е. анализ потока газа, прошедшего через неподвижный анализируемый раствор. В статическом варианте реализуется метод «анализ равновесного пара» («Head-Space Analysis»), когда используемая процедура обеспечивает равновесное распределение вещества между конденсированной и газовой фазами.

Для повышения чувствительности ПФА и снижения предела газохроматографического определения летучих примесей в жидкостях и твердых телах применяется парофазное концентрирование (Purge and Trap). Под парофазным концентрированием понимают варианты анализов, включающие промежуточное накопление веществ в равновесной газовой фазе криогенным, адсорбционным или абсорбционным методами до введения их в хроматографическую колонку.

Промежуточное парофазное накопление веществ в ловушке перед вводом их в хроматографическую колонку применяется в тех случаях, когда при прямом дозировании равновесного пара не обеспечивается достаточная чувствительность анализа и высокая эффективность разделения компонентов. Степень повышения чувствительности парофазного анализа с промежуточным концентрированием может достигать 2-4 порядков величины в зависимости от параметров концентратора. В случае криогенного накопления важное значение имеет конструкция ловушки и температуры, необходимые для полного поглощения примесей, отделения их от сопутствующих веществ (например, воды) и

последующего количественного удаления из концентратора. При адсорбционном и абсорбционном способах улавливания степень концентрирования примесей определяется природой и объемом сорбента, объемом пропущенного газа, содержащего пары анализируемых веществ, и температурой, при которой происходят поглощение и десорбция [46, 47]. На рис. 1 представлена схема проведения парофазного концентрирования (Purge and Trap) при анализе жидких образцов.

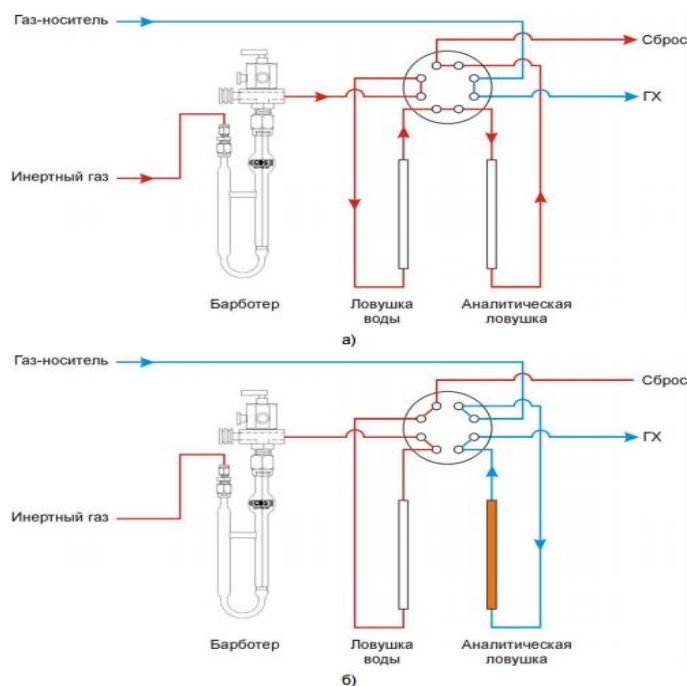


Рис. 1. Газовая схема концентратора Purge and Trap: а) этап барботирования; б) этап десорбции.

Данный вариант определения индивидуальных летучих органических соединений (ЛОС) и их общего содержания сочетает простейшую одностадийную процедуру подготовки пробы к анализу с высокой чувствительностью газохроматографического определения, и обеспечивает необходимый предел обнаружения соединений в жидких и твердых пробах без каких-либо дополнительных приемов концентрирования. Большое количество работ, посвященных использованию ПФА для определения УВ в почвах, служит тому подтверждением.

Методики по охране окружающей среды США US EPA 5021, 5035 и 8260 позволяют проводить определение летучих органических соединений (интервал температур кипения 30-200 °С) в почвах в сочетании статических и динамических вариантов ПФА с методом ГХ-ПИД и ГХ-МС [48, 49, 50]. Это очень надежный,

чувствительный и экспрессный метод концентрирования, позволяющий проводить определение ЛОС на уровнях концентраций вплоть до миллиардных долей (1 мкг/кг) и ниже.

Отечественная методика [51] определения 12 летучих (бензол и его производные) и 24 труднолетучих (ПАУ и фенолы) органических соединений в почвах и отходах производства и потребления основана на методике продувки и улавливания на сорбент (Purge and Trap) с последующим анализом целевых компонентов методом ГХ-МС.

Анализ керосина (диапазон *n*-алканов C₁₀-C₁₆) и дизельного топлива (C₉-C₂₂) с применением парофазного концентрирования при повышенной температуре (85 °С) представляет собой более точный и удобный подход по сравнению с применением ультразвуковой экстракции органическими растворителями, что показано в работе [52]. Метод парофазного концентрирования по сравнению с ультразвуковой жидкостной экстракцией является более чувствительным за счет ввода пробы в газовый хроматограф напрямую, минуя разбавление. Образцы почвы массой 1 или 5 г могут быть проанализированы с применением парофазного концентрирования, а концентрат вводят сразу в газовый хроматограф. В то же время, в случае ультразвуковой жидкостной экстракции, только 1 мкл экстракта (что эквивалентно 0.03 г анализируемой почвы) может быть введен в газовый хроматограф. Таким образом, за счет относительно большего количества вводимой пробы, применение метода парофазного концентрирования позволяет определять керосин и дизельное топливо в образцах с чувствительностью вплоть до млн⁻¹.

Статический анализ равновесной паровой фазы, отобранный над нагретым образцом почвы (напрямую), позволяет определять общее содержание углеводородов (алкилбензолов, *n*-алканов C₅-C₂₀) в образцах почв различного происхождения, как показано авторами в работах [53, 54, 55]. Исследуемые образцы термостатируют в течение 45 минут при 95 °С. Затем паровую фазу вводят в газовый хроматограф и разделение компонентов проводят на неполярной колонке HP-5MS. Для регистрации хроматограмм используют масс-спектрометрический детектор в режиме сканирования по полному ионному току диапазон *m/z* от 39 до 350. Диапазон измерения общего содержания углеводородов составляет от 1 до 500 мг/кг.

Еще одним вариантом для определения УВ (бензол и его производные) в почве, загрязненной нефтепродуктами, является использование статического парофазного анализа метанольного экстракта [56]. Применение предварительной ультразвуковой экстракции метанолом, несмотря на небольшое разбавление пробы, обеспечивает высокую степень извлечения определяемых соединений. Для анализа 1 мл полученного метанольного экстракта добавляют к 4 мл деионизированной воды и термостатируют в течение 10 минут при 75 °С. Отобранную равновесную паровую фазу анализируют методом ГХ-МС. Для оценки степени извлечения используют суррогатные стандарты (дибромфторметан, 4-бромфторбензол, толуол-d8). Пределы обнаружения для индивидуальных компонентов составляют около 10 мкг/кг. Воспроизводимость результатов измерений для определяемых компонентов составляет от 7 до 12%.

Таким образом, представленные выше примеры использования парофазного анализа в различных вариантах наглядно показывают перспективность их применения для определения содержания таких классов УВТ, как ракетные керосины, в почве. Возможность совмещения ПФА с газовым хроматографом обеспечивает автоматизацию и экспрессность данного метода, а оптимизация условий отбора и ввода паровой фазы обеспечивает высокую точность определения. Использование масс-селективного детектора позволяет проводить надежную идентификацию соединений, что дает возможность определять тип топлива.

1.4.1.3. Твердофазная микроэкстракция

Твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) – это современный, портативный, простой в использовании и относительно экспрессный метод. Извлечение происходит за счет пассивной диффузии аналитов в волокно, а эффективность извлечения существенно зависит от коэффициента распределения в системе волокно-образец. Нефтяные УВ выделяют из газовой фазы адсорбцией на полимерном волокне, выдвигающемся из полости иглы микрошприца. Стержень вводят в инжектор газового хроматографа, где происходит термодесорбция летучих соединений (рис. 2). Внедрение в аналитическую практику твердофазной микроэкстракции [57] явилось инициатором интереса к микроэкстракционным методам в аналитической химии.

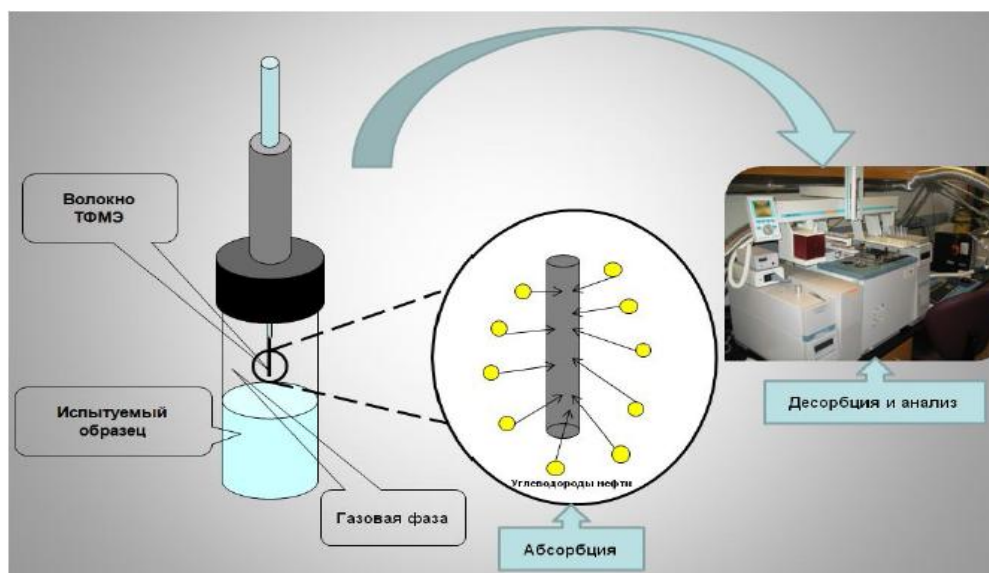


Рис .2. Основные этапы пробоподготовки при ТФМЭ.

Существуют два подхода к количественному парофазному анализу с помощью ТФМЭ. Первый заключается в изоляции некоторого небольшого объема равновесной газовой фазы и полной адсорбции всех компонентов. Второй – в адсорбции в течение сравнительно небольшого времени из большого равновесного объема, так чтобы в течение времени адсорбции концентрация не успела заметно измениться. Поскольку массоперенос в ТФМЭ контролируется диффузией, то существует пропорциональность между количеством адсорбированного вещества и его начальной концентрацией в матрице [58]. Поэтому количественное определение в ТФМЭ возможно и без достижения равновесия, если соблюдается постоянство условий.

В работах [59, 60] описано применение ТФМЭ для экстракции ПАУ из почв и их последующее определение методами ВЭЖХ-УФ и ГХ-ПИД соответственно. Для сорбции соединений используют волокна на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), время экстракции составляет от 40 до 60 минут.

Применение ТФМЭ в сочетании с методом ГХ-МС используется для определения летучих органических УВ (бензол и его производные, хлорированные УВ) в почве [61, 62]. В работе [63] авторы использовали метод ТФМЭ в сочетании с ГХ-МС для определения состава и оценки содержания летучих углеводородов (C_6 - C_{16}) в почве и донных отложениях. Время экстракции составляет 5 – 60 минут.

Использование ТФМЭ с методом ГХ-МС позволяет проводить определение бензинов, керосинов и дизельных топлив в почвах в диапазоне от 1 до 50 мг/кг [64,

65]. Для концентрирования соединений используют волокна на основе ПДМС (100 мкм), время экстракции составляет 45-50 минут. Воспроизводимость результатов измерений составляет около 10%.

ТФМЭ является более чувствительным методом определения летучих соединений, чем статический вариант ПФА, поскольку включает стадию концентрирования. Однако данный способ применяется в основном для определения индивидуальных соединений, содержащихся в малых количествах, вследствие низкой емкости применяемых сорбентов и требует наличия специального оборудования.

Таким образом, наиболее оптимальным вариантом для определения такого класса УВТ, как ракетные керосины, в почвах является применение различных вариантов жидкостной экстракции, обладающих доступностью и экспрессностью с последующим анализом экстракта методом ГХ-МС. А также использование статического ПФА в сочетании с ГХ-МС, поскольку данная процедура полностью автоматизирована, обладает достаточно высокой чувствительностью для летучих соединений, матричное влияние при данном способе извлечения минимально. Выбранные варианты перспективны для определения ракетных керосинов и близких к ним УВТ по составу и свойствам, и в дальнейшем будут использованы для разработки подходов к их определению.

1.4.2. Определение углеводов в воде

Как было отмечено выше, перед выполнением хроматографического анализа необходимо провести извлечение определяемых компонентов, а также стадию концентрирования, поскольку для воды установлены жесткие нормативы по содержанию НП и керосинов. Так как изучаемые УВТ характеризуются содержанием компонентов с широким диапазоном температур кипения, то необходимо использовать такой способ извлечения и концентрирования, при котором нет потерь отдельных компонентов или классов соединений. Основные варианты экстракции и концентрирования индивидуальных УВ либо УВТ с последующим газохроматографическим определением представлены ниже.

1.4.2.1. Анализ равновесной паровой фазы

Статический вариант ПФА является более подходящим при анализе твердых проб (почв), так как в этом случае нет ограничения на температуру нагрева пробы из-за отсутствия растворителя (раздел 1.4.1.2). Однако ПФА анализ используют и для определения летучих УВ в воде (температуры кипения которых составляют 60-170 °С). Агентство по охране окружающей среды США для определения летучих УВ рекомендует использовать статический парофазный анализ в сочетании с методом ГХ-МС в питьевых водах (EPA Methods 524) с пределом обнаружения от 0.2 до 1 мкг/л при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов [66]. Для количественного анализа вод, загрязненных бензинами и другими легколетучими УВТ, использовать методику (EPA Method 5030B) [67], включающую применение динамической газовой экстракции, термодесорбции и анализа методом ГХ-МС.

Авторы работы [68] использовали статический вариант ПФА с последующим ГХ-МС и ГХ-ПИД анализом для идентификации и характеристики следовых количеств УВ и других летучих органических соединений в образцах воды (10 мл пробы нагревали в течение 40 минут при температуре 85 °С, объем вводимой пробы составлял 1мл). Пределы обнаружения для большинства соединений находятся на уровне 0.1 мкг/л. Идентификацию проводили исходя из профиля хроматограмм, а также распределения *n*-алканов, полиароматических соединений и других биомаркеров (гопанов и стеранов).

1.4.2.2. Жидкость-жидкостная экстракция

Жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) является одним из традиционных методов концентрирования и широко применяется в аналитической практике. Последующее упаривание или другие приемы концентрирования экстракта позволяют добиться концентрирования аналитов по сравнению с исходной пробой.

Данный вариант извлечения УВ из водных образцов является довольно практичным, поскольку можно использовать различные летучие органические растворители для экстракции и затем проводить газохроматографический анализ экстрактов (с применением различных вариантов детектирования), кроме того, он не требует специальной аппаратуры (как в случае ПФА). Поэтому на данный момент существует большое количество методик определения УВ, НП и различных УВТ с предварительной ЖЖЭ компонентов.

Согласно стандарту ISO 9377-2:2000 для определения среднететучих и высококипящих УВТ в воде аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с пика декана (C_{10}) и до пика *n*-тетраконтана (C_{40}). Градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла [69]. Нижняя граница диапазона измерений составляет 0.1 мг/л.

ГОСТ 31953-2012 по определению нефтепродуктов в воде методом газовой хроматографии [27] является более современной версией предыдущего метода и позволяет определять НП начиная от 0.02 мг/л. При невысоком содержании НП (не более 5 мг/л) пробу воды объемом 0.5 л при постоянном перемешивании в течение 20 мин экстрагируют 4 мл растворителя (*n*-гексан, петролийный эфир, изогексан, пентан). Полученный экстракт (объемом не менее 1 мл) очищают от полярных примесей на колонке, заполненной флорисилом (силикатом магния). 2 мкл конечного экстракта вводят в газовый хроматограф с ПИД, разделение компонентов проводят на капиллярной колонке с фазой на основе ПДМС. Для градуировки хроматографа используется дизельное топливо (при определении фракций нефтепродуктов в диапазоне времен удерживания пиков *n*-алканов от C_8 до C_{30}), а для определения всех фракций УВТ смесь дизельного топлива с углеводородным маслом.

Авторами работы [70] разработан способ определения УВ в природных и сточных водах, а также в питьевой (водопроводной) воде, включающий экстракцию *n*-гексаном, очистку экстракта от полярных примесей, упаривание экстрагента и газохроматографическое разделение, детектирование анализируемых компонентов в концентрате с помощью ПИД. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 0.1 мг/л. Также предложен метод идентификации нефтепродуктов по хроматографическим спектрам (“отпечаткам пальцев”). В результате данной работы установлено, что бензиновые фракции охватывают диапазон *n*-алканов C_5 - C_{12} , осветительный керосин – C_8 - C_{16} , дизельное топливо – C_8 - C_{25} (зимнее) и C_9 - C_{27} (летнее); состав различных марок минеральных масел и консистентных смазок соответствует *n*-алканам C_{16} - C_{40} , C_{20} - C_{37} и C_{26} - C_{33} , а топочных мазутов – C_{14} - C_{38} .

К недостаткам предложенной методики следует отнести значительные изменения углеводородного состава летучих УВ (на стадии концентрирования), что может повлиять на качество (надежность) идентификации УВТ. Кроме того,

затруднен подбор калибровочных смесей, а также длительная подготовка пробы (4 ч) [71].

В работе [72] для определения НП в природных и минеральных водах предложен способ, включающий экстракцию гексаном, сорбционную очистку концентрата, люминесцентное обнаружение, газохроматографическую идентификацию и детектирование. Метод позволяет обнаруживать УВТ на уровне 0.1 мг/л и устанавливать их сортовую принадлежность (бензин, керосин, лигроин, дизельное топливо, мазут, смазочные масла).

К недостаткам ЖЖЭ следует отнести использование больших объемов экстрагентов высокой чистоты, чаще всего дорогостоящих и токсичных. Стоит отметить, что соотношение объемов фаз экстрагент/проба в классическом варианте ЖЖЭ достаточно велико, что не позволяет добиться существенного концентрирования аналитов в экстракте по сравнению с конечной пробой за счет одной лишь экстракции. Более того, дополнительные стадии концентрирования полученных экстрактов могут приводить к существенным потерям аналитов. Также нередкое образование устойчивых эмульсий при экстракции реальных образцов затрудняет разделение фаз и увеличивает длительность анализа. Поэтому использование ЖЖЭ для определения низких содержаний УВТ в воде возможно только при использовании высокочувствительных вариантов детектирования, дополнительных стадий концентрирования, либо используя новые варианты данного способа извлечения, например микроэкстракцию.

1.4.2.3. Твердофазная микроэкстракция

В работе [68] проводили определение и идентификацию УВ нефти (алкилбензолов, ПАУ) и ЛОС (хлорированных алканов) и в воде методом ГХ-МС с предварительным концентрированием пробы методом статического парофазного анализа и твердофазной микроэкстракции. В методе ТФМЭ концентрирование компонентов осуществляли на ПДМС волокне (Carboxen 75 мкм), время сорбции 30 минут при постоянном перемешивании. Диапазон определяемых содержаний при использовании ТФМЭ составляет 1-100 мкг/л. В табл. 8 представлены варианты применения ТФМЭ для определения различных органических соединений, НП и фракций УВТ.

Таблица 8. Применение ТФМЭ для определения НП и УВ в воде

Определяемые соединения	Пробоподготовка и метод анализа	Длительность, ч	Литература
НП	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ПФА/ГХ-ПВД <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 30 мин	1 ч 30 мин	[73]
Бензины	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ГХ-МС <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 10 мин	1 ч	[74]
УВ состава C ₆ -C ₁₁	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ГХ-ПВД <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 10 мин	40 мин	[75]
Смесь УВ (алкилбензолы, ПАУ)	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ГХ-ПВД <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 30 мин	2 ч	[76]
ПАУ	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ГХ-МС <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 14 мин при перемешивании	40 мин	[77]
Авиационное топливо США (JP-4, Jet-A, JP-7, JP-TS, JP-5, JP-8)	<i>Метод анализа:</i> ТФМЭ/ГХ-МС <i>Полимерное волокно:</i> ПДМС 100 мкм <i>Время экстракции:</i> 10 мин	50 мин	[78]

1.4.2.4. Жидкость-жидкостная микроэкстракция

Дальнейшее развитие методов ЖЖЭ, особенно в области анализа низких концентраций аналитов, привело к появлению микроэкстракционных методов. Преимуществами жидкость-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) являются: предельно малые объемы экстрагента по сравнению с объемом пробы, экспрессность и значительные коэффициенты концентрирования, величиной вплоть до нескольких тысяч. Первые работы по ЖЖМЭ появились относительно недавно [79, 80], но сразу получили признание при анализе низких концентраций органических веществ в водных средах. На данный момент можно выделить несколько подходов в ЖЖМЭ: классическая, мембранная, с диспергированием и с кристаллизацией экстрагента.

Наиболее широкое практическое применение ЖЖМЭ связано с классической микроэкстракцией, однако, последнее время, все большее внимание уделяется модифицированным вариантам ЖЖМЭ. Среди них стоит отметить развитие направления, связанного с диспергированием, поскольку первые публикации по этому способу микроконцентрирования появились только в 2006 году, тогда как к 2012 году общее количество работ по этой теме превысило 500 [81].

Увеличивается также и число матриц, из которых проводят микроэкстракцию. Это не только различные воды, но также и фруктовые соки, пиво, чай, кофе, газированные напитки, плазма крови и моча. В качестве аналитов могут выступать как органические, так и неорганические вещества. Сочетание метода ЖЖМЭ и хроматографии (как газовой, так и жидкостной) позволяет интегрировать концентрирование и дозирование пробы. Достижимые при этом пределы обнаружения составляют 10^{-8} - 10^{-10} %.

Метод микроэкстракции одной каплей растворителя был разработан с целью минимизации используемого растворителя при пробоподготовке. Метод дешев и прост в исполнении, суть его состоит в том, что аналиты из раствора концентрируются в одной капле несмешивающегося органического растворителя, которую создают на кончике иглы, погруженной в исследуемый раствор. После концентрирования каплю помещают в шприц и вводят в хроматограф. Несмотря на удобство и высокие степени концентрирования аналитов, данный вариант извлечения имеет следующие недостатки: капля экстрагента малостабильна в условиях перемешивания пробы, а процесс экстракции является длительным [82].

В качестве решения для повышения стабильности и надежности ЖЖМЭ, был предложен метод экстракции с использованием полых волокон. В этом варианте малый объем экстрагента находится внутри полого волокна, сообщаясь с анализируемым раствором через микроскопические поры в стенках этого волокна. Это позволяет проводить экстракцию при интенсивном перемешивании. Кроме того, микропористость стенок полых волокон обеспечивает не только транспорт аналитов из раствора, но и высокую чистоту экстракта за счет ультрафильтрации механических примесей из основного раствора [83].

Вариант ЖЖМЭ, основанный на кристаллизации плавающей капли органического растворителя, позволяет избавиться от некоторых недостатков, присущих описанным выше вариантам микроэкстракции [84]. В этом методе не требуется дополнительных приспособлений для извлечения капли экстрагента за счет использования органических растворителей с низкой плотностью и необходимой температурой плавления, что позволяет отделять экстракт после его кристаллизации при замораживании.

Все вышеперечисленные методы ЖЖМЭ при практическом применении имеют один общий недостаток – низкую скорость массопереноса ввиду малой площади поверхности границы раздела фаз, что увеличивает время пробоподготовки и снижает эффективность экстракции, особенно при анализе низких концентраций аналитов. Решить эту проблему позволяет диспергирование экстрагента в объеме пробы, что многократно увеличивает площадь границы раздела фаз.

Применение ультразвукового воздействия в сочетании с ЖЖМЭ позволяет значительно повысить эффективность экстракции и сократить время анализа, однако требует наличия специальной аппаратуры. Недостатком метода является возможность образования нерасслаивающихся эмульсий [85].

Дисперсионная ЖЖМЭ (ДЖЖМЭ) является новейшим и наиболее перспективным методом микроконцентрирования, который уже успел зарекомендовать себя при анализе широкого спектра органических веществ в различных водных матрицах [86]. Этот простой и экспрессный метод основан на применении для экстракции двухкомпонентных систем органических растворителей. Двухкомпонентная система состоит из экстрагента, который не смешивается с водой, и растворителя-диспергатора, который хорошо смешивается как с водой, так и с экстрагентом (в некоторых практических приложениях ДЖЖМЭ растворитель-диспергатор не применяют, т.к. сам экстрагент образует мелкодисперсную систему капель). Так, например, в качестве экстрагентов применяют хлорбензол, хлороформ, сероуглерод и другие растворители с плотностью, заметно отличающейся от плотности воды. В качестве диспергаторов обычно применяют метанол, ацетон, ацетонитрил.

Смесь экстрагента и диспергатора обычным шприцем через иглу быстро вводят в объем анализируемой пробы. Быстрый ввод смеси, образование расширяющегося "факела" смеси при выходе из иглы (турбулентный поток), а также переход растворителя-диспергатора в водную фазу – приводят к образованию мельчайших капелек экстрагента, обладающих большой суммарной межфазной поверхностью. Образовавшиеся капли за счет перемешивания разносятся по всему объему водного образца и большая их часть остается в нем до конца экстракции, чему способствует наличие растворителя-диспергатора. В результате, эффективность экстракции резко возрастает, а ее время уменьшается (до нескольких

минут). По завершении экстракции дисперсионную систему, образованную каплями экстрагента, обычно разрушают центрифугированием, отбирая затем органический слой.

Используя малый объем экстрагента по отношению к анализируемой пробе при проведении ДЖЖМЭ следует учитывать важные факторы, влияющие на объем выделяемого экстракта: (1) растворимость растворителя-экстрагента в воде, (2) объем пробы, (3) объем растворителя-диспергатора и (4) объем растворителя-экстрагента. Объем конечного экстракта сложно предсказать теоретически, поэтому для достижения оптимальных результатов требуется провести ряд модельных экспериментов, варьируя соотношения растворителя-диспергатора и экстрагента, а также объемы экстрагента и пробы. Это позволит учесть увеличение растворимости экстрагента в водном образце в присутствии диспергатора.

В современной литературе мало внимания уделено определению УВ (УВТ) в водных объектах с использованием ЖЖМЭ. Это связано с тем, что эта задача широко рассматривалась аналитиками еще до появления методов ЖЖМЭ. В результате, на данный момент существует ряд хорошо зарекомендовавших себя методических подходов с использованием классических методов экстракции, таких как ЖЖЭ с последующим концентрированием экстракта.

В работе [86] ДЖЖМЭ использовали для определения полиароматических углеводородов в воде. В образец воды объемом 5 мл быстро вводили шприцем смесь ацетона (1 мл) и тетрахлорэтилена (8 мкл). Образец после непродолжительного встряхивания центрифугировали и отбирали на анализ (ГХ-ПИД) 2 мкл экстракта из нижнего слоя. Для различных ПАУ степень концентрирования составила от 603 до 1113, при степенях извлечения, соответственно от 60 до 111 % а, предел обнаружения – 0.007-0.030 мкг/л. В работе также описано успешное применение ДЖЖМЭ для определения хлор- и фосфорсодержащих органических пестицидов, а также бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (ВТЕХ-показатель).

В работе [87] описано ДЖЖМЭ для извлечения полизамещенных хлорбензолов из воды с последующим анализом экстракта. Экстракцию проводили смесью монохлорбензола (9.5 мкл) и ацетона (0.5 мл) в 5 мл образца. Достигнутые степени концентрирования и экстракции аналитов составляли 711-813 и 71.1-81.3%, соответственно. Пределы обнаружения составляли 0.0005-0.05 мкг/л. Показано, что

степень извлечения аналитов мало зависит от времени, максимум извлечения достигается в течение нескольких минут.

Краткий обзор других примеров практического применения ДЖЖМЭ приведены в табл. 9. Представленные примеры наглядно демонстрируют, большой потенциал использования данного подхода для извлечения ракетных керосинов и других УВТ из водных образцов. Данный вариант извлечения обеспечивает высокие степени концентрирования, что с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением позволит создать подход для чувствительного и селективного способа определения УВТ в воде.

Таблица 9. Применение методов ДЖЖМЭ для определения органических веществ в водных объектах

Определяемые вещества	Метод анализа	Параметры ДЖЖМЭ	Аналитические характеристики подхода	Источник
ПАУ	ГХ-ПИД	экстрагент: C ₂ Cl ₄ 8 мкл диспергатор: ацетон 1 мл	ЛДОК: 0.02-200 мкг/л C _{min} : 0.007-0.030 мкг/л	[86]
Хлорбензолы	ГХ-ЭЗД	экстрагент: хлорбензол 9.5 мкл диспергатор: ацетон 0.5 мл	ЛДОК: от 0.001-0,05 до 4-100 мкг/л C _{min} : 0.0005-0.05 мкг/л	[87]
Фталаты	ГХ-МС	экстрагент: хлорбензол 9.5 мкл диспергатор: ацетон 0.5 мл	ЛДОК: 0.02-100 мкг/л C _{min} : 0.002-0.008 мкг/л	[88]
Полихлорированные бифенилы	ГХ-ЭЗД	экстрагент: хлорбензол 10 мкл диспергатор: ацетон 0.5 мл	ЛДОК: 0.005-2 мкг/л C _{min} : 0.002 мкг/л	[89]
Летучие ароматические соединения	ГХ-ПИД	экстрагент: ундеканол-1 20 мкл диспергатор: ацетон 0.48 мл	ЛДОК: до 10 мкг/мл C _{min} : 0.1-0.35 мкг/л	[90]
Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы	ГХ-ПИД	экстрагент: сероуглерод 25 мкл диспергатор: ацетонитрил 1 мл	ЛДОК: 0.2-100 мкг/л C _{min} : 0.1-0.2 мкг/л	[91]
ПАУ	ГХ-МС	экстрагент: 1-бромметилбутан 10 мкл диспергатор: пропионовая к-та 50 мкл	ЛДОК: 0.01-10 мкг/л C _{min} : 0.0003-0.0078 мкг/л	[92]
Фенолы	ГХ-МС	экстрагент: хлороформ 50 мкл диспергатор: метанол 0.5 мл	ЛДОК: 0.01-100 и 0.1-1000 мкг/л C _{min} : 0.002-0.03 мкг/л	[93]
ПАУ	ГХ-МС	экстрагент: тетрахлорэтилен-диэтиловый эфир (3:7) 80 мкл УЗ 5 мин	ЛДОК: 20-2000 нг/л C _{min} : 1.0-10.0 нг/л	[94]
ПАУ	ГХ-МС	экстрагент: <i>n</i> -гексан 50 мкл диспергатор: ацетон 1 мл	ЛДОК: 0.05-50 мкг/л C _{min} : 3.7-39.1 нг/л	[95]

* C_{min} – предел обнаружения

1.4.2.4. Твердофазная экстракция

Благодаря большому выбору сорбентов и их различной модификации твердофазная экстракция широко используется для определения УВ в различных объектах. ТФЭ чаще применяют для определения ПАУ в водах различной природы, растительных маслах, сушеных фруктах и других объектах. Картриджи с гидрофильными сорбентами (силикагель, флорисил) используются для очистки от полярных примесей, картриджи с гидрофобными сорбентами для концентрирования компонентов.

Концентрирование пробы морской воды на молекулярных модифицированных полимерных сорбентах позволяет определять ПАУ с использованием масс-спектрометрического детектирования начиная от 5.2 нг/л [96], а в растительных маслах от 0.1–0.3 мкг/кг [97]. Использование картриджей с силикагелем для очистки от полярных примесей с последующим вводом в газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором позволяет определять содержание ПАУ в пищевых упаковках на уровне 0.1 мг/кг [98].

В работе [99] описываются основные методики для анализа общего содержания экстрагируемых углеводородов (компонентов бензина, дизельного топлива и минеральных масел) в природных водах с предварительной ТФЭ и последующим ИК-спектроскопическим детектированием. Для концентрирования компонентов УВТ используют картриджи на основе октадецилсиликагеля (ОДС) или полимерных сорбентов: *GracePureFast*, *GracePureLow*, *Strata-X*, *LiChrolut EN/PR-18*. Элюирование компонентов осуществляют следующими растворителями: фреон, хлороформ, тетрахлорид углерода. Предел обнаружения данного способа определения составляет 0.09 мг/л.

В методиках [100, 101] для определения среднелетучих органических соединений (ПАУ, пестициды) в воде рекомендовано использовать предварительную твердофазную экстракцию с последующим анализом методом ГХ-МС. Для концентрирования аналитов предложено использовать картриджи на основе ОДС и активированного углерода (для определения полярных соединений).

Использование сорбентов на основе сополимера пиррола и фенола позволяет проводить определение ПАУ в водных образцах в диапазоне от 0.1 до 500 нг/мл

[102]. Предел обнаружения для различных ПАУ составляет 0.01-0.08 нг/мл. Степень извлечения составляет 79-115%, а воспроизводимость результатов измерений 3-11%.

Способ определения растворенных УВ (алканов, ПАУ) и полихлорированных бифенилов в морских водах описан в работе [103]. Для извлечения насыщенных УВ наилучшим сорбентом является ОДС, коэффициенты концентрирования составляют 10^5 - 3×10^5 , степени извлечения для пристана – $102 \pm 8\%$, а для *n*-алканов: *n*-C₂₃ – $96 \pm 6\%$, *n*-C₃₂ – $67 \pm 7\%$. В случае экстракции ПАУ и полихлорированных бифенилов наиболее подходящим является сорбент XAD-2 на основе полистирола. Использование данного сорбента позволяет получить коэффициенты концентрирования для ПАУ порядка 10^6 - 2×10^6 , а степени извлечения находятся в диапазоне 40-80%.

Авторы работы [104] использовали двойную ТФЭ для определения содержания углеводородов в подземных водах. На первом этапе аликвоту анализируемой пробы объемом 100 мл концентрировали на картриджах *Sep-pak t-C18*, затем сорбированные компоненты элюировали последовательно 3 мл *n*-гексана и 2 мл хлористого метилена и упаривали объединенный экстракт в токе азота до 1 мл. Далее, используя картриджи *Isolute EPH*, проводили разделение на ароматическую и алифатическую фракции. Полученные таким образом экстракты анализировали методом капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. При объеме вводимой пробы 3 мкл предел обнаружения составил около 5 мкг/л.

Таким образом, ПФА, жидкостная микроэкстракция и твердофазная экстракция являются весьма перспективными методами извлечения и концентрирования компонентов ракетных керосинов из водных образцов, содержащих малое количество определяемых веществ. Преимуществом ПФА является отсутствие дополнительной пробоподготовки (экстракции) и матричного влияния на определение УВ в воде.

Используя варианты жидкостной микроэкстракция и твердофазной экстракции можно достичь высоких коэффициентов концентрирования, до нескольких тысяч, что позволит получить высокую чувствительность определения. Важно выбрать такую схему извлечения УВТ, при которой полученные результаты

будут характеризоваться приемлемой правильностью и воспроизводимостью, мешающее влияние матричных компонентов будет незначительно, а время проведения анализа будет небольшим.

1.4.3. Определение углеводов в растениях

Основные проблемы при анализе образцов растений связаны со сложностью матрицы. Состав растительной ткани зависит от конкретного вида растения и его возраста, но в любом случае включает в себя большое число пигментов, эфирных масел, жирных кислот и спиртов. Эти компоненты неминуемо выделяются из растений вместе с исследуемыми УВ в процессе экстракции. Поэтому следует проводить тщательную процедуру очистки экстрактов перед непосредственным определением.

В работе [105] изучено накопление ПАУ зелеными растениями. Исследования показали, что эти соединения переходят в растения именно из почвы. Авторы работы [106] изучали поведение различных растений в зависимости от концентрации керосина в почве, на которой эти растения произрастают. Статистически изучена устойчивость растений к керосину, и показано, что при массовой концентрации керосина в почве более 5% значительно понижается всхожесть семян.

Накопление УВ нефти различными сельскохозяйственными растениями: салат, овес, свекла, редис описано в работе [107]. Установлено, что начиная с концентрации НП в почве равном 700 мг/кг, происходит накопления УВ данными растениями. Так содержание УВ в луке после периода вегетации на торфяной почве, содержащей 700 мг/кг НП, составляет 6.7 мг/кг.

Многочисленные работы посвящены исследованию содержания ПАУ в растениях, поскольку они являются опасными экотоксикантами, обладающими канцерогенными свойствами. Для определения ПАУ в растениях используют различные варианты их извлечения, последующую очистку от компонентов матрицы растений и анализ методом ГХ-МС или ВЭЖХ.

В работе [108] осуществляют предварительную обработку измельченных растений спиртовым раствором щелочи, после чего проводят экстракцию гексаном, а полученный экстракт очищают, пропуская через колонку, содержащую полярный сорбент флорисил (силикат магния), далее проводят газохроматографический

анализ. Такая процедура позволяет отделить ПАУ от растительных пигментов и других веществ, мешающих газохроматографическому определению. В результате для различных ПАУ достигнуты пределы обнаружения от 3.5 до 16 мкг в расчете на 1 кг сухих растений.

Похожая последовательность стадий пробоподготовки описана и в работе [109], где определяли ПАУ в листьях салата латук. Пределы обнаружения для различных ПАУ составили от 0.23 до 39 мкг на 1 кг сухой массы растений.

Также возможно определение ПАУ и без длительной обработки листьев спиртовым раствором щелочи. Для извлечения ПАУ из водорослей применяли непрерывную экстракцию в аппарате Сокслета с последующим упариванием экстракта [110]. Газохроматографический анализ с масс-селективным детектированием позволил достичь низких пределов обнаружения: от 0.05 до 3.5 мкг на 1 кг сухой массы для различных ПАУ. Однако предложенный метод пробоподготовки отличается большой длительностью и трудоемкостью.

Облегчить и ускорить процесс экстракции можно использованием устройства ускоренной жидкостной экстракции (ASE 100), как показано в работе [111]. Образец измельченной травы смешивали с кизельгуром и помещали в сосуд, через которую под большим давлением и температуре 140°C прокачивалась смесь ацетона и дихлорметана (1:1 об.). Полученный экстракт упаривали на роторном испарителе и очищали на картридже с силикагелем. Суммарное содержание ПАУ, которое возможно определить таким методом, составляет 300 мкг на 1 кг сухих растений.

В работе [112] описано 2 способа проведения извлечения ПАУ из растений: УЗ экстракция и экстракция в микроволновой печи. Показано, наилучшим способом извлечения ПАУ является использование установки для микроволновой экстракции MES-1000 и использованием смеси гексан-ацетон (3:2 об.) в качестве экстрагента. Применение данного варианта экстракции позволяет наиболее эффективно проводить извлечение в течение 20 минут (степень извлечения примерно в 2 раза выше по сравнению с УЗ экстракцией аналогичными растворителями). Для очистки экстракта предложено использовать метод гель проникающей хроматографии на колонке Bio-Beads S-X3 (подвижная фаза – хлороформ).

Авторы работы предлагают использовать новый способ определения ПАУ в растениях. Данный вариант извлечения состоит из УЗ экстракции образца толуолом,

упариванием растворителя, удалении хлорофилла спиртовым раствором щелочи, очистке экстракта на сорбенте на основе дивинилбензола и анализе методом ГХ-МС. Степень извлечения определяемых соединений составляет 70-104%, достигнутые пределы обнаружения – 0.8-39 нг/г.

Для определения содержания УВ (*n*-алканов состава C₁₀-C₃₆) в овощных культурах, выращенных в провинции Шанси (Китай) предложено использовать устройство для ускоренной жидкостной экстракции (ASE 300). В качестве экстрагента применяли хлористый метилен, извлечение проводили при температуре 100 °С при давлении 10⁷ бар в течение 5 минут. Для очистки экстракта использовали оксид алюминия. В исследуемых образцах удалось обнаружить УВ в диапазоне 19-283 мг/кг.

При анализе растений следует выбирать способ экстракции, обеспечивающий высокую эффективность извлечения (УЗ экстракция, экстракция в аппарате Сокслета, экстракцию в микроволновой печи), а также обладающий высокой экспрессностью. Кроме того, важным этапом является процедура очистки экстракта от мешающих определению компонентов (хлорофилла, липидов, масел и других соединений). Решить данную задачу возможно выбором подходящих сорбентов (оксид алюминия, силикагель), либо с помощью использования селективных вариантов анализа экстракта (ПФА в сочетании с методом ГХ-МС при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов).

1.5. Способы идентификации углеводородных топлив

УВТ существенно отличаются от многих других органических загрязнений окружающей среды тем, что это не один определенный компонент, а сложная смесь множества разных соединений, к тому же не имеющая постоянного состава. Поэтому для надежной идентификации УВТ недостаточно определения какого-либо одного компонента: необходимо определять их совокупность.

Проблема идентификации УВТ (НП) в воде и других ООС всегда уделялось большое внимание [113, 114, 115]. Идентификация УВТ осложнена вследствие изменения состава, входящих в их состав УВ, в результате биodeградации, выветривания, фоторазложения и других факторов. Кроме того, значительные затруднения вносит наличие органических веществ (угли, горючие сланцы,

органические осадки), присутствующие в ООС. Многие компоненты этих веществ имеют такую же структуру, как и компоненты УВТ. Надежная идентификация соединений нефтяного происхождения, выделяемых из ООС, возможна только в случае достаточно детального определения их состава и сравнения его с известными геохимическими признаками нефтей с учетом возможных пределов их изменения. В геохимии могут рассматриваться нефти из разных источников, разного возраста, происхождения и различного состава. В обычных же условиях экологического анализа загрязнение окружающей среды происходит чаще всего товарными нефтепродуктами, состав которых более однороден, чем состав исходных нефтей.

Основные структурные признаки, используемые в ГХ и ГХ-МС для идентификации УВТ и НП, можно подразделить на исследование характерного вида хроматограмм и использование признаков, характеризующих наличие и уровень содержания определенных компонентов. Можно выделить следующие основные признаки [116]:

- характерный общий вид хроматограмм ("отпечатки пальцев") УВТ;
- определенное соотношение групп углеводородов (групповой состав);
- наличие на хроматограммах пиков *n*-алканов и их распределение;
- наличие определенных изоалканов, в частности пристана и фитана; соотношение фитана и пристана и ближайших к ним *n*-алканов C₁₉H₄₀ и C₂₀H₄₂;
- соотношение *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода;
- наличие биомаркеров (изопренанов, стеранов, тритерпанов);
- преобладание метил- и алкилзамещенных моноциклических, бициклических ароматических углеводородов и ПАУ по сравнению с незамещенными;
- распределение (профиль) полициклических ароматических углеводородов;
- характерный профиль ароматических серосодержащих соединений;

1.5.1. Метод «отпечатков пальцев»

Одним из подходов, применяемых для идентификации, является непосредственное визуальное сравнение хроматограмм исследуемого объекта и стандартного топлива. Обычно хроматограммы УВТ имеют характерный "горб" (в англоязычной литературе UCM – unresolved complex mixture) из неразделенных

компонентов в разных частях хроматограммы; сплошная линейка пиков *n*-алканов, образующих плавное распределение, с одним или несколькими максимумами (рис. 3).

В промежутках между пиками *n*-алканов представлены относительно малоинтенсивные пики изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. В общем случае такой вид хроматограмм типичен для УВТ в объектах окружающей среды и может считаться их "отпечатками пальцев". Пики, не вписывающиеся в эту картину, считаются принадлежащими другим соединениям, и их вклад вычитается из общей площади хроматограммы.

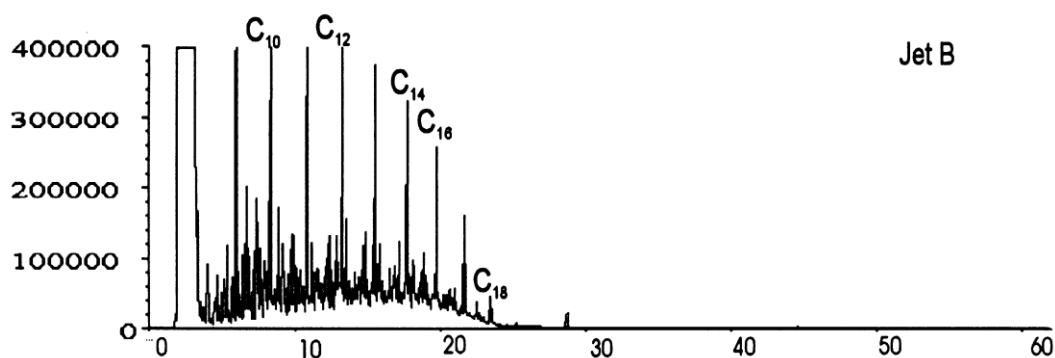


Рис. 3. Хроматограмма реактивного топлива Jet B.

Кроме того, возможно загрязнение окружающей среды несколькими нефтепродуктами одновременно, в этом случае "горбов" может быть несколько, например, если проба представляет собой смесь дизельного топлива и смазочного масла.

1.5.2. Фракционный состав

Оценка группового состава таких классов углеводородов, как *n*-алканы (P – paraffin), *изо*-алканы (I – iso-paraffin), ароматические УВ (A – aromatic), циклоалканы (N – naphthene), олефины (O – olefin), является одним из вариантов идентификации, поскольку как указано выше, каждый из УВТ имеет свое специфическое соотношение данных классов УВ.

В случае сравнительно легких фракций НП и УВТ (примерно до додекана) разработаны методики PNA, PONA, PIONA (аббревиатура определяет классы рассматриваемых углеводородов), позволяющие полностью охарактеризовать индивидуальный состав внутри этих классов и получить процентное распределение

классов. Пример подобного распределения для бензина, авиационного и ракетного топлива приведен на рис. 4 [13]. На основании полученных данных можно построить диаграммы, наглядно иллюстрирующие различия во фракционном составе и успешно выделить тип топлива.

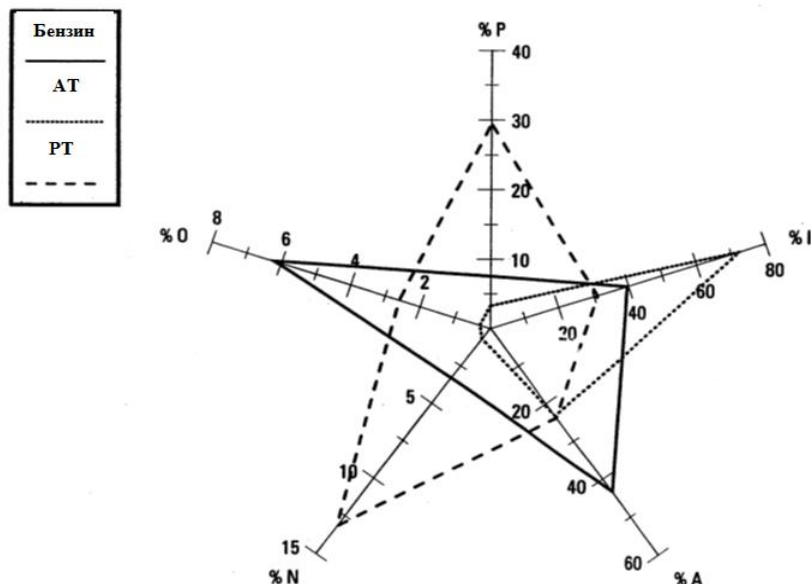


Рис. 4. Диаграмма, иллюстрирующая различия во фракционном составе бензинов, авиационного топлива (АТ) и ракетного топлива JP-4 (РТ).

Хроматограммы легких УВТ характеризуются преобладанием разделенных пиков короткоцепочечных *n*-алканов и минимальным горбом неразделяемых компонентов. Наиболее часто встречаются хроматограммы бензинов, где присутствуют помимо *n*-алканов интенсивные пики, соответствующие бензолу, толуолу, ксилолам, этилбензолу и другим алкилбензолам. Кроме того, имеются пики, соответствующие разветвленным алканам и олефинам.

1.5.3. Распределение *n*-алканов

В газовой хроматографии удерживание веществ в гомологическом ряду увеличивается, поскольку с увеличением числа атомов углерода возрастает температура кипения и снижается летучесть вещества. Как указано выше, для разных УВТ характерны определенные интервалы температур кипения, которые в основном соответствуют содержанию определенных *n*-алканов. В результате по пикам *n*-алканов из хроматограммы можно установить диапазон кипения УВТ, и далее ранжировать область хроматограммы на диапазоны времен удерживания, соответствующие легким, средним и тяжелым фракциям.

При анализе свежих проливов УВТ пики *n*-алканов на хроматограммах наиболее интенсивны и диагностической информацией являются их распределение: диапазон, максимум, количество максимумов, соотношения интенсивностей.

Для нефтей соотношение *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода (индекс CPI) обычно близко к единице. В ряде случаев наблюдается аномально высокая интенсивность пиков *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода (C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31}). Эти алканы считаются вкладом высших растений. Соотношения площадей пиков *n*-алканов и изопреноидов является основным критерием идентификации УВТ в инструкции [117].

1.5.4. Распределение изоалканов

Специфической группой разветвленных алканов являются свойственные нефтям углеводороды C_{10} - C_{40} с регулярным чередованием метильных групп – так называемые изопреноидные алканы (изопренаны).

Для диагностики используют наличие пиков пристана и фитана рядом с пиками *n*-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$. Для нефтей и органического вещества с большим вкладом наземной растительности характерно преобладание пристана над фитаном, для нефтей и органического вещества, исходным материалом для которых были морские организмы, – преобладание фитана над пристаном [118]. В ряде случаев используют дополнительно еще два часто встречающихся изопреноида: 2,6,10 - триметилдодекан (фарнезан), 2,6,10 – триметилтридекан (норпристан).

Соотношение площадей пиков нормальных углеводородов и изоалканов зависит от степени "старения" и выветривания УВТ. Первыми подвергаются биодegradации *n*-алканы. Соотношение пристана, фитана и ближайших к ним *n*-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ также зависит от степени "старения" и выветривания.

Для качественного анализа вида топлива полезную информацию дает распределение изопреноидов. Так для отнесения образца топлива к определенному виду можно использовать параметр R, который отражает относительное содержание легких (C_{13} - C_{16}) изопреноидов на фоне тяжелых (C_{18} - C_{20}). Так для легкокипящих топлив (керосинов) $R > 1$, для дизельного топлива $R \sim 1$, для тяжелых УВТ $R < 1$ [119].

Параметр R рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{\sum_{n=13}^{16} S(iC_n)}{\sum_{n=18}^{20} S(iC_n)}, \text{ где } S - \text{ площадь хроматографического пика, } n - \text{ число атомов}$$

углерода в молекуле изопреноида.

Авторы работы [120] предложили использовать соотношение площадей пиков *n*-алкана C₁₇H₃₆ и пристана для оценки времени пролива дизельных топлив в ООС. Установлено, что хранившиеся в течение 20 лет проливы можно описать линейным уравнением:

$$T(\text{лет}) = -8.4 \cdot \frac{n - C_{17}}{\text{Pr}} + 19.8$$

1.5.5. Распределение ароматических и полиароматических углеводородов

НП из разных источников могут иметь совершенно разное распределение ПАУ. Поскольку полиароматические УВ более устойчивы к трансформации по сравнению с алканами нормального и разветвленного строения и даже алкилбензолами, то они являются ценным классом для идентификации природы загрязнения углеводородами.

Для идентификации бензинов используют пики бензола и его производных – алкилбензолов C₁-C₅, *o*-, *m*- и *n*- ксилолов. Характеристическими классами для идентификации средне- и высококипящих УВТ являются:

- нафталины с длиной алкильного радикала (C₀-C₄);
- фенантрены с длиной алкильного радикала (C₀-C₄);
- дибензотиофены с длиной алкильного радикала (C₀-C₃);
- флюорены с длиной алкильного радикала (C₀-C₃);
- хризены с длиной алкильного радикала (C₀-C₃);
- а также 16 неразветвленных ПАУ, нормируемых агентством по охране окружающей среды США.

УВТ значительно отличаются по содержанию ПАУ от сырой нефти и друг от друга. Реактивное топливо Jet В имеет высокое относительное содержание (99%) нафталина и его алкильных производных, на остальные классы ПАУ приходится около 1%. Кроме того, не обнаружено других 4-, 5- или 6-членных ПАУ. Для дизельного топлива характерно высокое содержание нафталиновых ПАУ (86%),

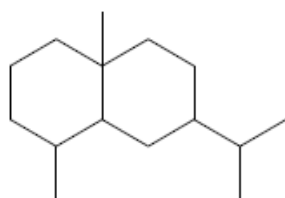
низкое содержание фенантронов (5%), отсутствие хризенов. Таким образом, на основании диаграмм распределения ПАУ также возможна идентификация УВТ.

Отметим, что ПАУ в природной среде могут быть естественными компонентами фона и иметь биогенный характер. Для идентификации УВТ может использоваться распределение полициклических ароматических углеводородов: техногенные ПАУ преимущественно представлены пери-конденсированными структурами (пирены, бензпирены и т.п.), в природных ПАУ больше распространены структуры с ароматическими системами, включающими 5-6 циклов [121]. Основные критерии идентификации, основанные на распределении ПАУ представлены в работе [122].

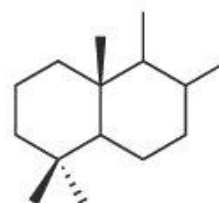
1.5.6. Содержание биомаркеров

Благодаря явной связи со своими биологическими предшественниками эти УВ получили название «биологических меток» или «биомаркеров». Среди биомаркеров наиболее часто используют следующие классы насыщенных полициклических соединений:

- полиметилзамещенные декалины состава C_{15} – **сесквитерпаны** (бициклические терпены)



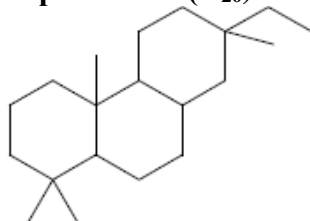
Эвдесман



Дриман

- три-, тетра- и пентациклические терпены¹

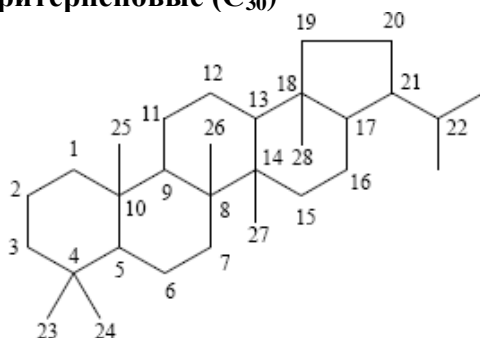
Дитерпеновые (C_{20}):



Пимаран

¹ Состав терпенов соответствует формуле $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4$ и т.д. В зависимости от количества изопреновых цепей, которые входят в состав терпенов, они подлежат следующей классификации: монотерпены $(C_5H_8)_2$, сесквитерпены $(C_5H_8)_3$, дитерпены $(C_5H_8)_4$, тритерпены $(C_5H_8)_6$

Тритерпеновые (C₃₀)



Гопан (пентациклический терпен)

- производные адамантана (помимо самого адамантана входят моно- (C₁₁), ди- (C₁₂), три- (C₁₃) метильные гомологи, этильные производные) – трициклические циклоалканы
- стераны

Углеводороды-биомаркеры ряда стеранов и тритерпанов являются достаточно информативным объектом при решении многих задач нефтегазопроисходительной геохимии [123]. Эти соединения, например, часто используются при определении генетического типа УВ, стадий зрелости нефтей и битумов.

Понятно, что применяемые генетические признаки (степень созревания органического вещества и т.п.) являются своеобразным «отпечатком пальцев» нефтей данного региона. Таким образом, биомаркеры позволяют однозначно определять источник происхождения нефти (месторождение, регион добычи). Далее в ходе переработки нефти разные группы биомаркеров из-за отличий в температурах кипения попадает в соответствующие типы нефтепродуктов.

В работе [124] описано использование соотношения площадей пиков бициклических секвитерпанов (производных дримана) как одного из параметров для идентификации УВТ. Для регистрации хроматограмм использовали масс-спектрометрический детектор в режиме выделенных ионов m/z 123 (основной ион). Также применяли соотношение площадей пиков основных изопреноидов, метилдibenзотиофена и 1-метилфенантрена.

1.5.7. Применение ГХ-МС для идентификации углеводородных топлив

Применение масс-спектрометрического детектора в газовой хроматографии позволило расширить возможности метода при расшифровке сложных смесей, в том

числе и углеводов при исследовании НП и УВТ [125]. Каждая группа углеводов характеризуется определенными значениями m/z (табл. 10).

Таблица 10. Группы диагностических соединений и их характеристические ионы [126]

Класс соединений	Характеристические ионы (m/z)
Алканы	43, 57, 71, 85
Ациклические изопреноиды	113, 183
Циклоалканы	83, 97, 123
Алкилбензолы	91, 105, 119
Алкилдекалины	138, 152, 166, 180, 194
Алкилнафталины	128, 142, 156, 170, 184
Алкилбифенил	154, 168
Аценафтен	154
Аценафтилен	152
Дибензофуран	168
Алкилфлюорены	166, 180, 194, 208
Алкилфенантрены	178, 192, 206, 220, 234
Алкилдибензотиофены	184, 198, 212, 226, 240
Алкилфлюорантены/пирены	202, 216, 230, 244
Гопаны, метилгопаны	191, 205
Норгопаны	177
Стераны	217, 218
Триароматические стераны	231

Метод ГХ-МС по сравнению с ГХ-ПВД в режиме регистрации по выделенным ионам позволяет более селективно определять индивидуальные соединения в пробе УВТ. Селективные ионные масс-хроматограммы, построенные по характеристическим ионам различных классов соединений, позволяют выделять гомологические ряды определенных углеводов, создавая дополнительный набор хроматограмм для диагностики природы нефтепродукта и источника его поступления в окружающую среду. Масс-хроматограммы по m/z 83, 85 и 105 соответствуют алкильным производным циклогексана, *n*-алканам, и алкилбензолам. Ценность хроматограмм, полученных для алкилциклогексанов, обусловлена более высокой их устойчивостью к выветриванию по сравнению с *n*-алканами и алкилбензолами. Примеры использования метода «отпечатков пальцев» по *n*-алканам (m/z 85) и циклоалканам (m/z 83) обсуждаются в работе [117].

Достаточно много разных соединений-биомаркеров, включая три-, тетра- и пентациклические терпены (m/z 191), метилгопаны (m/z 205), стераны, (m/z 217, 218), метилстераны (m/z 217, 231) и диастераны (m/z 217, 259), используют для геологической классификации нефтей [127, 128]. Поскольку распределение этих

маркеров значительно отличается для нефтей, то с их помощью можно установить месторождение и причину загрязнения.

1.5.9. Применение методов математической статистики для идентификации углеводородных топлив

В последнее время помимо основных (традиционных) способов идентификации УВТ стали широко использоваться методы математической статистики, которые позволяют из большого набора данных получать точную информацию об объекте и оценивать его характеристичным признакам, полученным из большого набора данных. Активное развитие компьютерной техники и создание новых программ способствовали использованию хемометрики для классификации типов исследуемых образцов.

В основе классификации типов углеводородных топлив (JP-4, Jet-4, JP-7, JP-5, JP7S , авиационного топлива) авторами работы [129] использовался метод главных компонент. Данные были получены из хроматограмм экстрактов образцов почв и вод, загрязненных исследуемыми типами топлив. Созданный генетический алгоритм позволяет идентифицировать тип топлива по характерным признакам.

В работе [130] описан подход к определению типа УВТ. Первым этапом служило быстрое газо-хроматографическое разделение компонентов углеводородных топлив (время анализа составляло 7.7 минут) и регистрация соединений с использованием масс-спектрометрического детектора на основе ионной ловушки. Применение хемометрических методов анализа позволило надежно классифицировать 6 разных типов среднелетучих углеводородных топлив.

В работах [54, 55] определение загрязнения почв УВ нефти проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением анализа равновесной паровой фазы. Для классификации источника загрязнения использовали кластерный анализ, линейный дискриминантный анализ и метод классификации SIMCA.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют методические решения, в полной мере охватывающие область определения ракетных керосинов в водах, почвах и растениях на требуемом уровне. Наиболее перспективно применение газовой хроматографии, поскольку этот метод более чувствителен, селективен и

позволяет проводить идентификацию природы загрязнителя. Выбор подхода для извлечения компонентов УВТ является ключевым вопросом, требующим досконального экспериментального исследования, для создания комплексного методического обеспечения, удовлетворяющего разным целям химического анализа.

Перед количественным определением следует определить тип углеводородного топлива, чтобы понять какой класс топлива подлежит определению и какую градуировочную зависимость использовать для количественной оценки (в случае если калибровка выполняется по индивидуальным топливам). Поэтому важно создать такие подходы, которые бы включали в себя доступный вариант извлечения ракетных керосинов из ООС, определение основных компонентов и надежный алгоритм идентификации.

Применение только одного классификационного признака не позволяет однозначно идентифицировать тип УВТ, однако эту задачу можно решить, применяя несколько критериев (использовать алгоритм), при этом, определенный набор этих параметров является специфичным для каждого УВТ. Прежде всего, по общему профилю хроматограммы можно провести отнесение по классам летучести (легким, средним или тяжелым УВТ), а также в некоторых случаях достаточно точно сделать предположение о типе топлива. Если такая идентификация неочевидна, то применение совокупности признаков (диагностических соотношений) позволяет с большой достоверностью судить о происхождении соответствующих загрязнений. Важной задачей также является оценка возможности использования хемометрических методов для определения типа УВТ с учетом процессов их трансформации.

ГЛАВА 2. УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Реактивы, материалы и оборудование

В работе использовали следующие реактивы и материалы:

Стандартные образцы ракетных керосинов РГ-1 и Т-1, авиационного керосина ТС-1 (предоставлены сотрудниками лаборатории СЭКиМ КЦ «Южный» г. Байконур), дизельного топлива, бензина АИ-95, машинного масла (все производства «Лукойл»); октадейтеронантфалин (d8-дейтеронафталин), 1-бром-4-фторбензол, 1-хлороктадекан, перфтордекалин, 1,2,3-триметилбензол, 2-фторбифенил (содержание (степень чистоты) основного вещества не менее 97-98% «Sigma-Aldrich», США); метилен хлористый, метанол, пропанол-1, тетрагидрофуран, этилацетат, *n*-пентан, *n*-гексан, циклогексан, ацетонитрил, изопропанол (все для градиентной ВЭЖХ «Rangec», Испания); ацетон, тетрагидрофуран, этилацетат, циклогексан, HCl (конц.), (все не ниже ч.д.а., Rangec, Испания); сульфат натрия, оксид алюминия («Merck», Германия); дистиллированная и деионизованная вода (из системы водоподготовки Milli-Q, Millipore, США); парафин нефтяной гомогенизированный (техн., «Реахим», Россия); азот и гелий (осч, «Логика», Россия); фильтры бумажные обеззоленные «синяя и белая лента» («Завод Химреактивкомплект», Россия).

Для оптимизации условий извлечения керосинов из почв, а также для получения градуировочной зависимости использовали образцы почв, не содержащие ракетные керосины и другие нефтепродукты выше фонового значения. Образец № 1 (чернозем, содержание гумуса 11.5 %), образец № 2 (чернозем, 5.8 % гумуса), образец № 3 (песчано-пустынная почва, менее 0.5 % гумуса).

Для твердофазной 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).

Образцы природных вод (озерных и речных) и почв, а также зеленых частей растений (побеги травы), не содержащих ракетные керосины и другие УВТ, предоставлены сотрудниками Института водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук и были отобраны на территории Республики Алтай, в чистых зонах районов, отведенных для падения вторых ступеней РН «Союз». Образцы степных почв с экспериментальных участков на территории космодрома Байконур (чистые и загрязненные) предоставлены Географическим факультетом МГУ. Образцы озерной воды (оз. Имандра, Мурманская обл.) предоставлены сотрудниками отдела радиационной безопасности Кольской атомной электростанции.

В работе использовали следующие газохроматографическое оборудование:

1. **Газовый хроматограф Agilent 7890 В**, оснащенный квадрупольным тандемным масс-спектрометрическим детектором **7000 С** с источником электронной ионизации и автоматическим пробоотборником для ввода жидких проб и равновесной паровой фазы (Agilent technologies, США).

2. **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 HT200H Headspace Autosampler (НТА, Италия).

3. **Газовый хроматограф Agilent 7890 В**, оснащенный квадрупольным масс-спектрометрическим детектором **5977 А** с источником электронной ионизации и устройством для автоматического отбора жидких проб.

4. **Газовый хроматограф Agilent GC 6850 А**, оснащенный квадрупольным масс-спектрометрическим детектором **5977 N** с источником электронной ионизации и устройством для автоматического отбора жидких проб.

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

Прочее оборудование и программное обеспечение:

Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программных пакетов GCMS Solution (Shimadzu, Япония), Chemstation и MassHunter (Agilent technologies, США). Для идентификации соединений по масс-спектрам электронной ионизации использовали библиотеки масс-спектров NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 2006, 2008, 2011, 2014 (National Institute of Standards and Technology, США). Хемометрические методы анализа данных проводились с помощью программы MZmine2 (www.mzmine.github.io).

Для отбора аликвот использовали автоматические дозаторы с диапазонами установки отбираемого объема в интервалах 10-100 мкл, 20-200 мкл, 100-1000 мкл, 1000-5000 мкл соответственно (предел допустимой относительной погрешности измерения не более ±5 %; НТЛ, Польша).

Для проведения ультразвуковой жидкостной экстракции использовали ультразвуковую ванну УЗВ-4.0 («ПКФ Сапфир», Россия). Для проведения жидкостной экстракции в аппарате Сокслета, а также микроэкстракции использовали необходимую стеклянную посуду (Химлаборприбор, Россия).

Взвешивание точных навесок проводили на весах ExplorerPro (Ohaus Corporation, США). Для центрифугирования образцов использовали центрифугу CM-50 (Elmi, Латвия). Для перемешивания образцов использовали универсальный электромеханический шейкер (Россия).

2.2. Техника эксперимента

Для приготовления исходных растворов углеводородных топлив и стандартных образцов с необходимыми концентрациями точное количество этих веществ (по массе) растворяли в соответствующем растворителе в колбе на 50 мл. Доводили до метки и хранили в холодильнике при +4°C не более четырех недель.

Все необходимые рабочие растворы готовили непосредственно в день проведения соответствующего этапа эксперимента, используя точные навески и аликвоты, а также необходимую мерную посуду.

2.2.1. Процедуры пробоподготовки водных образцов

Образцы воды для анализа должны быть отобраны в стеклянную посуду, в количестве не меньшем, чем необходимо для определения (см. ниже), также перед хранением или транспортировкой следует провести консервацию проб путем добавления кислоты до рН не выше 2 (5 мл концентрированной соляной кислоты на 1 литр пробы). Отобранные таким образом образцы должны храниться при температуре около 4 ± 2 °C не более 14 дней.

2.2.1.1. Жидкостно-жидкостная экстракция

К образцу объемом 500 мл добавляли 0.25 мл раствора внутреннего стандарта (2-фторбифенила) с концентрацией 10 мг/л в метаноле и экстрагировали тремя порциями по 15 мл хлористого метилена, далее экстракты переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки хлористым метиленом. Затем 1 мл экстракта помещали в виалу для анализа и анализировали согласно условиям 2.2.4 (1, 4) и 2.2.5 (1, 2, 3)*. Объем вводимой пробы составлял 2 мкл.

* Регистрация хроматограмм согласно условиям 2.2.5 (1) осуществляется только, если содержание ракетных керосинов составляет более 2 мг/л, 2.2.5 (2) при содержании, в диапазоне 0.1-2 мг/л, а 2.2.5 (3) – 0.005-0.1 мг/л

2.2.1.2. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция

Аликвоту анализируемой пробы воды объемом 20 мл помещали в сосуд для проведения микроэкстракции, добавляли 20 мкл раствора 1-бром-4-фторбензола (суррогатного стандарта) в метаноле с концентрацией 1 мг/л, 2 г хлорида калия и 1.2 мл смеси, состоящей из 1 мл тетрагидрофурана и 200 мкл *n*-гексана. Извлечение проводили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 минут. После прекращения перемешивания полученную эмульсию отстаивали в течение 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 (октадейтерофталина) в *n*-гексане с концентрацией 0.1 мг/л, анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1,4) и 2.2.5 (2). Объем вводимой пробы составлял 2 мкл.

2.2.1.3. Твердофазная экстракция

Кондиционирование картриджей для ТФЭ Strata C18-E (55 мкм, 70 А, 100 мг/1 мл) проводили путем последовательного пропускания 5 мл пропанола-1 и 10 мл деионизованной воды. Затем пропускали пробу воды объемом 200 мл, в которую заранее было внесено 0.125 мл раствора внутреннего стандарта (2-фторбифенила) в метаноле с концентрацией 10 мг/л, со скоростью 1-2 капли в секунду. Картридж с концентрированной пробой промывали 10 мл деионизованной воды и сушили под вакуумом в течение 30 минут. Сорбированные на картридже вещества элюировали 0.5 мл хлористого метилена, анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1, 4) и 2.2.5 (2). Объем вводимой пробы составлял 2 мкл.

2.2.1.4. Анализ равновесной паровой фазы

Аликвоту образца объемом 5.0 мл помещали в виалу для парового анализа и добавляли 50 мкл раствора внутреннего стандарта (октадейтерофталина) в метаноле с концентрацией 100 мг/л (при регистрации хроматограмм согласно условиям 2.2.5 (3) в качестве внутреннего стандарта использовали 2-фторбифенил, к образцу добавляли 50 мкл раствора 2-фторбифенила с концентрацией 1 мг/л). Образец термостатировали в течение 20 минут при температуре 85 °С, объем

вводимой паровой фазы составлял 1 мл (2.5 мл при анализе согласно условиям 2.2.5 (3)), анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1, 4) и 2.2.5 (1, 2, 3)*.

* *Регистрация хроматограмм согласно условиям 2.2.5 (1) осуществляется только, если содержание ракетных керосинов составляет более 1 мг/л, 2.2.5 (2) – при содержании, в диапазоне 0.1-2 мг/л, а 2.2.5 (3) – 0.005-0.1 мг/л*

2.2.2. Процедуры пробоподготовки образцов почв

Образцы почв для анализа должны быть отобраны в стеклянные емкости с плотно закрывающимися крышками, после отбора образцы следует хранить при температуре 4 ± 2 °С не более 14 дней.

2.2.2.1. Жидкостная экстракция хлористым метиленом

К навеске образца массой 2 г в конической колбе на 50 мл добавляли 0.2 мл раствора внутреннего стандарта (1-хлороктадекана) с концентрацией 1000 мг/л в хлористом метиле и 10 мл хлористого метилена. Извлечение проводили в течение 15 мин на ультразвуковой ванне (если содержание керосинов в пробе превышает 10 г/кг для извлечения следует использовать 100 мл хлористого метилена). После оседания частиц почвы осадок отделяли центрифугированием. Далее 1 мл полученного экстракта переносили в виалу для анализа жидких проб и анализировали согласно условиям 2.2.4 (1, 3, 4) и 2.2.5 (1).

2.2.2.2. Жидкостная экстракция метанолом на ультразвуковой ванне

К навеске образца массой 1 г в конической колбе на 50 мл добавляли 15 мл метанола и проводили извлечение в течение 30 мин на ультразвуковой ванне. После оседания частиц почвы осадок отделяли центрифугированием, затем 1 мл экстракта переносили в виалу для парофазного анализа, содержащую 4 мл деионизованной воды. Образец термостатировали в течение 20 минут при температуре 70 °С, объем вводимой паровой фазы составлял 1 мл, анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1).

2.2.2.3. Анализ равновесной паровой фазы

Навеску анализируемой пробы почвы массой 2 г помещали в стеклянную виалу для парофазного анализа. В пробу добавляли 0.25 мл раствора внутреннего стандарта (октадейтерофталина) в хлористом метиле с концентрацией 100 мг/л, закрывали пробкой и тщательно перемешивали. Смесь тщательно сушили на алюминиевой фольге до постоянной массы (3-4 минуты). Затем сухую навеску

помещали обратно в виалу. Образец термостатировали в течение 20 минут при температуре 90 °С, объем вводимой паровой фазы составлял 1 мл, анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1).

2.2.2.4. Методика проведения экстракции образцов почвы для ИК-спектроскопического определения

Навеску образца массой 1 г экстрагировали 3-мя порциями по 10 мл четыреххлористого углерода в течение 1 часа при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере. После оседания частиц почвы экстракт фильтровали через бумажный фильтр «белая лента». Очистку от полярных примесей проводили на колонке, заполненной оксидом алюминия. Определение содержания УВТ проводили с помощью концентромера КН-2 (согласно методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98).

2.2.2.5. Приготовление модельных образцов почв

Навеску почвы массой 2 г, не содержащей УВ выше фонового значения, помещали в стеклянную пробирку и добавляли 0.2 мл раствора УВТ с заданной концентрацией в хлористом метиле. После того, как почва пропитывалась растворителем, ее аккуратно переносили на алюминиевую фольгу, перемешивали металлическим шпателем до полного испарения растворителя (до постоянной массы).

2.2.3. Процедуры пробоподготовки растений

2.2.3.1. Жидкостная экстракция метанолом

К измельченному образцу растений массой 0.5 г в стеклянной виале объемом 10 мл добавляли 5 мл метанола и экстрагировали на ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Далее отбирали 1 мл полученного экстракта переносили в виалу для парофазного анализа, содержащую 4 мл деионизованной воды, добавляли 0.1 мл раствора внутреннего стандарта октадейтеронофталлина в метаноле с концентрацией 50 мг/л. Образец термостатировали в течение 20 минут при температуре 70 °С, объем вводимой паровой фазы составлял 1 мл, анализ пробы проводили согласно условиям 2.2.4 (1, 4) и 2.2.5 (2)

2.2.3.2. Приготовление модельных образцов растений, содержащих ракетные керосины

Навеску почвы массой 200 г помещали в плоский контейнер и производили заливку керосиновым топливом (ракетные керосины марок Т-1 и РГ-1), так, чтобы содержание керосина составило 1; 5; 12,5; 25 г/кг. На загрязненной почве в естественных условиях в течение 1 месяца выращивали побеги зерновых культур (овес).

2.2.3.3. Приготовление модельных образцов растений, содержащих авиационный керосин

Навеску почвы массой 200 г помещали в плоский контейнер и производили заливку керосиновым топливом, так, чтобы содержание авиационного керосина марки ТС-1 составило 5, 10 и 25 г/кг. На загрязненной почве в естественных условиях в течение 1 месяца выращивали газонную траву.

2.2.4. Условия газохроматографического разделения

Для разделения основных компонентов углеводородных топлив использовали следующие условия:

1. Температурная программа: 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. *(Рекомендованы для определения среднелетучих УВТ).*
2. Температурная программа: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 10 минут, со скоростью подъема 6 °С/мин до 150 °С, до 200 °С со скоростью подъема 7 °С/мин, изотерма при 200 °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 41 минуту. *(Рекомендованы для определения среднелетучих УВТ в сочетании с ПФА).*
3. Температурная программа: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 1 минуты, со скоростью подъема 7 °С/мин до 250 °С, до 310 °С со скоростью подъема 4 °С/мин, изотерма при 310 °С 5 минут. Газ-носитель гелий,

расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Температура испарителя 300 °С, температура интерфейса 310 °С. Общее время анализа составляет 51 минуту. (Рекомендованы для определения высококипящих УВТ).

4. Температурная программа: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 5 минут, со скоростью подъема 4 °С/мин до 200 °С, до 280 °С со скоростью подъема 15 °С/мин, изотерма при 280 °С 10 минут. Газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Температура испарителя 270 °С, температура интерфейса 280 °С. Общее время анализа составляет 60 минут. (Рекомендованы для определения всех типов УВТ).
5. Температурная программа: начальная температура колонки 45 °С, изотерма в течение 3 минут, далее в интервале температур 45-290 °С скорость подъема температуры 5 °С/мин, конечная температура колонки 290 °С, выдержка при конечной температуре 20 минут; газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Температура испарителя 250 °С, интерфейса 290 °С. (Рекомендованы для определения всех типов УВТ)

2.2.5. Условия масс-спектрометрического детектирования

Регистрацию хроматограмм проводили в следующих режимах:

1. Сканирования 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.
2. Выделенных ионов m/z : 67, 81, 85, 95, 113, 123, 128, 136, 137, 138, 142 152, 166, 170, 174, 178 183 и 193 (для авиационного керосина марки ТС-1 (m/z 57, 83, 91, 111, 142)), время сбора данных для каждого иона 80 мс, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура квадруполя 150 °С, ионного источника 230 °С.
3. Мониторинга множественных реакций (тандемной масс-спектрометрии), использовали ионные переходы с m/z 138→67, 138→95, 152→67, 152→81, 166→67, 166→55, 166→81, 166→95, 178→81, 166→79, 193→81, 193→55; энергия соударения (ЭС) составляла 20 эВ, время регистрации сигнала для одного перехода 0.2 с, поток газа для соударения (азот) 1.5 мл/мин, поток вспомогательного газа (гелий) 2.3 мл/мин, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 230 °С, температура квадруполя 150 °С.

Во всех режимах регистрировались положительно заряженные ионы.

ГЛАВА 3. ВЫБОР УСЛОВИЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

Одной из основных задач применения разрабатываемых методик является установление типа УВТ, которым загрязнен объект исследования (его качественная идентификация). Для этого целесообразно проводить анализ пробы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Данный метод дает возможность одновременно осуществить разделение компонентов пробы, их идентифицировать по библиотекам масс-спектров и определять содержание УВТ.

3.1. Условия газохроматографического разделения углеводородных топлив

Для разделения компонентов УВТ наиболее подходящей является колонка с неполярной неподвижной фазой ZB-5 MS либо ее аналог HP-5 MS, на основе 5%-фенил-95%-метилсилоксана.

Изначально проводили оптимизацию температурной программы, поскольку для идентификации необходимо достичь разделения пиков основных компонентов. Критерием оптимизации служило разделение как можно большего числа компонентов за минимально возможное время.

Для разделения и определения использовали следующие условия: температурная программа: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 1 минуты, далее в интервале температур 40-100 °С скорость подъема температуры 2 °С/мин, в интервале температур 100-200 °С скорость подъема температуры 5 °С/мин, в интервале температур 200-250 °С скорость подъема температуры 10 °С/мин, конечная температура колонки 250 °С, выдержка при конечной температуре 5 мин. Поток обдува испарителя – 5 см³/мин. Общее время анализа составило 61 минуту (2.2.4 (1)). Для определения высококипящих УВТ (дизельного топлива, масел) следует использовать условия 2.2.4 (3). Условия, позволяющие проводить определение всех типов УВТ представлены в разделе 2.2.4 (4).

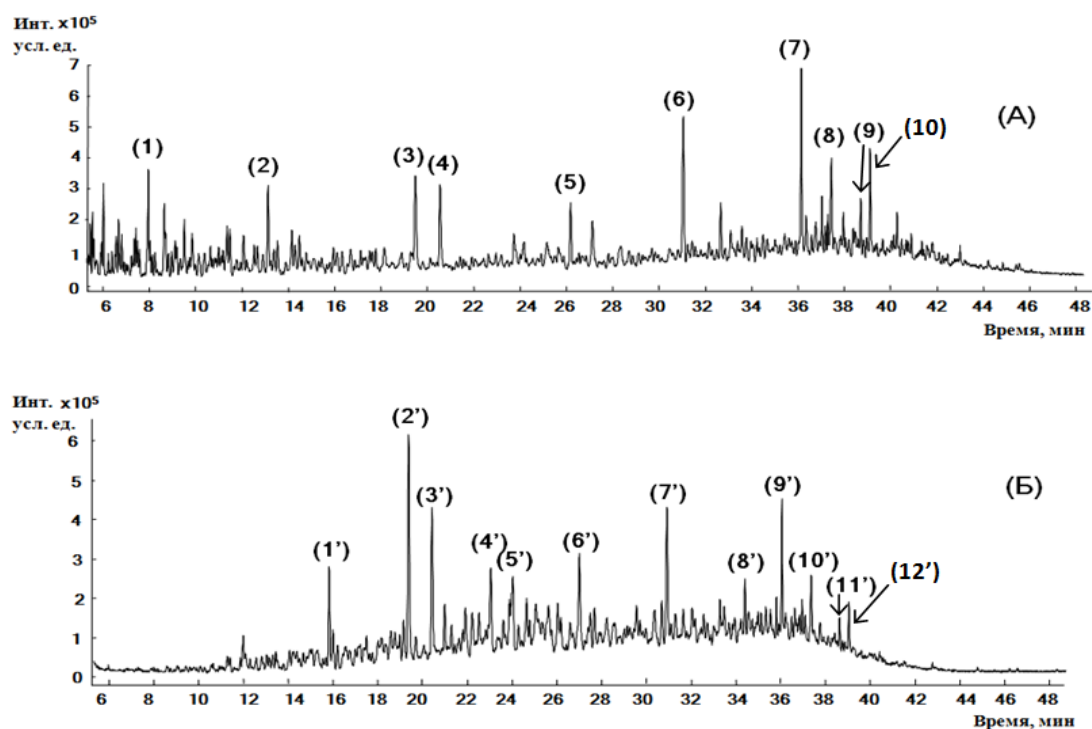


Рис. 5. Хроматограммы стандартных растворов ракетных керосинов Т-1 (А) и РГ-1 (Б) с концентрацией 100 мг/л в *n*-гексане (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1), цифрами обозначены основные компоненты исследуемых УВТ).

Образцы хроматограмм ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1, полученные в описанных выше условиях, представлены на рис. 5. Как видно, при данных условиях основные компоненты разделяются практически полностью, что дает возможность провести надежную идентификацию компонентов для исследуемых типов УВТ. Так для керосина марки Т-1, характерно присутствие ярко выраженных пиков, отвечающих *n*-алканам. Между ними наблюдаются пики разветвленных алканов и ароматических соединений. В состав топлива входят как легкокипящие, так и высококипящие соединения. Основные пики на хроматограмме керосина марки РГ-1 соответствуют гидрированному нафталину (декалину) и его производным. Кроме того, полученные данные по качественному составу исследуемых типов топлив показывают возможность использования простого и экспрессного варианта их определения: статического парофазного анализа, поскольку в их состав входят в основном летучие и среднелетучие углеводороды. Дальнейшие возможности данного подхода описаны в главе 4.

3.2. Выбор условий масс-спектрометрического детектирования в режиме выделенных ионов

Поскольку определяемые компоненты имеют примерные молекулярные массы в диапазоне от 70 до 400 а.е.м., то для регистрации хроматограмм в режиме сканирования всех ионов, а также получения полных масс-спектров использовали диапазон ионов m/z : 35-400.

Для выбора режима регистрации хроматограмм по выделенным ионам предварительно получали хроматограммы стандартных растворов исследуемых керосиновых топлив в *n*-гексане с концентрацией 100 мг/л в режиме сканирования всех ионов по полному ионному току (рис. 5). Изучали масс-спектры основных компонентов и проводили их идентификацию сравнением полученных и библиотечных масс-спектров (используя библиотеку масс-спектров NIST 2011).

Для оптимизации условий масс-спектрометрического детектирования выбирали ионы, характеристичные для основных компонентов ракетных керосинов. В качестве основных компонентов использовали те вещества, которые имеют наиболее интенсивные пики на хроматограммах стандартных образцов ракетных керосинов, полученных по полному ионному току в режиме сканирования. Для разработки высокочувствительных способов определения ракетных керосинов в ООС целесообразно выбирать ионы, обеспечивающие большой отклик детектора и характеристичные в масс-спектрах для данного соединения.

В табл. 11 приведены значения m/z , которые выбраны для проведения измерений, стоит отметить, что 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.

Таблица 11. Основные компоненты ракетных керосинов марок Т-1 и РГ-1 и значения m/z для их регистрации в режиме выделенных ионов

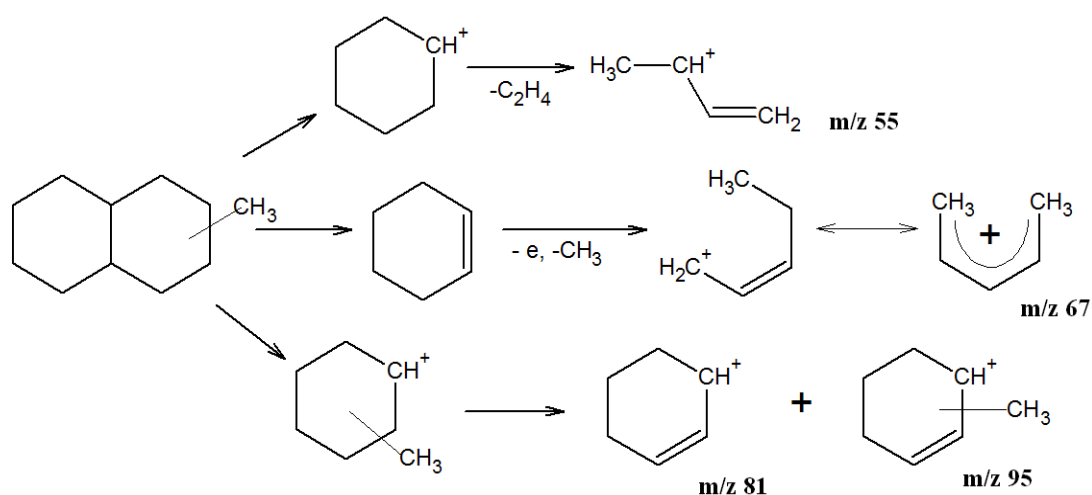
Керосин марки Т-1	
Определяемый компонент	Значения m/z для регистрации соединений
<i>n</i> -нонан (1)	85 (128)
<i>n</i> -декан (2)	85 (142)
2-метилдекалин (3)	152 (95)
1-метилдекалин (4)	152 (95)
<i>n</i> -додекан (5)	85 (170)
4,6-диметилдодекан (6)	85 (113)
2,6,10-триметилдодекан (7)	85 (113)
2,3,3,7,7-пентаметилдекалин (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.

3.3. Выбор условий масс-спектрометрического детектирования в режиме тандемной масс-спектрометрии

Из ионов, представленных в табл. 11 в результате фрагментации в ячейке соударения (энергия соударения 30 эВ, диапазон сканирования m/z от 35 до 200) получали масс-спектры дочерних ионов, среди вновь образованных ионов выбирали наиболее интенсивные. Выбранные значения ионов (m/z) 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), 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, вероятно данный факт связан с разрушением циклических структур и образованием устойчивых сопряженных ионов согласно схеме:



В табл. 12 указаны выбранные значения ионных переходов для определения ракетных керосинов методом ГХ-МС/МС.

Таблица 12. 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.

3.3.1. Выбор энергии соударения

На интенсивность сигнала определенного ионного перехода большое влияние оказывает величина энергии соударений. Ее выбор в основном зависит от устойчивости иона-предшественника и требуемой степени его фрагментации в гексапольной ячейке столкновений. Значения ЭС варьировали от 10 эВ до 50 эВ с шагом 10 эВ. Данные условия подбирали на примере одного из основных компонентов керосиновых топлив (2-метилдекалина) в хлористом метиле с суммарной концентрацией керосина марки РГ-1 0.5 мг/л с ионным переходом 152→67 (время регистрации данных 80 мс). Из представленных данных на рис. 6 видно, что уменьшение площади пика с ростом энергии соударения имеет ярко выраженный характер. Использование энергии соударения больше 20 эВ приводит к уменьшению сигнала, а при 50 эВ на хроматограмме практически отсутствует определяемый компонент. Таким образом, оптимальное значение ЭС, которое обеспечивает наиболее интенсивный сигнал для данного перехода, составляет 20 эВ.

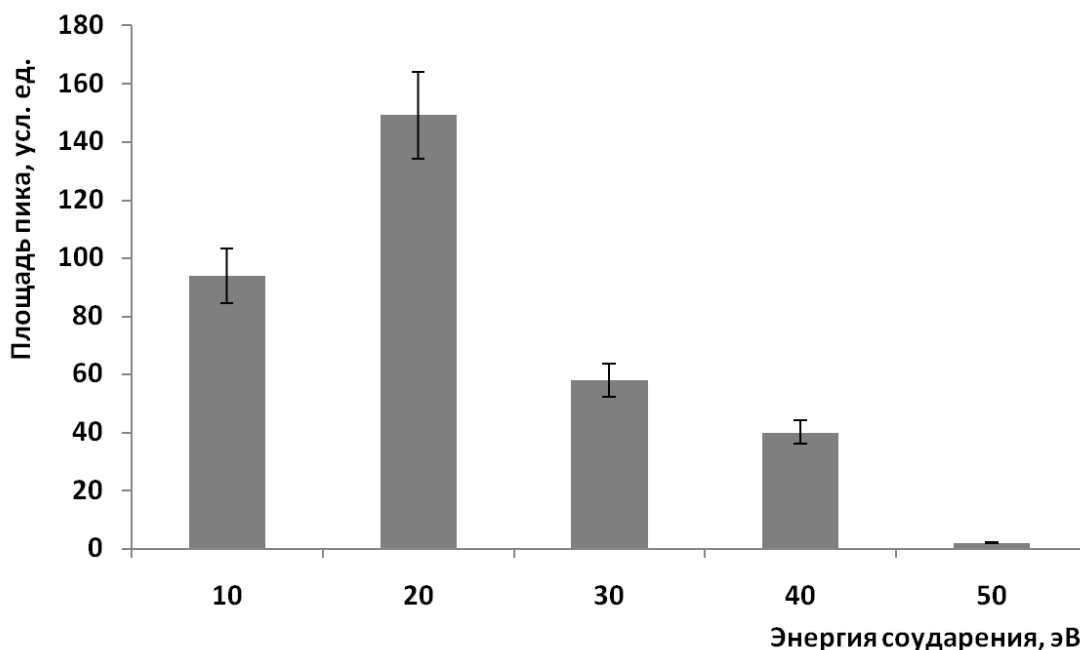


Рис. 6. Влияние энергии соударения на площадь пика, соответствующего 2-метилдекалину. Детектирование в режиме тандемной масс-спектрометрии (152→67), время регистрации перехода 80 мс (n=3, P=0.95).

3.3.2. Выбор времени регистрации данных

Еще одним параметром, который может влиять на чувствительность детектора является время регистрации ионного перехода. При низких значениях этого параметра второй квадрупольный масс-анализатор пропускает недостаточное количество детектируемых ион-радикалов, что приводит к низкому сигналу, при слишком высоких – снижается количество точек на хроматографический пик. Для оптимизации данного параметра строилась зависимость площади пика 2-метилдекалина от времени регистрации одного перехода (рис. 7).

Как следует из полученных данных, при времени сканирования в диапазоне от 50 до 150 мс наблюдается одинаковая интенсивность сигнала, а наибольший отклик детектора для одного перехода происходит при времени сканирования порядка 200 мс.

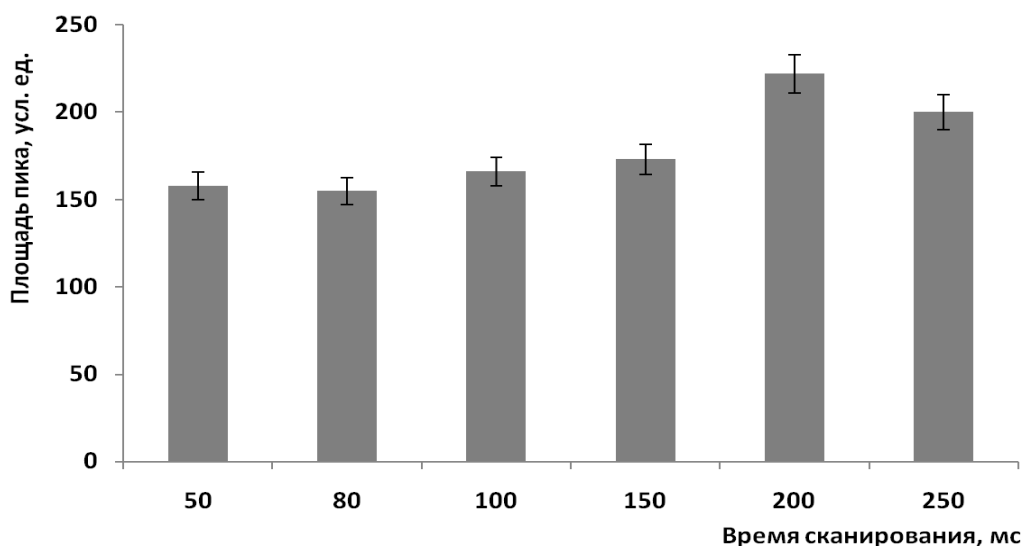


Рис. 7. Влияние времени сканирования одного перехода на площадь пика, соответствующего 2-метилдекалину. Детектирование в режиме тандемной масс-спектрометрии (152→67), ЭС 20 эВ (n=3, P=0.95).

3.4. Выбор условий парофазного анализа для определения ракетных керосинов

Поскольку основные компоненты исследуемых классов углеводородных топлив – это летучие и среднелетучие органические соединения, то для их определения в ООС можно использовать ввод равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемой пробой либо над экстрактом. Основными параметрами, влияющими на эффективность и точность определения летучих органических соединений данным способом, являются: температура и время нагрева пробы, объем вводимой пробы, скорость отбора пробы и ввода в хроматограф. Поэтому для выбора условий определения исследуемых типов УВТ были оптимизированы данные параметры. Оптимизацию параметров отбора и ввода равновесной паровой фазы проводили на примере анализа растворов ракетного керосина марки РГ-1 с концентрациями 1, 10 и 100 мг/л, декалина и 1,2,3-триметилбензола (рис.8), согласно представленным условиям в табл. 13.

В ходе исследования варьировали один из представленных в табл. 13 параметров при постоянных других и изучали изменение формы и интенсивности пиков компонентов. Из полученных данных следует, что основные параметры, влияющими на чувствительность определения являются: объем исходной пробы, объем вводимой паровой фазы, температура и время нагрева образца. Объем и

состав исходной жидкой пробы были постоянны (1 мл метанольного раствора и 4 мл воды) и не изменялись на данном этапе работы, поскольку именно такое количество пробы и соотношение растворителей используют во многих работах по парофазному анализу летучих УВ [56].

Таблица 13. Параметры автоматического инжектора равновесной паровой фазы, изученные в рамках оптимизации условий ввода пробы

Время термостатирования образца, мин	5,10, 15 и 20
Объем пробы, см ³	0.5 и 1.0
Скорость отбора пробы, см ³ /мин	0.5, 2.0 и 10
Температурные параметры:	
Температура термостатирования образца, °С	70 и 75
Температура шприца, °С	70, 75 и 80
Параметры ввода пробы:	
Скорость ввода пробы, см ³ /мин	20 и 50

Верхнее значение температуры нагрева пробы, в основном, определяется природой используемых растворителей (смесь метанол и вода, интервал температуры кипения составляет 65-100 °С), поэтому наиболее приемлемой является температура 70 °С. Объем вводимой пробы определяется характеристиками инжектора, наиболее часто для определения органических соединений вводят 1 см³ газовой фазы.

Скорость ввода пробы влияет на форму пиков соединений, и оптимальным является значение 50 см³/мин. Таким образом, окончательные условия отбора и ввода паровой фазы модельных образцов представлены в табл. 14.

Таблица 14. Условия отбора и ввода равновесной паровой фазы

Время термостатирования образца, мин	20
Объем пробы, см ³	1.0
Скорость отбора пробы, см ³ /мин	10
Температурные параметры:	
Температура термостатирования образца, °С	70
Температура шприца, °С	70
Параметры ввода пробы:	
Скорость ввода пробы, см ³ /мин	50

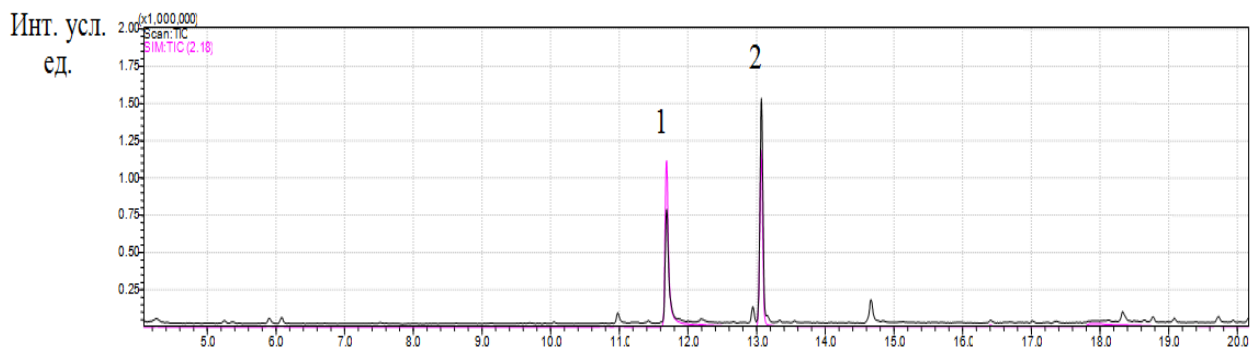


Рис. 8. Хроматограмма растворов 1,2,3-триметилбензола (1) и декалина (2) с концентрациями 0.5 мг/л с вводом равновесной паровой фазы (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1 и 2)).

Также выполняли ввод метанольного раствора керосина марки РГ-1 в инжектор хроматографа, объем вводимой пробы составлял 1 мкл. При сравнении хроматограмм образцов керосина РГ-1 при вводе паровой фазы и жидкой пробы установлено, что парофазное определение керосина марки РГ-1 в выбранных условиях обладает чувствительностью, на порядок большей, чем в случае ввода жидкой пробы (рис. 9).

Таким образом, метод газовой хроматографии с вводом равновесной паровой фазы в инжектор хроматографа является перспективным вариантом для определения ЛОС, в том числе ракетных керосиновых топлив и других УВТ. К преимуществам данного подхода следует отнести высокую чувствительность определения, использование парофазного определения позволяет определять компоненты непосредственно из матрицы, что заметно позволяет упростить пробоподготовку анализа.

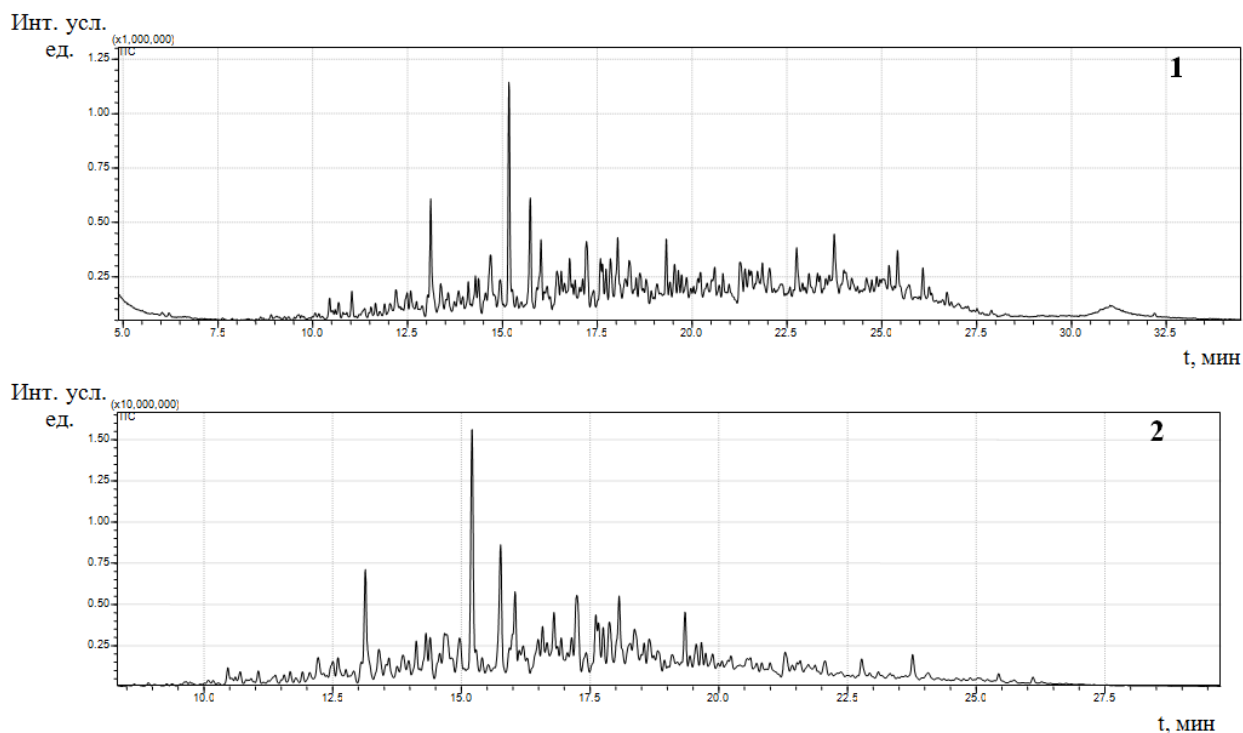


Рис. 9. Хроматограммы модельных растворов керосина марки РГ-1 с концентрациями 100 мг/л (1) – при вводе жидкой пробы, (2) - с вводом равновесной паровой фазы (условия 2.2.4 (2) и 2.2.5 (1)).

3.5. Выбор внутренних стандартов

Большинство современных зарубежных методик предполагает использование двух типов внутренних стандартов (**ВС**): суррогатного стандарта (свидетеля), для оценки степени извлечения компонентов из матрицы при проведении экстракции и внутреннего стандарта для построения градуировочной зависимости.

Внутренние стандарты выбирали, руководствуясь следующими требованиями:

1. ВС должны быть максимально близки по свойствам к определяемым компонентам;
2. ВС должны быть стабильными веществами;
3. ВС должны иметь уникальный, по сравнению с определяемыми компонентами, масс-спектр для их качественного и количественного определения на фоне основных компонентов (обычно лучшие кандидаты на роль ВС – это галогензамещенные или дейтерированные аналоги УВ из состава УВТ);
4. Пики ВС должны быть разрешены с пиками определяемых компонентов и, при этом, не мешать их определению.

Изначально в качестве суррогатного стандарта рассматривали возможность применения 1-хлороктадекана, а в качестве внутреннего стандарта – перфтордекалин. В ходе проведения эксперимента установили, что при работе в выбранных условиях 1-хлороктадекан не подходит для парофазного анализа (высокая температура кипения, его применение возможно при анализе жидких проб (экстрактов)). В тоже время перфтордекалин характеризуется слабым удерживанием, пик не разделяется с зоной растворителя.

Поскольку алкилбензолы по параметрам удерживания удобны для применения в качестве стандартов, то вместо алкилбензолов рассматривали галогенпроизводные бензолов, например, 1-бром-4-фторбензол (БФБ) (рис. 10).

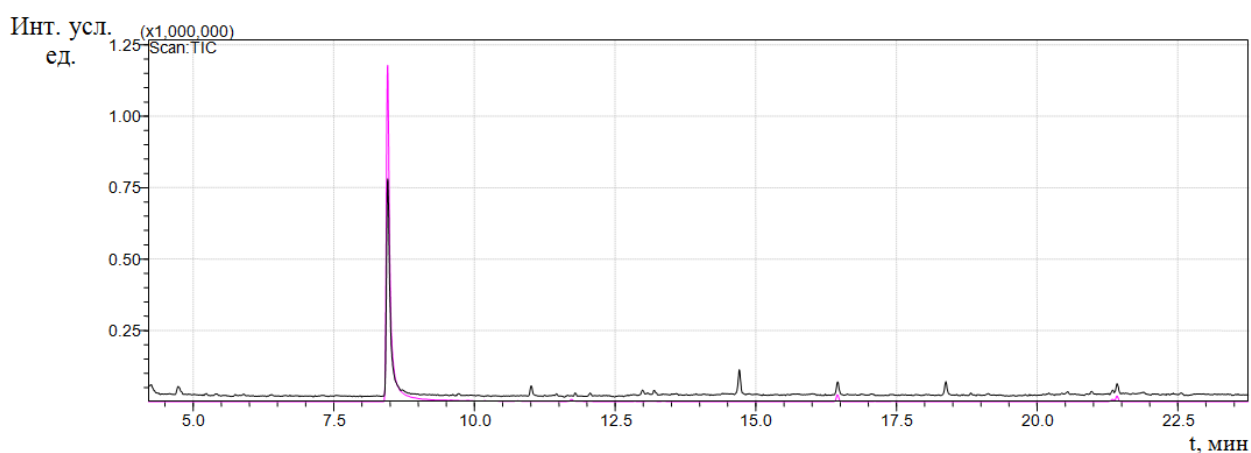


Рис. 10. Хромотограмма раствора БФБ с концентрацией 1 мг/л в метаноле с вводом равновесной паровой фазы (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1)).

Для БФБ характерны приемлимые параметры удерживания, время удерживания меньше основных компонентов топлива, БФБ характеризуется хорошим откликом детектора. В целях изучения возможности применения данного вещества как суррогатного стандарта, оценивали степень извлечения БФБ из природных вод и проводили сравнение с достигаемой при этом степенью извлечения декалина – одного из основных компонентов ракетных керосинов. Извлечение компонентов проводили согласно условиям из раздела 2.2.1.1. Полученные данные представлены в табл. 15.

Таблица 15. Оценка степени извлечения БФБ и декалина из воды с концентрацией 0.1 мг/л (n=3, P=0.95)

Компонент	Степень извлечения, %
БФБ	94±10
Декалин	92±12

Поскольку степени извлечения БФБ и декалина очень близки, БФБ можно применять как суррогатный стандарт для оценки степени извлечения УВТ из воды или почвы. В случае ПФА исследуемых образцов и регистрации хроматограмм согласно условиям 2.2.5 (1 и 2), наиболее подходящим ВС для градуировки прибора является октадейтеронафталин (d_8 -дейтеронафталин). При анализе образцов почв (методика 2.2.2.1) в качестве ВС предложено использовать 1-хлороктадекан, а при регистрации хроматограмм в режиме тандемной масс-спектрометрии (методики 2.2.1.1 и 2.2.1.4), а также для методики 2.2.1.3 – 2-фторбифенил.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ПОЧВЕ

Почва является основным объектом исследования для определения загрязняющих веществ, поскольку именно она в первую очередь подвержена попаданию различных типов экотоксикантов, в том числе ракетных керосинов. Высокая сорбционная способность определяемых компонентов способствует их дальнейшему накоплению или различным вариантам последующей трансформации. Из-за различных видов физико-химических процессов, а также влияния на извлечения соединений следует выбирать такой вариант экстракции, при котором компоненты будут полностью переходить в определяемую форму без изменения состава, а также матричное влияние будет незначительным для точного определения. Ниже описаны основные подходы к извлечению УВТ из почв и оптимизированы их основные параметры. Для наиболее подходящих вариантов определения ракетных керосинов в почвах оценены метрологические характеристики методик. Во всех случаях при хроматографическом определении (ГХ-МС) регистрации хроматограмм проводили по полному ионному току в режиме сканирования всех ионов (2.2.5 (1)).

4.1. Жидкостная экстракция

Как следует из литературных данных, самым распространенным и доступным способом извлечения УВ и УВТ, а также других неполярных соединений из почв, является жидкостная экстракция в различных вариантах подходящими растворителями. Данная процедура извлечения не требует специального оборудования и проста в применении. В качестве экстрагента в работе [56] для определения ЛОС авторы используют метанол, с последующим парофазным анализом экстракта, смешанного с водой. Как описано в разделе 3.4, перспективным вариантом для определения керосиновых топлив является использование парофазного анализа образца (метанольного экстракта).

4.1.1. Жидкостная экстракция метанолом

Извлечение исследуемых ракетных керосинов проводили согласно условиям, описанным в разделе 2.2.2.2. Использование среднеполярного растворителя метанола, в совокупности с обработкой в ультразвуковой ванне может обеспечить

близкое к количественному извлечению компонентов УВТ. Последующий анализ экстракта с применением метода ГХ-МС и ПФА имеет высокую чувствительность определения.

Апробацию данного подхода проводили на модельных пробах почв, загрязненных ракетным керосином Т-1. Степень извлечения керосинов оценивали с помощью стандартных растворов в метаноле, где в качестве аналитического сигнала использовали сумму площадей всех пиков, относящихся к ракетным керосинам. Газохроматографическое разделение и масс-спектрометрическое детектирование проводили согласно описанным в разделах 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1) условиям, анализ равновесной паровой фазы (раздел 3.4. таблица 14).

4.1.1.1. Подбор оптимального объема экстрагента

Для достижения наибольшей степени извлечения из почв ракетных керосинов проводили подбор оптимального объема экстрагента на примере анализа модельных образцов песчано-пустынных почв с содержанием 50 и 1000 мг/кг ракетного керосина марки Т-1. Навеску загрязненной почвы массой 1 г экстрагировали различным количеством метанола: 5, 10 и 15 мл. Найденное в экстракте содержание сравнивали со стандартным значением раствора в метаноле (табл. 16). Наибольшая степень извлечения (количественное извлечение) достигается при использовании 15 мл экстрагента.

Таблица 16. Оценка степени извлечения компонентов ракетного керосина Т-1 при различных объемах экстрагента (P=0.95, n=3)

Объем экстрагента, мл	Степень извлечения для почв с разным содержанием керосина Т-1, %	
	50 мг/кг	1000 мг/кг
5	82 ± 9	45 ± 7
10	88 ± 9	75 ± 8
15	95 ± 10	92 ± 10

4.1.1.2. Время проведения экстракции

Для оптимизации времени проведения экстракции почву с содержанием 1000 мг/кг керосина марки Т-1 экстрагировали метанолом в течение 5, 10, 15, 20 и 30 минут. Из рис. 11 видно, что степень извлечения компонентов керосина Т-1

возрастает с увеличением времени проведения экстракции от 5 до 15 минут, а при более длительном извлечении не изменяется.

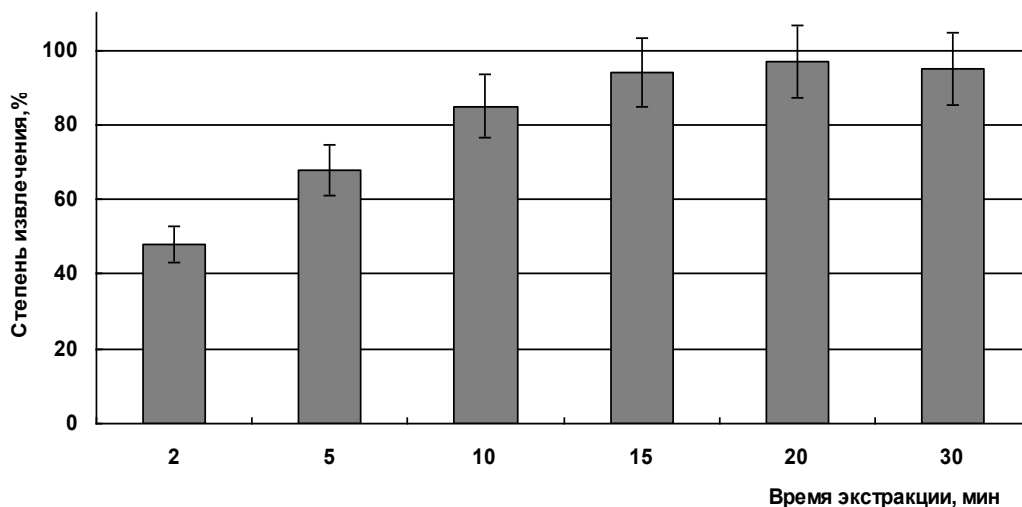


Рис. 11. Влияние времени проведения экстракции на степень извлечения компонентов ракетного керосина Т-1 ($P=0.95$, $n=3$).

4.1.1.3. Выбор условий проведения парофазного анализа экстракта

После выбора условий извлечения ракетных керосинов из почв были оптимизированы условия проведения парофазного анализа экстракта: температура и время термостатирования. Экстракты (содержание керосина Т-1 в почве 100 мг/кг) термостатировали в течение 10, 15, 20 и 25 минут при температуре 60°C. Как следует из рис. 12 Б, с увеличением времени термостатирования чувствительность определения возрастает. Нагрев образца более 20 минут практически не влияет на увеличение содержание компонентов в паровой фазе, поэтому в целях повышения экспрессности предложено проводить термостатирование в течение 20 минут.

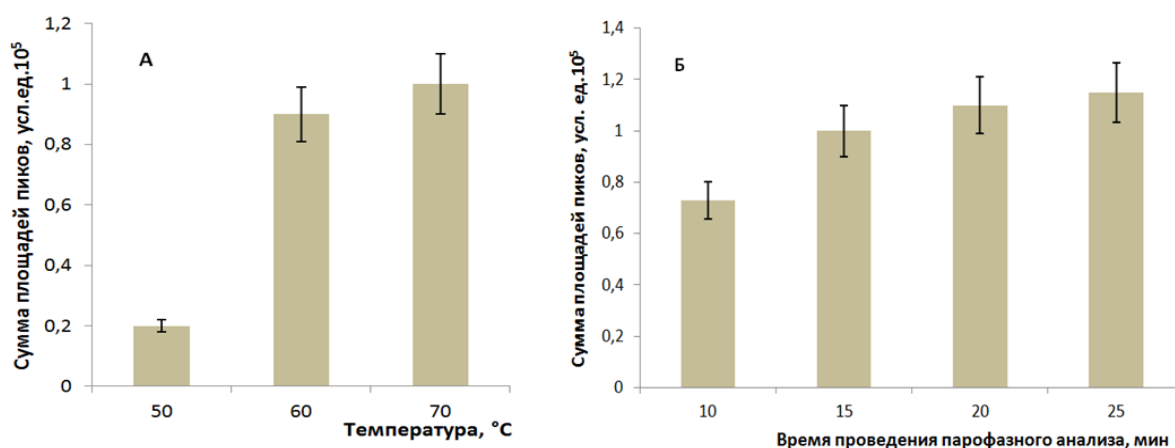


Рис. 12. Влияние времени и температуры нагрева образца на чувствительность парофазного определения УВГ в экстракте: А – температура нагрева пробы, Б – время термостатирования ($P=0.95$, $n=3$).

Для оптимизации температуры термостатирования полученные экстракты выдерживали в течение 20 минут при температуре 50, 60 и 70°C. Как видно из рис. 12 А, более высокая чувствительность определения достигается термостатированием при 70°C.

Выбор описанных выше условий проведен на примере анализа модельных образцов песчано-пустынной почвы, где мешающее влияние матричных компонентов почв практически отсутствует. Однако, при анализе других типов почв, с более высоким содержанием органической составляющей, обнаружено сильное влияние природных компонентов почв на определение ракетных керосинов на низком уровне содержания (50-100 мг/кг). Хроматограммы стандартного раствора ракетного керосина Т-1 и экстракта почвы, загрязненного этим УВТ, представлены ниже на рис. 13 и 14.

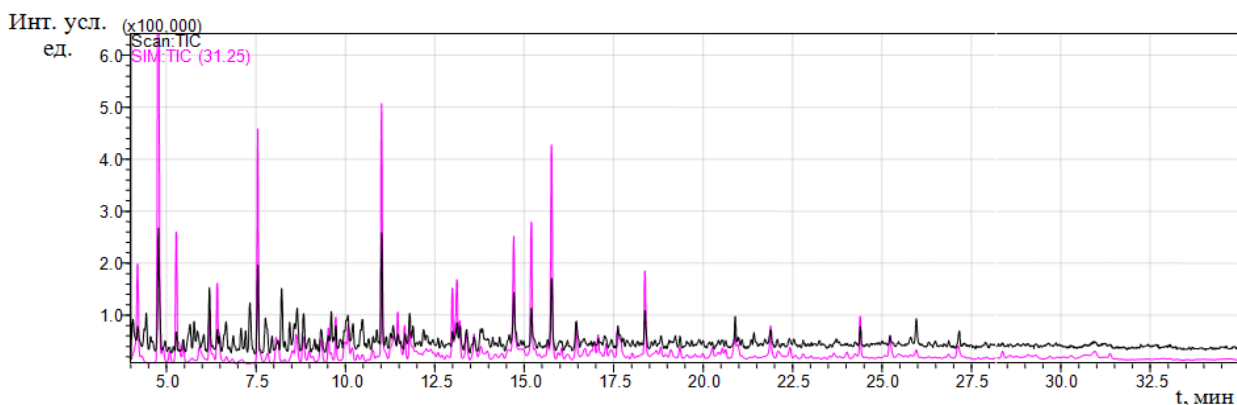


Рис. 13. Хроматограмма стандартного раствора керосина марки Т-1 с концентрацией 40 мг/л (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1,2)).

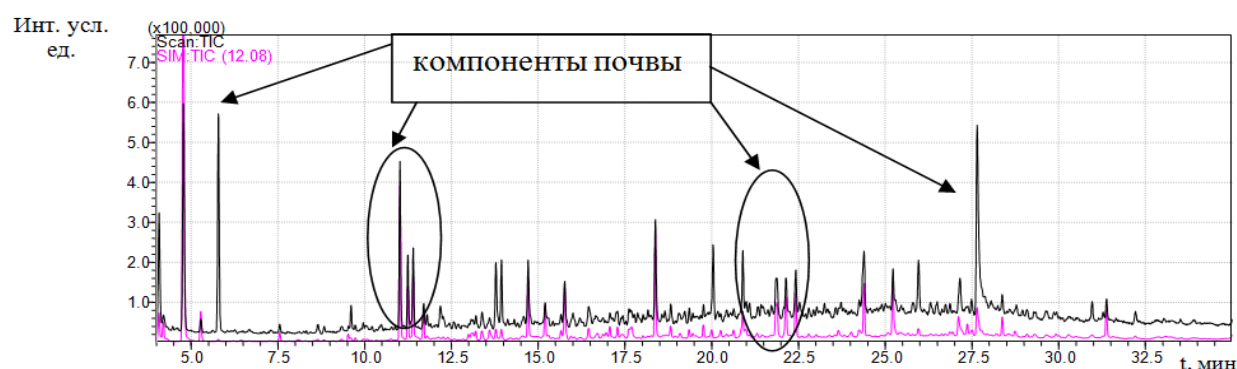


Рис. 14. Хроматограммы метанольного экстракта почвы (образец №1), загрязненной керосином марки Т-1 с концентрацией 100 мг/кг (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1,2)).

Как видно из рис. 14 на хроматограмме экстракта керосина Т-1 из почвы (образец почвы № 2) присутствуют компоненты почвы, в довольно больших количествах, что мешает точному определению керосинов на уровне 50-100 мг/кг.

Установлено, что данные мешающие компоненты можно удалить путем прокаливания почвы при температуре 100-110 °С. Однако это допустимо только для получения модельных образцов, поскольку для реальных проб нагрев при указанной температуре приведет к потере определяемых соединений. К тому же при заданных соотношениях масса образца/объем экстрагента с увеличением содержания топлив в образце почвы степень извлечения определяемых соединений уменьшается (табл. 17). Данные факты существенно ограничивают возможности подхода (применим для содержания на уровне 200-1000 мг/кг) для определения УВТ в реальных образцах, где истинное содержание неизвестно.

Таблица 17. Оценка степени извлечения ракетного керосина Т-1 из почвы (n=3, P=0.95)

Содержание в почве, мг/кг	Степень извлечения, %
100	94 ± 10
1000	90 ± 10
5000	62 ± 8

4.1.2. Анализ равновесной паровой фазы

Недостатки, связанные с неполным извлечением компонентов при использовании экстракции метанолом можно устранить путем анализа равновесной паровой фазы, отобранной непосредственно над образцом почвы. Преимущества данного подхода состоит в том, что он является более экспрессным, не требует предварительной экстракции, что повышает точность определения, а также имеет возможность повысить чувствительность определения за счет увеличения температуры и времени нагрева образца. Пример типичной хроматограммы почвы с добавкой керосина марки Т-1 представлен на рис. 15.

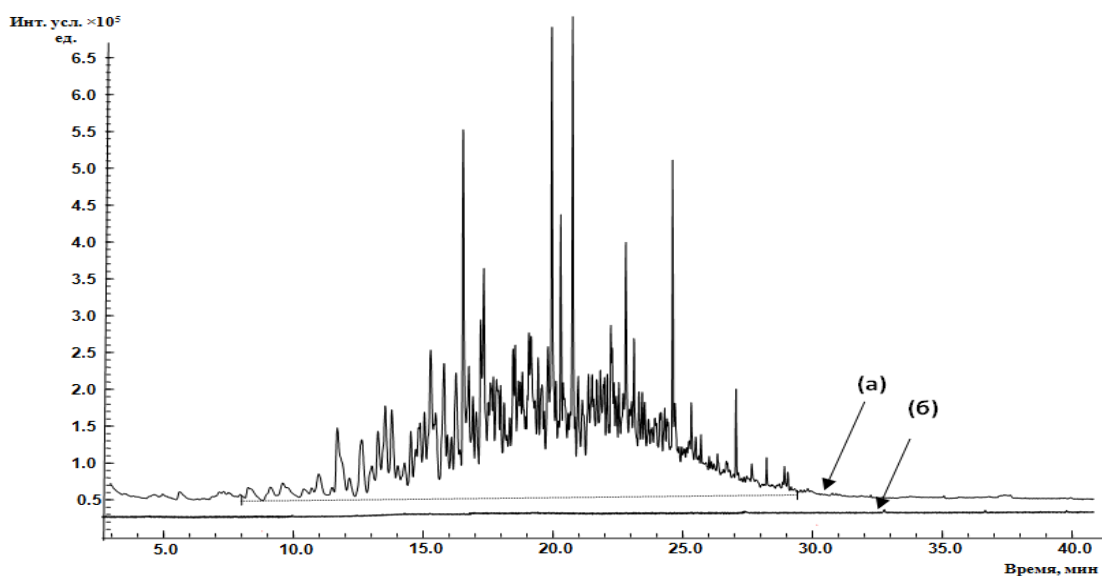


Рис. 15. Хроматограммы образцов почв, содержащих (а) – керосин Т-1 с концентрацией 200 мг/кг, (б) – бланковый образец (условия 2.2.4 (2) и 2.2.5 (1)).

Из представленной хроматограммы следует что, мешающее влияние компонентов почвы при данном способе извлечения отсутствует, что позволяет с высокой точностью проводить определение низких содержаний керосиновых и других УВТ. Аналитический сигнал пропорционально зависит от концентрации керосина в образце, а также от массы навески образца. Поэтому непосредственный парофазный анализ твердого образца можно использовать для определения содержания ракетных керосинов в почве.

Поскольку для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание нефтепродуктов в почве составляет порядка 10-40 мг/кг, то нижней границей определяемых концентраций ракетных керосинов (УВТ) в почве предложено использовать значение 50 мг/кг. Для определения содержания керосинов на уровне 50-500 мг/кг в хроматограф необходимо вводить 1 мл равновесной паровой фазы, ввод пробы без деления потока, а для диапазона 500 мг/кг-5000 мг/кг объем вводимой пробы 0.1 мл, ввод с делением потока (1:10). Основные параметры автоматического пробоотборника паровой фазы указаны в табл. 18.

Таблица 18. Условия отбора и ввода паровой фазы при анализе образцов почв

Время нагрева, мин	20
Объем пробы, см ³	1.0 (0.1)*
Скорость отбора пробы, см ³ /мин	10 (1.0)*
Температурные параметры:	
Температура нагрева образца, °С	90
Температура шприца, °С	95
Параметры ввода пробы:	
Скорость ввода пробы, см ³ /мин	50

* первые значения для определения содержания ракетных керосинов в диапазоне массовых долей 50–500 мг/кг, в скобках для 500–5000 мг/кг.

С целью оптимизации условий ПФА образцов почв изучали влияние температуры термостатирования в диапазоне от 70 до 100 °С, продолжительность нагрева от 5 до 25 минут, увлажнения образцов 0.5, 1, 2 и 3 см³ деионизованной воды, а также природы почв (содержания гумуса) на чувствительность определения керосинов. Для оценки правильности предложенного подхода методом “введено-найденно” и приготовления модельных образцов использовали почвы, не содержащие определяемые вещества.

4.1.2.1. Выбор температуры и времени термостатирования пробы

Повышение чувствительности ПФА может быть достигнуто увеличением температуры, которая снижает коэффициент распределения веществ между паровой и анализируемой фазами. Влияние температуры термостатирования пробы в интервале от 70 °С до 100 °С на чувствительность определения керосиновых топлив марок РГ-1 и Т-1 показано на рис. 16. Нагрев проб проводили в диапазоне от 5 до 25 минут.

При температурах 90 и 100 °С чувствительность определения керосинов находится примерно на одном уровне, что связано с насыщением паровой фазы летучими компонентами при термостатировании от 15 до 20 минут (выход на плато зависимости суммарной площади пиков всех компонентов от времени термостатирования пробы). Для проведения дальнейших исследований выбрана температура 90 °С, а время нагрева образца 20 минут.

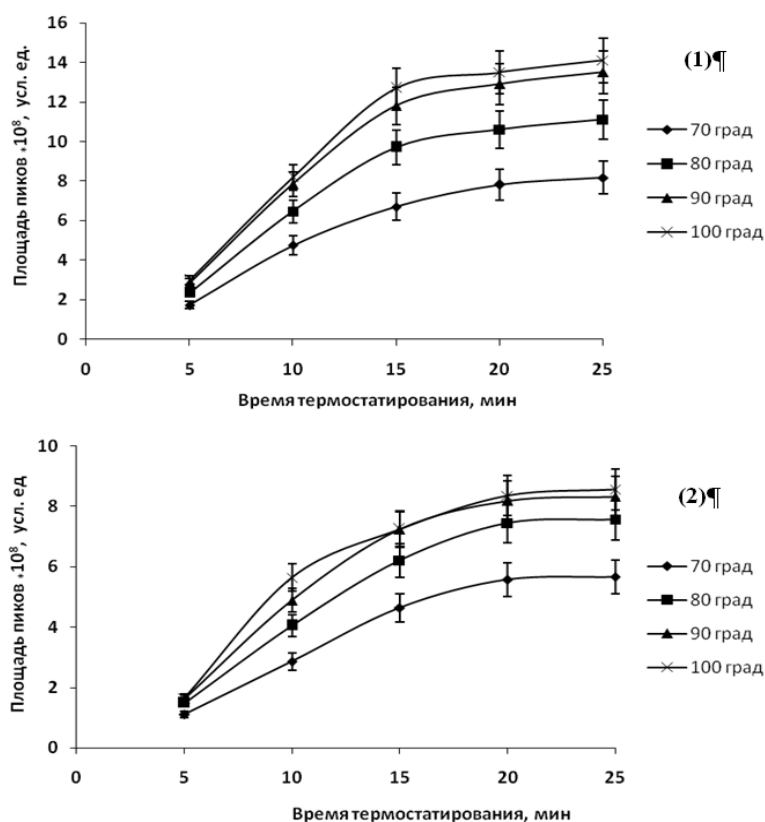


Рис. 16. Влияние температуры и времени термостатирования образцов на чувствительность парофазного анализа керосинов марок РГ-1 (1) и Т-1 (2) (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг/кг) ($n=3$, $P=0.95$).

4.1.2.2. Влияние природы почв на извлечение керосиновых топлив

В загрязнении почвы органическими веществами ключевая роль принадлежит ее адсорбционным свойствам, которые определяются содержанием в них гумуса. В частности, торфяные, болотистые, черноземные почвы с высоким содержанием органической составляющей обладают наибольшей поглотительной способностью. Как видно из рис. 17, извлечение керосинов для почв с высоким содержанием гумуса (образец № 1 и 2) в два раза ниже, чем для песчано-пустынной почвы (образец № 3), что обусловлено сорбционными взаимодействиями между компонентами керосиновых топлив и почв. Также аналогичная закономерность наблюдается и в случае извлечения индивидуальных компонентов (1,2,3-триметилбензола и декалина).

Для устранения разности в значениях аналитического сигнала для различных типов почв и содержания в них влаги, а также повышения точности определения предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом при построении градуировочной зависимости служит отношение суммы площадей

всех компонентов (для керосина марки Т-1 от 5 до 46 минуты, РГ-1 от 10 до 42 минуты) к площади пика внутреннего стандарта (октадейтерофталалин). Регистрация хроматограмм проводится по полному ионному току в режиме сканирования.

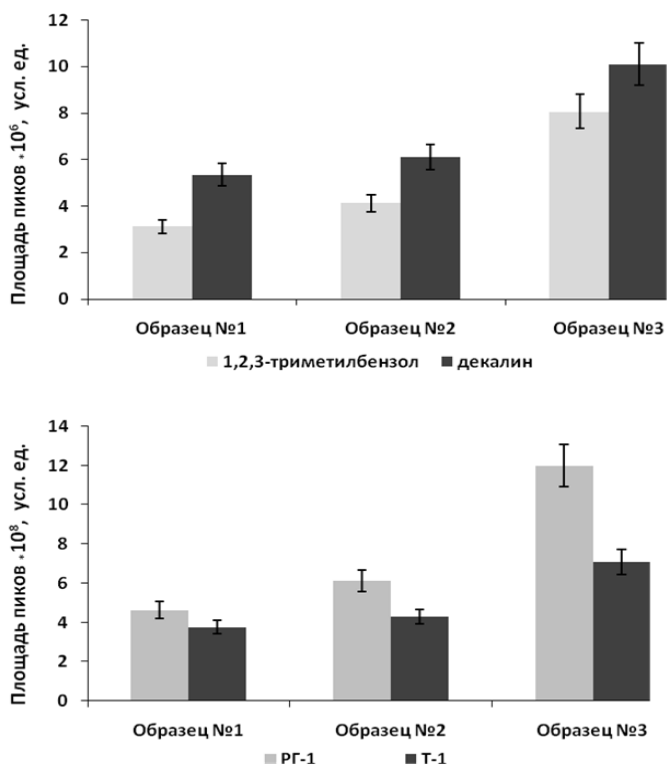


Рис. 17. Влияние содержания гумуса на извлечение керосинов марок РГ-1, Т-1 и индивидуальных компонентов из почв (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг/кг, 1,2,3-триметилбензола 10 мг/кг, декалина 8 мг/кг при термостатировании проб в течение 20 минут при 90 °С (n=3, P=0.95)).

4.1.2.3. Влияние увлажнения образцов на чувствительность определения

В ряде работ показано, что повышение чувствительности ПФА также может быть достигнуто с помощью увлажнения образцов. В качестве примера на рис. 18 приведена диаграмма, иллюстрирующая влияние количества увлажнителя (деионизованной воды) на эффективность ПФА керосина марки Т-1. С увеличением количества увлажнителя повышается чувствительность анализа и достигает максимального значения при объеме воды 0.5 мл для почв с высоким содержанием гумуса. Для песчаной почвы увлажнение любым количеством воды приводит к уменьшению чувствительности определения керосинов. Положительный эффект от увлажнения образцов объясняется ослаблением адсорбционных связей

загрязняющих веществ с почвенной матрицей и тем самым более легкой их десорбцией.

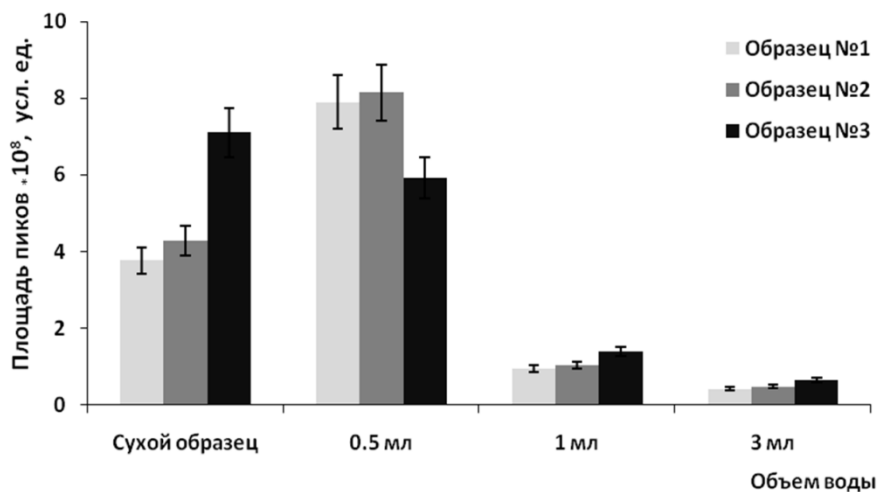


Рис. 18. Влияние количества увлажнителя на чувствительность ПФА керосина марки Т-1 (содержание керосина в модельных образцах 200 мг/кг, при термостатировании проб в течение 20 минут при 90 °С (n=3, P=0.95)).

При более высоком содержании воды в образцах (больше 0.5 мл воды) чувствительность определения заметно уменьшается, так при увлажнении 3 мл воды содержание керосинов в паровой фазе находится ниже предела обнаружения. Причиной данного факта является насыщение паровой фазы над образцом парами воды, которая является довольно низкокипящим веществом в данной системе, по сравнению с основными компонентами керосинов, и присутствует в пробе в большом количестве. Для того, чтобы устранить вклад следов влаги на результат определения, в пробу перед проведением анализа следует добавлять 2 г безводного сульфата натрия.

4.1.2.4. Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах

Созданный подход для хромато-масс-спектрометрического определения ракетных керосинов совместно с парофазным анализом образца почвы был использован для разработки методики *измерений массовых долей ракетных керосинов РГ-1 и Т-1 в почве методом газовой хромато-масс-спектрометрии.*

Для оценки характеристик и апробации методики проводили анализ модельных образцов почв разных типов с различным содержанием определяемых компонентов. Предел обнаружения методики находили как минимальное содержание определяемого компонента в пробе, которое может достоверно

регистрироваться (отношение сигнал/шум 3 для 2-метилдекалина). В табл. 19 приведены характеристики определения ракетных керосинов в почвах разных типов, а в табл. 20 оценена воспроизводимость результатов измерений: сходимости и внутрилабораторная прецизионность на трех уровнях содержания на примере модельного образца из песчано-пустынной почвы. Аналитическим сигналом при построении градуировочной зависимости служит отношение суммы площадей всех компонентов (для керосина марки Т-1 от 5 до 46 минуты, РГ-1 от 10 до 42 минуты (согласно условиям 2.2.4 (4)) к площади пика внутреннего стандарта (октадейтеронафталин). Регистрация хроматограмм проводится по полному ионному току в режиме сканирования (2.2.5 (1)).

Таблица 19. Характеристики хроматографического определения ракетных керосинов в почве при парофазном анализе образца (n = 3, P = 0.95)

Марка керосина	Уравнение градуировочной зависимости	C_{min} , мг/кг	ЛДОК, мг/кг
РГ-1	$A = (4.4 \pm 0.3) \times 10^{-2} \times C,$ $R^2 = 0.996$	10	50-500
Т-1	$A = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-2} \times C,$ $R^2 = 0.997$	15	50-500
РГ-1	$A = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times C,$ $R^2 = 0.995$	100	500-5000
Т-1	$A = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times C,$ $R^2 = 0.994$	150	500-5000

Таблица 20. Оценка сходимости (n=3) и внутрилабораторной прецизионности (n=5)

Марка керосина	Содержание, мг/кг	Сходимость (S_T), %	Внутрилабораторная прецизионность (S_R), %
РГ-1	100	12	14
РГ-1	1000	10	12
РГ-1	5000	6	7
Т-1	100	12	14
Т-1	1000	10	11
Т-1	5000	7	8

Сходимость рассчитывали по трем результатам определения содержания керосинов в пробе, полученных в течение одного дня. Внутрिलाбораторную прецизионность – по результатам, полученных в течение 5 дней. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено» (табл. 21).

Таблица 21. Результаты определения керосинов в модельных образцах почв методом «введено-найдено» (n=3, P=0.95)

Марка керосина	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг
В песчано-пустынной почве (образец № 3)		
РГ-1	100	110±11
Т-1	100	92±14
РГ-1	1000	1050±110
Т-1	1000	960±120
В черноземе (образец № 2)		
РГ-1	100	100±12
Т-1	100	105±13
РГ-1	1000	990±100
Т-1	1000	1010±110
В черноземе (образец № 1)		
РГ-1	100	105±10
Т-1	100	98±12
РГ-1	1000	1030±100
Т-1	1000	1020±110

На стадии проведения валидации данной методики установлено, что при высокой концентраций керосинов в почве (больше 5000 мг/кг) происходит отклонение линейной зависимости сигнала детектора от содержания топлива в образце. Возможно, данный факт связан с полным насыщением газового пространства над образцом в условиях, когда равновесие между фазами еще не достигнуто. Предложенная методика для низких содержаний ракетных керосинов в почве характеризуется приемлемой правильностью и воспроизводимостью (табл. 20)

и 21). Данная методика используется Аналитическим центром МГУ для анализа образцов почв, отобранных на местах падения ступеней РН «Союз» и «Ангара». Также разработанная методика может быть пригодна для определения в почве других среднетлетучих углеводородных топлив таких как: бензины, авиационного топлива, летучие фракции дизельных топлив.

4.1.3. Жидкостная экстракция неполярным экстрагентом

Описанные выше исследования показали, что для определения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почвах на низких уровнях содержания оптимальным вариантом является применение статического парофазного анализа с последующим газохроматографическим определением. Нижняя граница определяемых концентраций ракетных керосинов составляет 50 мг/кг, метод характеризуется высокой экспрессностью, простотой пробоподготовки и высокой воспроизводимостью результатов. Однако такой способ не подходит для определения высоких содержаний ракетных керосинов в почвах (более 500 мг/кг), а также высококипящих компонентов дизельного топлива. Для решения данной задачи предложено использовать предварительную жидкостную экстракцию различными неполярными растворителями.

4.1.3.1. Тип экстрагента

Выбор подходящего растворителя для экстракции является важной задачей при выполнении анализа. На рис. 19 показано влияние типа растворителя на степень извлечения компонентов керосина Т-1 и дизельного топлива (ДТ), содержание в почве которых 500 мг/кг и 10 000 мг/кг. Найденное содержание дизельного топлива и керосина марки Т-1 сравнивали со стандартными растворами с концентрацией, соответствующей количественному извлечению. Степени извлечения находили как отношение суммы площадей пиков, относящихся к исследуемым УВТ, найденных в образце почвы к аналогичным в стандартном растворе. Как можно заметить, более эффективным экстрагентом является хлористый метилен, поэтому дальнейшее исследование проводили, используя именно этот растворитель.

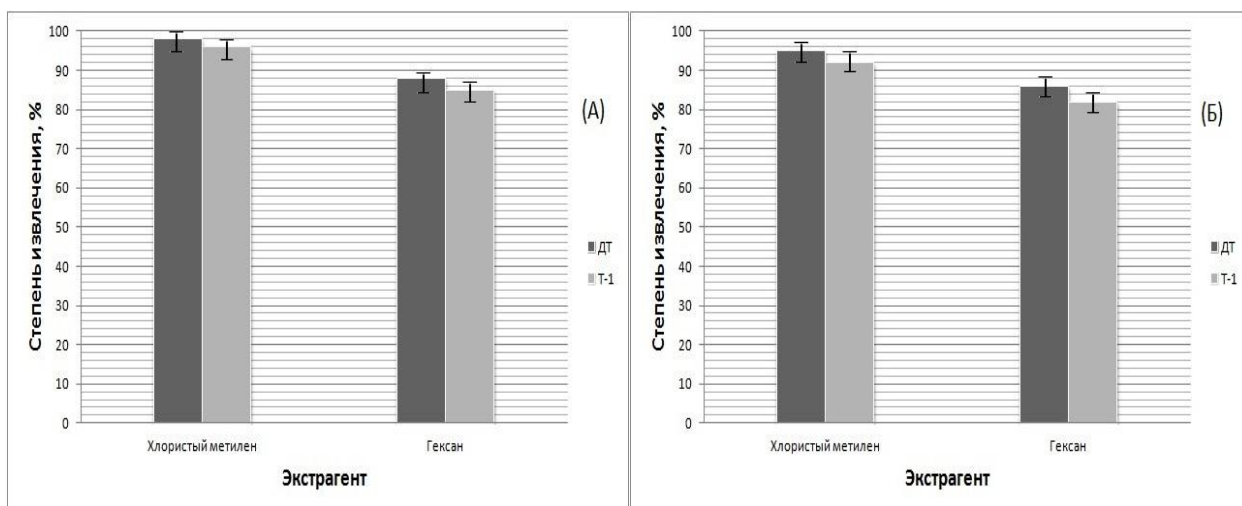


Рис. 19. Влияние природы растворителя на степень извлечения УВТ. Концентрации определяемых топлив 500 мг/кг (А) и 10 000 мг/кг (Б) объем растворителей 15 мл, время проведения экстракции 30 минут (n=3, P=0.95).

4.1.3.2. Объем экстрагента

Подбор оптимального объема экстрагента проводили путем анализа почв с содержанием ракетного керосина Т-1 500, 5000 и 10000 мг/кг. В аттестованных методиках по определению нефтепродуктов в почвах (ПНД Ф 16.1.38-2002, ПНД Ф 16.1:2.2.22-98) в зависимости от предполагаемой концентрации аналитов используют отношение массы исследуемой почвы к объему экстрагента от 1:5 до 1:50. Ориентируясь на эти значения, в ходе подбора оптимального объема экстрагента навески загрязненной почвы массой 2 г экстрагировали различным количеством хлористого метилена: 5, 10 и 15 мл в течение 30 минут на лабораторном шейкере. Степень извлечения оценивали исходя из результатов анализа стандартных растворов дизельного топлива в хлористом метиле (табл. 22).

Таблица 22. Оценка степени извлечения компонентов ракетного керосина Т-1 при различных объемах экстрагента (P=0.95, n=3)

Объем экстрагента (мл)	Степень извлечения для почв с разным содержанием керосина Т-1, %		
	500 мг/кг	5000 мг/кг	10 000 мг/кг
5	60 ± 7	51 ± 7	44 ± 6
10	71 ± 8	56 ± 8	50 ± 7
15	99 ± 10	95 ± 10	93 ± 9

Установлено, что при экстракции из 2 г почвы 15-ю мл хлористого метилена степень извлечения близка к 100%, что позволяет использовать одно и то же количество экстрагента для извлечения компонентов УВТ в пределах изучаемого диапазона концентраций (500-10 000 мг/кг).

4.1.3.3. Время проведения экстракции

В существующих методиках в зависимости от используемого экстрагента время экстракции варьируется от 15 минут до 1 часа. В методике определения нефтепродуктов флуориметрическим методом, где в качестве экстрагента используют хлористый метилен или хлороформ, время проведения экстракции составляет 15 минут. Для оптимизации данного параметра почву с содержанием ракетного керосина Т-1 1000 мг/кг экстрагировали хлористым метиленом в течение 5, 10, 15, 20 и 30 минут на лабораторном шейкере. Найдено, что степень извлечения компонентов топлива возрастает с увеличением времени проведения экстракции, достигая практически 100% при проведении экстракции в течение 30 минут.

В ходе дальнейших исследований установлено, что использование ультразвуковой обработки при экстракции позволяет сократить время анализа в 2 раза, а объем экстрагента до 10 мл на 2 г образца. Установлено, что при более высоком содержании УВТ в почве (более 10 г/кг), для полного извлечения следует использовать 50-ти кратный избыток экстрагента (на 2 г образца 100 мл хлористого метилена).

4.1.3.4. Влияние природы почв на извлечение компонентов

Также проведено исследование мешающего влияния почв на определения УВТ. Для этого образец почвы без добавки УВТ подвергали описанной выше процедуре пробоподготовки (2.2.2.1.) и последующему анализу. В существующих методиках определения нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии экстракты очищают от природных компонентов почв, пропуская их через колонку, заполненную оксидом алюминия. При анализе почв, не содержащих УВТ, установлено, что мешающее влияние матричных компонентов незначительно для трех типов исследуемых почв (песчаная, подзолистая и черноземная) без проведения очистки, что, вероятно, связано с переходом в газовую фазу только летучих

соединений, а также разделении мешающих компонентов от УВ топлив на хроматографической колонке.

4.1.3.5. Сравнение предложенных способов определения УВТ

Описанный в данном разделе подход к определению всех типов УВТ сравнен с вариантом ультразвуковой экстракции метанолом и последующим ПФА экстракта (4.1.1.). Предложенные подходы сравнивали по метрологическим характеристикам (табл. 23), а также выполняли проверку правильности определения методом «введено-найдено» (табл. 24).

Таблица 23. Сравнение метрологических характеристик предложенных способов определения ракетных керосинов в почве (образец № 2) (P=0.95, n=3)

Способ пробоподготовки	C_{min} , мг/кг	ЛДОК, мг/кг
Экстракция хлористым метиленом	200	500-10 000
Экстракция метанолом с ПФА	50	200-1000

Таблица 24. Проверка правильности разработанных методик (n=3, P=0.95), оценка сходимости (n=3) и внутрилабораторной прецизионности (n=5)

Способ пробоподготовки	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Сходимость(S_r), %	Внутрилабораторная прецизионность(S_R), %
Экстракция хлористым метиленом	500	488±16	12	15
	1000	960±120	10	12
Экстракция метанолом с ПФА	500	510±20	16	20
	1000	1080±110	12	14

Как видно из представленных данных, методика, основанная на экстракции метанолом с последующим парофазным анализом, обладает более высокой чувствительностью, однако для нее наблюдается небольшой диапазон линейности и худшие метрологические характеристики, к тому же такой вариант требует использования дополнительного оборудования (установки для анализа равновесной паровой фазы).

Сравнение с методом ИК-спектроскопии

Предложенный подход к определению среднетлетучих УВТ методом ГХ-МС с предварительной жидкостной экстракцией (2.2.2.2) сравнивали с аттестованной методикой определения НП в почвах методом ИК-спектроскопии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, 2.2.2.4) на примере анализа модельных образцов почв, содержащих ракетный керосин Т-1. Приготовление образцов описано в разделе 2.2.2.5, результаты исследования представлены в табл. 25.

Таблица 25. Оценка правильности, сходимости и внутрилабораторной прецизионности (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

Из полученных данных следует, что предложенный способ определения УВТ, основанный на экстракции хлористым метиленом с последующим анализом методом ГХ-МС, обладает более высокой точностью и лучшей воспроизводимостью результатов. Также использование метода ГХ-МС позволяет получать данные для определения компонентного состава различных типов УВТ и установить его природу, в отличие от спектральных методов анализа.

В данной работе предложены подходы к определению УВТ в почвах. В ходе выполнения эксперимента установлено, что наиболее подходящим вариантом определения летучих и среднетлетучих УВТ в почвах является анализ равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемым образцом (раздел 4.1.2, диапазон определяемых концентраций – 50-500 мг/кг). Для определения высоких содержаний (500-10 000 мг/кг) предложено применять жидкостную экстракцию, с последующим анализом экстракта методом ГХ-МС (раздел 4.1.3). Масс-спектрометрическое детектирование хроматограмм по полному ионному току в режиме сканирования всех ионов позволяет проводить надежную идентификацию природы УВТ (глава 7).

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ И ДРУГИХ УВТ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Для определения УВТ в воде используют достаточно широкий ассортимент методов анализа, приборов и стандартных образцов для их градуировки. Так в национальных лабораториях применяют различные доступные методы: гравиметрический, ИК-спектрофотометрический, флуориметрический. Только метод, основанный на измерении флуоренценции ПАУ, удовлетворяет требованию определения керосиновых топлив в воде на уровне ПДК. Однако данные соединения отсутствуют в составе среднелетучих углеводородных топлив, в том числе и керосиновых.

Поскольку ПДК керосинов в воде составляет 0.01 мг/л, то для их определения на столь низком уровне необходимо применять стадии предварительного концентрирования пробы. Как и в случае анализа почв, самым распространенным вариантом извлечения УВТ из воды является жидкость-жидкостная экстракция неполярным экстрагентом. Далее следует очистка от полярных примесей, концентрирование пробы, при необходимости, и ее газохроматографический анализ.

5.1. Жидкость-жидкостная экстракция хлористым метиленом

Экстракция органическими растворителями является одним из самых распространенных и простых вариантов извлечения индивидуальных органических соединений или групп компонентов. Поскольку экстракцию проводят большим количеством растворителя (традиционное соотношение объем пробы к объему экстрагента составляет 10 к 1), а значение ПДК довольно низкое, то данный вариант простой подготовки следует использовать для образцов с высоким содержанием керосина либо проводить еще дополнительную стадию концентрирования (упаривание растворителя).

5.1.1. Оценка метрологических характеристик масс-спектрометрического детектора

Необходимая степень концентрирования пробы зависит от способа детектирования компонентов. Наиболее предпочтительным вариантом детектирования УВТ является режим сканирования ионов в заданном диапазоне, поскольку именно при таком режиме регистрации хроматограмм возможно провести

надежную идентификации соединений и установить природу топлива. В ходе исследований установлено, что нижняя граница определяемых содержаний керосина марки Т-1 при регистрации хроматограммы в режиме сканирования всех ионов составляет 20 мг/л, в режиме выделенных ионов – 1 мг/л, а методом тандемной масс-спектрометрии – 0.05 мг/л (указанные концентрации соответствуют содержанию в растворе для анализа (экстракте), объем вводимой пробы 2 мкл). Для определения ракетных керосинов, начиная от половины значения ПДК (0.005 мг/л), необходимо для описанных выше способов регистрации хроматограмм концентрировать пробу примерно в 4000, 200 и 10 раз соответственно.

Таким образом, традиционный вариант применения жидкость-жидкостной экстракции хлористым метиленом и анализом экстракта методом ГХ-МС может быть использован для анализа вод с высоким содержанием ракетных керосинов (от 0.1 мг/л). Определение содержания ракетных керосинов в воде на уровне ПДК при использовании жидкостной экстракции и метода ГХ-МС возможно только в случае проведения дополнительных стадий концентрирования.

5.1.2. Упаривание растворителя

Модельные образцы природных вод с добавкой керосина марки РГ-1 0.05, 0.1 и 1.0 мг/л экстрагировали согласно условиям, описанным в разделе 2.2.1.1. Далее экстракт упаривали до объема 0.5 мл в концентраторе Кудерна-Даниша. Полученный остаток вводили в хроматограф. Результаты исследования представлены в табл. 26.

Таблица 26. Результаты определения керосина РГ-1 в модельных образцах воды (n=2, P=0.95)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л
0.05	0.027±0.005
0.10	0.036±0.007
1.00	0.43±0.06

Как видно из таблицы, на всех уровнях содержания керосина в воде получены заниженные результаты. Потери летучих компонентов исследуемого УВТ вероятно происходят на стадии упаривания. Для подтверждения данного предположения стандартный раствор керосина марки РГ-1 с исходной концентрацией 0.2 мг/л концентрировали аналогичным образом. По результатам анализа установлено, что

содержание керосина меньше в три раза по сравнению со стандартным раствором, что свидетельствует о том, что при концентрировании испаряются компоненты керосиновых топлив.

Единственным вариантом чувствительного определения ракетных керосинов в воде является анализ экстракта методом тандемной масс-спектрометрии. В разделе 3.3 описаны условия масс-спектрометрического детектирования в данном режиме. В табл. 27 и 28 представлены метрологические характеристики и оценка правильности данного подхода. Градуировку прибора предложено проводить методом внутреннего стандарта. В качестве аналитического сигнала использовать сумму площадей пиков основных компонентов (табл. 12) по указанным ионным переходам, деленную на площадь пика внутреннего стандарта (2-фторбифенила).

Таблица 27. 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	C_{min} , мг/л	ЛДОК, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
РГ-1	0.002	0.005-0.1	0.01	0.009±0.003
Т-1	0.0025	0.005-0.1	0.01	0.0012±0.004

Таблица 28. Оценка сходимости (n=3) и внутрилабораторной прецизионности (n=5)

Марка керосина	Содержание, мг/л	Сходимость (S_T), %	Внутрилабораторная прецизионность (S_R), %
РГ-1	0.005	16	19
	0.05	11	14
Т-1	0.005	18	21
	0.05	12	15

Из представленных данных следует, что применение жидкостной экстракции пригодно для определения ракетных керосинов в воде на уровне 0.005 мг/л только с применением тандемного масс-спектрометрического детектирования. Данный метод характеризуется приемлемыми метрологическими характеристиками, однако не может быть использован как рутинный и общедоступный анализ из-за высокой стоимости используемого оборудования.

Таким образом, применение экстракции для извлечения ракетных керосинов из воды является перспективным вариантом. Однако дальнейшее упаривание растворителя приводит к значительным потерям компонентов. Поэтому необходимо исключить стадию упаривания, путем уменьшения количества экстрагента, а также изменив процедуру экстракции. Для этого можно использовать современные методы пробоподготовки, основанные на твердофазной экстракции и жидкость-жидкостной микроэкстракции, анализ равновесной паровой фазы. Данные способы позволяют объединить стадии извлечения и концентрирования компонентов пробы.

5.2. Анализ равновесной паровой фазы

Как уже было отмечено ранее, непосредственный анализ равновесной паровой фазы над образцом имеет ряд преимуществ, среди которых более высокая экспрессность и точность определения из-за отсутствия пробоподготовки образца. Также определению не мешают примеси и неоднородности в матрице. Определение керосиновых топлив в воде методом ГХ-МС с ПФА можно проводить в диапазоне концентраций от 0.05 до 1.0 мг/л, регистрируя хроматограммы по выделенным ионам. Для определения на уровне 1.0-100 мг/л следует регистрировать хроматограммы по полному ионному току в режиме сканирования всех ионов. Однако, наличие специального оборудования, которое включает в себя установку для анализа равновесной паровой фазы и детектирование соединений в режиме тандемной масс-спектрометрии позволяет надежно определять основные компоненты ракетных керосинов от 0.005 мг/л. Основные параметры пробоотборника равновесной газовой фазы указаны в табл. 29.

Таблица 29. Условия отбора и ввода равновесной паровой фазы

Время нагрева образца, мин	20
Объем анализируемой пробы, см ³	5
Объем вводимой пробы, см ³	1.0
Температурные параметры:	
Температура нагрева образца, °С	85
Температура шприца, °С	90
Параметры ввода пробы:	
Скорость ввода пробы, см ³ /мин	50

Правильность и точность предложенного подхода проверена на примере природных вод с добавкой ракетных керосинов РГ-1 и Т-1 методом «введено-найдено» (табл. 30).

Таблица 30. Результаты определения ракетных керосинов в природной воде (n=3, P=0.95)

Марка керосина	Метода анализа	ЛДОК, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Сходимость (S _r), %
РГ-1	ГХ-МС/МС (2.2.5 (3), табл. 12)	0.005-0.05	0.01	0.0011±0.03	14
Т-1		0.005-0.05	0.01	0.012±0.04	15
РГ-1	ГХ-МС (2.2.5 (2), табл. 11)	0.05-1	0.1	0.11±0.2	13
Т-1		0.05-1	0.1	0.10±0.2	13
РГ-1	ГХ-МС (2.2.5 (1), раздел 3.2)	1-100	10	9.5±1.5	11
Т-1		1-100	10	11±2	12

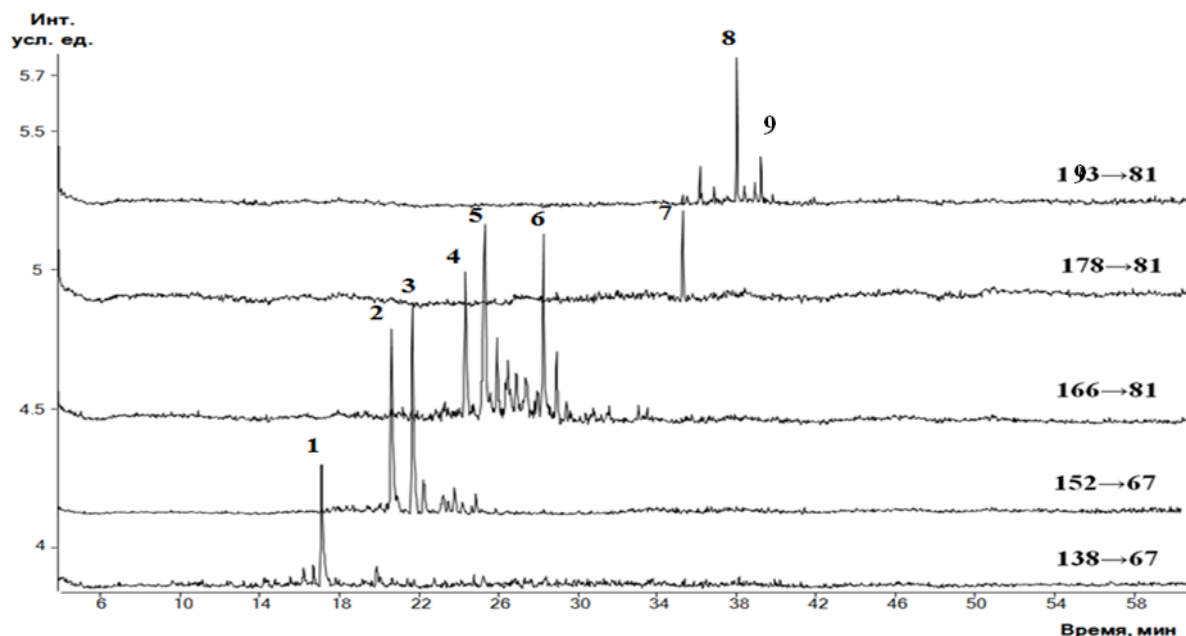


Рис. 20. Хроматограмма образца озерной воды с добавкой керосина Т-1 с концентрацией 0.01 мг/л с вводом равновесной паровой фазы и тандемным масс-спектрометрическим детектированием (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (3), табл. 29)

Как и в случае определения ракетных керосинов в почвах, их определение с помощью ПФА в водных образцах имеет все те же преимущества, однако

существенным недостатком анализа равновесной паровой фазы над пробой воды является недостаточная чувствительность определения методом ГХ-МС, требуемая низким значением ПДК. Решить данную задачу позволяет только детектирование основных компонентов в режиме тандемной масс-спектрометрии. Такой способ детектирования обладает высокой чувствительностью и селективностью определения ракетных керосинов (рис. 20).

5.3. Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция

Поскольку традиционный вариант жидкостной экстракции не позволяет добиться требуемого коэффициента извлечения для низких содержаний УВТ при их определении традиционным методом ГХ-МС, то для решения этой проблемы предложено использовать вариант жидкостной микроэкстракции, который хорошо себя зарекомендовал для определения различных классов органических веществ в водных объектах. Детектирование хроматограмм проводили в режиме выделенных ионов (2.2.5.(2)), извлечение – при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

5.3.1. Выбор экстрагента

Выбор подходящего растворителя для экстракции является важной задачей при выполнении ДЖЖМЭ. Необходимые требования, предъявляемые к экстрагенту: низкая растворимость в воде, плотность меньше чем у воды и высокая экстракционная способность интересующих аналитов. 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. 21 показано влияние типа растворителя на эффективность извлечения ракетных керосинов. Как видно из представленных данных, наиболее эффективным экстрагентом является *n*-гексан. Быстрый ввод растворителя в пробу при постоянном перемешивании в совокупности с его низкой вязкостью обеспечивают высокий коэффициент диффузии определяемых соединений в органическую фазу, что способствует приемлемому извлечению определяемых соединений.

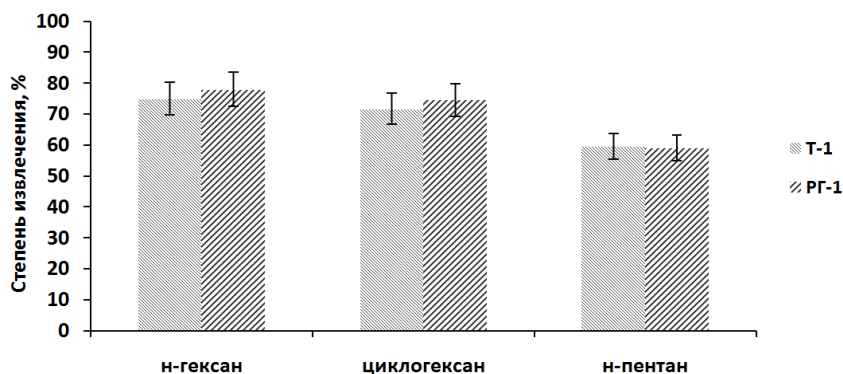


Рис. 21. Влияние типа растворителя для экстракции на эффективность извлечения ракетных керосинов (содержание в образце 0.01 мг/л). Объем экстрагентов по 200 мкл, время проведения микроэкстракции 30 минут ($n=3$, $P=0.95$).

5.3.2. 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 поверхности и быструю миграцию из водных образцов в органическую фазу. Метанол, ацетонитрил, изопропанол, ацетон и тетрагидрофуран (ТГФ) были исследованы для этих целей (используя 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 (рис. 22). В данной работе дальнейшие исследования проводили с использованием тетрагидрофурана, поскольку ацетон часто содержит примеси, которые могут мешать точному определению ракетных керосинов в водных объектах.

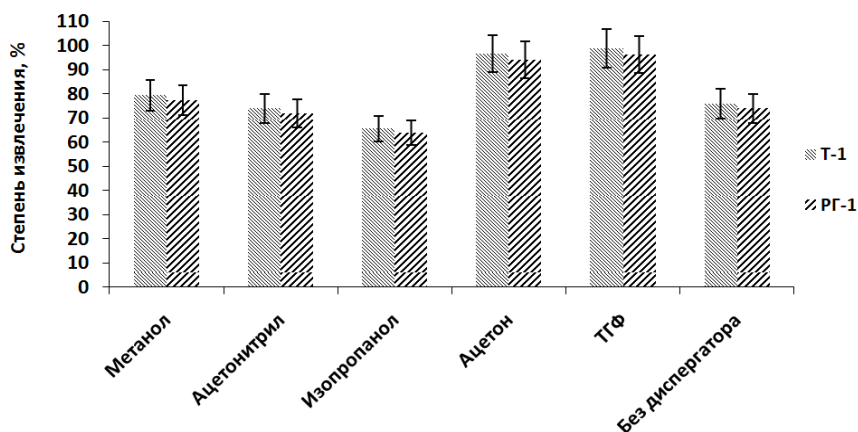


Рис. 22. Влияние типа растворителя-диспергатора на эффективность извлечения ракетных керосинов (содержание в образце 0.01 мг/л). Объем *n*-гексана (экстрагента) 200 мкл, объем диспергатора 2 мл, время проведения микроэкстракции 30 минут ($n=3$, $P=0.95$).

5.3.3. Оптимизация объема экстрагента

Объем используемого органического растворителя для экстракции влияет на объем органической фазы, отобранной над водным образцом, точность определения и эффективность экстракции. Для оценки влияния объема экстрагента 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. 23, увеличение объема от 150 до 200 мкл способствует повышению извлечения, дальнейшее увеличение объема приводит к уменьшению концентрации аналитов в органической фазе. Таким образом, предложено использовать 200 мкл *n*-гексана для проведения извлечения.

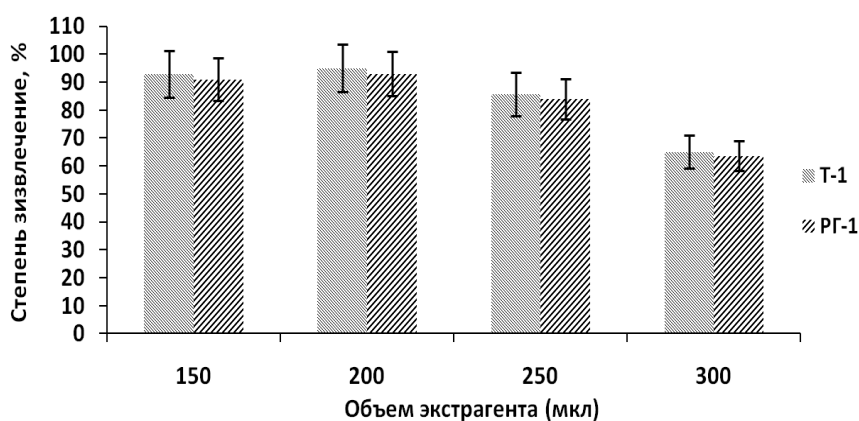


Рис. 23. Влияние объема экстрагента (*n*-гексана) на эффективность извлечения ракетных керосинов (содержание в образце 0.01 мг/л). Объем растворителя-диспергатора (ТГФ) 2 мл, время проведения микроэкстракции 30 минут ($n=3$, $P=0.95$).

5.3.4. Оптимизация объема растворителя-диспергатора и влияние добавки соли

В предложенном методе варьирование объема диспергатора может привести к изменению объема отобранной органической фазы, размера капель растворителя. Все 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 содержанием *n*-гексана (200 мкл) использовали для извлечения. Результаты показывают, что изменение объема диспергатора практически не влияет на извлечение определяемых компонентов. Тем не менее, 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 извлечения проводили серию экспериментов с модельными растворами, содержащими 2, 4, 6, 8 и 10 % хлорида калия при постоянных остальных условиях. 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 предложено использовать образцы, содержащие 10 % (мас.) хлорида калия.

5.3.5. Оптимизация времени проведения экстракции

Экспрессность методики зачастую зависит от времени проведения пробоподготовки (экстракции), поэтому определить время, за которое наблюдается наибольшее извлечение, также является важной задачей. Для оптимизации этого параметра модельные растворы экстрагировали выбранной системой растворителей в течение 5, 10, 15, 20 и 30 минут. Как видно из представленных на рис. 24 данных, максимальное извлечение наблюдается при экстракции в течение 20-30 минут. Для сохранения постоянной степени извлечения во всем диапазоне концентраций экстракцию следует проводить в течение 30 минут.

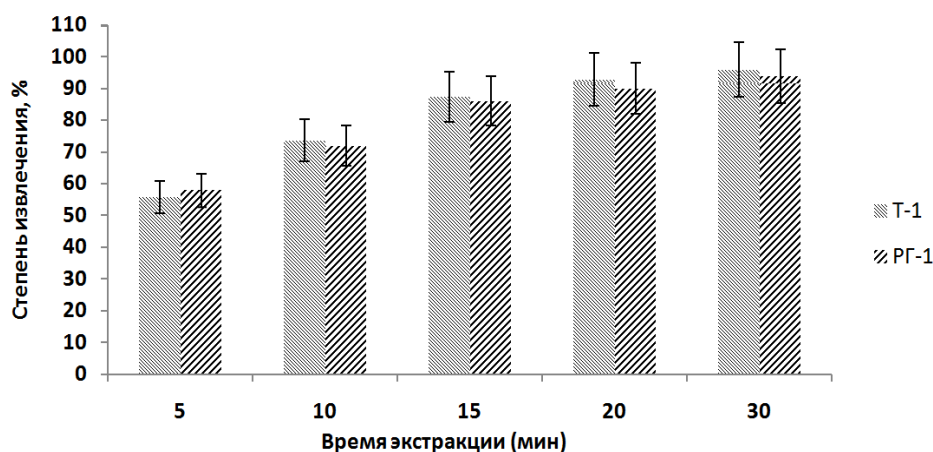


Рис. 24. Влияние времени проведения микроэкстракции на эффективность извлечения ракетных керосинов (содержание в образце 0.01 мг/л). Объем *n*-гексана (экстрагента) 200 мкл, ТГФ (растворителя-диспергатора) 1 мл ($n=3$, $P=0.95$).

5.3.6. Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах

Для определения содержания ракетных керосинов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом служит отношение суммы площадей пиков основных компонентов ракетных керосинов (табл. 11) к площади пика внутреннего стандарта (октадейтеронафталин m/z 136). Оценка метрологических характеристик и апробацию данного подхода проводили на примере анализа модельных образцов природных вод с различным содержанием ракетных керосинов. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено» (табл. 31). Условия проведения извлечения представлены в разделе 2.2.1.2.

Таблица 31. 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±0.003	94±7
	0.05	0.053±0.006	85±8
Т-1	0.01	0.013±0.005	96±9
	0.05	0.054±0.007	89±9

*Степень извлечения оценивали по суррогатному стандарту.

Как видно из табл. 31 предложенный вариант определения ракетных керосинов обладает приемлемой правильностью на двух уровнях концентрации, а степень извлечения близка к количественному значению. В табл. 32 приведены характеристики определения ракетных керосинов в природных водах. Так предел

обнаружения для ракетных керосинов составляет 0.002 мг/л, что ниже значения установленного ПДК (0.01 мг/л).

Таблица 32. Характеристики хроматографического определения ракетных керосинов в воде (n = 3, P = 0.95)

Марка керосина	Уравнение градуировочной зависимости	C_{min} , мг/л	ЛДОК, мг/л
РГ-1	$A = (22.8 \pm 2.5) \times C + (0.15 \pm 0.02)$, $R^2 = 0.996$	0.002	0.005-0.05
Т-1	$A = (14.7 \pm 1.8) \times C + (0.08 \pm 0.01)$, $R^2 = 0.997$	0.002	0.005-0.05

В табл. 33 оценена прецизионность: сходимость и внутрилабораторная прецизионность на двух уровнях содержания на примере модельного образца. Сходимость рассчитывали по трем результатам определения содержания керосинов в пробе, полученных в течение одного дня. Внутрилабораторную прецизионность – по результатам, полученных в течение 5 дней. Сходимость результатов в исследуемом диапазоне (0.005-0.05 мг/л) концентраций составляет от 9 до 16%, а внутрилабораторная прецизионность от 12 до 20%.

Таблица 33. Оценка сходимости (n=3) и внутрилабораторной прецизионности (n=5)

Марка керосина	Содержание, мг/л	Сходимость (S_r), %	Внутрилабораторная прецизионность (S_R), %
РГ-1	0.01	14	18
	0.05	9	12
Т-1	0.01	16	20
	0.05	10	13

На рис. 25 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 достоверно проводить определение низких содержаний керосинов в выбранных условиях.

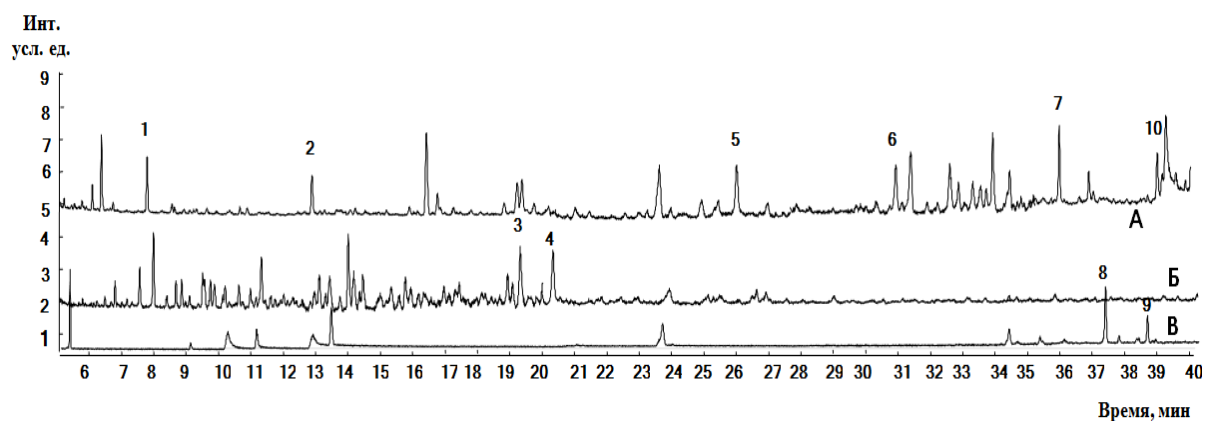


Рис. 25. Масс-хроматограммы образца природной воды по выделенным ионам (А – m/z 85, Б – m/z 152, В – m/z 193) с добавкой ракетного керосина Т-1 (0.005 мг/л) после проведения микроэкстракции (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (2)). Номера соответствуют основным компонентам керосинов из табл. 11.

Таким образом, предложен способ определения низких содержаний ракетных керосинов в природных водах на уровне ПДК. Выбраны условия их извлечения из вод с использованием варианта дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (раздел 2.2.1.2.), также оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования (2.2.5.(2)) и газо-хроматографического разделения (2.2.4., объем вводимой пробы 2 мкл) основных компонентов исследуемых типов топлив. Разработанная методика определения ракетных керосинов характеризуется низкими пределами обнаружения, высокой селективностью, приемлемой точностью и сходимостью.

5.4. Твердофазная экстракция

Для концентрирования органических соединений из водной среды также широко используется метод твердофазной экстракции на картриджах с сорбентом. Из-за разности объемов взятой исходной пробы полученного экстракта можно достичь 1000-кратного концентрирования. Поэтому использования предварительной ТФЭ с последующим масс-спектрометрическим детектированием также является перспективным вариантом для создания подходов к определению ракетных керосинов в воде, обладающих высокой чувствительностью и селективностью.

5.4.1. Выбор природы сорбента

Наиболее важными факторами являются тип сорбента, которым заполнен картридж, и растворитель, используемый для элюирования сорбированных

компонентов. Использование картриджей небольшого размера (содержащих 100 мг сорбента) позволяет использовать для смывки меньшее количество растворителя, и, таким образом, повысить чувствительность определения. Однако их применение оправдано в тех случаях, когда заранее известно, что содержание определяемых компонентов невелико – в противном случае полностью сорбировать все необходимые компоненты пробы количественно будет невозможно. Учитывая специфику определяемых веществ (в первую очередь, их гидрофобность), были исследованы картриджи Strata на полимерной основе SDB-L и -X, а также C18-E, содержащий обращено-фазовый гидрофобизованный силикагель с максимально возможной длиной привитого углеводородного радикала – C18. Кондиционирование картриджей для ТФЭ проводили согласно условиям (2.2.1.3.). Полученные результаты представлены в табл. 34. Для элюирования использовали хлористый метилен.

Таблица 34. Оценка степени извлечения ракетного керосина марки Т-1 из воды при использовании различных картриджей для ТФЭ (n=3, P=0.95)

Тип концентрирующего картриджа	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Степень извлечения, %
Strata-SDB-L	0.05	0.039±0.005	77±10
Strata C18-E	0.05	0.048±0.006	95±9
Strata-X	0.05	0.043±0.005	86±9

Из представленных в таблице данных следует, что наибольшая степень извлечения наблюдается для сорбента Strata C18-E. Меньшая степень извлечения для полимерных сорбентов, вероятно, связана с неполной десорбцией компонентов при данных условиях. Также при использовании полимерных сорбентов на основе стирола и дивинилбензола на хроматограмме присутствуют интенсивные пики, относящиеся к мономерным звеньям данных полимеров, что мешает точному определению исследуемых компонентов, поэтому дальнейшие исследования проводили на картриджах Strata C18-E.

5.4.2. Выбор природы растворителя

Тип растворителя определяет полноту десорбции сконцентрированных компонентов пробы. В качестве растворителей для элюирования сорбированных компонентов использовали хлористый метилен, этилацетат, *n*-гексан и тетрагидрофуран. На основании представленных в табл. 35 данных можно сделать вывод, что наилучшим растворителем для десорбции компонентов ракетных керосинов является хлористый метилен, так при его использовании наблюдается практически количественное извлечение с картриджа для ТФЭ.

Таблица 35. Извлечение ракетного керосина марки Т-1 из воды при использовании различных растворителей (картридж для ТФЭ Strata C18-E, объем растворителя 0.5 мл) (n=3, P=0.95)

Растворитель	Содержание керосина в пробе, мг/л	Найдено в пробе, мг/л	Степень извлечения, %
Хлористый метилен	0.05	0.048±0.006	95±9
<i>n</i> -Гексан	0.05	0.041±0.005	82±9
ТГФ	0.05	0.038±0.005	76±8
Этилацетат	0.05	0.031±0.005	70±7

5.4.3. Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах

Для оценки характеристик и апробации данного подхода проводили анализ модельных растворов природных вод с различным содержанием определяемых компонентов (0.01 и 0.05 мг/л). Условия проведения пробоподготовки образцов описаны в разделе 2.2.1.3. Для определения содержания ракетных керосинов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом служит отношение суммы площадей пиков основных компонентов ракетных керосинов (табл. 11) к площади пика внутреннего стандарта (2-фторбифенил *m/z* 172).

Правильность предложенного подхода контролировали методом «введено-найденно», сходимость рассчитывали по трем результатам определения содержания керосинов в пробе, полученных в течение одного дня, а внутрिलाбораторную прецизионность – по результатам, полученных в течение 5 дней (табл. 36). Предел обнаружения находили как минимальное содержание определяемого вещества в

пробе, которое может достоверно регистрироваться (отношения сигнал/шум для хроматографического пика 2-метилдекалина равное 3). При регистрации хроматограмм в режиме выбранных ионов (условия 2.2.5 (2)) предел обнаружения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 составляет на уровне 0.001 мг/л. ЛДОК – 0.005-0.1 мг/л.

Таблица 36. Проверка правильности разработанного подхода (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

На рис. 26 представлена хроматограмма экстракта модельного образца природной воды, загрязненной ракетным керосином Т-1, полученная в режиме выделенных ионов. Как видно, мешающее влияние природных компонентов проявляется в незначительной степени, пики, мешающие определению целевых соединений, на хроматограммах отсутствуют.

Таким образом, разработанная методика для определения ракетных керосинов в воде с применением предварительной ТФЭ характеризуется приемлемой правильностью, точностью и воспроизводимостью. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.005-0.1 мг/л. Получение при данном способе извлечения высокого коэффициента концентрирования позволяет проводить регистрацию хроматограмм в режиме выделенных ионов, т.е использовать для работы более доступный метод определения ГХ-МС. Использование селективного детектирования позволяет идентифицировать (раздел 7.8) и определять ракетные керосины в водных образцах на низком уровне. Данная методика используется Аналитическим центром МГУ для анализа образцов природных вод, отобранных в местах падения ступеней РН «Союз» и «Ангара».

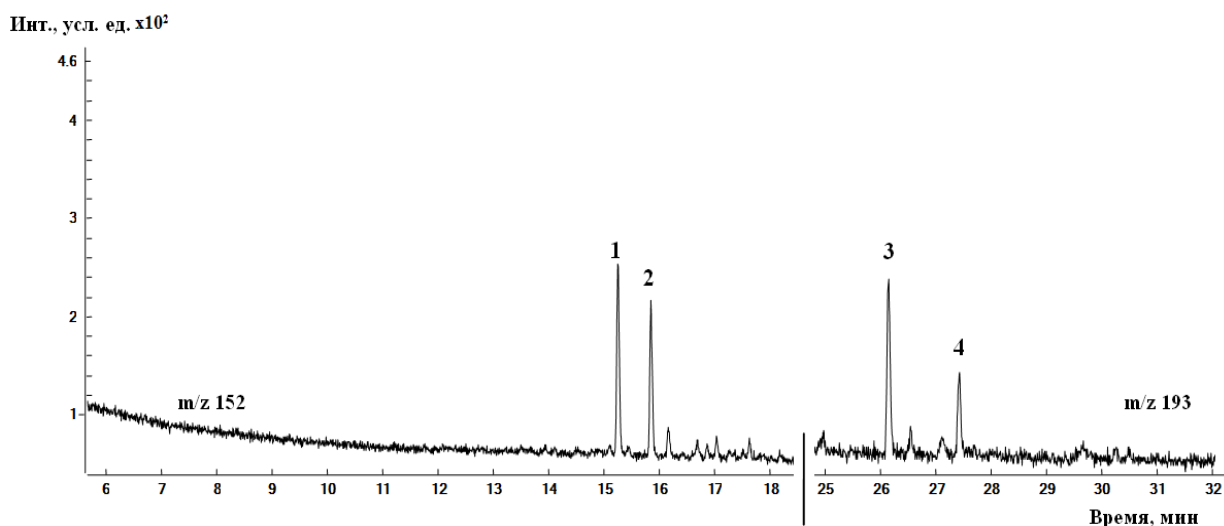


Рис. 26. Масс-хроматограммы образца природной воды с добавкой ракетного керосина Т-1 (0.01 мг/л) после проведения ТФЭ (m/z 152: **1** – 2-метилдекалин, **2** – 1-метилдекалин; m/z 193: **3** – 2,2,4,4,7,7-октагидрогексаметил-1H-инден; **4** – 4,4,8,9,10-пентаметилдекалин) (условия 2.2.4 (4) и 2.2.5 (2)).

На основании проведенных исследований 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). Установлено, что наличие газового хроматографа с тандемным масс-спектрометрическим детектором (условия 2.2.5.(3)) позволяет надежно проводить определение основных компонентов ракетных керосинов (декалинов) с применением традиционной жидкостной экстракцией. Сочетание же метода ГХ-МС/МС с анализом равновесной паровой фазы позволяет также определять данные УВТ в воде на уровне ПДК без проведения дополнительной пробоподготовки. При использовании нового способа извлечения для ракетных керосинов – жидкостной микроэкстракции и ТФЭ следует применять регистрацию хроматограмм в режиме выделенных ионов (2.2.5.(2)). Автоматизация процесса ТФЭ, возможность за один цикл подготавливать к анализу сразу несколько проб (от 10 и больше), а также высокие значения степени концентрирования аналитов указывают на предпочтительное использование именно данного варианта подготовки водных образцов для анализа.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ И ДРУГИХ УВТ В РАСТЕНИЯХ

В случае аварийных ситуаций, связанных с проливами УВТ, загрязнению подвергаются не только почва и вода, но и растения. Возможность накопления компонентов УВТ растениями приводит к необходимости создания методик их определения. В отличие от анализа воды и почвы, растения все еще остаются малоизученными объектами исследования, так основным в растениях проводят определение ПАУ. В данной работе на примере анализа газонной травы, выращенной на почве с добавкой авиационного керосина (образцы для исследований предоставлены сотрудниками географического факультета МГУ), разработана методика определения УВТ в зеленых частях растений. Данная методика впоследствии была апробирована посредством анализа модельных образцов побегов зерновых культур (2.2.3.2), загрязненных ракетными керосинами РГ-1 и Т-1. Первым этапом определения УВТ в растениях является жидкостная экстракция метанолом (2.2.3.1), затем проводится газохроматографический анализ равновесной паровой фазы экстракта и масс-спектрометрическое детектирование в режиме выделенных ионов (условия 2.2.4 (1,4) и 2.2.5 (2)).

6.1. Определение основных компонентов авиационного керосина

Для определения основных компонентов авиационного керосина проводили газохроматографический анализ раствора авиационного керосина в *n*-гексане с концентрацией 1000 мг/л, регистрируя хроматограммы в режиме сканирования по полному ионному току. Идентификацию соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров и библиотечных (библиотека масс-спектров NIST 2011). На хроматограмме (рис. 27) обнаружено более 100 пиков, наиболее интенсивные из которых соответствуют *n*-алканам с числом атомов углерода от 8 до 13, их изомерам, а также ароматическим углеводородам и циклоалканам (табл. 37).

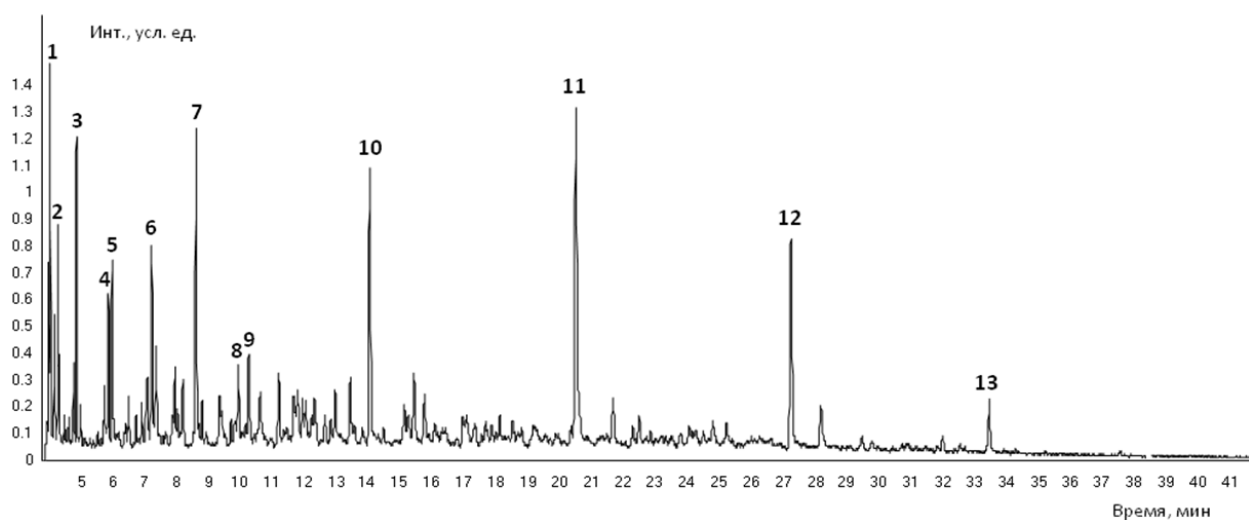


Рис. 27. Хроматограмма раствора авиационного керосина в *n*-гексане с концентрацией 1000 мг/л (условия 2.2.4 (1) и 2.2.5 (1)).

Таблица 37. Основные компоненты авиационного керосина ТС-1

Вещество	Время удерживания, мин	Значения m/z для регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов
Толуол (1)	4.218	91
2,3-Диметилгексан (2)	4.459	57
<i>n</i> -Октан (3)	5.039	57
Этилциклогексан (4)	6.044	83
1,1,3-Триметилциклогексан (5)	6.153	111
<i>n</i> -Ксилол (6)	7.388	91
<i>n</i> -Нонан (7)	8.777	57
Пропилциклогексан (8)	10.098	83
2,6-Диметилгектан (9)	10.431	57
<i>n</i> -Декан (10)	14.172	57
<i>n</i> -Ундекан (11)	20.674	57
<i>n</i> -Додекан (12)	27.408	57
<i>n</i> -Тридекан (13)	33.607	57

6.2. Анализ равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемым образцом

В качестве анализируемого объекта использовали образец растений, выращенный на почве с наибольшей заливкой керосина (25 г на килограмм почвы, 2.2.3.3.). Для определения керосина в образце применили простую, одностадийную процедуру пробоподготовки: статический парофазный анализ. Навеску измельченного образца массой 0.5 г термостатировали при 90 °С в течение 20 минут. Затем паровую фазу, отобранную над образцом, вводили в газовый хроматограф. Однако, на полученных хроматограммах не обнаружено компонентов, соответствующих авиационному керосину. Возможно, что это связано с низким содержанием керосина в образце, а также с тем, что он концентрируется не на поверхности, откуда происходит испарение, а в самой матрице образца.

6.3. Ультразвуковая экстракция метанолом с последующим парофазным анализом экстракта

С целью увеличения чувствительности определения, а также перевода определяемых компонентов в экстракт, проводили предварительную экстракцию определяемых компонентов метанолом на ультразвуковой ванне (раздел 2.2.3.1.). Полученный экстракт анализировали с использованием статического парофазного анализа, в результате, на полученных хроматограммах обнаружены вещества, соответствующие компонентам авиационного керосина. При детектировании в режиме выделенных ионов (m/z 57, 83, 91, 111 и 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). Идентификацию проводили по временам удерживания, указанным в табл. 37. Несмотря на то, что содержание нафталина и его производных в авиационном керосине невелико, эти соединения (как и все ароматические углеводороды) имеют свойство накапливаться в растениях, поэтому содержание нафталина и его производных в растениях может оказаться значительным.

Так как растения имеют сложную матрицу, важной задачей являлось устранение мешающего влияния компонентов растений. На представленных

хроматограммах (рис. 28) видно, что детектирование в режиме выделенных ионов позволяет определять компоненты керосина без какого-либо мешающего эффекта матрицы: пики всех интересующих соединений разрешены до базовой линии без наложения.

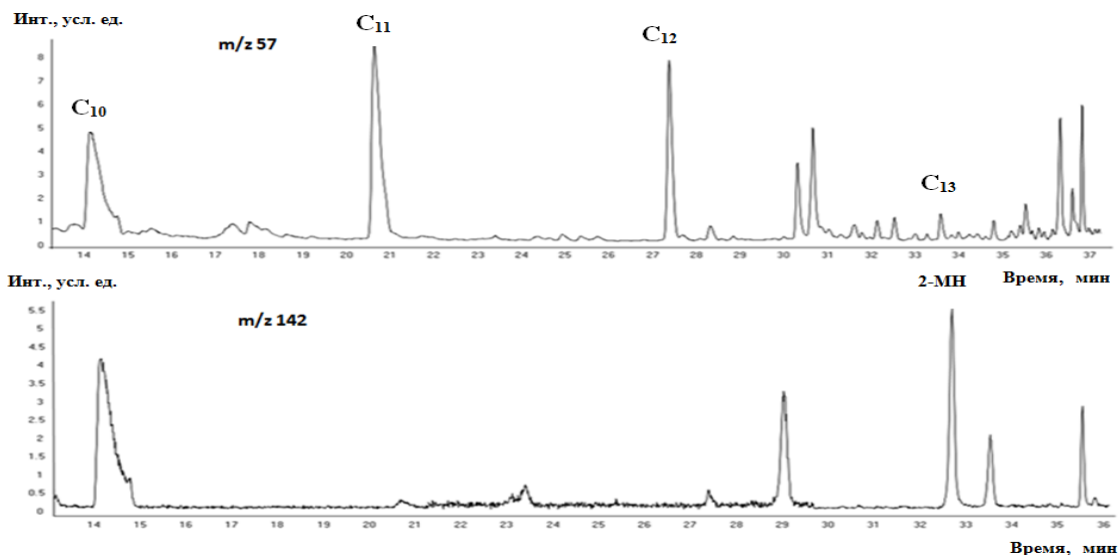


Рис. 28. Хроматограммы экстракта образца растения (условия 2.2.4 (1), регистрация в режиме выделенных ионов, m/z 57, 142). Условия пробоподготовки образца в разделе 2.2.3.1.

6.4. Выбор условий проведения экстракции

В ходе работы также оптимизировали условия проведения экстракции: объем экстрагента и длительность проведения извлечения. Для нахождения оптимального объема экстрагента, навески образца массой 0.5 г экстрагировали 2, 5 и 10 мл метанола. Далее определяли содержание керосина в полученных экстрактах, согласно условиям, описанным выше. Вследствие невозможности определения степени извлечения (нет стандартных образцов загрязненных растений с известным содержанием авиационного керосина), в качестве критерия эффективности экстракции использовали сумму площадей пиков пяти вышеперечисленных соединений (*n*-алканы с числом атомов углерода от 10 до 13, а также 2-метилнафталин). Из полученных данных (рис. 29 Б) видно, что наибольшую чувствительность методики удается достичь при использовании 5 мл метанола в качестве экстрагента.

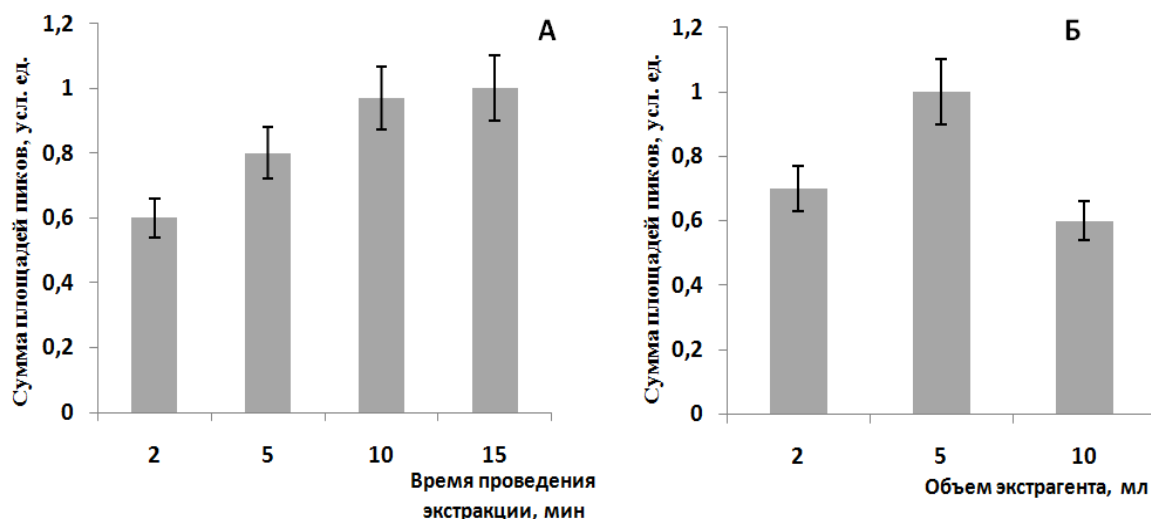


Рис. 29. Влияние условий проведения экстракции на чувствительность определения авиационного керосина: А – время проведения экстракции, Б – объем экстрагента ($n=3$, $P=0.95$).

По-видимому, степень извлечения компонентов керосина при увеличении объема экстрагента до 10 мл несколько увеличивается, однако в этом случае вследствие разбавления снижается степень концентрирования, что в целом приводит к снижению чувствительности. Поэтому для дальнейших исследований решено использовать 5 мл метанола для экстракции 0.5 г образца.

Оптимальное время проведения ультразвуковой экстракции определяли следующим образом: навески образца экстрагировали 5 мл метанола в течение 2, 5, 10 и 15 минут. После этого определяли содержания керосина в полученных экстрактах. Из полученных результатов (рис. 29 А) следует, что оптимальным временем экстракции является 10 минут, при дальнейшем увеличении времени степень извлечения практически не повышается.

6.5. Выбор условий проведения парофазного анализа

Для получения надежных и воспроизводимых результатов также проводили подбор условий проведения статического парофазного анализа метанольных экстрактов. Для выбора температуры и продолжительности нагрева ПФА экстракта проводили, термостатируя пробу в течение 10, 15, 20 и 25 минут при температуре 70 °С. В каждом случае находили суммы площадей пиков, соответствующих основным компонентам авиационного керосина. Из представленной зависимости (рис. 30 А) следует, что с увеличением времени термостатирования растет

чувствительность определения компонентов авиационного керосина. При термостатировании экстракта в течение 20 и 25 минут отсутствует заметное увеличение содержания веществ в паровой фазе, поэтому в целях повышения экспрессности методики термостатирование проводили в течение 20 минут.

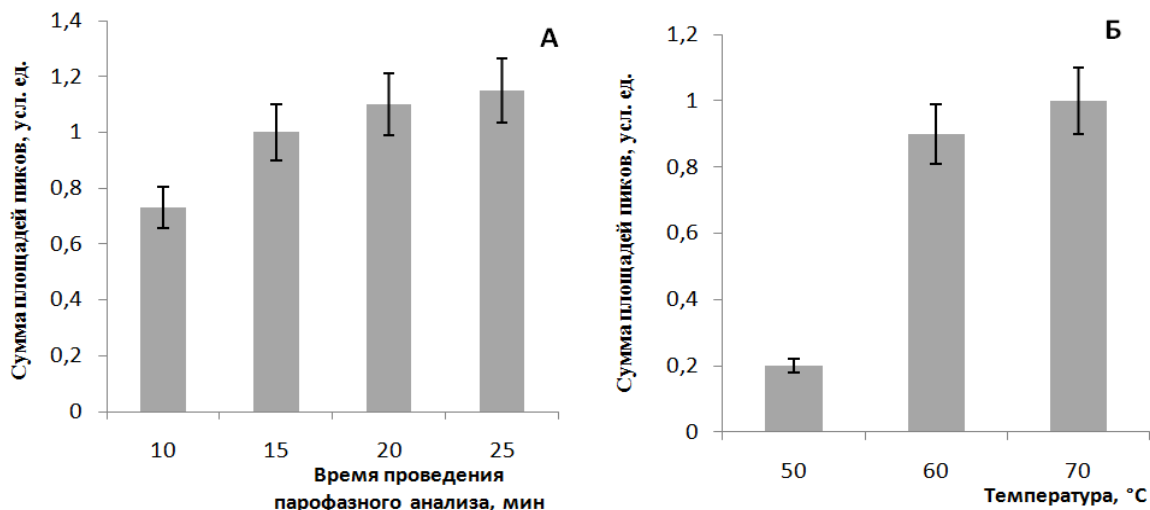


Рис. 30. Влияние условий проведения статического парового анализа на чувствительность определения авиационного керосина: А – время термостатирования, Б – температура нагрева пробы (n=3, P=0.95).

Для оптимизации температуры нагрева, метанольные экстракты выдерживали в течение 20 минут при температуре 50, 60 и 70 °C. Из рис. 30 Б следует, что наибольшая чувствительность достигается при температуре 70 °C. Дальнейшее увеличение температуры, вероятно, позволит повысить чувствительность определения. Однако температура кипения используемой смеси метанол-вода составляет около 70-80 °C, и нагрев пробы при этой температуре приводит к нарушению условий проведения анализа. Поэтому дальнейшие измерения проводили, термостатируя экстракты при температуре 70 °C.

6.6. Оценка метрологических характеристик и анализ реальных образцов

Оценку метрологических характеристик и апробацию разработанного подхода проводили посредством анализа образцов растений, выращенных на загрязненных различными топливами почвах. Градуировочную зависимость определяли путем анализа равновесной паровой фазы водно-метанольных стандартных растворов топлив, согласно найденным ранее условиям, используя метод внутреннего стандарта. Аналитическим сигналом служит отношение суммы площадей пиков

основных компонентов ракетных керосинов (табл. 11) к площади пика внутреннего стандарта (октадейтеронофталин m/z 136).

Предел обнаружения методики находили как минимальное содержание определяемого компонента в пробе, которое может достоверно регистрироваться (отношение сигнал/шум равное 3 для *n*-ундекана для авиационного топлива, 2-метилдекалина для ракетных керосинов). Разделение компонентов и их детектирование проводили согласно условиям разделов 2.2.4. (1) и 2.2.5. (2). На рис. 31 представлены масс-хроматограммы экстракта растений, загрязненного ракетным керосином Т-1. Цифрами обозначены основные компоненты топлива согласно табл. 11.

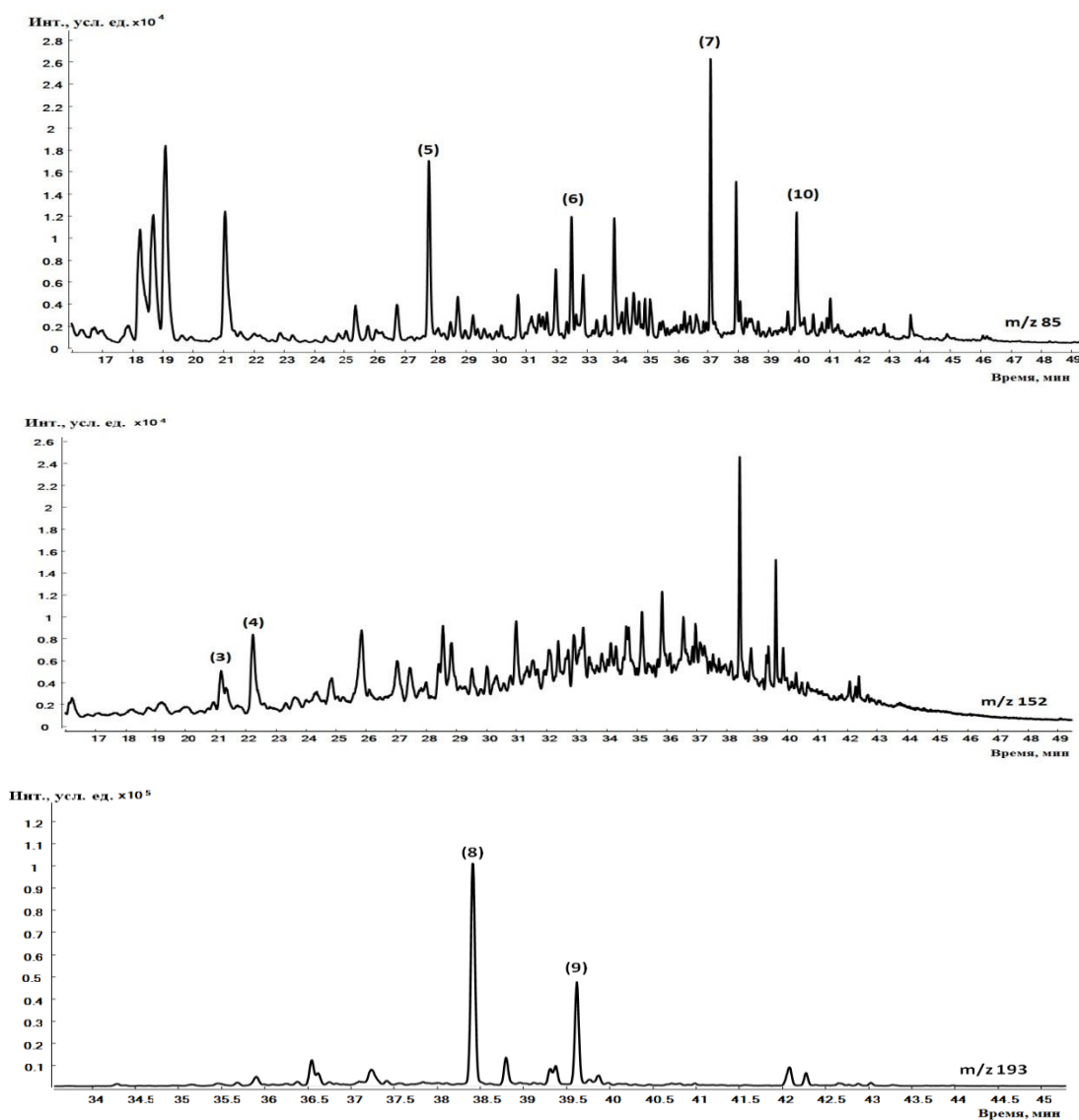


Рис. 31. Масс-хроматограммы экстракта растений, выращенных на почве с содержанием 25 г/кг ракетного керосина марки Т-1 (условия 2.2.4. (1) и 2.2.5. (2)).

В табл. 38 приведены метрологические характеристики определения керосиновых топлив в метанольных экстрактах, а в табл. 39 указаны найденные содержания топлив в исследуемых образцах, оценена сходимость и внутрилабораторная прецизионность для всех образцов.

Таблица 38. Метрологические характеристики хроматографического определения УВТ в растениях (n=3, P=0.95)

Тип топлива	Предел обнаружения, C_{min} , мг/кг	ЛДОК, мг/кг	Сходимость (S_r), %
Авиационный керосин	1	3-500	16
Ракетный керосин марки РГ-1	1	3-600	12
Ракетный керосин марки Т-1	1	3-600	14

Таблица 39. 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

Сходимость рассчитывали по трем результатам определения содержания керосинов в пробе, полученным в течение одного дня. Внутрिलाбораторную прецизионность – по результатам, полученным в течение 5 дней. Как видно из представленных данных, лишь небольшая часть добавленного топлива в почву усваивается растениями (1-2 % от исходной загрузки), а содержание УВТ в образцах возрастает с увеличением добавки топлив в почву.

Ввиду отсутствия стандартных образцов растений, загрязненных известным количеством топлива, проверка правильности предложенной методики представляется затруднительной. По этой же причине сложно оценить степень извлечения компонентов топлив из растений. Для проверки правильности методики и оценки матричного влияния к навеске измельченного образца массой 0.5 г, не загрязненного керосином, добавляли 200 мкл раствора авиационного керосина в *n*-гексане. Концентрации растворов подбирали так, чтобы итоговое содержание керосина составляло 5, 50 и 500 мг/кг. Подготовленные таким образом образцы с добавкой керосина анализировали согласно условиям, описанным выше. Полученные результаты представлены в табл. 40.

Таблица 40. Результаты проверки правильности разработанного способа определения УВТ в растениях методом введено-найденно (n=3, P=0.95)

Введено, мг/кг	5.0	50	500
Найдено, мг/кг	4.6 ± 0.8	52 ± 7	490 ± 50

Найденное содержание керосина в образцах растений растет с увеличением добавки керосина, и даже при добавке малого количества керосина, найденное содержание оказывается практически равным введенному. Это означает, что поверхность растений, если и поглощает керосиновые топлива, то при экстракции он полностью переходит в экстракт. На основании данного подхода разработана *методика определения содержания ракетных керосинов РГ-1 и Т-1 в растениях с предварительной экстракцией метанолом и последующим ПФА экстракта методом ГХ-МС*. Методика характеризуется приемлемой правильностью, точностью и воспроизводимостью (табл. 38-40) и используется Аналитическим центром МГУ для анализа образцов растений, отобранных в местах падения ступеней РН «Союз» и «Ангара».

Установлено, что ракетные керосины способны накапливаться в растениях. На основании полученных данных предложен новый подход к определению содержания ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 и других среднетечучих 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 (2.2.5 (2)). Предложенный способ характеризуется приемлемыми метрологическими характеристиками, предел обнаружения составляет около 1 мг на килограмм сухого веса растений суммарного содержания топлива, а высокая экспрессность метода позволяет использовать его для рутинных анализов.

ГЛАВА 7. КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

7.1. Исследование профиля хроматограмм («метод отпечатков пальцев») и поиск основных компонентов углеводородных топлив

Основным и самым распространенным способом идентификации природы УВТ является сравнения профиля хроматограмм – так называемый «метод отпечатков пальцев». Первоначально нами были изучены возможности данного подхода к идентификации загрязнения ракетным керосином и дифференцирования от других УВТ.

На рис. 32 представлены хроматограммы ракетных керосинов Т-1 и РГ-1, а также бензина АИ-95, авиационного керосина марки ТС-1, дизельного топлива и машинного масла – самых распространенных типов УВТ. Условия газохроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования описаны в разделах (2.2.4.(5) и 2.2.5.(1)).

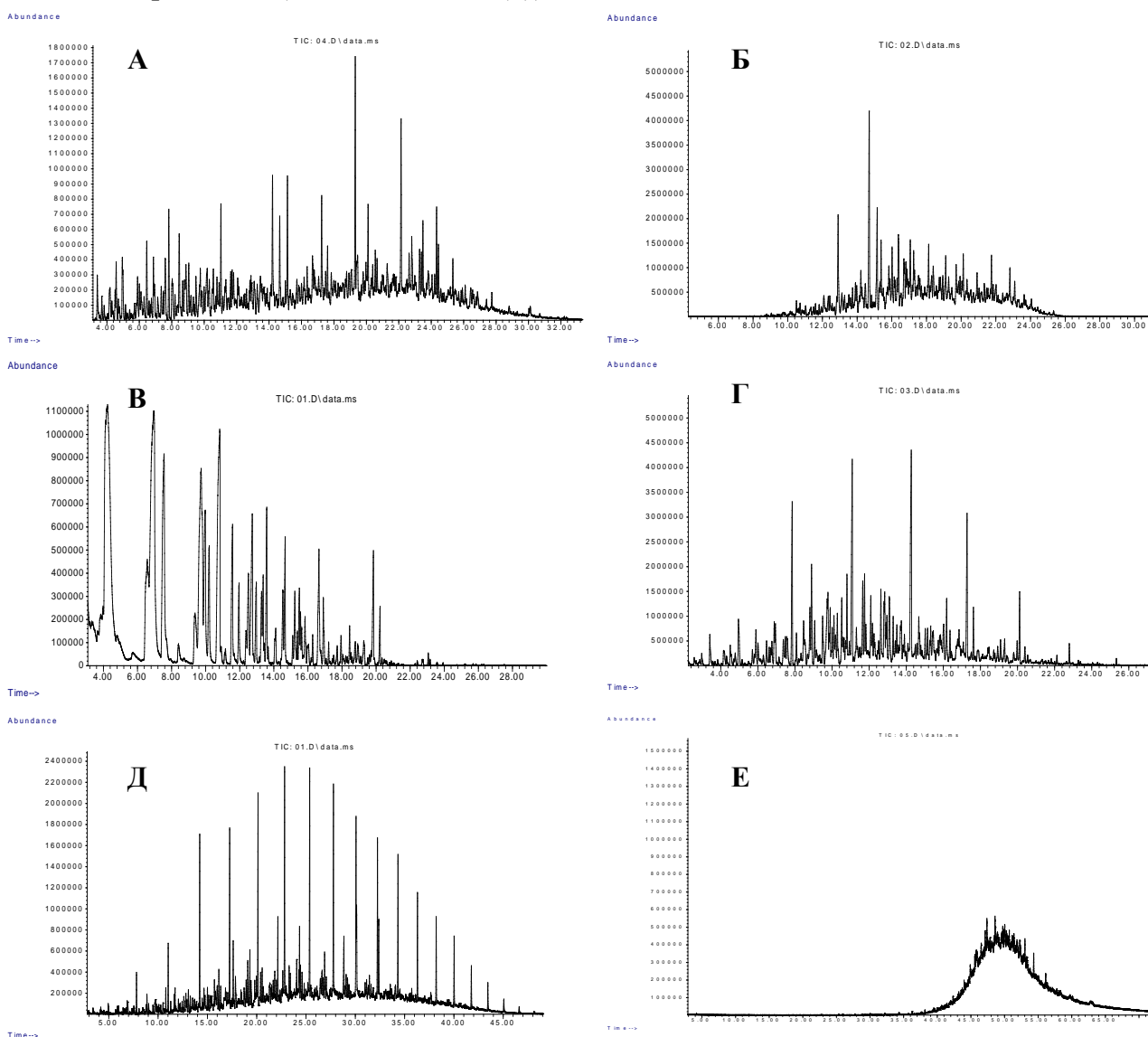


Рис. 32. Хроматограммы образцов УВТ (А – ракетный керосин Т-1, Б – ракетный керосин РГ-1, В – бензин АИ-95, Г – авиационный керосин ТС-1, Д – ДТ, Е – машинное масло).

Из представленных на рис. 32 хроматограмм видно, что ракетные керосины и близкие к ним УВТ имеют свои уникальные профили распределения компонентов на хроматограммах, что позволяет проводить предварительную идентификацию путем простого визуального сравнения.

Для повышения достоверности идентификации на хроматограммах УВТ также проводят поиск и идентификацию наиболее интенсивных пиков основных компонентов, что позволяет получить представление о качественном и количественном составе УВТ, выявить интенсивные пики компонентов матрицы пробы при их наличии.

Перечень типичных основных компонентов, присутствующих в УВТ приведен в табл. 41-44 (поиск соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с библиотечными, а также с помощью индексов удерживания).

Таблица 41. Характерные соединения, входящие в состав ракетного керосина Т-1

Время удерживания, мин	Соединение	Относительная интенсивность пика, %: $I/I_{\max} * 100$
<i>Н-алканы</i>		
2.976	гептан	6.90
4.951	октан	23.9
7.821	нонан	41.9
11.032	декан	43.9
14.213	ундекан	54.8
17.245	додекан	47.3
20.106	тридекан	43.9
22.800	тетрадекан	31.0
25.335	пентадекан	23.2
27.738	гексадекан	10.6
<i>Изоалканы (самый инт. пик)</i>		
19.317	4,6-диметилдодекан	100
<i>Изопреноиды</i>		
8.890	2,6-диметиллоктан	20.1
17.610	2,6-диметилундекан	28.1
22.143	2,6,10-триметилдодекан	76.4
<i>Циклоалканы</i>		
17.837	2-н-бутил,1,1,3-триметилциклогексан	18.1
<i>Полициклические углеводороды</i>		
14.658	2-метилдекалин	39.6
15.137	1-метилдекалин	54.0
19.975	2-метилнафталин	21.8
20.401	1-метилнафталин	17.2
23.490	2,3,3,7,7-пентаметил-декагидронафталин	37.6

Таблица 42. Характерные соединения, входящие в состав ракетного керосина РГ-1

Время удерживания, мин	Соединение	Относительная интенсивность пика, %: $I/I_{\max} * 100$
<i>Н-алканы</i>		
17.264	додекан	33.7
20.124	тридекан	32.5
22.812	тетрадекан	25
25.333	пентадекан	7.5
<i>Полициклические углеводороды</i>		
14.658	2-метилдекалин	100
15.137	1-метилдекалин	54.5
21.749	пергидрофенален	31.2
24.775	пергидрофенантрен	2.7
25.079	декагидроантрацен	2.1

Таблица 43. Характерные соединения, входящие в состав авиационного керосина ТС-1

Время удерживания, мин	Соединение	Относительная интенсивность пика, %: $I/I_{\max} * 100$
<i>Н-алканы</i>		
2.975	гептан	5.5
4.950	октан	21.4
7.850	нонан	76.0
11.088	декан	95.6
14.271	ундекан	100
17.279	додекан	70.7
20.114	тридекан	34.3
22.790	тетрадекан	10.2
25.330	пентадекан	3.3
27,742	гексадекан	1.2
<i>Изопrenoиды</i>		
8.896	2,6-диметиллоктан	46
17.622	2,6-диметилундекан	27.1
22.126	2,6,10-триметилдодекан	4.6
<i>Циклоалканы</i>		
17.837	2-н-бутил,1,1,3-триметилциклогексан	6.9
<i>Полициклические углеводороды</i>		
14.677	2-метилдекалин	22.5
15.150	1-метилдекалин	17.5
19.979	2-метилнафталин	11.5
20.399	1-метилнафталин	8.7
19.120	2-метилтетралин	2.3
19.860	1-метилтетралин	6.9

Таблица 44. Характерные соединения, входящие в состав дизельного топлива

Время удерживания, мин	Соединение	Относительная интенсивность пика, %: $I/I_{\max} * 100$
<i>Н-алканы</i>		
2.965	гептан	1.4
4.940	октан	4.2
7.814	нонан	16.9
11.028	декан	28.5
14.222	ундекан	72.7
17.262	додекан	75.3
20.132	тридекан	89.3
22.832	тетрадекан	100
25.378	пентадекан	99.5
27.785	гексадекан	92.3
30.074	гептадекан	80
32.252	октадекан	70.2
34.325	нонадекан	64.6
36.308	эйкозан	49.1
38.203	генэйкозан	39.3
40.020	докозан	31.4
41.765	трикозан	19.5
43.446	тетракозан	12.8
45.061	пентакозан	6.0
46.619	гексакозан	3.0
<i>Изопреноиды</i>		
17.616	2,6-диметилундекан	40.4
22.147	2,6,10-триметилдодекан	74.6
28.847	2,6,10-триметилпентадекан	31.4
30.135	2,6,10,14-тетраметилпентадекан	44.0
32.379	2,6,10,14-тетраметилгексадекан	38.3
<i>Циклоалканы</i>		
17.851	2-н-бутил,1,1,3-триметилциклогексан	15.3
<i>Полициклические углеводороды</i>		
15.137	1-метилдекагидронафталин	7.6
14.658	2-метилдекагидронафталин	10.2
19.980	2-метилнафталин	16.9
20.401	1-метилнафталин	15.3
19.120	2-метилтетралин	12.7
19.860	1-метилтетралин	11.4

На хроматограмме представляют интерес пики с наибольшей интенсивностью. Для дизельного топлива идентифицированы пики *n*-алканов C₁₃-C₁₆ с относительной интенсивностью более 90%. Для ракетного керосина Т-1 наиболее интенсивными пиками являются изоалканы: 4,6-диметилдодекан и 2,6,10-триметилдодекан, а также *n*-алканы C₉-C₁₂. Характерны также интенсивные пики 1-метилдекалина (54%) и 2-метилдекалина (40%). Для ракетного керосина РГ-1 характерно содержание 1-метилдекалина (54%) и 2-метилдекалина (100%), при этом относительная интенсивность пиков *n*-алканов C₁₂-C₁₄ не превышает 34%. Для

авиационного керосина наиболее интенсивны пики *n*-алканов: декан (C₁₀) (96%) и ундекан C₁₁ (100%), т.е. положение максимума распределения *n*-алканов для ракетного керосина сдвинуто в сторону более короткоцепочечных *n*-алканов по сравнению с дизельным топливом. Кроме того, для авиационного керосина также характерно наличие пиков 1-метилдекалина (18%) и 2-метилдекалина (23%).

Хроматограммы керосинов в случае анализа равновесной паровой фазы образцов почвы и воды различаются незначительно. Так для хроматограммы образца воды характерно более высокое содержание высококипящих соединений: изоалканов и изопреноидов, но при этом каждый тип УВТ имеет свой уникальный профиль.

Таким образом, показано, что на основании исследования профиля хроматограмм и относительной интенсивности наиболее характерных пиков возможна предварительная идентификация типа УВТ. Это справедливо для свежих проливов ракетных керосинов с достаточно большой концентрацией (более 5 мг/л в воде и 500 мг/кг в почве). Однако, при определении этих УВТ в проливах с низкой концентрацией, ввиду мешающего влияния и присутствия на хроматограммах пиков матричных компонентов, такая идентификация невозможна. Поэтому с учетом требования определения ракетных керосинов при низких концентрациях в объектах необходим поиск других вариантов идентификации.

7.2. Идентификация с использованием масс-фрагментограмм

Масс-спектрометрический детектор позволяет селективно выделять из всего многообразия пиков, зарегистрированных на хроматограмме по полному ионному току, интересующие исследователя пики. Для этого достаточно задать, присущие этому соединению характеристичные ионы, образующиеся при его фрагментации. Это позволяет определить целевой компонент даже при его минимальном содержании на фоне большого избытка других веществ. Понятно, что эта функция очень полезна при исследовании УВТ, где существенны различия по концентрациям для разных классов углеводородов.

Для углеводородов, являющихся гомологами, существуют характеристичные ионы, присущие всему гомологическому ряду, что позволяет выделять на масс-фрагментограмме весь гомологичный ряд при реконструкции по этому иону. В табл. 45 представлен перечень характеристичных ионов, по которым получены масс-

фрагментограммы для исследования распределения *n*-алканов, изопреноидов и циклогексанов в исследуемых УВТ.

Таблица 45. Перечень характеристичных ионов для основных классов УВ

Класс соединений	<i>m/z</i> характеристичных ионов
<i>n</i> -алканы	85
изопреноиды	113
циклогексаны	83

Полученные масс-фрагментограммы для дизельного топлива, авиационного керосина ТС-1, ракетных керосинов Т-1 и РГ-1 приведены на рис. 33-35 соответственно. Как следует из представленных масс-хроматограмм, их применение позволяет получать информацию о присутствии тех или иных классов веществ в УВТ, устанавливая их распределение. По виду масс-хроматограмм также возможна идентификация природы УВТ.

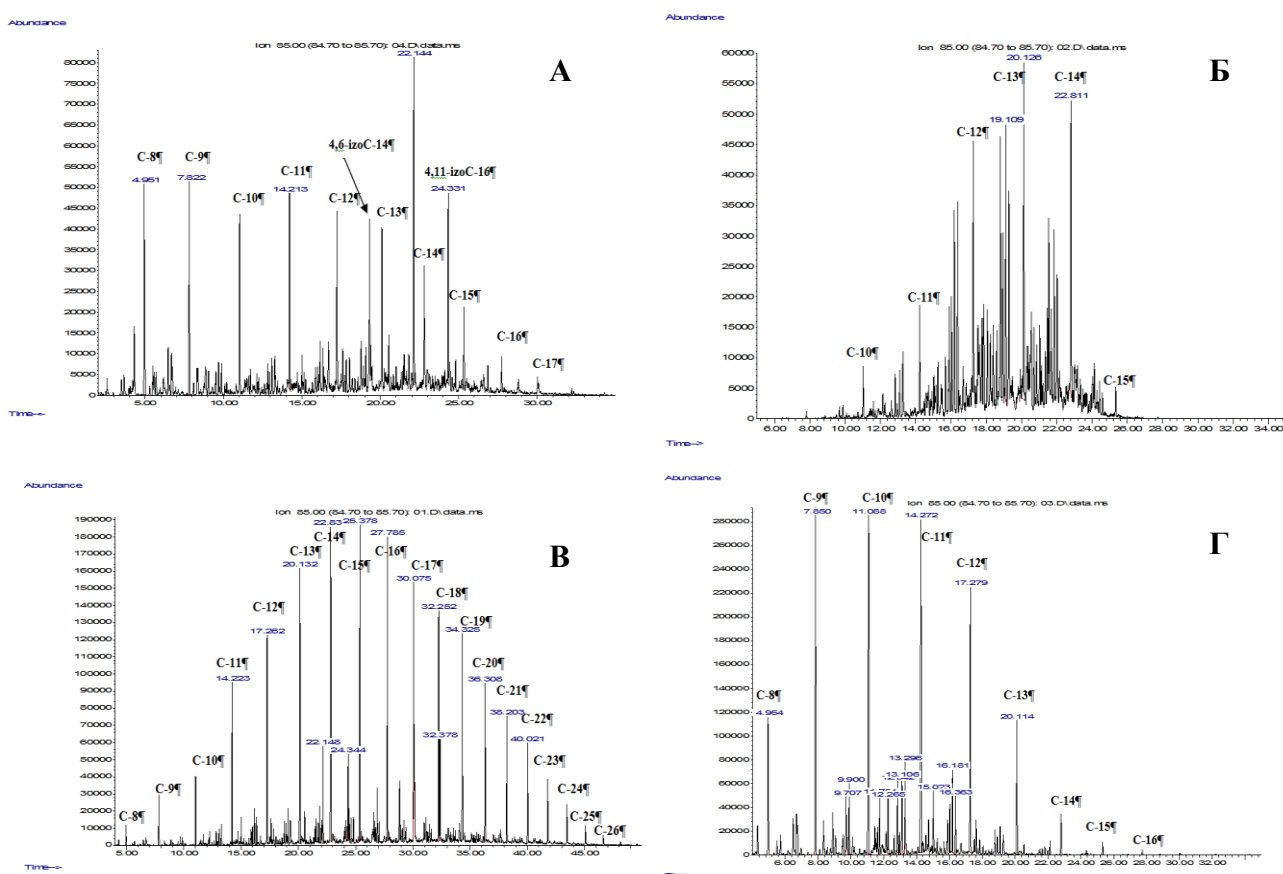


Рис. 33. Масс-фрагментограммы для *n*-алканов (*m/z* 85) образцов УВТ (А – ракетный керосин Т-1, Б – ракетный керосин РГ-1, В – дизельное топливо, Г – авиационный керосин ТС-1; 4,6-*izo*C-14 идентифицируется как 4,6-диметилдодекан; 4,11-*izo*C-16 идентифицируется как 4,11-диметилтетрадекан; указано число атомов углерода в молекуле).

Как видно при сравнении масс-хроматограмм УВТ разных классов их вид для всех типов топлив сильно отличается. Прежде всего, отличие связано с разным диапазоном *n*-алканов и циклогексанов. Авиационный керосин имеет распределение *n*-алканов C₈-C₁₆ с преобладанием более легких алканов, у дизельного топлива более широкое распределение C₈-C₂₂ с максимумом C₁₄ и более равномерным составом *n*-алканов. Аналогичная картина наблюдается и для циклогексанов, распределение циклогексанов для керосина CH₁-CH₉, а для дизельного топлива CH₁-CH₁₃.

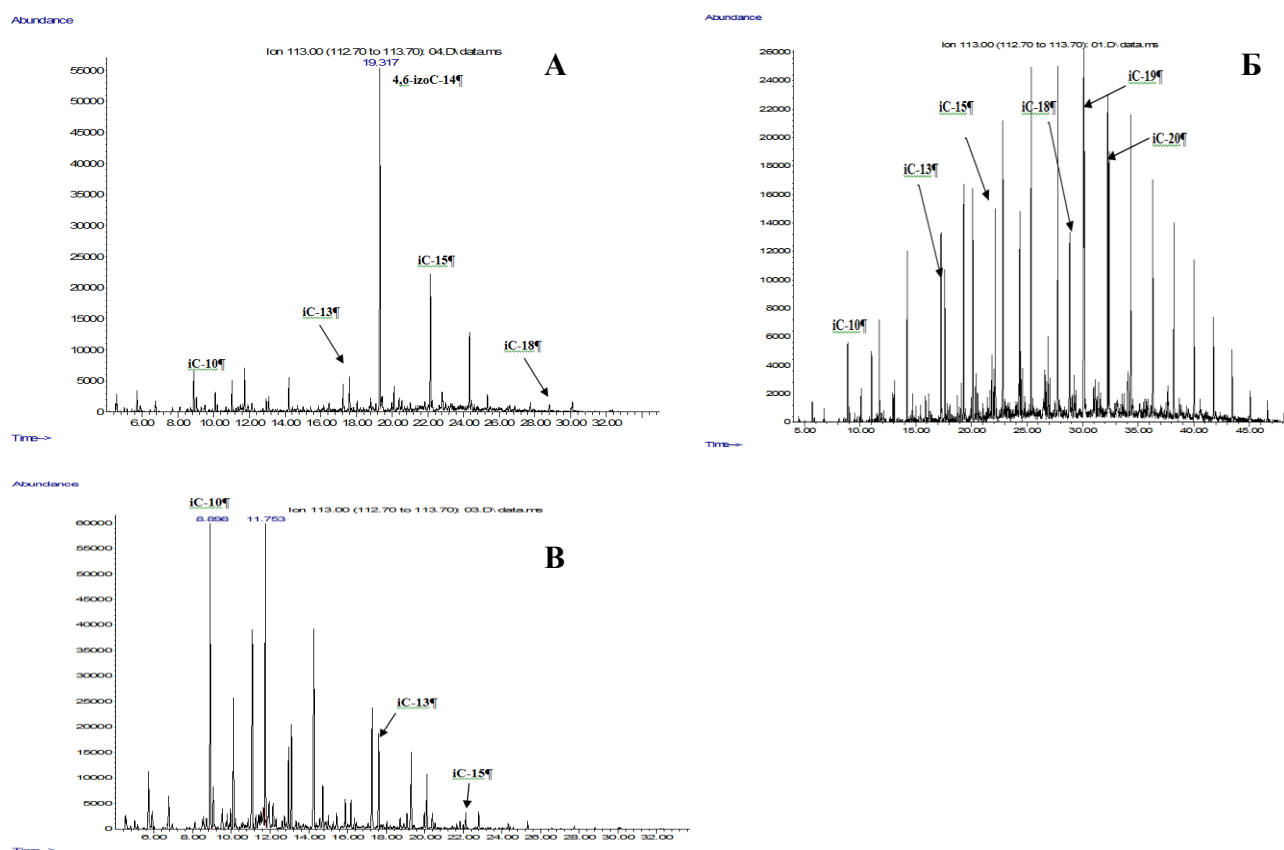


Рис. 34. Масс-фрагментограммы для изопреноидов (m/z 113) образцов УВТ (А – ракетный керосин Т-1, Б – дизельное топливо, В – авиационный керосин ТС-1; указано число атомов углерода в молекуле).

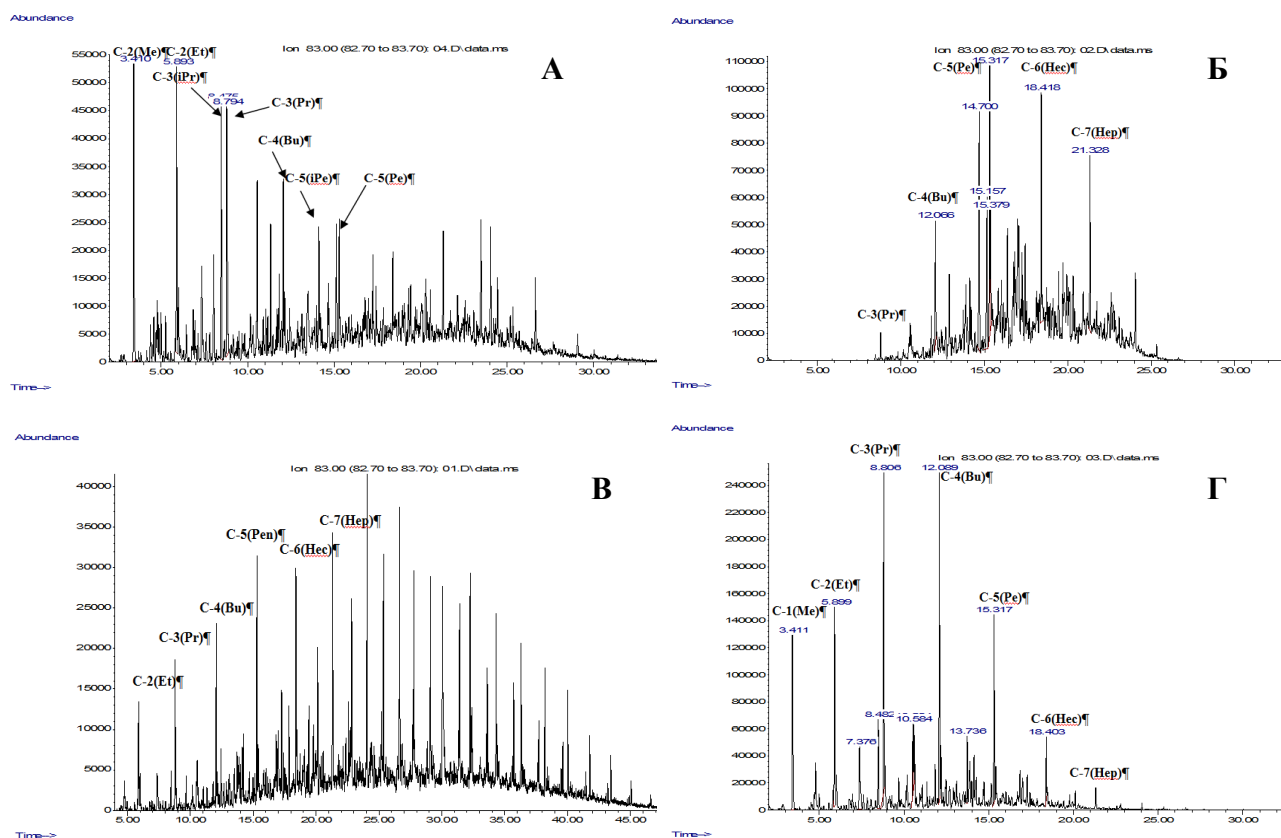


Рис. 35. Масс-фрагментограммы для алкилциклогексанов (m/z 83) образцов УВТ (А – ракетный керосин Т-1, Б – ракетный керосин РГ-1, В – дизельное топливо, Г – авиационный керосин ТС-1 (указано число атомов углерода в боковой цепи и заместитель)).

Таким образом, анализ масс-фрагментограмм в сочетании с анализом профиля хроматограмм по полному ионному току повышает достоверность идентификации природы УВТ. В случае высоких содержаний в анализируемых объектах при отсутствии значимого количества других топлив такая идентификация весьма достоверна.

7.3. Исследование группового состава углеводородных топлив

Для идентификации различных типов НП широко применяется принцип изучения группового состава (количественного состава НП). Для этого оценивают процентное содержание разных классов соединений в составе топлив, опираясь на результаты идентификации отдельных компонентов и площадь размеченных пиков. Кроме того, сравнение данных в виде реальных чисел, а не профилей (хроматограмм), позволяет аналитику более точно установить природу загрязнения тем или иным УВТ. Точность установления типа топлива данным образом определяется как степень близости полученного значения к заданному параметру. Расчет доли d_i (%) каждого класса соединений ведут по следующей формуле:

$$d_i(\%) = \frac{\sum_n (\text{площадь_пика_соединения_}i\text{-ого_класса})}{\sum_k (\text{площадь_пика})} \times 100,$$

где:

i – число выявленных классов основных компонентов (единичные пики компонентов, не относящиеся к основным классам, и неидентифицированные пики относят в один класс "прочие соединения");

n – количество пиков компонентов, отнесенных к одному классу соединений;

k – количество всех размеченных пиков на хроматограмме.

На рис. 36 представлены диаграммы, отображающие групповой состав исследуемых типов УВТ. Как видно из представленных диаграмм групповой состав топлив достаточно индивидуален. Для дизельного топлива (рис. 36 В) характерно большое содержание n -алканов (40-45%). Содержание изоалканов, изопреноидов, нафталинов и алкилбензолов находится на уровне 10-15%, гидрированных продуктов – циклоалканов и декалинов менее 5%.

Для ракетного керосина марки Т-1 (рис. 36 А) групповой состав распределен достаточно равномерно, содержание основных классов топлива находится в интервале 10-20%.

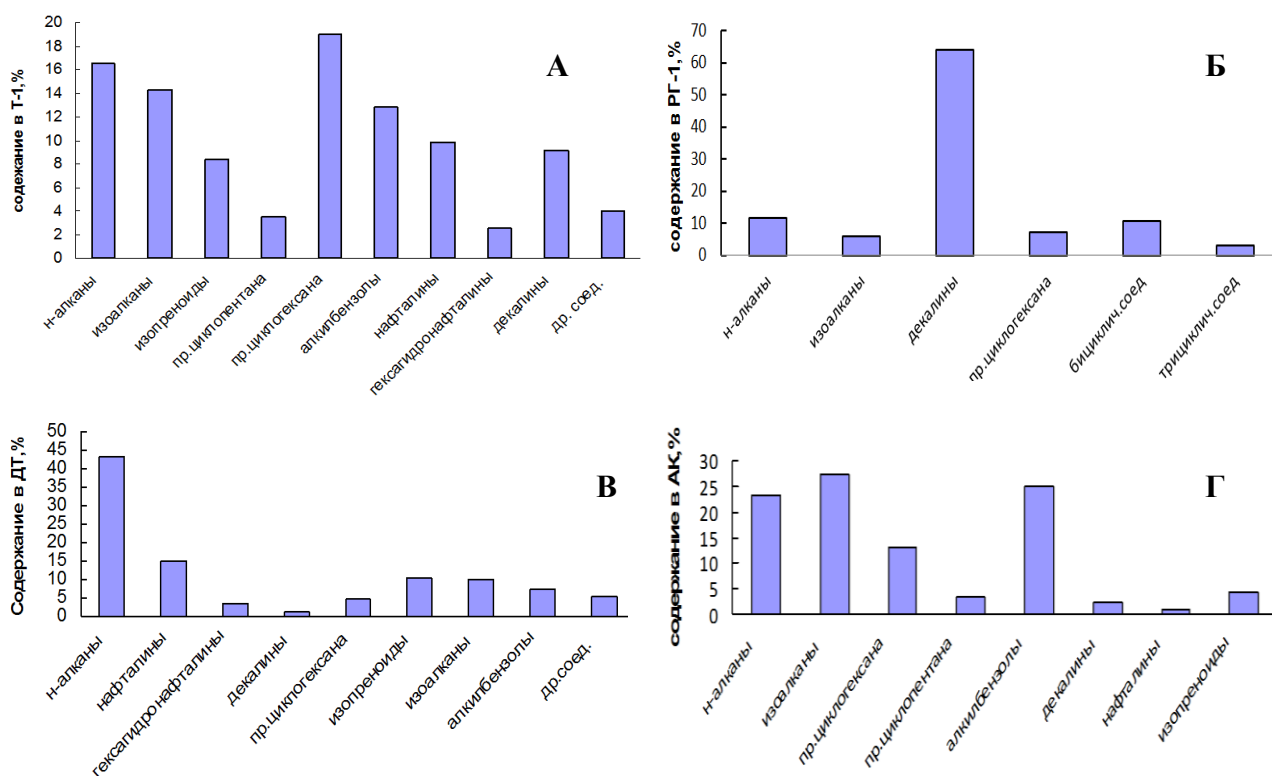


Рис. 36. Диаграммы распределения основных компонентов УВТ (А – ракетный керосин Т-1, Б – ракетный керосин РГ-1, В – дизельное топливо, Г – авиационный керосин ТС-1).

Диаграмма распределения ракетного керосина РГ-1 заметно отличается от других топлив за счет высокого содержания насыщенных циклических углеводородов: моно-, би- и трициклических, меньшего содержания *n*-алканов и полного отсутствия ароматических соединений (рис. 36 Б).

Для авиационного керосина характерно промежуточное положение среди исследуемых образцов (рис. 36 Г). С одной стороны, *n*-алканов, изоалканов и алкилбензолов в нем больше, чем в керосине Т-1, но меньше чем в дизельном топливе. В то же время гидрированных соединений – циклоалканов и декалинов меньше чем в ракетных керосинах.

7.4. Применение классификационных критериев и диагностических соотношений

Дополнительными критериями для полной идентификации природы УВТ является доля индивидуального соединения внутри каждого класса. Диаграммы распределения внутри класса (аналог масс-фрагментограмм), как было установлено, позволяют получить количественную оценку вероятности идентификации типов УВТ.

Известные соединения-маркеры («биомаркеры»): фитан, пристан, стераны, гопаны, тритерпаны отсутствуют в составе ракетных керосинов и других среднелетучих УВТ. Данный факт не позволяет использовать общепринятые параметры идентификации НП. С нашей точки зрения, важной информацией для установления вида топлива является распределение изопреноидов, которые, как известно, являются более устойчивыми к процессам трансформации. Так для отнесения образца топлива к определенному виду можно использовать параметр *R*, который отражает относительное содержание легких (C_{13} - C_{16}) изопреноидов на фоне тяжелых (C_{18} - C_{20}) (51 с.).

На рис. 37 представлены диаграммы распределения изопреноидов в исследуемых образцах и оценен параметр *R*. Для авиационного керосина в основном характерно содержание легких изопреноидов. Это является еще одним характерным признаком для легких представителей керосиновых фракций.

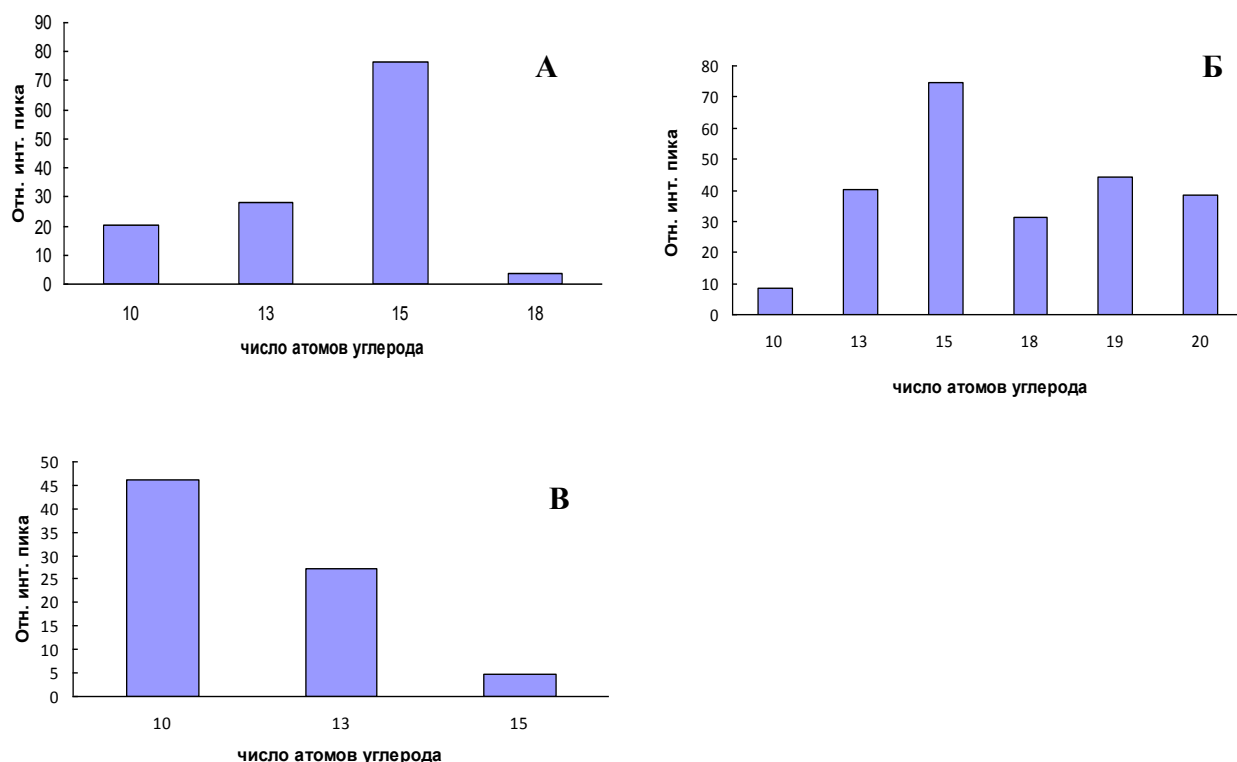


Рис. 37. Диаграммы распределения изопреноидов (А – ракетный керосин Т-1 $R=9$, Б – дизельное топливо $R=0.4$, В – авиационный керосин ТС-1 $R=130$).

Как уже установлено ранее (табл. 41-44), основными компонентами ракетных топлив являются 1-метил- и 2-метилдекалины, для других видов топлив характерно присутствие как указанных выше соединений так и 1-метил-, 2-метилнафталинов и тетрагидронафталинов (тетралинов) в разных соотношениях, поэтому для установления вида топлива можно использовать параметр N , вычисленный по формуле:

$$N = \frac{\sum I(1\text{-метил-,}2\text{-метилдекалина})}{\sum I(1\text{-метил-,}2\text{-метилдекалина}; 1\text{-метил-,}2\text{-метилтетралина}; 1\text{-метил-,}2\text{-метилнафталина})}$$

В табл. 46 приведены значения параметра N для исследуемых образцов. Максимальное значение данного параметра ($N=1$) соответствует ракетному керосину РГ-1, минимальное ($N=0.24$) дизельному топливу, которое содержит достаточное количество нафталинов и тетралинов.

Таблица 46. Значение параметра N для разных типов УВТ ($n=3$, $P=0.95$)

Тип топлива	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

7.5. Соединения-маркеры и их диагностические соотношения

Использование хромато-масс-спектрометрии для идентификации природы УВТ позволяет по наличию характеристичных ионов в масс-спектрах определять наличие биомаркеров или соединений-маркеров в их составе. Поиск биомаркеров является приоритетной задачей, поскольку соединения данной группы устойчивы в процессах трансформации и позволяют определить содержание и тип топлива в любой момент времени.

В качестве маркеров, с помощью которых производится идентификация вида топлива и определение его концентрации, в объектах окружающей среды, используются соединения, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- присутствие указанных соединений характерно только для данного вида топлива;
- соединения должны относиться к высококипящим углеводородам, что обеспечивает их устойчивость к испарению и окислению (присутствие в почве может быть подтверждено через длительный срок после пролива);
- при хромато-масс-спектрометрическом анализе соединения должны давать интенсивные пики, хорошо отделяющиеся от пиков других компонентов.

Как было установлено при изучении состава ракетных керосинов единственными биомаркерами, входящими в их состав 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. 38). Установлено, что соотношение площадей пиков найденных биомаркеров для всех исследуемых типов УВТ разное.



Рис. 38. Биомаркеры, входящие в состав ракетных керосинов.

Данные биомаркеры также входят в состав дизельного топлива, содержатся в незначительных количествах в составе такого топлива как авиационный керосин и отсутствуют в составе бензинов. Других соединений-маркеров, характерных только для конкретного топлива и содержащихся в большом количестве не обнаружено.

При регистрации хроматограмм в режиме тандемной масс-спектрометрии (определение ракетных керосинов в воде согласно методикам 2.2.1.1 и 2.2.1.4) устанавливать тип топлива можно исходя из отношения площадей пиков установленных биомаркеров (секвитерпанов, параметр *Sr*), а также 2-метилдекалина и 1-метилдекалина (параметр *Dr*), наиболее интенсивных компонентов ракетных керосинов. Схожие структурные формулы, и близкие температуры кипения позволяют использовать данные соотношения на всех стадиях трансформации топлив.

Для поиска данных параметров проанализированы образцы природной воды с добавками изучаемых УВТ с концентрациями 0.01 и 0.05 мг/л. Анализ образцов проводился согласно методикам 2.2.1.1 и 2.2.1.4, для хроматографического разделения использовали условия раздела 2.2.4 (4), а для масс-спектрометрического детектирования 2.2.5 (3). Найденные значения представлены в табл. 47.

Таблица 47. Диагностические соотношения соединений-маркеров при регистрации хроматограмм в режиме тандемной масс-спектрометрии (n=6, P=0.95)

Критерий идентификации	Тип УВТ	Параметр идентификации
Отношение площади пика 2-метилдекалина (переход 152→67, время удерживания 15.21±0.05 мин) к площади пика 1-метилдекалина (переход 152→67, время удерживания 15.82±0.05 мин), <i>Dr</i>	Ракетный керосин марки РГ-1	1.5±0.2
	Ракетный керосин марки Т-1	1.1±0.1
	ДТ	1.2±0.1
	Авиационный керосин ТС-1	0.8±0.1
Отношение площади пика 2,3,3,7,7-пентаметилдекалина (переход 193→81, время удерживания 26.11±0.05 мин) к площади пика 2,2,3,7,7-пентаметилдекалина (переход 193→81, время удерживания 27.22±0.05 мин), <i>Sr</i>	Ракетный керосин марки РГ-1	2.5±0.2
	Ракетный керосин марки Т-1	2.0±0.2
	ДТ	1.5±0.1
	Авиационный керосин ТС-1	-

Как установлено, аналогичные диагностические соотношения можно применять при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов (табл. 48). Расчет соотношений проводился исходя из результатов анализа образцов природных вод с добавками УВТ с концентрациями 0.1 и 1 мг/л согласно методикам 2.2.1.2 и 2.2.1.3, для хроматографического разделения использовали условия раздела 2.2.4. (4), а для масс-спектрометрического детектирования 2.2.5. (2). Аналогичные соотношения можно использовать при идентификации природы УВТ в растениях (методика 2.2.3.1.).

Как видно из представленных данных, параметр Sr' является более селективным для установления природы топлива, а соотношение площадей пиков декалинов (параметр Dr') дополнительным. Таким образом, в совокупности по полученным признакам можно проводить надежную идентификацию УВТ.

Таблица 48. Диагностические соотношения соединений-маркеров при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов (n=6, P=0.95)

Критерий идентификации	Тип УВТ	Параметр идентификации
Отношение площади пика 2-метилдекалина (m/z 152, время удерживания 15.21±0.05 мин) к площади пика 1-метилдекалина (m/z 152, время удерживания 15.82±0.05 мин), Dr'	Ракетный керосин марки РГ-1	1.2±0.1
	Ракетный керосин марки Т-1	0.6±0.1
	ДТ	0.8±0.1
	Авиационный керосин ТС-1	0.9±0.2
Отношение площади пика 2,3,3,7,7-пентаметилдекалина (m/z 193, время удерживания 26.11±0.05 мин) к площади пика 2,2,3,7,7-пентаметилдекалина (m/z 193, время удерживания 27.22±0.05 мин), Sr'	Ракетный керосин марки РГ-1	2.5±0.2
	Ракетный керосин марки Т-1	2.1±0.1
	ДТ	1.1±0.1
	Авиационный керосин ТС-1	-

При регистрации хроматограмм в режиме сканирования всех ионов имеется возможность из полученных данных извлечь больше информации, чем в описанных выше условиях (режим выделенных ионов, тандемная масс-спектрометрия). Кроме представленных диагностических соотношений, перспективным вариантом

идентификации УВТ является исследование группового состава, поскольку каждый тип топлива характеризуется уникальным групповым составом (раздел 7.3). Поиск соединений можно осуществлять путем сравнения полученных и библиотечных масс-спектров, либо по наличию в масс-спектрах соединений характеристичных ионов. С целью более быстрой классификации предложено выделить 5 основных классов углеводородов: декалины, ароматические соединения, циклоалканы (за исключением декалинов), изоалканы и *n*-алканы. В табл. 49 представлены групповые составы исследуемых УВТ, полученные путем анализа образцов почв с содержанием 10 г/кг каждого топлива, определение проводили согласно методике 2.2.2.1. Идентификация соединений проводилась с использованием разработанного алгоритма программного обеспечения путем поиска соединений по библиотекам масс-спектров (NIST 2011). Далее проводилось соотнесение найденных соединений по классам с помощью программы Microsoft Excel.

Таблица. 49. Групповой состав основных классов соединений УВТ по библиотекам масс-спектров (доля площадей пиков, %; n=3, P=0.95)

Тип УВГ	Циклоалканы	Алкилдекалины	Изоалканы	<i>n</i> -Алканы	Ароматические соединения
Ракетный керосин марки Т-1	20±2	13±1	24±3	13±1	28±3
Ракетный керосин марки РГ-1	30±3	48±4	20±2	3±0.3	-
ДТ	4.0±0.5	0.5±0.1	21±2	38±3	23±2
Авиационный керосин ТС-1	19±2	1.0±0.1	23±2	28±3	21±2
Бензин АИ-95	1.0±0.1	-	4.0±0.4	1.0±0.1	94±6

Как видно из данных табл. 49, 5 основных классов соединений достаточно для отличия исследуемых топлив друг от друга по найденному групповому составу. Еще

одним вариантом классификации УВ является соотнесение соединений к определенному классу по наличию в полученных масс-спектрах характеристичных ионов согласно табл. 50.

Таблица. 50. Набор ионов (m/z), характеристичных для каждого класса соединений

Класс соединений	Характеристические 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

Полученные данные представлены в табл. 51. Такой вариант классификации является более простым и быстрым, и не требует создания сложного алгоритма вычисления. Классификация с использованием библиотек масс-спектров достоверно позволяет идентифицировать соединение только в случае высокого содержания в пробе и разрешения с другими пиками на хроматограмме. Таким образом, вариант с классификацией по характеристичным ионам является более универсальным и может быть использован во всем диапазоне концентраций согласно разработанным методикам.

Таблица. 51. Групповой состав основных классов соединений УВТ по характеристичным ионам (доля площадей пиков, %, $n=15$, $P=0.95$)

Тип УВГ	Циклоалканы	Алкилдекалины	Изоалканы	<i>n</i> -Алканы	Ароматические соединения
Ракетный керосин марки Т-1	22±2	15±2	35±4	11±2	20±3
Ракетный керосин марки РГ-1	24±3	54±4	20±3	3±0.3	-
ДТ	9±1	0.4±0.1	35±3	45±4	13±1
Авиационный керосин ТС-1	17±2	3±0.3	28±2	25±2	27±3
Бензин АИ-95	1.0±0.1	-	3.0±0.3	1.0±0.1	93±5

7.6. Трансформация углеводородных топлив

При попадании углеводородных топлив в окружающую среду происходит как обратимые, так и необратимые физико-химические и биологические процессы, что сильно влияет на состав УВТ в целом. Поэтому все описанные выше варианты классификации хорошо применимы только при работе с чистыми топливами или свежими проливами. Важной задачей является изучение процессов трансформации, изменение группового состава, а также диагностических соотношений для исследуемых типов топлив.

7.6.1. Исследование трансформации углеводородных топлив в почвах

В качестве объекта исследования для изучения трансформации топлив выбрана почва, поскольку именно почва является наиболее подверженным объектом загрязнения, на почвенных образцах проще всего подготовить модельные образцы в максимально близких к реальным условиям. Первый этап работы состоял в изучении тенденции улетучивания компонентов УВТ при испарении с инертной поверхности (стеклянные чашки Петри) и из почвенных модельных образцов на открытом воздухе. Для оценки данных процессов в чашку Петри добавляли по 3 г каждого УВТ, для другого эксперимента к 8 г сухой почвы добавляли 3 г топлива и регистрировали изменение массы в определенный момент времени при комнатной температуре в вытяжном шкафу (табл. 52).

Таблица 52. Изменение массы топлив в течение времени (уменьшение массы, %)

Тип топлива	12 часов		24 часа		48 часов	
	Из открытой емкости	Из почвы	Из открытой емкости	Из почвы	Из открытой емкости	Из почвы
Ракетный керосин марки Т-1	29	38	43	56	57	67
Ракетный керосин марки РГ-1	21	30	31	45	52	61
ДТ	5	7	13	15	18	21
Авиационный керосин ТС-1	37	55	54	66	62	72

Как следует из представленных данных, с поверхности почвы испарение происходит быстрее вследствие большей площади поверхности. Кроме того, испарение компонентов УВТ значительно влияет на изменения группового состава топлив. Следующим этапом было изучения протекания трансформации УВТ в почве в реальных условиях. Для этого по 200 мл каждого УВТ выливали тонкой струйкой на свободную от растительного покрова почву, стараясь равномерно покрыть поверхность квадрата 20x20 см (400 см²). За период нахождения топлив в почве (от момента пролива до момента отбора) в основном была сухая солнечная погода со средней температурой около 20 °С днем и 10 °С ночью. Отбор проб почвы осуществляли по ГОСТ 17.4.4.02-84 с верхнего горизонта (0-5 см) и определяли в них содержание топлив, используя для этого методику 2.2.2.1. На рис. 39 и 40 показано изменение профилей хроматограмм, полученных в результате данного эксперимента.

Как видно из представленных хроматограмм, трансформация топлив в реальных условиях в верхнем слое горизонта сильно изменяет характерный для каждого класса топлив профиль хроматограмм и их вещественный состав. В первую очередь происходит выветривание летучих компонентов (*n*-алканов, циклогексанов, декалинов), и профиль хроматограмм ракетных и авиационных керосинов становится схожим. Поэтому такие критерии идентификации: метод «отпечатков пальцев», распределение соединений основных классов (*n*-алканы, циклогексаны, изопреноиды), использование параметров *N* и *R* пригодны только для идентификации природы свежих проливов УВТ (0-2 дня).

В табл. 53 представлены результаты по определению группового состава с учетом протекания процессов трансформации. Отнесения компонентов к определенному классу проводили по наличию в масс-спектрах соединений характеристичных ионов согласно табл. 50. Как видно из представленных результатов групповой состав УВТ изменяется значительно при трансформации в течение 45 дней. Как следует из полученных данных по идентификации компонентов, основным фактором изменения состава является выветривание летучих соединений. Несмотря на изменения профилей хроматограмм исследуемых типов УВТ, групповой состав выбранных классов УВ сохраняется в определенном диапазоне и является характеристичным. Автоматизация определения группового состава по разработанному алгоритму и высокая достоверность позволяет использовать данный параметр как основной при идентификации природы УВТ

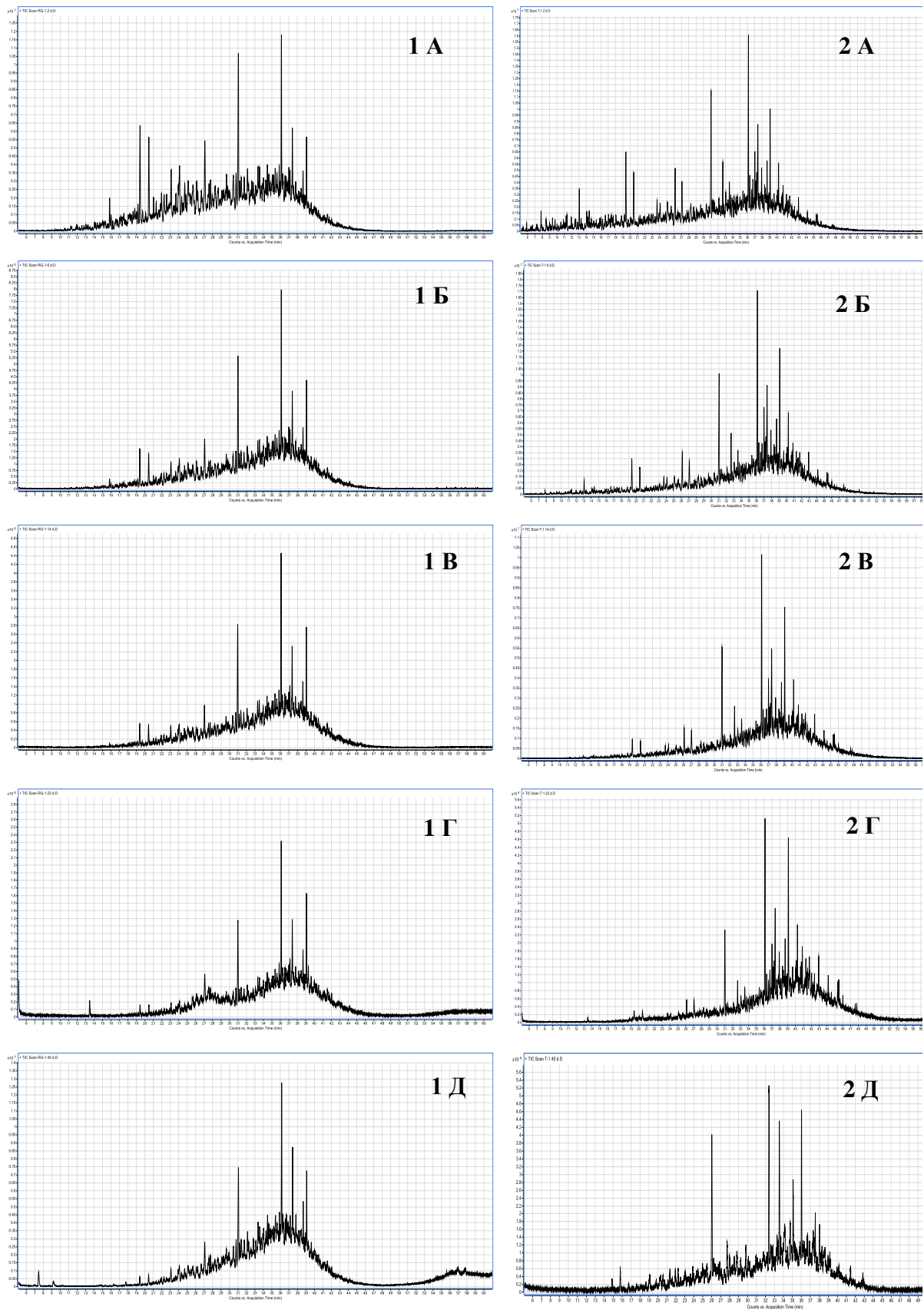


Рис. 39. Изменение профилей хроматограмм при трансформации в почве ракетных керосинов РГ-1 (1) и Т-1 (2) (время пролива: А – свежий пролив, Б – 2 дня, В – 6 дней, Г – 14 дней, Д – 22 дня).

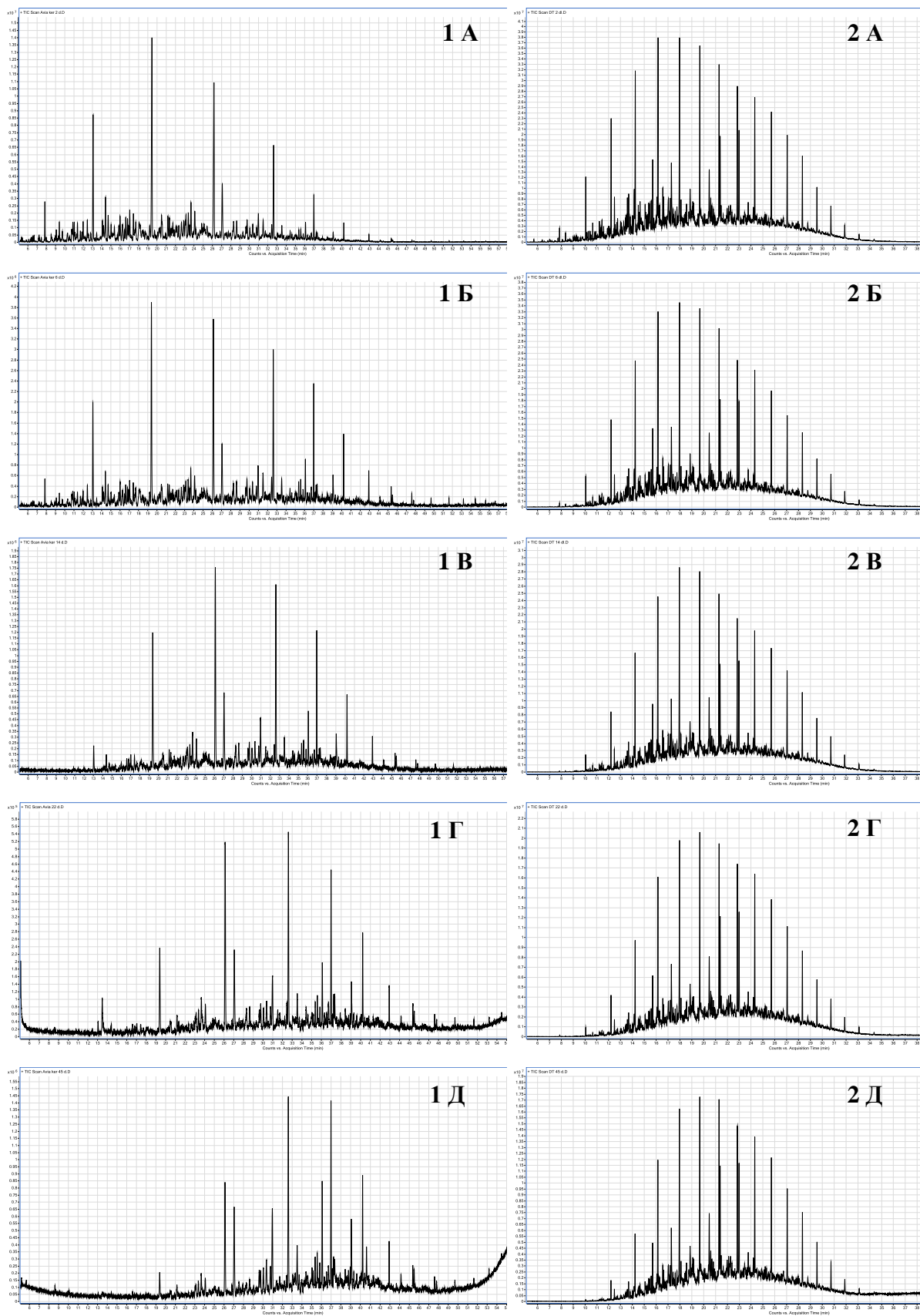


Рис. 40. Изменение профилей хроматограмм при трансформации в почве авиационного керосина ТС-1 (1) и дизельного топлива (2) (время пролива: А – свежий пролив, Б – 2 дня, В – 6 дней, Г – 14 дней, Д – 22 дня).

Таблица. 53. Групповой состав основных классов соединений УВТ при их трансформации в почвенных образцах (доля площадей пиков, %, n=3, P=0.95)

Тип УВТ	Циклоалканы					Декалины					Изоалканы					<i>n</i> -Алканы					Ароматические соединения				
	2	6	14	22	45	2	6	14	22	45	2	6	14	22	45	2	6	14	22	45	2	6	14	22	45
Период трансформации (сутки)																									
Т-1	13	10	8	5	3	14	11	11	9	6	37	43	48	56	66	16	14	11	8	6	18	17	11	10	8
РГ-1	20	18	17	14	13	50	44	38	32	22	38	42	50	57	62	3	1	1	-	-	-	-	-	-	-
ДТ	9	9	8	8	7	0.5	0.4	-	-	-	40	46	48	49	50	42	40	38	37	37	13	10	8	7	7
АК	13	9	5	5	2	2	2	1	1	-	31	30	24	43	55	36	44	50	47	44	25	19	16	6	5
Бензины	1	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	4	1	17	14	-	1	0.4	-	-	-	94	97	53	50	-

7.6.2. Зависимость концентрации углеводородных топлив в почве от времени пролива

Образцы почв, загрязненные УВТ в реальных условиях, анализировали для исследования кинетики трансформации данных топлив. Анализ образцов и измерения содержания проводили согласно условиям 2.2.2.1. Характерно уменьшение концентрации для всех типов топлив в верхнем горизонте почвы (0-5 см) с течением времени. Кинетические кривые (тенденция изменения содержания топлив в почве с течением времени) представлены на рис. 41. Видно, что с течением времени, концентрация УВТ уменьшается в результате испарения и проникновения компонентов топлив в более глубокие слои. Чем больше летучих компонентов входит в состав топлива, тем быстрее происходит уменьшение содержания в почве, что видно из полученных кинетических кривых. Так за 2 дня трансформации содержание авиационного керосина уменьшается в 3 раза, а бензина в 12 раз. Характер изменения профилей хроматограмм для УВТ представлен ранее на рис. 39 и 40. Изменение содержания исследуемых УВТ имеет экспоненциальный характер, и в приближении можно описать кинетическим уравнением первого порядка:

$C = C_0 \cdot e^{-kt}$, где C_0 – начальное содержание УВТ в почве, C – содержание в текущий момент времени t , k – константа скорости трансформации. В табл. 54 представлены рассчитанные значения констант для каждого типа УВТ. Причем, на полученных зависимостях наблюдается два диапазона: начальный этап трансформации (до 6 суток) и дальнейший этап (от 6 суток), для каждого этапа характерна своя константа скорости.

По полученным данным и найденным содержаниям можно оценить время, необходимое для восстановления естественного состояния почвы, при загрязнении различными углеводородными топливами.

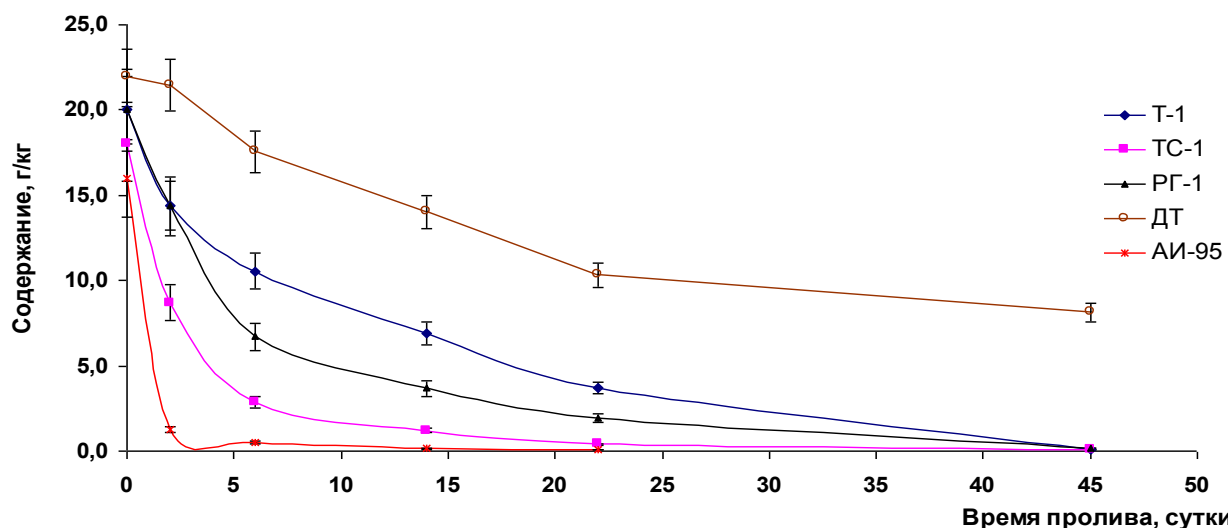


Рис. 41. Кинетические кривые трансформации исследуемых УВТ в поверхностном слое почвы ($n=3$, $P=0.95$).

Таблица 54. Параметры кинетических уравнений трансформации УВТ ($n=3$, $P=0.95$)

Тип топлива	C_0 , г/кг	k_1 , сутки ⁻¹	C'_0 , г/кг*	k_2 , сутки ⁻¹
ДТ	22±2	0.035±0.003	18±2	0.019±0.002
Т-1	20±2	0.12±0.02	33±2	0.10±0.01
РГ-1	20±2	0.18±0.02	13±1	0.095±0.008
ТС-1	18±2	0.31±0.03	4.8±0.3	0.10±0.01
АИ-95	16±2	0.64±0.05	0.95±0.07	0.13±0.02

* Параметр C'_0 получен исходя из результатов аппроксимации полученных данных экспоненциальным уравнением

7.6.3. Оценка времени попадания углеводородных топлив в ООС

Важным аспектом, помимо установления типа топлива, определения содержания в ООС и оценки времени естественного восстановления (удаления загрязнителя), является определение времени пролива топлива. Такая задача является довольно сложной, поскольку исследуемые образцы топлив являются многокомпонентными, а при трансформации происходит одновременно несколько процессов, которые по-разному влияют на каждый компонент топлива.

Обычно, в качестве временного соотношения используют отношение площадей пиков соединений со схожими структурными формулами (изопреноиды, изоалканы и n -алканы). Таким образом, для данной задачи необходимо использовать соединения, которые имеют схожий углеродный скелет, но обладают различной способностью к трансформации. Например, одно соединение или группа легко подвергается изменению содержания в течение времени, а другие должны быть

устойчивыми. В составе ракетных керосинов обнаружены биомаркеры из класса секвитерпанов (рис. 38), устойчивых к протеканию процессов трансформации.

Одним из основным классов соединений ракетных керосинов являются декалины (2-метил- и 1-метилдекалин), которые склонны к выветриванию и окислению в ООС. Поэтому для определения временного соотношения предложено применять отношение суммы площадей пиков 2-метил- и 1-метилдекалина, найденных из масс-фрагментограммы по m/z 152, к сумме площадей пиков 2,2,4,4,7,7-октагидрогексаметиленда и 4,4,8,9,10-пентаметилдекалина по m/z 193 (параметр D/S). На рис. 42 представлена зависимость изменения данного параметра от времени пролива топлив.

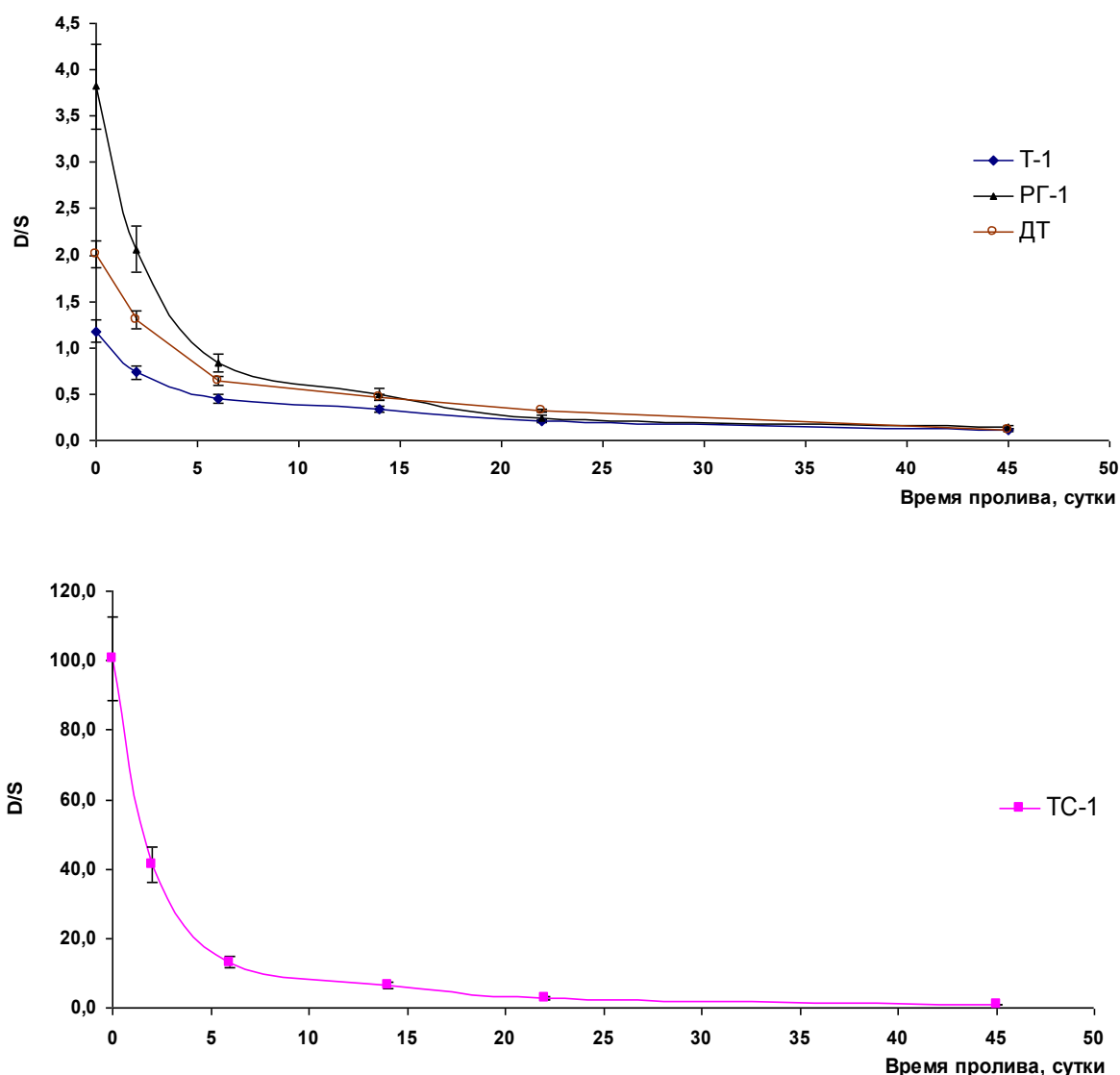


Рис. 42. Зависимость параметра D/S от времени пролива топлива ($n=3$, $P=0.95$).

Как видно зависимость имеет экспоненциальный характер, отчетливо наблюдается 2 диапазона: первый этап «старения» проливов (до 6 суток) и второй этап (от 6 суток). Как и в случае кинетики трансформации УВТ, зависимость найденного параметра (D/S) от времени попадания топлива в почву описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$D/S = D/S_0 \cdot e^{-kt}$, где D/S_0 – начальное соотношение (до протекания трансформации), D/S – содержание в текущий момент времени t , k – константа скорости.

В табл. 55 представлены значения констант скоростей изменения соотношения D/S для всех исследуемых топлив, данные параметры позволяют провести оценку времени пролива топлива в почву.

Таблица 55. Параметры кинетических уравнений изменения параметра D/S (n=3, P=0.95)

Тип топлива	D/S ₀ , г/кг	k ₃ , сутки ⁻¹	D/S' ₀ , г/кг*	k ₄ , сутки ⁻¹
ДТ	2.0±0.2	0.19±0.02	0.84±0.06	0.043±0.003
Т-1	1.2±0.1	0.17±0.02	0.53±0.04	0.036±0.02
РГ-1	3.8±0.3	0.26±0.03	0.89±0.07	0.043±0.003
ТС-1	100±8	0.35±0.03	16±1	0.066±0.005

* Параметр D/S'_0 получен исходя из результатов аппроксимации полученных данных экспоненциальным уравнением

Предложенный способ оценки время пролива топлива апробирован путем анализа реальных образцов почв, содержащих дизельное топливо и ракетный керосин марки Т-1. Образцы для анализа получали аналогично условиям раздела 4.5.1 в летний период спустя 2 года после начального эксперимента. В табл. 56 представлены полученные результаты. Как следует из полученных данных, оценка времени попадания УВТ в почву таким способом является приемлемой.

Таблица 56. Оценка времени пролива топлив (n=3, P=0.95)

Тип топлива	Время пролива, сутки	
	Истинное	Найденное
Дизельное топливо	2	2.7±0.4
	5	3.4±0.5
	14	15±2
	22	22±3
Ракетный керосин марки Т-1	2	2.7±0.4
	5	5.6±0.8
	14	17±3
	22	21±3
	45	40±6

7.7. Применение хемометрических методов для идентификации углеводородных топлив

В данной главе описаны основные способы классификации ракетных керосинов и близких к ним по составу УВТ. Показана возможность проводить отличия типов топлив друг от друга в ООС с разными содержаниями. Еще одним перспективным вариантом идентификации природы УВТ является использование хемометрических методов анализа. Наиболее часто используемым и подходящим для решения данной задачи является метод главных компонент. Суть данного метода состоит в соответствии хроматографических пиков по интенсивностям и масс-спектрам, анализе выбросов, выборе компонент и классификации данных.

На основании полученных данных из раздела 7.6 и использовании программного обеспечения MZmine2 (www.mzmine.github.io) 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 керосина ТС-1, дизельного топлива) с учетом протекания трансформации (рис. 43). Как видно из представленных данных области, соответствующие ракетному керосину РГ-1 и ДТ, сильно отличаются друг от друга и других УВТ. В случае ракетного керосина Т-1 и авиационного керосина ТС-1 они близки друг к другу вследствие схожего группового состава (табл. 53). Причем, для всех типов топлив

при протекании трансформации характерно удаление получаемых данных в характеристичную область.

Таким образом, использование хемометрических методов анализа данных является перспективным направлением для дальнейшего изучения новых способов идентификации природы УВТ. По созданному алгоритму можно анализировать большое количество полученных данных в автоматическом режиме и получать приемлемые результаты. Принадлежность к определенному классу топлив определяется нахождением полученного значения в характеристичной области УВТ либо наиболее близким расположением к ней.

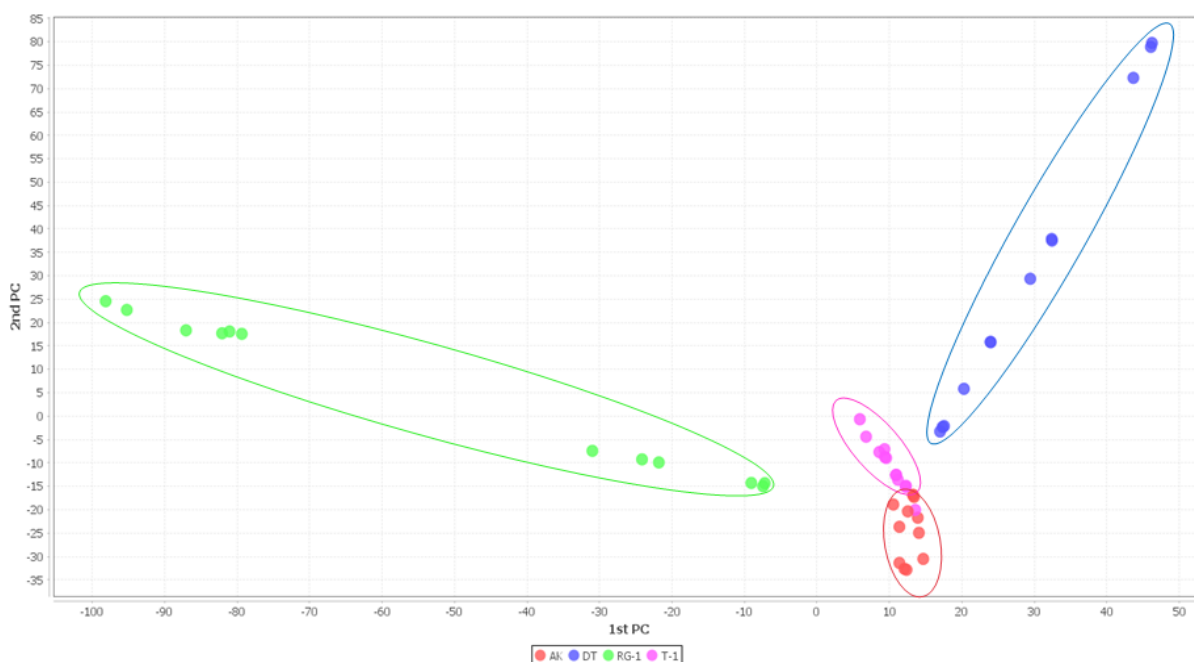


Рис. 43. Классификация УВТ с использованием метода главных компонент (зеленый – область ракетного керосина РГ-1, синий – дизельного топлива, красный – авиационного керосина ТС-1, розовый – ракетный керосин Т-1).

7.8. Алгоритм идентификации углеводородных топлив в ООС

7.8.1. Идентификация углеводородных топлив при анализе образцах почв

При анализе образцов почв согласно методикам 2.2.2.1 и 2.2.2.3, регистрация хроматограмм в режиме сканирования (2.2.5 (1)), идентификация природы УВТ устанавливается согласно алгоритму, представленному на рис. 44. В табл. 57 приведены параметры идентификации.

Первым этапом является сравнения получаемых профилей хроматограмм и стандартных образцов УВТ как описано в разделе 7.1. Далее из получаемых хроматограмм получают масс-фрагментограммы распределения основных классов

УВ (циклоалканы, *n*-алканы, изопреноиды) и проводят их сравнения со стандартными для УВТ согласно разделу 7.2. Затем вычисляют параметры N, R, Dr' и Sr' и сравнивают со стандартными значениями. Следующий шаг состоит в определении группового состава основных классов УВ (*n*-алканы, изоалканы, алкилдекалины, циклоалканы и ароматические соединения) и сравнении полученных данных со стандартными значениями основных УВТ. Последний шаг состоит классификации УВТ с помощью программы MZmine2 и метода главных компонент.

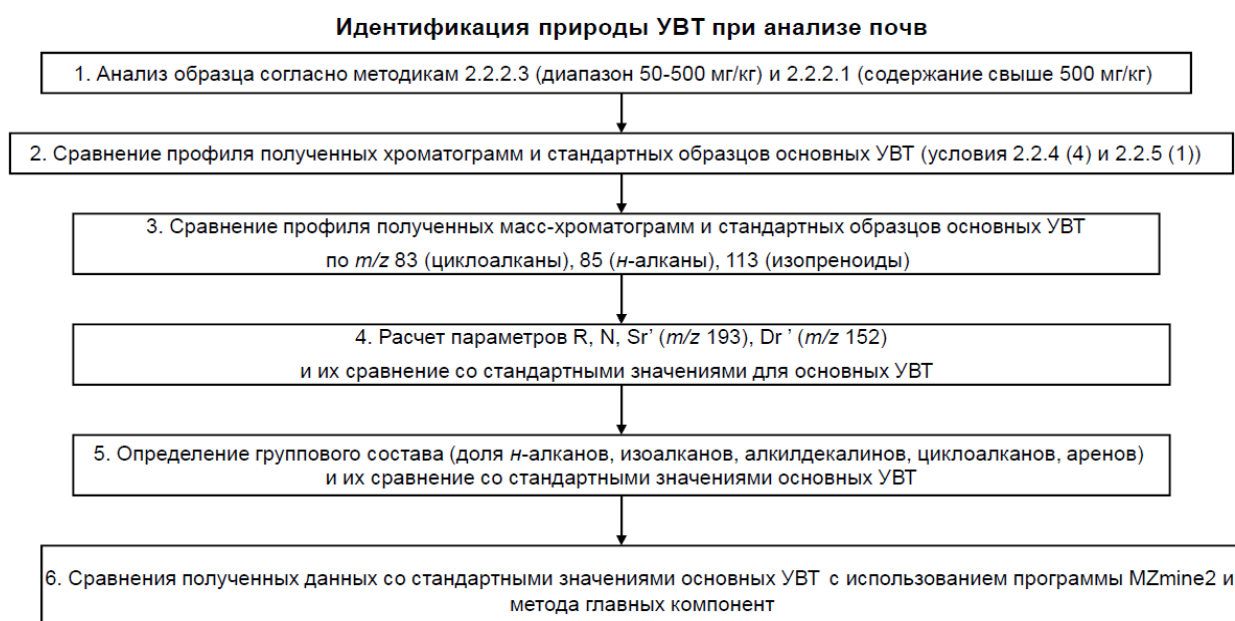


Рис. 44. Алгоритм идентификации природы УВТ при анализе образцов почв.

Таблица. 57. Параметры идентификации природы УВТ при анализе почв

Параметр идентификации	Ракетный керосин Т-1	Ракетный керосин РГ-1	Авиационный керосин ТС-1	ДТ	Бензин АИ-95
Метод «отпечатков пальцев»	Раздел 7.1 рис. 32				
Распределение основных классов УВ	Раздел 7.2 рис. 33-35				
N	0.7±0.1	1.0±0.2	0.6±0.1	0.24±0.04	-
R	9±1	87±7	130±10	0.43±0.05	-
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	-
Циклоалканы	3-13	13-20	2-18	7-9	0-1
Алкилдекалины	6-14	22-53	0-2	0-1	-
Изоалканы	37-66	23-62	24-55	40-50	0-17
n-Алканы	6-16	0-3	36-50	38-46	0-1
Ароматические соединения	8-18	-	5-25	7-13	53-97
МГК	Использование программы MZmine2 раздел 7.7 рис. 43				

7.8.2. Идентификация углеводородных топлив при анализе водных образцов

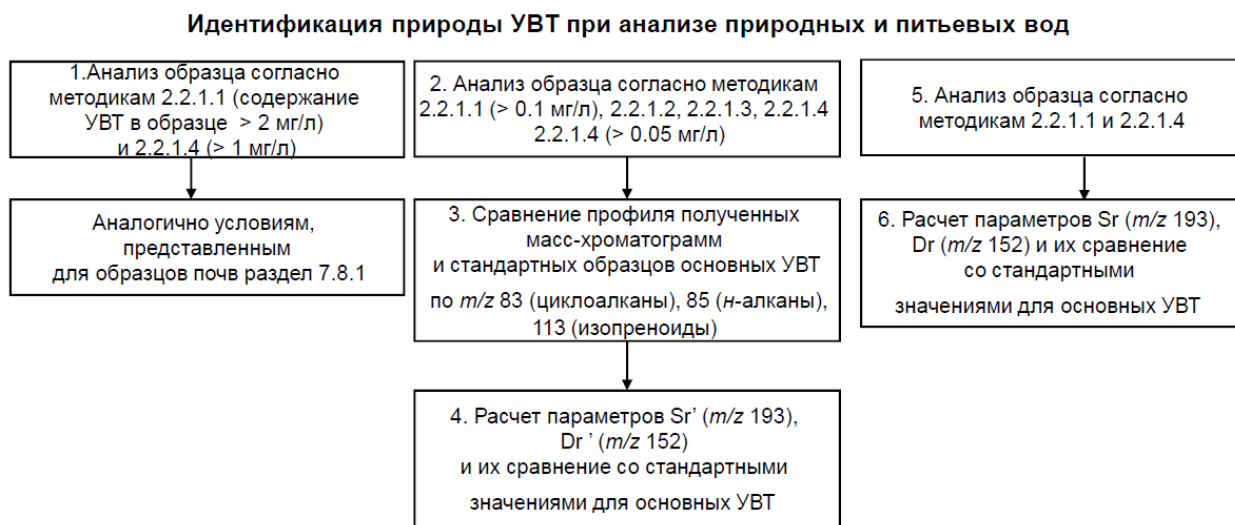


Рис. 45. Алгоритм идентификации природы УВТ при анализе водных образцов

Таблица. 58. Параметры идентификации природы УВТ при анализе водных образцов

Параметр идентификации	Ракетный керосин Т-1	Ракетный керосин РГ-1	Авиационный керосин ТС-1	Дизельное топливо	Бензин
Распределение основных классов УВ	Раздел 7.2 рис. 33-35				
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	-

7.8.3. Идентификация углеводородных топлив при анализе образцов растений

При анализе образцов растений согласно методике 2.2.3.1 идентификация природы УВТ осуществляется аналогично условиям 7.8.2 при регистрации хроматограмм в режиме выделенных ионов.

На основании рассмотренных критериев разработан новый алгоритм идентификации природы УВТ в ООС. В основу данного алгоритма входит: отнесения природы топлива к определенному типу по времени выхода компонентов на хроматограмме и сравнения профилей хроматограмм; распределение основных классов (циклоалканы, *n*-алканы, изопреноиды), схожесть данных с шаблонными значениями; вычисление параметром N, R. В результате изучения трансформации УВТ в почве найдены соединения-маркеры (УВ класса секвитерпанов), позволяющие оценить время попадания топлив в почву и проводить идентификацию природы топлива. Данный алгоритм позволяет устанавливать природу УВТ при использовании разработанных методик с учетом протекания процессов трансформации (изменением содержания и группового состава с течением времени).

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 надежно 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).

ЛИТЕРАТУРА

1. Uhler A.D., McCarthy K.J., Seavey J.A., Uhler R.M. Identification of light-and middle-distillate petroleum for NDRA using chemical forensics. In Proceedings of the 1998 Oil Spill Conference. Battelle, Duxbury, MA.
2. Топлива и присадки к ним. / Под ред. П.С. Дейнеко. М.: ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти, 1990. Вып. 61. 116 с.
3. Экологические проблемы и риски воздействия ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М.: Анкил, 2000. 640 с.
4. Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 4. С. 392-396.
5. Stumm W., Morgan J. Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley, New York. 2nd ed. 1981. 715 p.
6. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 324 с.
7. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
8. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. М.: Протектор, 2001. 304 с.
9. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. М.: Ойкумена, 2003. 268 с.
10. Груздкова Р.А., Сурнин В.А. Распространение нефтяного загрязнения в почве. / Труды ин-та эксп. метеорологии. Серия загрязнение почв и сопредельных сред. Вып. 17 (145). Л.: Гидрометеиздат, 1990. 138 с.
11. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: МГУ, 1994. 237 с.
12. Kaplan I.R., Garpelin Y., Lu S.T., Lee R.P. Forensic Environmental Geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. // Org. Geochem. 1997. V. 27. P. 289-317.
13. Пиковский И. Ю., Солнцева И.П. Особенности загрязнения почв при нефтедобыче / В Кн.: Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1990. С. 76.
14. Ильин И.П., Калачникова И.Г., Каркишко Т.И. Наблюдение за самоочищением почв от нефти в средней и южной тайге. / В Кн. Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982. С. 217.
15. Por N. Stability properties of petroleum products. / The Israel Institute of Petroleum and Energy. The school of petroleum and energy sciences, 1992.

-
16. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 14.1:2:4.5-95.
 17. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.62-96.
 18. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.116-97.
 19. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98.
 20. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратометров серии КН. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000.
 21. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. ПНД Ф 14.1:2:4.272-2012.
 22. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. РД 52.24.476-2007.
 23. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде (ИК-фотометрия). МУК 4.1.1013-01.
 24. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. МУК 4.1.1262-03.
 25. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. ГОСТ 31953-2012.
 26. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов (ИК-спектрометрический метод). ГОСТ Р 51797-2001.
 27. Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом. ПНД Ф 16.1:2.21-98.
 28. Методика измерения массовой доли нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98.
 29. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. ПНД Ф 16.1.41-2004.
 30. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом. РД 52.18.647-2003.
 31. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. Методика выполнения измерений. РД 52.18.575-96.
 32. Качество почв. Экспресс-метод спектроскопии в ближней ИК области для определения содержания нефтепродуктов. ГОСТ Р 54039-2010.

-
33. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
34. Xie G, Barcelona M.J, Fang J. Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. № 9. P. 1899-1904.
35. Nadim F., Liu Sh., Hoag G., Chen J., Carley R., Zack P. A comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples. // *Water, Air, Soil Pollut.* 2002. V 134. P. 97-109.
36. ISO 16703:2004. Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography.
37. Analytical methods for petroleum hydrocarbons. Washington state department of Ecology, 1997.
38. Bruggemann O., Freitag R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by micellar electrokinetic capillary chromatography with photodiode-array detection. // *J. Chromatogr. A.* 1995. V. 717. P. 309-324.
39. Noordkamp E., Grottenhuis J., Rulkens W. Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment. // *Chemosphere.* 1997. V. 35. № 9. P. 1907-1917.
40. Li N., Lee H.K. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water Negative effect of humic acid. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 921. P. 255-263.
41. Enell A., Reichenberg F., Warfinge P., Ewald G.. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. // *Chemosphere.* 2004. V. 54. P. 707-715.
42. Okparanma R.N., Coulon F., Mouazen A.M. Analysis of petroleum-contaminated soils by diffuse reflectance spectroscopy and sequential ultrasonic solvent extraction – gas chromatography. // *Environ. Pollut.* 2014. V. 184. P. 298-305.
43. Berset J., Ejem M., Holzer R., Lischer P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 383. P. 263-275.
44. Bowadt S., Mazeas L., Miller D.J., Hawthorne S.B. Field-portable determination of polychlorinated biphenyls and polynuclear aromatic hydrocarbons in soil using supercritical fluid extraction. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 785. P. 205-217.
45. Hartonen K., Bowadt S., Dybdahl H.P., Nylund K., Sporning S., Lund H., Orelid F. Nordic laboratory intercomparison of supercritical fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbon, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 958. P. 239-248.
- 46 Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.

-
47. А. Г. Витенберг. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения. // Рос. хим. ж. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 7-22.
48. EPA Method 5021. Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis . United States Environmental Protection Agency, United States, Washington. DC.1996
49. EPA 5035. Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples. United States Environmental Protection Agency, United States, Washington. DC. 1996.
50. EPA Method 8260. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). United States Environmental Protection Agency, United States, Washington. DC. 2008.
51. Определение органических веществ в почвах и отходах производства и потребления: Сборник методических указаний. МУК 4.1.1061-4.1.1062-01. Издание официальное. М.: Минздрав России, 2001. 26 с.
52. Chang D.Y., Lopez I., Yocklovich S.G. Determination of kerosene and #2 diesel in soil by purge and trap vs. extraction procedure. // Soil and Sediment Contamination. 1992. V. 1. P. 239-251.
53. Pavon J., Sanchez M., Pinto C., Laespada M., Cordero B., Pena A. A Method for the detection of hydrocarbon pollution in soils by headspace mass spectrometry and pattern recognition techniques. // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 2034-2041.
54. Pavon J., Pinto C., Cordero B., Pena A. Detection of soil pollution by hydrocarbons using headspace–mass spectrometry and identification of compounds by headspace–fast gas chromatography–mass spectrometry. // J. Chromatogr. A. 2004. 1047. P. 101-109.
55. Pavon J., Pinto C., Pena A., Cordero B. Headspace mass spectrometry methodology: application to oil spill identification in soils. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 599-607.
56. Turriff D., Fountain D., LeMoine E.A., Ruppel T. D. Detection of petroleum-contaminated soils using equilibrium headspace and methanol extraction. / Perkin-Elmer application note. 1998.
57. Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. // Anal. Chem. 1990 . V. 62. P. 2145-2148.
58. Havenga W.J., Rohwer E.R. Chemical characterization and screening of hydrocarbon pollution in industrial soils by headspace solid-phase microextraction. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 848. № 1-2. P. 279-295.
59. Chen J., Pawliszyn J. Solid phase microextraction coupled to HPLC. // Anal. Chem. 1995. V. 567. P. 2530-2533.
60. Martendal E., Carasek E. A new approach based on a combination of direct and headspace cold-fiber solid phase microextraction modes in the same procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil samples. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 1707-1714.

-
61. James K., Stack M. The determination of volatile organic compounds in soils using SPME with gas chromatography mass spectrometry. // *J. High Res. Chromatogr.* 1996. V. 19. P. 515-519.
62. Martos P., Pawliszyn J. Calibration of solid-phase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating. // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 206-215.
63. Бродский Е.С., Буткова О.Л., Шелепчиков А.А., Калинин Г.А., Мир-Кадырова Е.Я., Фешин Д.Б., Жильников В.Г. Определение состава и оценка содержания летучих углеводородов в почве методом твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии/масс-спектрометрии. // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 1. С. 59-65.
64. Cam D., Gagni S. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. // *J. Chromatogr. Sci.* 2001. V. 39. № 11. P. 481-486.
65. Quinlan W., Wood J., Wylie A. Surface geochemical results complement conventional development approaches. // *World Oil.* 2004. V. 225. P. 54-65.
66. Li X. EPA Method 524 for determination of VOCs in drinking water using Agilent 5975T LTM GC/MSD with static headspace. / Application note. 2010.
67. EPA Method 5030 B Purge-and-trap for aqueous Samples. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1996.
68. Wang Zh., Li K., Fingas M., Sigouin L., Menard L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 971. P. 173-184.
69. ISO 9377-2:2000. Water quality – Determination of hydrocarbon oil index. Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography.
70. Коренман Я.И., Фокин В.Н. Газохроматографическое определение нефтепродуктов и летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах. // *Химия и технология воды.* 1993. Т. 15. № 7. С. 530-533.
71. Методика выполнения измерений содержаний НП в природных и сточных водах газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. МВИ-05-94. 1994. Система сертификации ГОСТ Р. Центр сертификации воды и метрологического обеспечения экологического мониторинга – АО ЦСВ.
72. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Хроматографическое определение нефтепродуктов в природных и минеральных водах. // *Химия и технология воды.* 2005. Т 27. № 2. С. 163-172.
73. Christall B. Solvent-Free and Rapid Determination of Petroleum hydrocarbons Hydrocarbons in Water by SPME in water UFZ-Ber. // *Optimierung Umweltvertiraeglicher Analysenverfahren fuer Mineraloelkohlenwasserstoff IM Boden.* 1997. V. 12. P. 14-17.
74. Chen X., Zhou H. Application of SPME chromatography with mass spectrometry to the analysis of gasoline content in water. // *Hanxue Fence.* 2000. V. 36. № 10. P. 465-466.

-
75. Snow, N.H., Okeyo P. Initial bandwidth resulting from splitless and solid-phase in water microextraction gas chromatographic injections. // *J. High Res. Chromatogr.* 1997. V. 20. № 2. P. 77-80.
76. Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction. // *Toxicol. Lett.* 2000. V. 112-113. P. 273-282.
77. Arthur C.L., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase micro extraction. // *J. High Res. Chromatogr.* 1992. V. 15. P. 741-744.
78. Lavine B. K., Ritter J., Moores A.J., Wilson M., Faruque A., Mayfield H.T. Source identification of underground fuel spills by solid-phase microextraction / High-resolution gas chromatography / Genetic algorithms. // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. № 2. P. 423-431.
79. Liu H., Dasgupta P.K. Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a micro drop. // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1817-1821.
80. Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop. // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 2236-2240.
81. Andruch V., Balogh I.S., Kocúrová L., Šandrejová J. Five years of dispersive liquid-liquid microextraction. // *Applied Spectroscopy Reviews.* 2013. V. 48. P. 161-259.
82. Ahmadi F., Assadi Y., Hosseini S.M., Rezaee M. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. // *J. Chromatogr A.* 2006. V. 1101. № 1-2. P. 307-312.
83. Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. Liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 2650-2656.
84. Khalili-Zanjani M.R., Yamini Y., Shariati S., Jonsson J.A. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 585. P. 286-293.
85. Regueiro J., Llompart M., Garcia-Jares C., Garcia-Monteagudo J.C., Cela R. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. // *J. Chromatogr A.* 2008. V. 1190. № 1-2. P. 27-38.
86. Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1116. P. 1-9.
87. Kozani R.R., Assadi Y., Shemirani F., Hosseini M., Jamali M. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 387-393.
88. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M.R. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples. // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1172. № 2. P. 105-112.

-
89. Rezaei F., Bidari A., Birjandi A.P., Hosseini M., Assadi Y. Development of a dispersive liquid–liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 158. № 2-3. P. 621-627.
90. Vickackaite V., Pusvaskiene E. Dispersion–solidification liquid–liquid microextraction for volatile aromatic hydrocarbons determination: Comparison with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop. // *J. Separ. Sci.* 2009. V. 32. № 20. P. 3512-3520.
91. Assadi Y., Ahmadi F., Hossieni M. Determination of BTEX compounds by dispersive liquid–liquid microextraction with GC-FID. // *Chromatographia.* 2010. V. 71. № 11–12. P. 1137-1141.
92. Leong M.I., Chang C.C., Fuh M.R., Huang S.D. Low toxic dispersive liquid–liquid microextraction using halosolvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. // *J. Chromatogr.* 2010. V. 1217. P. 5455-5461.
93. Luo S., Fang L., Wang X., Liu H., Ouyang G., Lan C., Luan T. Determination of octylphenol and nonylphenol in aqueous sample using simultaneous derivatization and dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. // *J. Chromatogr.* 2010. V. 1217. P. 6762-6768.
94. Song X., Li J., Liao C., Chen L. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with low solvent consumption for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by GC-MS. // *Chromatographia.* 2011. V. 74. № 1-2. P. 89-98.
95. Guo L., Lee H.K. Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid–liquid microextraction for the fast determination of trace levels of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. // *J. Chromatogr.* 2011. V. 1218. № 31. P. 5040-5046.
96. Song X., Li J., Xu Sh., Ying R., Ma J., Liao C., Liu D., Yu J., Chen L. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. // *Talanta.* 2012. V. 99. P. 75-82.
97. Drabova L., Tomaniova M., Kalachova K., Kocourek V., Hajslova J., Pulkrabova J. Application of solid phase extraction and two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry for fast analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils. // *Food Control.* 2013. V. 33. P. 489-497.
98. Moret S., Barp L., Purcaro G., Conte L.S. Rapid and sensitive solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in cardboard and dried foods. // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1243. P. 1-5.
99. Jiménez O., Pérez P., Segovia O., Querencia S. Exploring petroleum hydrocarbons in groundwater by double solid phase extraction coupled to gas chromatography-flame ionization detector. // *Talanta.* 2014. V. 131. P. 315-324.
100. EPA Method 525.2. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. United States Environmental Protection Agency, United States, Washington. DC.1996

-
101. EPA 8270 Determination of Semi-volatile Organic Compounds in Water using Solid Phase Extraction and GC/MS. United States Environmental Protection Agency, United States, Washington. DC. 2011.
102. Rahimi M., Noroozian E. Application of copolymer coated frits for solid-phase extraction of poly cyclic aromatic hydrocarbons in water samples. // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 836. P. 45-52.
103. Dachs J., Bayona J.M. Large volume pre concentration of dissolved hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from seawater inter comparison between C18 and XAD-2 column. // *Chemosphere*. 1997. V. 35. № 8. P. 1669-1679.
104. Pinho C., Mansilha C., Gameiro P. Evaluation of the actual standard procedures for analysis of total extractable hydrocarbons in environmental water matrices. // *Desalination*. 2011. V. 273. P. 308-315.
105. Meudec A., Dussauze J., Deslandes E., Poupart N. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments. // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 474-481.
106. Potashev K., Sharonova N., Breus I. The use of cluster analysis for plant grouping by their tolerance to soil contamination with hydrocarbons at the germination stage. // *Sci. Total Environ*. 2014. V. 485-486. № 1. P. 71-82.
107. Хуснутдинова Н.Ю., Дубинина О.Н. Транслокация нефтяных углеводородов в сельскохозяйственные растения. // *Медицина труда и экология человека*. 2016. № 3. С. 65-68.
108. Meudec A., Dussauze J., Jourdin M., Deslandes E., Poupart N.. Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota. // *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1108. P. 240-247.
109. Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis. // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 958. P. 1-7.
110. Apostolopoulou M., Monteyne E., Krikonis K., Pavlopoulos K., Roose P., Dehairs F. Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northeast Aegean Sea using *Posidonia oceanica* seagrass and synthetic passive samplers. // *Mar. Pollut. Bull*. 2014. V. 87. P. 338-344.
111. Li F., Zeng X., Yang J., Zhou K., Zan Q., Lei A., Tam N. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. // *Mar. Pollut. Bull*. 2014. V. 85. P. 590-596.
112. Tomaniova M., Hajslova J., Pavelka Jr J., Kocourek V., Holadova K., Klimova I. Microwave-assisted solvent extraction – a new method for isolation of polynuclear aromatic hydrocarbons from plants. // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 827. P. 21-29.
113. Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа. // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т. 52. № 4. С. 392-396.
114. Музалевский А.А. К вопросу об идентификации источников загрязнения водной среды нефтепродуктами. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 12. С. 1244-1250.

-
115. Бродский Е.С, Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Тибилова Н.И., Залетина М.М. Антропогенное загрязнение и самоочищение р. Оки. // Токсикологический вестник. 1998. № 3. С. 21-23.
116. Бродский Е.С, Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Савчук С.А. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 592-596.
117. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью. Приказ № 241 от 02.08.94 Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ.
118. Шляхов А.Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. М.: Недра, 1984. 221 с.
119. M. Wade. The use of isoprenoid ratios to calculate percentage mixing of different distillate fuels released to the environment. // Environmental Forensics. 2005. V. 6. № 2. P. 187-196.
120. Christensen L. B., Larsen T. H. Method for determining the age of diesel oil spills in the soil. // Ground Water Monit. Rem. 1993. V. 23. № 4. P. 142-149.
121. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во МГУ, 1996. 190 с.
122. Wang Z., Fingas M. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. // Mar. Pollut. Bull. 2003. V. 47. P. 423-452.
123. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpan biomarkers in petroleum exploration. // Bull. Canad. Petrol. Geol. 1990. V. 38. № 3. P. 357-380.
124. Stout S.A., Uhler A.D., McCarthy K.J. Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes. // Environ. For. 2005. V. 6. P. 241-251.
125. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990. 182 с.
126. Gaines R.B., Hall G.J., Frysinger G.S., Gronlund W.R., Juare K.L. Chemometric determination of target compounds used to fingerprint unweathered diesel fuels. // Environ. For. 2006. V. 7. P. 77-87.
127. Killops S. D., Howell V.J. Complex series of pentacyclic triterpanes in a lacustrine sourced oil from Korea Bay Basin. // Chem. Geol. 1991. V. 91. P. 65-79.
128. Wang Z. D., Fingas M., Sergy G. Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. // Environ. Sci. Technol. 1994. V. 28. № 9. P. 1733-1746.
129. Lavine B., Moores A., Mayfield H., Faruque A. Fuel spill identification by gas chromatography – Genetic Algorithms / Pattern Recognition Techniques. // Anal. Lett. 1998. V. 31. № 15. P. 2805-2822.
130. Sun X., Zimmermann C., Jackson G., Bunker C., Harrington P. Classification of jet fuels by fuzzy rule-building expert systems applied to three-way data by fast gas chromatography – fast scanning quadrupole ion trap mass spectrometry. // Talanta. 2011 V. 83. № 4. P. 1260-1268.