

УДК 543.054.2/.9

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

Т.А. Болотник, А.Д. Смоленков, Р.С. Смирнов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: smolenkov@analyt.chem.msu.ru)

Разработана методика определения ракетных керосинов (РГ-1 и Т-1) в почвах методом статического парофазного анализа с последующим использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии. Показано, что наиболее предпочтительным вариантом извлечения является парофазный анализ твердого образца почвы по сравнению с ультразвуковой экстракцией метанолом и вводом равновесной паровой фазы, отобранной над экстрактом. Рассмотрено влияние температуры, времени термостагирования образца, его увлажнения на извлечение и чувствительность парофазного определения ракетных керосинов для почв разного происхождения. Установлено, что для определения массовой концентрации керосинов в почве в диапазоне 50–500 мг·кг<sup>-1</sup> в хроматограф следует вводить 1 см<sup>3</sup> паровой фазы, отобранной над образцом почвы при температуре его нагрева 90°C в течение 20 мин (ввод пробы без деления потока газа-носителя). Для определения содержания в диапазоне 500–20000 мг·кг<sup>-1</sup> в хроматограф необходимо вводить 0,1 см<sup>3</sup> паровой фазы, отобранной над образцом при аналогичных условиях (ввод пробы с делением потока газа-носителя 1:10). Сходимость результатов измерений для исследуемых диапазонов концентраций составляет от 12 до 6%, а внутрилабораторная прецизионность – от 14,3 до 7,4%. Время газохроматографического анализа 41 мин.

**Ключевые слова:** ракетные керосины, нефтепродукты, газовая хроматография, масс-спектрометрическое детектирование, парофазный анализ.

Разливы нефти и нефтепродуктов (НП) являются одними из основных и наиболее часто встречающихся источников загрязнения окружающей среды углеводородами [1]. Ракетно-космическая деятельность способствует поступлению ракетных керосинов, которые представляют собой углеводороды различных классов, в окружающую среду в случае аварийных ситуаций. Предложено оценивать степень загрязнения почв углеводородами по превышению их общего (валового) содержания над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории. Для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание углеводородов в почве составляет порядка 40 мг·кг<sup>-1</sup>, а для нефтедобывающих районов – 100 мг·кг<sup>-1</sup> [2].

Определение летучих соединений в воде, почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, воздухе осуществляется обычно методами газовой хроматографии (ГХ) или газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в сочетании со статическим или динамическим парофазным анализом, твердофазной микроэкстракцией [3, 4]. Один из наиболее широко применяемых

методов определения летучих органических соединений – статический парофазный анализ (ПФА). Он 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 специальных приемов концентрирования [5, 6].

Так, в работах [7, 8] авторы используют статистический ПФА для оценки углеводородного загрязнения образцов почв разного происхождения. Исследуемые образцы термостатируются в течение 45 мин при 95°C. Диапазон измерения общего содержания углеводородов составляет от 1 до 500 мг·кг<sup>-1</sup>.

Аналитические процедуры, используемые для определения разных категорий НП, отличаются друг от друга в зависимости от летучести определяемых компонентов. Так, образцы почв, загрязненные низко- и среднекипящими топливами, анализируют по методикам, основанным на применении парофазного концентрирования с последующим газохроматографическим

разделением и пламенно-ионизационным или МС-детектированием (например, методики EPA 5035, 8260 Агентства по охране окружающей среды США). Использование системы парового концентрирования позволяет определять в почве летучие органические соединения, температура кипения которых ниже 200°C, при их содержании от 5 мкг·кг<sup>-1</sup> для индивидуального компонента [9, 10].

Анализ почв, загрязненных средне- и высококипящими НП, проводят, выполняя процедуру либо ультразвуковой экстракции [11], либо экстракции в аппарате Сокслета [12, 13] подходящими органическими растворителями с последующим вводом экстракта в газовый хроматограф. Использование данных подходов для извлечения НП из образцов почв позволяет достичь предела обнаружения по общему содержанию НП порядка 10 мкг·кг<sup>-1</sup>.

Керосины являются среднекипящими углеводородными топливами ( $T_{\text{кип}} = 150\text{--}250^\circ\text{C}$ ), поэтому наиболее подходящими вариантами для их извлечения являются статистический паровый анализ твердого образца почвы и ультразвуковая экстракция метанолом.

Цель данной работы заключалась в оценке использования статистического ПФА для определения ракетных керосинов в почве, сравнение данного подхода с другим способом извлечения керосинов из почв: ультразвуковая экстракция метанолом, а также оптимизация условий проведения ПФА в сочетании с капиллярной газовой хроматографией и масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

### Экспериментальная часть

**Оборудование.** Система ГХ-МС, на которой проводили исследования, включала:

газовый хроматограф «GC-2010 Ultra» («Shimadzu», Япония) с термостатом капиллярных колонок, позволяющим проводить программирование температур в диапазоне от 30 до 420°C, и инжектором для ввода пробы с делением и без деления потока газа-носителя (split-splitless), термостатируемым в диапазоне температур от 20 до 420°C;

квадрупольный масс-спектрометрический детектор «QP2010 Ultra» («Shimadzu», Япония);

автоматический пробоотборник равновесной паровой фазы с термостатом для виал с образцами (40–150°C) и термостатируемым шприцем (40–150°C, с возможностью продувки шприца

инертным газом (азот) для очистки), «HT200N Headspace Autosampler» («HTA», Италия);

адаптированная под масс-спектрометрический детектор (малошумящая) капиллярная разделяющая колонка «ZB-5MS» (30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил (95%)-фенил (5%)-полисилоксана, («Phenomex», США);

компьютерная система для управления прибором, сбора и обработки данных с программным обеспечением GCMSsolution и библиотекой масс-спектров NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 2008 (NIST 08).

**Реактивы и материалы.** В работе использовали образцы ракетного керосина РГ-1 (нафтил) и Т-1 (предоставлены сотрудниками лаборатории СЭКиМ КЦ «Южный» (г. Байконур)), внутренний стандарт нафталин-d<sub>8</sub> («Sigma-Aldrich», США), дихлорметан, метанол для хроматографии, безводный сульфат натрия (все «Merck», Германия), вода деионизованная («Milli-Q», «Millipore», США)

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, содержание гумуса 5,75%), образец № 3 (песчано-пустынная, менее 0,5% гумуса).

### Определение ракетных керосинов

**Подготовка пробы к ПФА.** К образцу почвы массой 2 г добавляли 2 г безводного сульфата натрия и 0,25 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта (нафталин-d<sub>8</sub> (ДН) в хлористом метиле с концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup>, смесь тщательно перемешивали в герметичном сосуде. Далее образец сушили на алюминиевой фольге до полного улетучивания растворителя (до установления постоянной массы в течение двух минут). Затем сухую навеску помещали в виалу для парового анализа и анализировали согласно условиям, представленным в табл. 1 (определение массовых долей ракетных керосинов в диапазоне 50–500 мкг·кг<sup>-1</sup> для образцов почв ПФА).

При содержании керосинов в пробе более 500 мкг·кг<sup>-1</sup> к образцу почвы массой 2 г добавляли 2 г безводного сульфата натрия и 0,25 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта (ДН) в хлористом метиле с концентрацией 10 000 мг/дм<sup>3</sup> и ана-

Т а б л и ц а 1

## Условия отбора и ввода паровой фазы

Для метанольных экстрактов	
Время нагрева образца, мин	10
Объем вводимой паровой фазы, см <sup>3</sup>	1
Скорость отбора пробы, см <sup>3</sup> /мин	10
Температурные параметры:	
Температура нагрева, °С	70
Температура шприца, °С	75
Параметры ввода пробы:	
Скорость ввода пробы, см <sup>3</sup> /мин	40
Время продувки шприца азотом, мин	2
Время ожидания до ввода пробы, с	1
Время ожидания после ввода пробы, с	1
ПФА образца почвы	
Время нагрева образца, мин	15
Объем вводимой паровой фазы, см <sup>3</sup>	1,0 (0,1)*
Скорость отбора пробы, см <sup>3</sup> /мин	10 (1,0)*
Температурные параметры	
Температура нагрева, °С	90
Температура шприца, °С	95
Параметры ввода пробы	
Скорость ввода пробы, см <sup>3</sup> /мин	40
Время продувки шприца азотом, мин	2
Время ожидания до ввода пробы, с	1
Время ожидания после ввода пробы, с	1

\*Первые значения для определения содержания ракетных керосинов в диапазоне массовых долей 50–500 мг·кг<sup>-1</sup>, в скобках для 500–20000 мг·кг<sup>-1</sup>.

лизировали согласно условиям, представленным в табл. 1 (определение массовых долей ракетных керосинов в диапазоне 500–20 000 мг·кг<sup>-1</sup> для образцов почв ПФА).

**Подготовка пробы к ультразвуковой экстракции метанолом (согласно литературным данным [11]).** Навеску образца массой 2 г экстрагировали 5 см<sup>3</sup> метанола в течение 30 мин в ультразвуковой ванне при 40°С. После оседания частиц почвы 1 см<sup>3</sup> экстракта переносили в виалу для парового анализа, содержащую 4 см<sup>3</sup> деионизированной воды. Условия ПФА для метанольных экстрактов представлены в табл. 1.

**Условия газохроматографического анализа.**

Для разделения и определения компонентов ракетных керосинов использовали определенные условия. Температурная программа: начальная температура колонки 40°С, изотерма 10 мин со скоростью подъема 6°С/мин до 150°С, со скоростью подъема 7°С/мин до 200°С, изотерма при 200°С 5 мин. Общее время анализа 41 мин. Температура испарителя 250°С, температура интерфейса и детектора 250 и 200°С соответственно; поток обдува испарителя 6 см<sup>3</sup>/мин, время обдува испарителя 2 мин.

**Условия масс-спектрометрического анализа.** Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 200°С, регистрация по полному ионному току в режиме сканирования  $m/z$  от 40 до 400, время сбора данных 0,4 с. Для анализа метанольных экстрактов использовали также режим выделенных ионов  $m/z$ , равный 57, 67, 83, 95; время сбора данных 0,2 с.

Время выхода основных компонентов керосинов РГ-1 и Т-1 составляет соответственно от 15 до 30 мин и от 9 до 30 мин. Время удерживания ДН составляет  $23,4 \pm 0,1$  мин. Расчет содержания проводили методом внутреннего стандарта: в качестве аналитического сигнала использовали отношение суммы площадей пиков всех компонентов к площади пика внутреннего стандарта (ДН).

**Результаты и их обсуждение**

Керосины – сложные по составу углеводородные топлива, состоящие из разных классов соединений. Они имеют большие различия по физико-химическим свойствам (температура кипения, сорбция компонентами почвы и др.). Поэтому следует выбрать такую схему экстракции, которая обеспечивает отсутствие потерь летучих компонентов при извлечении. Использование метода газовой хроматографии совместно с масс-спектрометрическим детектированием позволяет не только проводить разделение основных компонентов и их высокочувствительное определение, а также дает возможность осуществлять идентификацию соединений путем сравнения полученных спектров с библиотечными данными.

**Ультразвуковая экстракция метанолом**

Возможность применения ультразвукового извлечения керосинов метанолом проводили на бланковых пробах, а также образцах почв,

загрязненных ракетными керосинами РГ-1 и Т-1. На хроматограмме экстракта из бланкового образца (рис. 1) показано, что в почве присутствует довольно много таких компонентов, как природные углеводороды, что мешает точному определению керосинов на уровне 40–200 мг·кг<sup>-1</sup>. Регистрация хроматограмм по выделенным ионам ( $m/z$  57, 67, 83, 95), характерным для основных классов соединений, входящих в состав ракетных керосинов, не позволяет избавиться от данных компонентов. Для получения значения аналитического сигнала, соответствующего строго определяемым компонентам керосинов, следует избавиться от данных примесей, например, предварительно прокалив почву в муфельной печи при температуре 105°C в течение полутора часов, что приводит к уменьшению содержания природных компонентов в 3–5 раз и позволяет проводить точное определение низких концентраций керосинов в модельных образцах.

Таким образом, недостатком ультразвуковой экстракции является извлечение природных углеводородов и других компонентов почв, что мешает определению ракетных керосинов на уровне 40–200 мг·кг<sup>-1</sup>.

#### Оптимизация условий отбора и ввода паровой фазы

Основными параметрами, влияющими на эффективность и точность определения летучих органических соединений, являются: температура и время нагрева пробы, объем вводимой пробы, скорость ее отбора и ввода в инжектор. Поэтому для выбора условий определения были оптимизированы данные параметры. Оптимизацию условий проводили на примере модельных

образцов, содержащих керосины и некоторые индивидуальные компоненты, входящие в их состав (1,2,3-триметилбензол, декалин). В ходе исследования варьировали один из параметров при постоянных других и изучали изменение формы и интенсивности пиков компонентов. Для того чтобы проводить измерение массовой концентрации ракетного керосина во всем диапазоне (от 50 до 20 000 мг·кг<sup>-1</sup>) в случае ПФА напрямую из образца почвы, необходимо разделить этот диапазон на область низкого содержания (50–500 мг·кг<sup>-1</sup>) и область высокого содержания (500–20000 мг·кг<sup>-1</sup>), для каждой оптимизированы параметры отбора и ввода паровой фазы (табл. 1).

В целях оптимизации условий ПФА образцов почв напрямую изучали влияние температуры термостатирования в диапазоне от 70 до 100°C, продолжительности нагрева (от 5 до 25 мин), увлажнения образцов 0,5; 1; 2 и 3 см<sup>3</sup> деионизованной воды, а также природы почв (содержания гумуса) на чувствительность определения ракетных керосинов. Для исследования степени извлечения керосинов методом «введено-найдено» и приготовления образцов для получения градуировочной зависимости использовали образцы почв, не содержащие определяемых веществ.

**Выбор температуры и времени термостатирования пробы.** Повышение чувствительности ПФА может быть достигнуто увеличением температуры, которая снижает коэффициент распределения веществ между паровой и анализируемой фазами [14]. Влияние температуры термостатирования пробы в интервале от 70 до 100°C на чувствительность определения ракетных керосинов показано на рис. 2. Нагрев проб проводили от 5 до 25 мин.

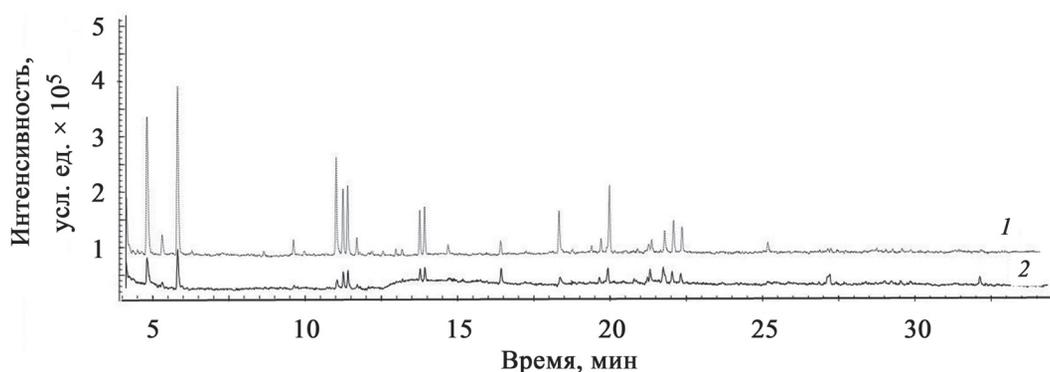


Рис. 1. Хроматограммы метанольных экстрактов: 1 – бланковой песчано-пустынной почвы (образец № 3) с вводом равновесной паровой фазы, 2 – из аналогичного образца после его прокаливания (условия измерения приведены в тексте)

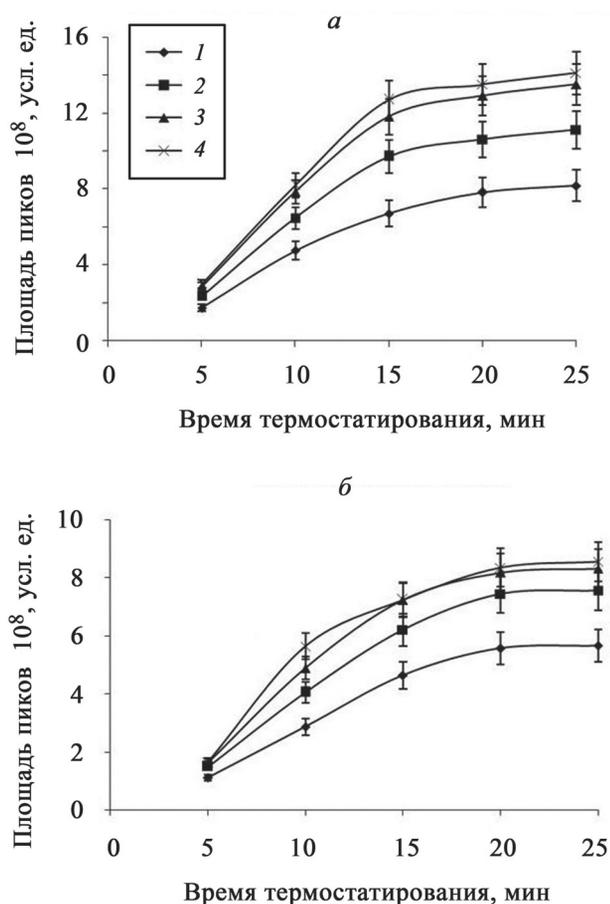


Рис. 2. Влияние температуры и времени термостатирования образцов на чувствительность парофазного анализа ракетных керосинов РГ-1 (а) и Т-1 (б) (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг·кг<sup>-1</sup>) ( $n = 3, P = 0,95$ ) (температура, °С: 1 – 70, 2 – 80, 3 – 90, 4 – 100)

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

**Влияние природы почв на извлечение керосинов.** Загрязнение почвы органическими веществами во многом зависит от ее адсорбционных свойств, которые определяются содержанием в ней гумуса. В частности, торфяные, болотистые, черноземные почвы с высоким содержанием органической составляющей обладают наибольшей поглощательной способностью. Как видно из рис. 3, извлечение керосинов для почв с высоким содержанием гумуса (образцы № 1 и № 2) в два раза ниже, чем для песчано-пустынной почвы

(образец № 3), что обусловлено сорбционным взаимодействием между керосинами и компонентами почв. Аналогичная закономерность наблюдается также и в случае извлечения индивидуальных компонентов (1,2,3-триметилбензола и декалина). Для устранения разности в значениях аналитического сигнала для разных типов почв, а также для повышения точности определения в качестве аналитического сигнала следует использовать отношение суммы площадей всех компонентов, относящихся к ракетным керосинам, к площади пика внутреннего стандарта.

**Влияние увлажнения образцов на чувствительность определения.** В ряде работ [15, 16] показано, что повышение чувствительности ПФА также может быть достигнуто с помощью увлажнения образцов. В качестве примера на рис. 4 приведена диаграмма, иллюстрирующая влияние количества увлажнителя (деионизованной воды) на эффективность ПФА керосина Т-1. С увеличением количества увлажнителя повышается чувствительность анализа, которая достигает максимального значения при объеме воды 0,5 см<sup>3</sup> для почв с высоким содержанием гумуса. Для песчаной почвы увлажнение любым количеством воды приводит к уменьшению чувствительности определения керосинов. Аналогичная зависимость наблюдается и для керосина РГ-1. Положительный эффект от увлажнения образцов объясняется ослаблением адсорбционных связей загрязняющих веществ с почвенной матрицей, что существенно облегчает их десорбцию.

При более высоком увлажнении образцов (больше 0,5 см<sup>3</sup> воды) чувствительность определения заметно уменьшается, так при увлажнении 3 см<sup>3</sup> воды содержание керосинов в паровой фазе находится ниже предела обнаружения. Причиной данного факта является насыщение паровой фазы над модельным 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.

**Оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах.** Созданный подход для хромато-масс-спектрометрического определения ракетных керосинов разных классов совместно с парофазным анализом образца почвы

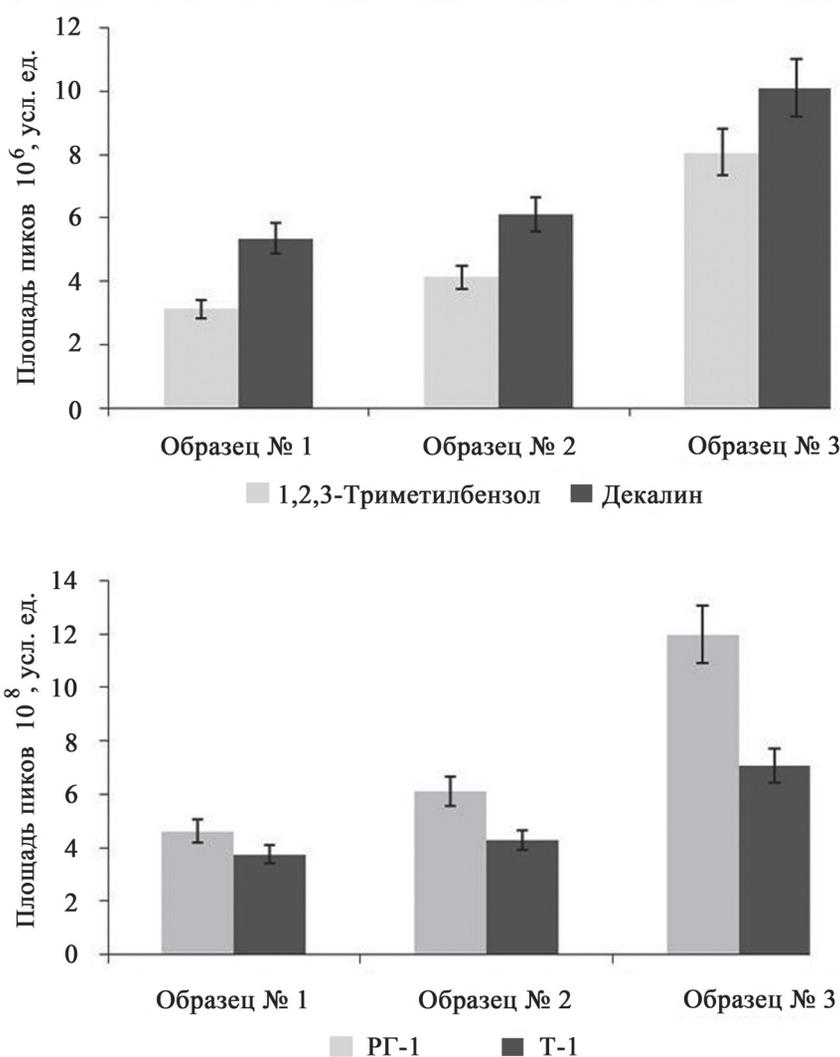


Рис. 3. Влияние содержания гумуса на извлечение керосинов и индивидуальных компонентов из почв (содержание керосинов в модельных образцах 200 мг·кг<sup>-1</sup>, 1,2,3-триметилбензола 10 мг·кг<sup>-1</sup>, декалина 8 мг·кг<sup>-1</sup> при термостатировании проб в течение 20 мин при 90°C) (*n* = 3, *P* = 0,95)

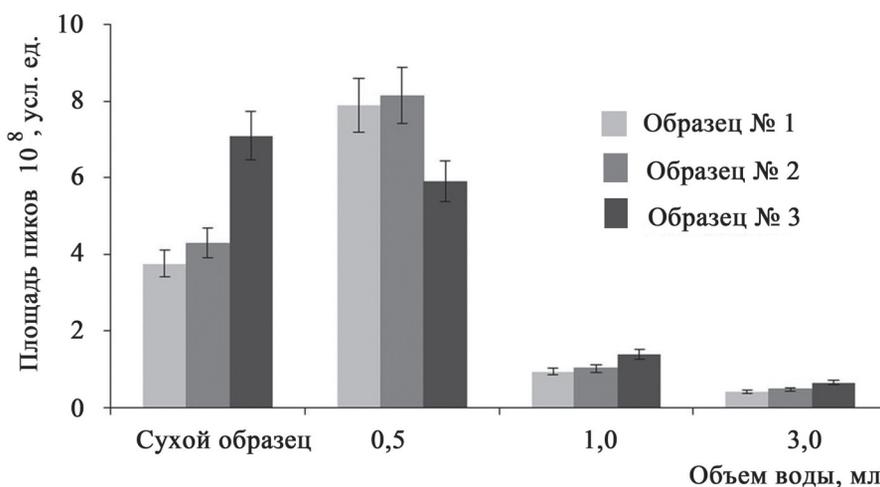


Рис. 4. Влияние количества увлажнителя на чувствительность ПФА ракетного керосина Т-1 (содержание керосина в модельных образцах 200 мг·кг<sup>-1</sup>, при термостатировании проб в течение 20 мин при 90°C) (*n* = 3, *P* = 0,95)

был использован для разработки методики измерения 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 разным содержанием определяемых компонентов. Предел обнаружения методики находили как минимальное содержание определяемого компонента в пробе, которое может достоверно регистрироваться (отношение сигнал/шум 3 для 2-метил-транс-декалина). В табл. 2 приведены характеристики определения ракетных керосинов в почвах разных типов, а в табл. 3 оценена прецизионность: сходимости и внутрилабораторная прецизионность на трех уровнях содержания на примере модельного образца из песчано-пустынной почвы. Сходимость рассчитывали по трем результатам определения содержания керосинов в пробе, полученным в те-

чение одного дня, внутрилабораторную прецизионность – по результатам, полученным в течение пяти дней. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено» (табл. 4). Предложенная методика характеризуется приемлемой правильностью и точностью. На рис. 5 представлены хроматограммы образцов песчано-пустынных почв, загрязненных ракетным керосином Т-1 и аналогичной бланковой пробы. Как видно, мешающее влияние компонентов почвы при данном способе извлечения отсутствует, что позволяет с высокой точностью проводить определение керосинов при их низком содержании. Данная методика используется для анализа образцов почв, отобранных в предполагаемых местах падения вторых ступеней ракет «Союз».

Разработанный подход может быть пригоден для определения в почве других среднетелучих углеводородных топлив, таких как бензины, другие виды керосинов, летучие фракции дизельных топлив.

Т а б л и ц а 2

**Характеристики хроматографического определения ракетных керосинов в почве при парофазном анализе ( $n = 3, P = 0,95$ )**

Марка керосина	Уравнение градуировочной зависимости	$C_{\text{мин}}$ , мг·кг <sup>-1</sup>	$C_{\text{н}}$ , мг·кг <sup>-1</sup>	Диапазон линейности, мг·кг <sup>-1</sup>
РГ-1	$A = (4,4 \pm 0,3) \times 10^{-2} \times C,$ $R^2 = 0,99$	20	50	50–500
Т-1	$A = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{-2} \times C,$ $R^2 = 0,99$	25	50	50–500
РГ-1	$A = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \times C,$ $R^2 = 0,99$	200	500	500–20000
Т-1	$A = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \times C,$ $R^2 = 0,99$	250	500	500–20000

Обозначения:  $C_{\text{мин}}$  – предел обнаружения,  $C_{\text{н}}$  – нижняя граница определяемой концентрации.

Т а б л и ц а 3

**Оценка сходимости ( $n = 3, P = 0,95$ ) и внутрилабораторной прецизионности ( $n = 5, P = 0,95$ )**

Марка керосина	Содержание, мг·кг <sup>-1</sup>	Сходимость, %	Внутрилабораторная прецизионность, %
РГ-1	100	11,8	13,7
РГ-1	1000	10,2	9,9
РГ-1	5000	5,7	7,4
Т-1	100	12,3	14,3
Т-1	1000	10,0	11,2
Т-1	5000	6,9	8,3

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения керосинов в модельных образцах почв методом «введено-найдено» ( $n = 3, P = 0,95$ )**

Марка керосина	Введено, мг·кг <sup>-1</sup>	Найдено, мг·кг <sup>-1</sup>
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

Таким образом, в ходе проведенной работы установлено, что наиболее оптимальным подходом является парофазный анализ твердого образца почвы, показано влияние ряда факторов на извлечение ракетных керосинов из почв разного происхождения, оптимизированы основные параметры и условия парофазного анализа.

Разработанная методика определения ракетных керосинов с применением парофазного анализа существенно снижает трудоемкость и повышает экспрессность метода, поскольку не требует подготовки проб к анализу, характеризуется низкими пределами обнаружения, высокой селективностью, приемлемой точностью и сходимостью.

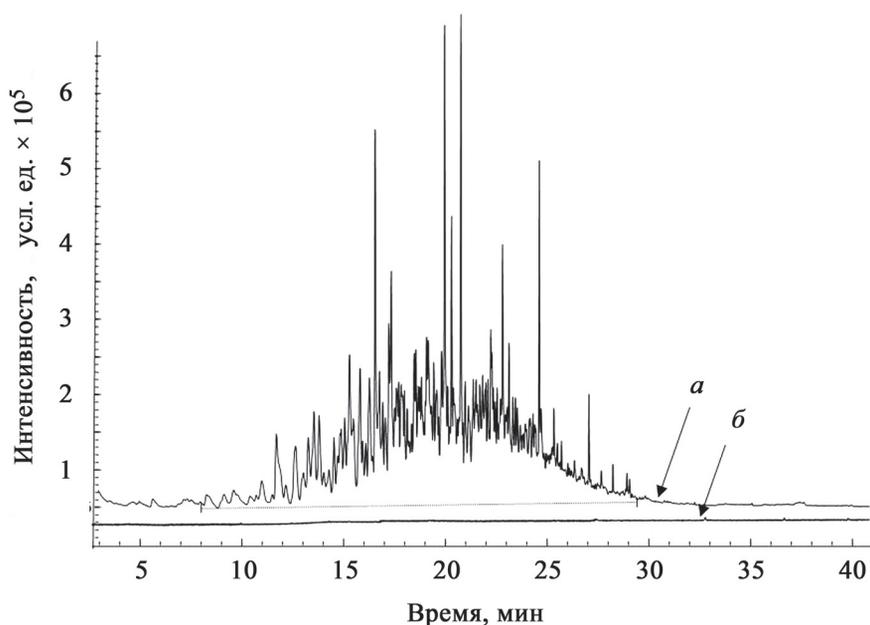


Рис. 5. Хроматограммы образцов почв, содержащих: *a* – керосин Т-1 с концентрацией 200 мг·кг<sup>-1</sup>; *б* – бланковый образец, полученных при парофазном анализе (условия измерения приведены в тексте)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немировская И. А., Аникиев В. В., Теобальд Н., Рава А. // ЖАХ. 1997. Vol. 52. С. 392.
2. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия». СПб., 1998. С. 161, 213.
3. Snow N. H., Slack G. C. // Trends in Anal. Chem. 2002. Vol. 21. № 9–10. P. 608.
4. Chen Y., Guo Z., Wang X., Qiu C. // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1184. P. 191.
5. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб., 2002.
6. Витенберг А. Г. // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. С. 7.
7. Ravon J., Sanchez M., Pinto C., Laespada M., Cordero B., Pena A. // Anal. Chem. 2003. Vol. 75. P. 2034.
8. Ravon J., Pinto C., Cordero B., Pena A. // J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1047. P. 101.
9. EPA Method 5035. Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples. United States Environmental Protection Agency. Washington, 1996.
10. EPA Method 8260. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). United States Environmental Protection Agency. Washington, 2008.
11. EPA Method 3550. Ultrasonic Extraction. Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. United States Environmental Protection Agency. Washington, 1992.
12. EPA Method 3540. Extraction of Solid Samples of the Semivolatile or Nonvolatile Analytes. United States Environmental Protection Agency. Washington, 1994.
13. Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons (EPH). Massachusetts Department of Environmental Protection. Revision 1.1. May. 2004.
14. Витенберг А. Г., Йоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л., 1992.
15. Колб Б. // ЖАХ. 1996. Т. 51. С. 1171.
16. Галактионова Е. Б. // Вестн. Башк. ун-та. 2009. Т. 14. С. 69.

Поступила в редакцию 26.06.14

## DETERMINATION OF ROCKET KEROSENE IN SOIL BY STATIC HEADSPACE ANALYSIS WITH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

T.A. Bolotnik, A.D. Smolenkov, R.S. Smirnov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The method for the determination of rocket kerosene (RG-1 and T-1) in soil by static headspace analysis with following use of gas chromatography-mass spectrometry is developed. It has been shown that headspace analysis of solid sample is a preferred approach of sample pretreatment rather than the ultrasonic extraction by methanol and analysis of equilibrium vapor phase over extract. Effects of temperature, incubation time of the sample, its moisture on the extraction and sensitivity of the headspace determination of rocket kerosene for soils of various nature were considered. It has been found that 1 cm<sup>3</sup> of vapor above the sample at a temperature of 90°C for 20 min should be injected into the chromatograph for the determination of the mass concentration of kerosene in the soil in the range of 50–500 mg·kg<sup>-1</sup> (injection mode is splitless). To determine the content in the range of 500–20000 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.1 cm<sup>3</sup> of vapor above the sample under similar conditions should be injected into the chromatograph (injection mode is split 1:10). Intra-day precision of the results of measurements for the studied concentration is from 12 to 6%, and inter-day precision ranges from 14.3 to 7.4%. GC analysis time is 41 min.

**Key words:** rocket kerosene, oil, gas chromatography, mass spectrometry, headspace analysis.

**Сведения об авторах:** Болотник Тимофей Александрович – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (timab@tut.by); Смоленков Александр Дмитриевич – вед. науч. сотр. лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); Смирнов Роман Сергеевич – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН.