

Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса при определении зарина в пробах воды пламенно-фотометрическим детектированием

В.А. Игнатъев, Л.В. Петракова, М.А. Понсов, А.А. Родионов

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13

Поступила 16.02.2019 г. Принята к публикации 17.08.2019 г.

Зарин и его компоненты все чаще рассматриваются экстремистскими организациями в качестве средства химического террора, о чем свидетельствуют случаи его применения членами экстремистской организации «Аум Синрикё» в Японии для заражения воздуха в столичном метро в 1995 г. и бандформированиями ИГИЛ (организация запрещена в Российской Федерации) в Сирии в 2013 г. Благодаря своим физико-химическим свойствам и способности растворяться в воде в любых соотношениях, зарин способен заражать водные источники на продолжительный период. Для исследования проб воды на содержание зарина, его прекурсоров и продуктов деструкции, особенно при необходимости определения в концентрациях менее 0,03 ppm (3×10^{-5} мг/мл), чувствительность пламенно-фотометрического детектора (ПФД) оказывается не всегда достаточно гарантированной. Нами установлено, что более высокая чувствительность детектора может быть достигнута при повышении в инжекторе давления газа-носителя (гелий) до 25 psi и температуры до 250 °C с применением одноsegmentного подъема температуры в термостате со скоростью 10 °C/мин от 40 °C (1 мин) до 280 °C (5 мин) при потоке водорода в ПФД – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин. По сравнению с исходным способом, предлагаемый более чувствителен при концентрации зарина в воде в интервале от 6×10^{-6} до 1×10^{-4} мг/мл до 1,7 раза. Апробация предлагаемых оптимальных условий проводилась при газохроматографическом определении зарина в пробах воды в ходе профессиональных тестов по программе ОЗХО, исследовании арбитражных проб, выполнении научно-исследовательских работ и проведении национальной аккредитации Лаборатории химико-аналитического контроля 27 НЦ МО РФ. Условия, выработанные в ходе определения зарина и обеспечившие более высокую чувствительность ПФД, могут успешно использоваться при проведении газохроматографических исследований с пламенно-фотометрическим детектированием любых фосфорорганических химикатов.

Ключевые слова: время удерживания; газовый хроматограф; методика выполнения измерений массовых концентраций; одноsegmentный (двухsegmentный) подъем температуры; пламенно-фотометрическое детектирование; термостат; хроматографический пик; чувствительность.

Библиографическое описание: Игнатъев В.А., Петракова Л.В., Понсов М.А., Родионов А.А. Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса при определении зарина в пробах воды пламенно-фотометрическим детектированием // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 203–216. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-203-216>

Возможности газовой хроматографии во многом определяются характеристиками используемых детекторов. С момента появления газовой хроматографии было изобретено не менее 50 раз-

личных пригодных для использования детектирующих систем [1], однако при исследовании проб на содержание токсичных химикатов (ТХ), контролируемых Конвенцией о запрещении хи-

мического оружия¹, в большинстве случаев достаточно использование сравнительно небольшого перечня детекторов: масс-спектрометрического (тандемного масс-спектрометрического, время-пролетного масс-спектрометрического), пламенно-ионизационного, пламенно-фотометрического и термоионного (азотно-фосфорного). На принципе работы указанных детекторов разработаны соответствующие способы детектирования, благодаря комплексному использованию которых стало возможным решение практически любых сложных аналитических задач. Наиболее предпочтительным и часто используемым из указанных является масс-спектрометрическое детектирование, позволяющее, благодаря своей информативности, идентифицировать любые органические соединения, масс-спектры которых имеются в библиотеке масс-спектров. Однако в ходе участия в международных экспериментах, выполнении арбитражных анализов требуется подтверждение факта обнаружения целевых соединений не менее чем двумя способами детектирования². В связи с этим роль широко распространенных более «возрастных» универсальных и селективных детекторов, таких как пламенно-ионизационный (ПИД), пламенно-фотометрический (ПФД), термоионный (азотно-фосфорный, ТИД), по-прежнему сохраняется на достаточно высоком уровне.

Актуальность данной работы связана, прежде всего, с тем, что в ходе участия в международных экспериментах по исследованию проб воды на содержание зарина, его прекурсоров и продуктов деструкции, особенно при необходимости обнаружения в концентрациях менее 0,03 ppm (3×10^{-5} мг/мл), чувствительность пламенно-фотометрического детектора оказывается не всегда достаточно гарантированной.

Цель работы – поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса, способствующих повышению чувствительности ПФД при определении зарина в пробах воды.

Зарин, GB (США) – фторангидрид изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты (изопропилметилфторфосфонат, изопропиловый эфир фторфосфоновой кислоты), CAS № 107-44-8 (1), является одним из основных отравляющих веществ смертельного действия, состоящих на вооружении армии США. Он предназначен для пора-

жения живой силы противника путем заражения паром приземного слоя атмосферы [2]:



Кроме того, благодаря доступности технологии и компонентов для его производства, зарин все чаще рассматривается в качестве средства химического терроризма, о чем свидетельствуют случаи его применения членами экстремистской организации «Аум Синрикё» в Японии для заражения воздуха в столичном метро в 1995 г. и бандформированиями ИГИЛ (организация запрещена в Российской Федерации) в Сирии в 2013 г. [3–5].

Благодаря своим физико-химическим свойствам и способности растворяться в воде в любых соотношениях зарин способен заражать водные источники на продолжительный период. В связи с этим обстоятельством исследование проб воды с целью установления ее зараженности заринном является очень важной задачей, тем более, что содержащиеся в ней органические и неорганические соединения существенно влияют на количественную экстракцию зарина, а процесс подготовки пробы воды к хроматографическому исследованию занимает в среднем около 61 % суммарного времени исследования и является источником более 45 % погрешностей при количественном определении аналита [6].

Материалы и методы

Способ определения зарина в пробах воды установлен методикой выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации зарина в воде газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора МВИ № 031-02-235-07³, аттестованной 23.10.2007 г. с бессрочным сроком действия.

Указанная методика предназначена для газохроматографического исследования с пламенно-фотометрическим детектированием проб воды, зараженных заринном, газовым хроматографом (модель 6890) с ПФД и программным обеспечением HP GC ChemStation при следующие основных условиях:

- инжектор – температура 220 °С, давление газа-носителя 25 psi;
- колонка – 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм HP-5MS (Crosslinked Polyethylene Glycol), фирмы «Hewlett Packard», США;
- поток газа-носителя – const;

¹ Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении). GE. 92-61926. Париж, 1993.

² Quality Management System Document No. QDOC/LAB/SOP/PT01. Standard operating procedure for the organisation of OPCW proficiency tests.

³ Методика выполнения измерений МВИ № 031-02-235-07 // «Методика выполнения измерений массовой концентрации зарина в воде газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора».

- термостат – двухсегментный подъем температуры: с 40 °С (1 мин) до 85 °С со скоростью 10 °С/мин, с 85 °С до 230 °С со скоростью 30 °С/мин (2 мин);

- ПФД – 250 °С, поток водорода 85 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин.

Время удерживания (ВУ) зарина при исследовании по рассматриваемой методике должно составлять 5,340±0,1 мин.

Для проведения эксперимента использованы средства измерений, вспомогательные устройства и технические средства, посуда, материалы и реактивы в соответствии с перечнем и порядком, приведенными в МВИ № 031-02-235-07, за исключением:

- с учетом высокой гигроскопичности и способности зарина смешиваться с водой во всех соотношениях [7] для приготовления пробы анализируемой воды применялась микроэкстракция зарина (однократная, относительно малым объемом растворителя) из 5–10 мл воды составом 1,5 мл воды и 100 мкл хлороформа в соответствии с рекомендациями [6]. Затем проводилась рекстракция этилацетатом;

- вместо рекомендованного газового хроматографа 6890 фирмы «Hewlett Packard» использовался аналитический комплекс, состоящий из газового хроматографа Agilent 7890А с автоматическим пробоотборником и ПФД Agilent G3435А (Single FPD with EPC – одноканальный с электронным клапаном газа носителя);

- вместо колонки HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фирмы «Hewlett Packard» использовалась колонка VF-5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фирмы «Agilent»;

- для обеспечения ПФД водородом и воздухом вместо генераторов фирмы «Hewlett Packard» использовались генератор водорода чистого ГВЧ-12А и генератор чистого воздуха ГЧВ-2,0–3,5 производства НПП «Химэлектроника» (Москва).

Аттестованная смесь зарина и его градуировочные растворы (ГР) в концентрациях $1,00 \times 10^{-2}$, $1,00 \times 10^{-4}$, $5,00 \times 10^{-5}$, $3,00 \times 10^{-5}$, $6,00 \times 10^{-6}$ мг/мл в этилацетате приготовлены в соответствии с п.п. 9.4 и 9.5 указанной методики.

В качестве газа-носителя использовался гелий газообразный (сжатый) марки «7,0» из баллона с чистотой 99,999990 %.

Эксперименты не ограничились анализом полученных результатов с пламен-

но-фотометрическим детектированием. Их достоверность дополнительно проверена экспериментами на аналитическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 7890А с автоматическим пробоотборником и масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975С, содержащим аналитические базы данных (RTL HAZ CHEM DATABASE A.01.00 (G1671AA), Центральные аналитические базы данных OPCW (OCAD 21_2019 и VGWD_2019) (S/1705/2019 от 14.01.2019 г.)).

Работа на указанных аналитических комплексах проводилась в соответствии с руководствами по их эксплуатации^{4,5,6}.

Результаты экспериментов по аттестованной методике

Замена рекомендованных аналитического комплекса, генераторов водорода и воздуха, а также хроматографической колонки на аналогичные, но другого производителя, привели к определенным изменениям параметров аналитической системы. Так, например, в ходе практических исследований проб воды, зараженных заринном, с помощью реально использованного аналитического комплекса в соответствии с МВИ № 031-02-235-07 при установленном в инжекторе давлении газа-носителя 25 psi поток в хроматографической колонке автоматически устанавливается на 2,8703 мл/мин. При данных условиях ВУ зарина в хроматографической колонке составляет по результатам исследования четырех ГР $3,792 \pm 0,03$ мин (рисунок 1), что не соответствует установленному методикой времени. Такое несоответствие вполне объяснимо результатами ранее проведенных исследований, доказывающих, что ВУ зарина зависит от температурного градиента (°С/мин), и предпочтительным температурным градиентом при анализе зарина является режим со скоростью 10 °С/мин⁷.

Массовая концентрация зарина в исследуемом экстракте определяется по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика хроматографического сигнала из двух параллельных определений (рисунок 2).

Параметры линии тренда по результатам исследования четырех ГР с разными концентрациями зарина имеют линейный характер, величина достоверности аппроксимации (R^2)

⁴ Более полное руководство для владельцев газового хроматографа Agilent 7890A. Inc. 2850 Centerville Road Wilmington DE 19808-1610 USA. Каталожный № G3430-90015.

⁵ Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Agilent 7890A. Inc. 2850 Centerville Road Wilmington DE 19808-1610 USA. Каталожный № G3430-90011.

⁶ Эксплуатация программного обеспечения Agilent GC/MSD. Chem Stations и комплекса масс-селективного детектора с газовым хроматографом. Фирма Agilent Technologies.

⁷ Гончаров В.М. Экспресс-метод газохроматографического анализа токсичных химикатов. Дис. ... канд. хим наук. М.: ВАХЗ, 2004.

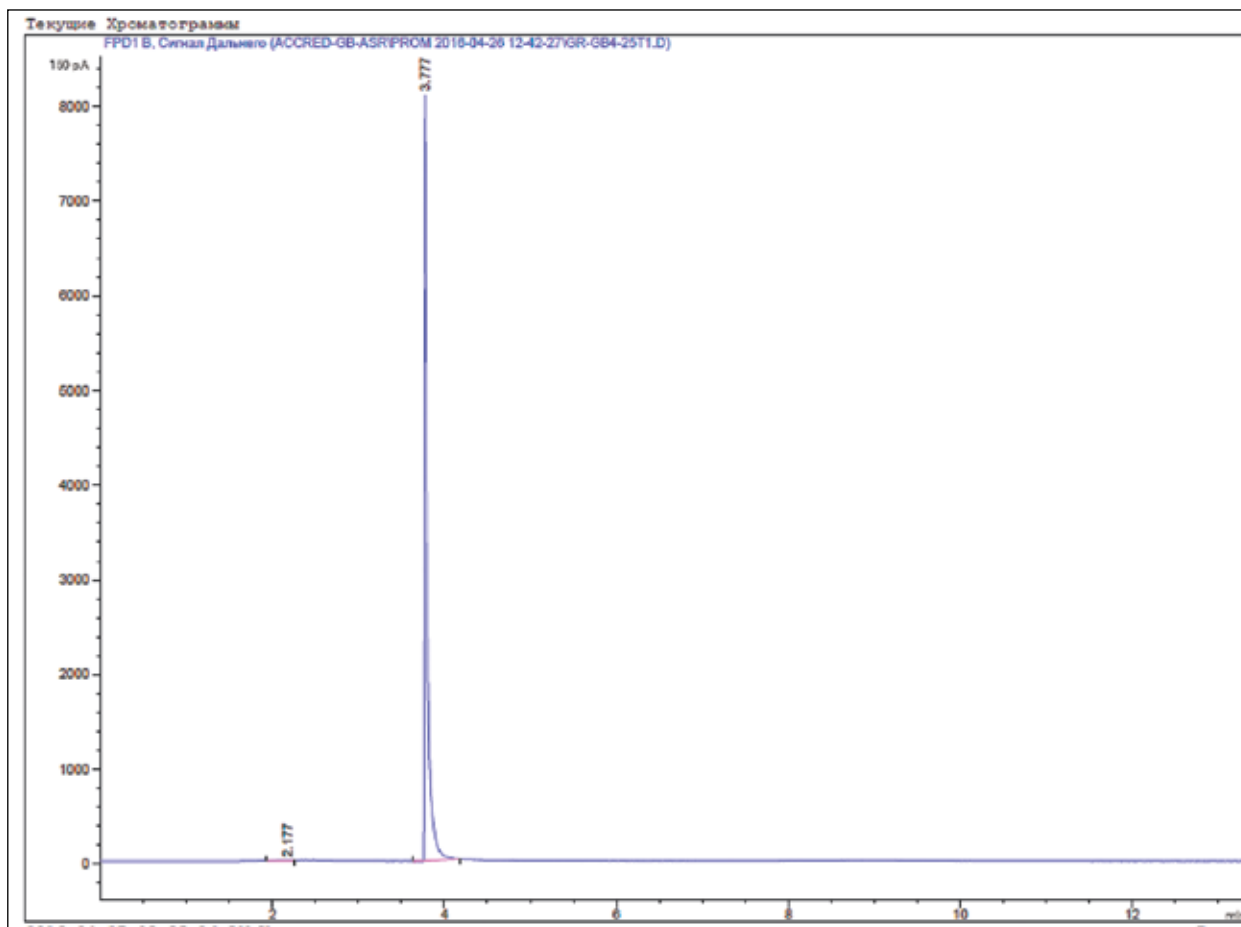


Рисунок 1 – Пик зарина на хроматограмме пробы зараженной воды при давлении потока газа-носителя в инжекторе 25 psi

при этом составляет 0,9936. Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется соотношением (2):

$$y = 743955x - 3768,3 \quad (2)$$

Полученные результаты в целом свидетельствуют о возможности определения содержания зарина в пробах воды в требуемых концентрациях, но при этом в пробах с концентрацией ниже 3×10^{-5} мг/мл не всегда достигались стабильно убедительные результаты с пиками, соответствующими требованиям по соотношению сигнал/шум.

Поиск оптимальных параметров газохроматографического комплекса

В ходе ряда экспериментов по регулированию давления потока газа-носителя с целью достижения заданного условиями методики ВУ ($5,340 \pm 0,1$ мин) было установлено, что наиболее близкое к заданному ВУ достигается при давлении потока газа-носителя в инжекторе 13 psi (поток в колонке 1,1633 мл/мин) (рисунок 3), оно составило по результатам исследования

четырёх ГР $5,393 \pm 0,05$ мин. Растянутый задний фронт хроматографического пика в данном случае может свидетельствовать о возможном частичном разложении зарина в процессе хранения и образовании в результате гидроксилсодержащих продуктов, которые необратимо адсорбируются на газохроматографическом носителе и затрудняют процесс анализа [8].

Массовая концентрация зарина в экстракте определяется при этом по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика хроматографического сигнала из двух параллельных определений (рисунок 4).

Параметры линии тренда по результатам исследования четырёх ГР с разными концентрациями зарина так же, как и в первом эксперименте, имеют линейный характер, R^2 при этом составляет 0,9328. Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется следующим соотношением (3):

$$y = 734341x - 11569,0 \quad (3)$$

Однако при этом чувствительность способа снизилась от двух (при высоких концен-

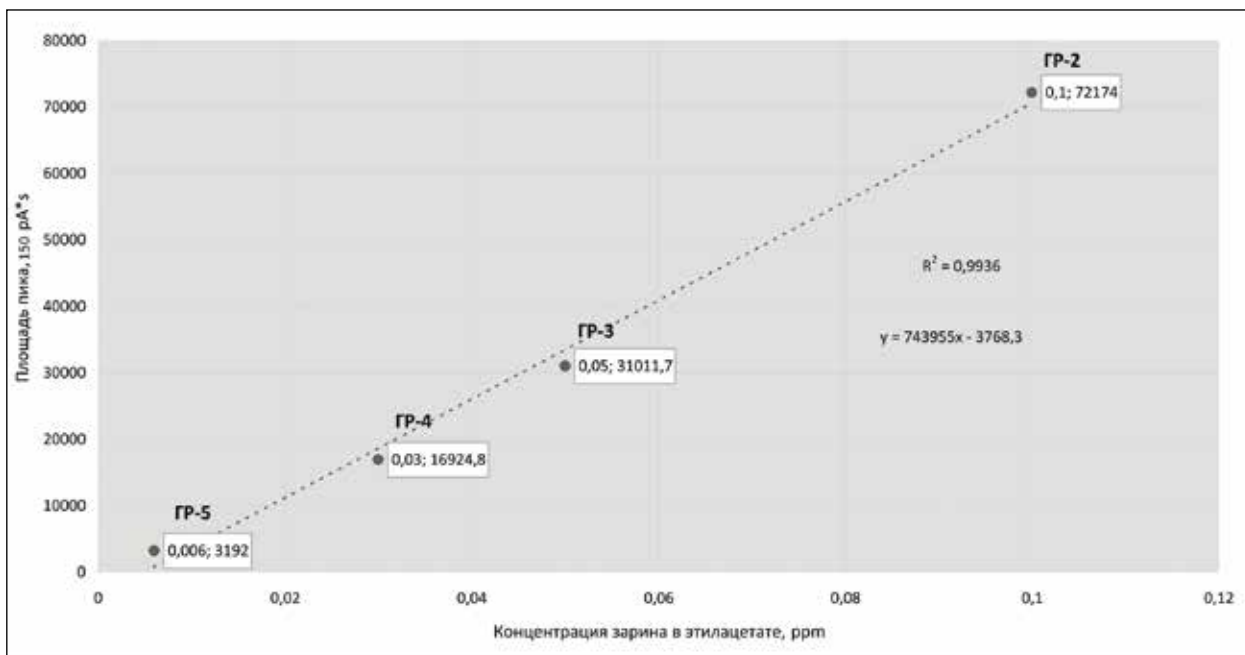


Рисунок 2 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании (давление в инжекторе 25 psi)

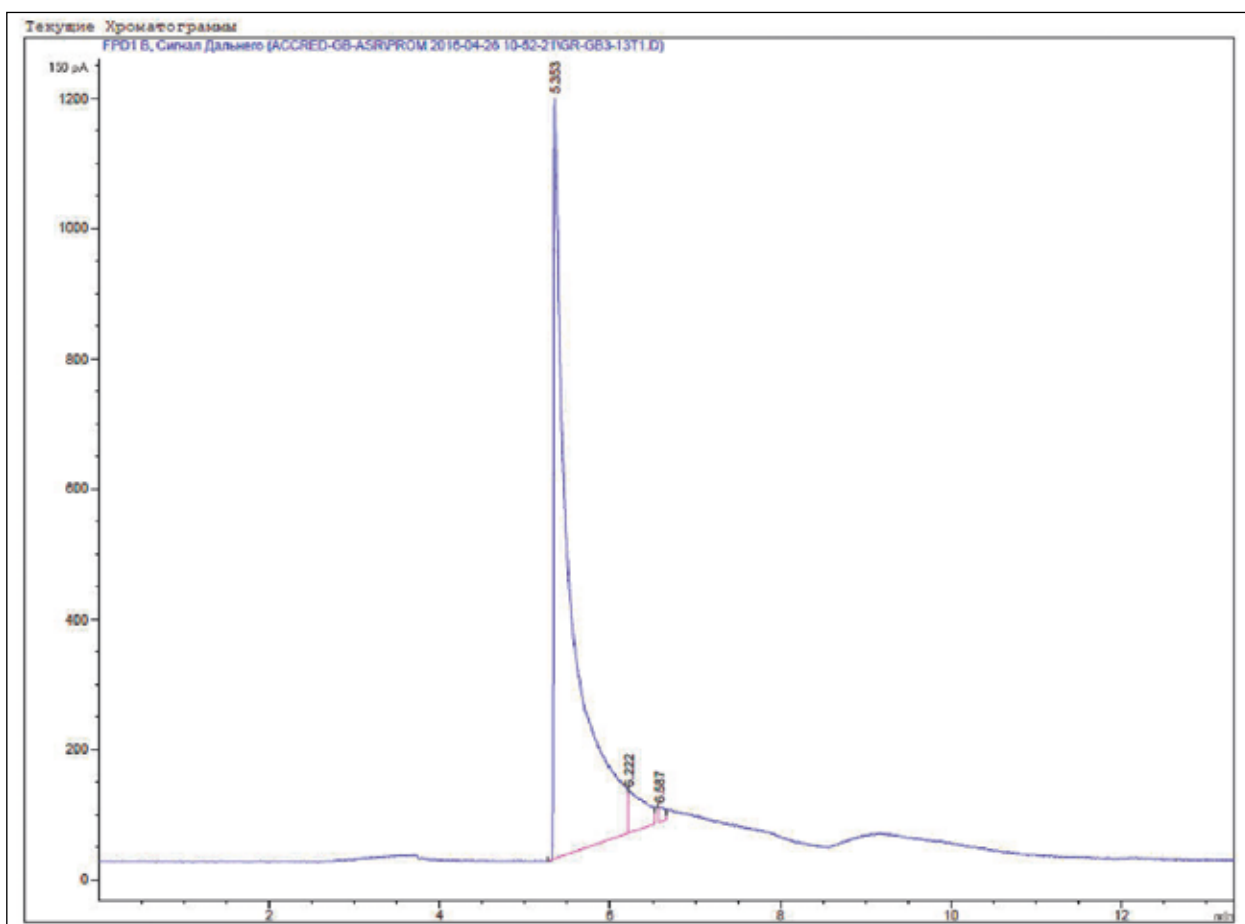


Рисунок 3 – Пик зарина на хроматограмме пробы зараженной воды при давлении потока газа-носителя в инжекторе 13 psi

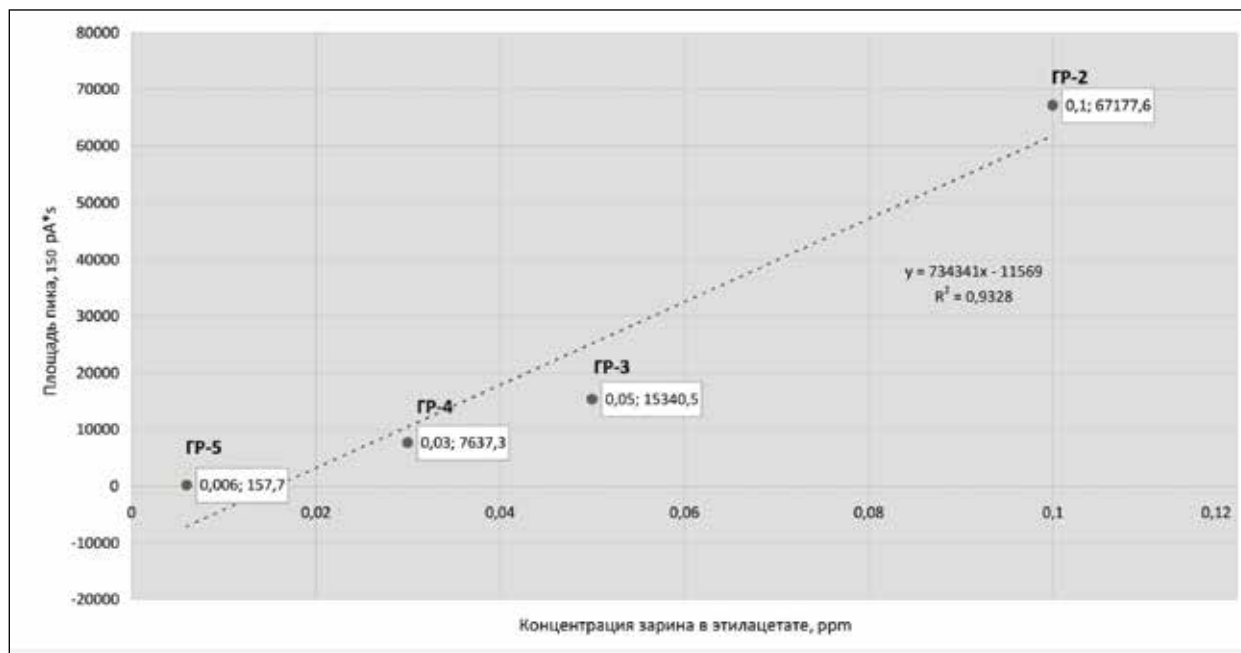


Рисунок 4 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании (давление в инжекторе 13 psi)

трациях) до 20 раз (при низких концентрациях), чем при проведении исследований при давлении газа-носителя 25 psi в инжекторе (таблица 1). В связи с этим хроматографическая система с экспериментально подобранным давлением 13 psi в инжекторе не может быть использована для определения зарина в пробах воды, тем более при обнаружении его следовых количеств.

Таким образом, при проведении газохроматографических исследований при давлении газа-носителя в инжекторе, равном 25 psi, чувствительность ПФД кардинально выше при низких концентрациях зарина (в 20,2 раза при $C=6 \times 10^{-6}$ мг/мл), существенно выше при средних концентрациях (в два раза выше при $C=3 \times 10^{-5}$ и 5×10^{-5} мг/мл) и незначительно выше при вы-

соких концентрациях (в 1,07 раза выше при $C=1 \times 10^{-4}$ мг/мл), чем при проведении экспериментов при давлении 13 psi в инжекторе.

Отсюда следует, что МВИ № 031-02-235-07 в целом достаточно эффективна для исследования проб воды, зараженных заринном. Недостатком является отсутствие стабильно убедительных результатов в пробах с концентрацией зарина менее 3×10^{-5} мг/мл, а также несоответствие ВУ, полученного практически, установленному аттестованной методикой. Различие ВУ в данном случае можно объяснить в большей степени особенностями более современного аппаратного оснащения эксперимента.

Кроме того, R^2 при проведении экспериментов по первому (аттестованному) способу ока-

Таблица 1 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных заринном, с пламенно-фотометрическим детектированием при различных условиях

| Условия эксперимента | Показатели пика | Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл | | | |
|--|-------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | 6×10^{-6} (0,006 ppm) | 3×10^{-5} (0,03 ppm) | 5×10^{-5} (0,05 ppm) | 1×10^{-4} (0,1 ppm) |
| Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 2,8703 мл/мин | ВУ, мин | 3,827 | 3,777 | 3,768 | 3,794 |
| | Площадь, 150 pA*s | 3192,0 | 16924,8 | 31011,7 | 72174,0 |
| Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,1633 мл/мин | ВУ, мин | 5,443 | 5,400 | 5,353 | 5,374 |
| | Площадь, 150 pA*s | 157,7 | 7637,3 | 15340,5 | 67177,6 |

Остальные параметры – в соответствии с МВИ № 031-02-235-07

залась значительно выше (0,9936), чем при проведении по второму способу (0,9328).

В то же время такая чувствительность ПФД не всегда оказывалась достаточно убедительной при проведении исследований проб, зараженных заринном, в ходе проведения профессиональных тестов по программе Организации по запрещению химического оружия (ОЗХО).

С целью повышения чувствительности пламенно-фотометрического детектирования эксперименты были проведены поэтапно при следующих условиях:

- регулировании давления газа-носителя и температуры в инжекторе;
- регулировании скорости подъема температуры в термостате;
- изменении режима подъема температуры (сегментности) в термостате;
- установлении разных потоков газа-носителя в колонке;
- изменении рабочей температуры и скорости потока водорода в ПФД.

В результате изучения рекомендаций ранее проведенных исследований по данной тематике и проведения ряда экспериментов с различными параметрами хроматографического комплекса установлено, что более высокая чувствительность была достигнута при следующих условиях:

- температура в инжекторе – 250 °С. Практически установлено, что несмотря на то, что зарин кипит при температуре 151,5 °С с частичным разложением [2], за время кратковременного пребывания в инжекторе он не успевает разложиться, о чем свидетельствует стабильный сигнал (пик) при анализе ГР. При этом установ-

ление более низкой температуры в инжекторе не целесообразно, поскольку в таком случае может произойти загрязнение инжектора высококипящими органическими соединениями, как примесями, так и продуктами деструкции зарина⁸, например, наименее летучим диизопропиловым эфиром диметилпирофосфоновой кислоты ($t_{кип} = 279 \pm 23$ °С расчетная). К тому же указанная температура инжектора превышает температуру кипения данного эфира и соответствует рекомендациям литературных источников [9];

- давление газа-носителя в инжекторе – 17,062 psi (поток в колонке 1,673 мл/мин);
- программа температуры в термостате (односегментный подъем температуры) – начальная 40 °С (выдержка в течение 1 мин), далее нагревание со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка в течение 5 мин). Такая начальная температура термостата устанавливалась с учетом того, что она должна быть ниже температуры кипения растворителя (этилацетата, $t_{кип} = 77,1$ °С) [10];
- параметры ПФД: температура – 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, поток воздуха – 100 мл/мин, поток поддувочного газа (гелия) – 60 мл/мин. Такие параметры потоков обеспечивают стабильное пламя в детекторе.

ВУ зарина при указанных условиях составило 5,122±0,04 мин.

Таким образом, основные отличия предлагаемого способа от ранее рассмотренных заключаются в изменении давления газа-носителя и температуры в инжекторе, применении односегментного подъема температуры в термостате, изменении потока водорода в ПФД.

⁸ Возможные продукты деструкции зарина в воде: метилфосфоновая кислота – $t_{пл} = 105,0$ °С, фторангидрид метилфосфоновой кислоты – $t_{кип} = 151,8$ °С, изопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты – $t_{кип} = 189,9$ °С, диизопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты – $t_{кип} = 51,0$ °С, диизопропиловый эфир диметилпирофосфоновой кислоты – $t_{кип} = 279 \pm 23$ °С (расчетная – Boiling Point, данные отсутствуют).

Таблица 2 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных заринном, с пламенно-фотометрическим детектированием предлагаемым способом

| Условия эксперимента | Показатели пика | Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл | | | |
|---|-------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | 6×10 ⁻⁶ (0,006 ppm) | 3×10 ⁻⁵ (0,03 ppm) | 5×10 ⁻⁵ (0,05 ppm) | 1×10 ⁻⁴ (0,1 ppm) |
| | | Показатели пика зарина | | | |
| Инжектор: температура – 250 °С, давление газа-носителя – 17,062 psi. | ВУ, мин | 5,158 | 5,137 | 5,111 | 5,081 |
| Термостат: односегментный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин). | Площадь, 150 pA*s | 3276,0 | 26632,0 | 52868,6 | 111966,2 |
| Детектор: температура 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин | | | | | |

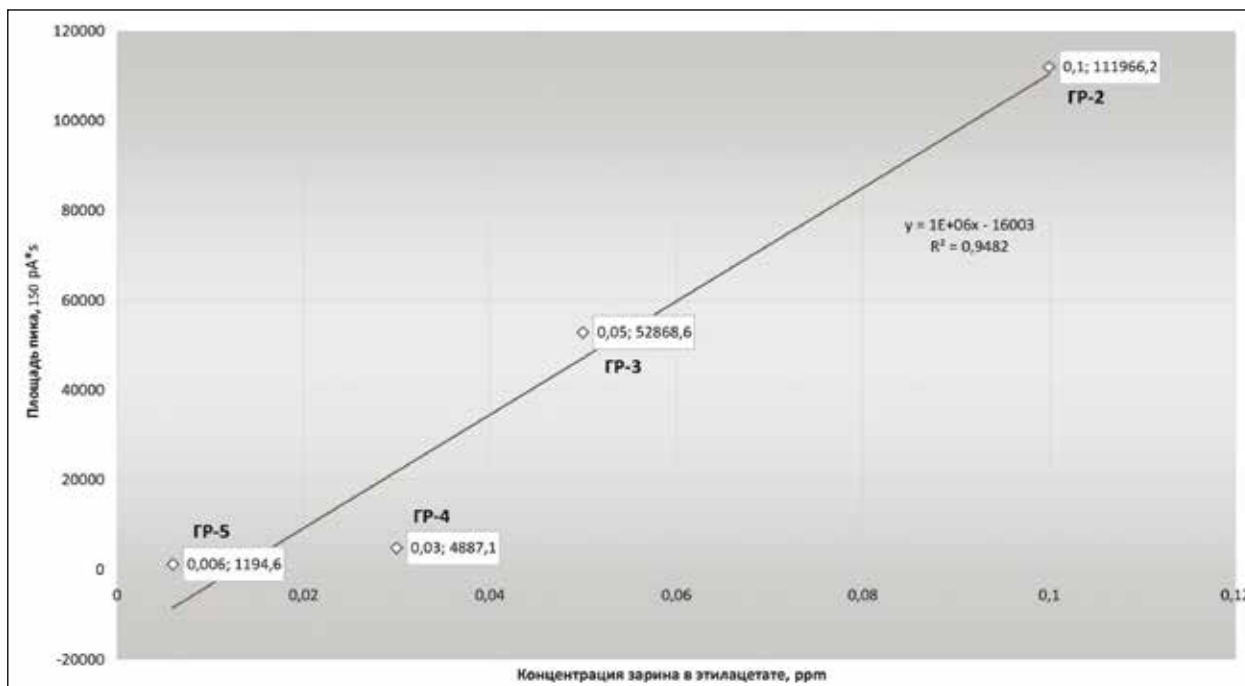


Рисунок 5 – Зависимость площади пика зарина от концентрации в растворе этилацетата при пламенно-фотометрическом детектировании предлагаемым способом

Результаты экспериментов и обсуждение

В результате проведения исследований по определению зарина в пробах воды газовой хроматографией с пламенно-фотометрическим детектированием предлагаемым способом получены следующие результаты (таблица 2, рисунок 5).

Сравнение результатов, проведенных предлагаемым способом, показало, что его чувствительность при низких концентрациях зарина в пробе (6×10^{-6} мг/мл) в 1,03 раза выше, чем при проведении эксперимента по условиям МВИ № 031-02-235-07, при концентрации 3×10^{-5} мг/мл – в

Таблица 3 – Сравнительный анализ результатов газохроматографических исследований проб воды, зараженных зарином, пламенно-фотометрическим детектированием при различных условиях

| Условия эксперимента | Показатели пика | Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл | | | |
|---|-------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | 6×10^{-6} (0,006 ppm) | 3×10^{-5} (0,03 ppm) | 5×10^{-5} (0,05 ppm) | 1×10^{-4} (0,1 ppm) |
| Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 2,8703 мл/мин | ВУ, мин | 3,827 | 3,777 | 3,768 | 3,794 |
| | Площадь, 150 pA*s | 3192,0 | 16924,8 | 31011,7 | 72174,0 |
| Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,1633 мл/мин | ВУ, мин | 5,443 | 5,400 | 5,353 | 5,374 |
| | Площадь, 150 pA*s | 157,7 | 7637,3 | 15340,5 | 67177,6 |
| Предлагаемый способ: Инжектор: температура – 250 °С, давление газа-носителя – 17,062 psi. Термостат: одноsegmentный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин). Детектор: температура 250 °С, поток водорода – 75 мл/мин, воздуха – 100 мл/мин, гелия – 60 мл/мин | ВУ, мин | 5,158 | 5,137 | 5,111 | 5,081 |
| | Площадь, 150 pA*s | 3276,0 | 26632,0 | 52868,6 | 111966,2 |

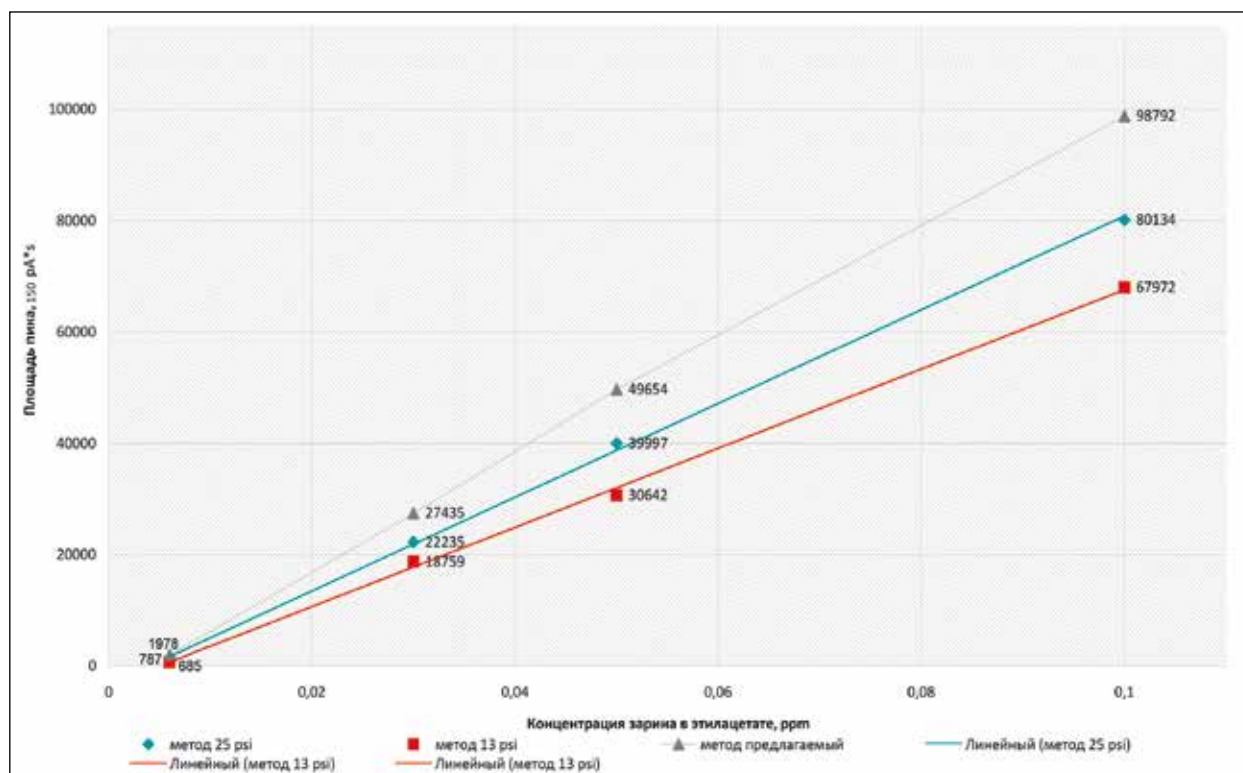


Рисунок 6 – Сравнительный анализ результатов определения зарина в пробах воды при различных способах исследований пламенно-фотометрическим детектированием

1,57 раза выше, при более высоких концентрациях 5×10^{-5} мг/мл и высоких концентрациях 1×10^{-4} мг/мл чувствительность возрастает в 1,70 и 1,55 раза соответственно (таблица 3, рисунок 6). При этом достигнута высокая промежуточная прецизион-

ность (внутрилабораторная воспроизводимость) [11] результатов.

Массовая концентрация зарина в экстракте определяется по градуировочной характеристике на основе усредненного отклика

Таблица 4 – Результаты газохроматографических исследований проб воды, зараженных заринном, масс-спектрометрическим детектированием

| Условия эксперимента | Показатели пика | Концентрация зарина в градуировочном растворе, мг/мл | | | |
|---|----------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | 6×10^{-6} (0,006 ppm) | 3×10^{-5} (0,03 ppm) | 5×10^{-5} (0,05 ppm) | 1×10^{-4} (0,1 ppm) |
| | | Показатели пика зарина | | | |
| Давление в инжекторе – 25 psi, скорость потока в колонке – 3,3262 мл/мин | ВУ, мин | 3,4662 | 3,4673 | 3,4652 | 3,4750 |
| | Площадь, усл. ед. | 735 | 22235 | 39997 | 80134 |
| Давление в инжекторе – 13 psi, скорость потока в колонке – 1,6191 мл/мин | ВУ, мин | 4,2684 | 4,2667 | 4,2718 | 4,2632 |
| | Площадь, усл. ед. | 687 | 18759 | 30642 | 67972 |
| Метод предлагаемый: Инжектор: температура – 250 °С, давление – 17,062 psi, скорость потока в колонке – 2,1289 мл/мин Термостат: одноsegmentный подъем температуры со скоростью 10 °С/мин от 40 °С (1 мин) до 280 °С (5 мин) | ВУ, мин | 4,552 | 4,561 | 4,549 | 4,581 |
| | Площадь, усл. ед. | 1978 | 27435 | 49654 | 98792 |

хроматографического сигнала из двух параллельных определений.

Взаимосвязь площади пика и концентрации зарина в исследуемом экстракте характеризуется следующим соотношением (4):

$$y = 1E + 06x - 5742,0 \quad (4)$$

R^2 при проведении экспериментов по предлагаемому способу составила 0,9982 и находится в пределах допустимых отклонений.

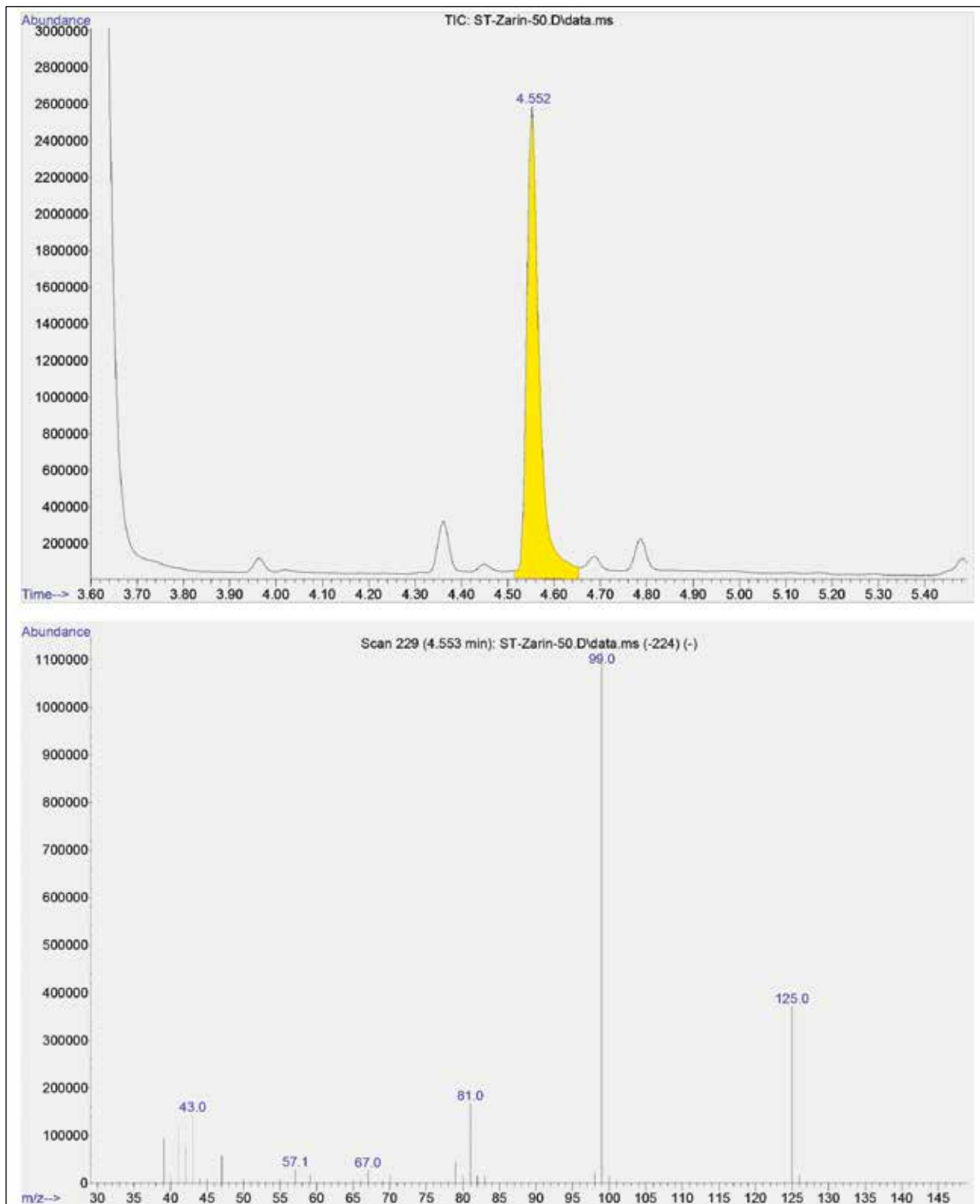


Рисунок 7 – Пик и масс-спектр зарина в растворе этилацетата по результатам масс-спектрометрического детектирования

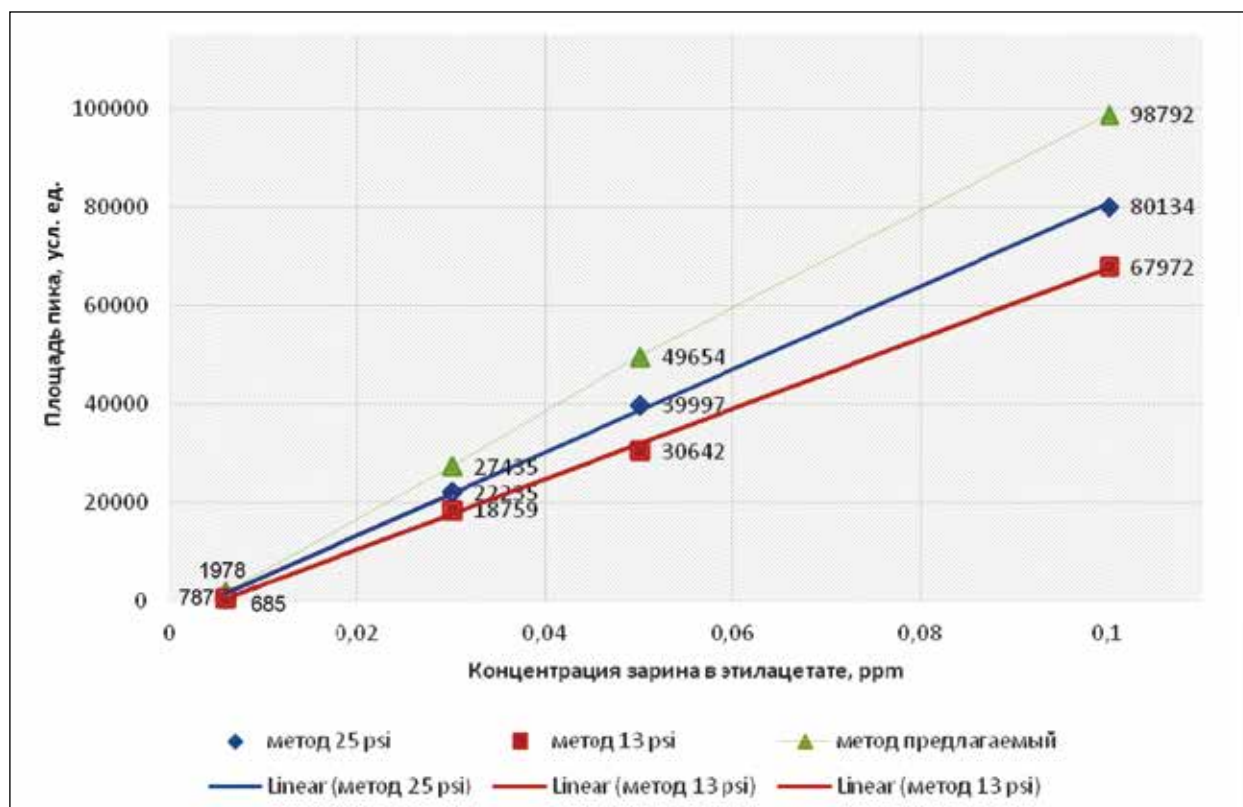


Рисунок 8 – Сравнительный анализ результатов определения зарина в пробах воды масс-спектрометрическим детектированием

Относительная погрешность измерений концентрации зарина в рассматриваемом диапазоне не превышает 9 %.

При этом контроль точности (погрешности) результатов измерений концентраций зарина в диапазоне от $1,00 \times 10^{-4}$ до $6,00 \times 10^{-6}$ мг/мл (по ГР) показал гарантированное соблюдение требования (5), а при анализе проб воды с концентрацией зарина ниже 3×10^{-5} мг/мл были получены более стабильные результаты с пиками, соответствующими требованиям по соотношению сигнал/шум.

$$|C_{гр} - C_{сп}| \leq K_{абс}, \quad (5)$$

где $C_{гр}$ – значение содержания зарина в ГР, мг/мл;

$C_{сп}$ – результат анализа ГР (среднее арифметическое результатов двух параллельных определений), мг/мл;

$K_{абс}$ – абсолютное значение норматива контроля точности (погрешности), мг/мл, рассчитывается по соотношению (6).

$$K_{абс} = 0,01 \times K \times C_{гр}, \quad (6)$$

где K – норматив контроля точности (погрешности) для методики, равный 42 %.

Также установлено, что увеличение объема вводимой пробы, например, от 1 до 5 мкл с целью увеличения чувствительности способа, приводит к незначительному увеличению ВУ зарина в хроматографической колонке, при этом происходит перегрузка капиллярной колонки, наблюдается размытие переднего фронта пика (передняя часть пика более пологая, чем задняя), происходит уменьшение отклика ПФД. Этим подтверждены результаты ранее проведенных исследований⁹. В целях более точной воспроизводимости результатов экспериментов целесообразно вводить неизменный объем пробы в течение всей серии экспериментов.

Проверка результатов работы другими методами исследования

В целях соблюдения требований, предъявляемых к аналитическим исследованиям по программе ОЗХО, результаты анализов, полученных пламенно-фотометрическим детектированием, проверены дополнительно масс-спектрометрическим детектированием.

⁹ Гончаров В.М. Экспресс-метод газохроматографического анализа токсичных химикатов. Дис. ... канд. хим наук. М.: ВАХЗ, 2004.

Результаты масс-спектрометрического исследования проб воды, зараженных заринном, подтвердили достоверность выводов по результатам пламенно-фотометрического детектирования (таблица 4, рисунки 7 и 8). Они свидетельствуют о том, что при масс-спектрометрическом детектировании предлагаемый способ определения зарины в пробах воды более чувствителен по сравнению с предыдущими двумя от $1,23$ (в концентрациях 3×10^{-5} – 1×10^{-4} мг/мл) до $2,69$ раза (в концентрации 6×10^{-6} мг/мл).

Выводы

Основные отличия предлагаемого способа детектирования зарины в пробах воды, обеспечивающие более высокую чувствительность ПФД, заключаются в изменении давления газа-носителя и температуры в инжекторе, применении

одноsegmentного подъема температуры в термостате, изменении потока водорода в ПФД.

Апробация предлагаемых оптимальных условий проводилась при газохроматографическом определении зарины в пробах воды в ходе профессиональных тестов по программе ОЗХО, исследовании арбитражных проб, выполнении научно-исследовательских работ и проведении национальной аккредитации Лаборатории химико-аналитического контроля 27 НЦ МО РФ.

Условия, выработанные в ходе определения зарины и обеспечившие более высокую чувствительность ПФД, могут успешно использоваться при проведении газохроматографических исследований с пламенно-фотометрическим детектированием любых фосфорорганических химикатов.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Список источников

1. Количественный анализ хроматографическими методами / Под ред. Кэц Э. Пер. с англ. М. 1990.
2. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
3. Барабанов М.С., Васильев А.Д., Денисенцев С.А. и др. Сирийский рубеж / Под ред. Шеповаленко М.Ю. М. 2016.
4. Ковтун В.А., Голипад А.Н., Мельников А.В. и др. Химический терроризм как силовой инструмент проведения внешней политики США и стран Запада // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Т. 1, № 2. С. 3–13.
5. Ковтун В.А., Колесников Д.П., Супотницкий М.В., Шило Н.И. Сирийская химическая война // Вестник войск РХБ защиты. 2018. Т. 2, № 3. С. 7–37.
6. Другов Ю.С., Родин. А.А. Пробоподготовка в

экологическом анализе: практическое руководство. 3-е изд. доп. и перераб. М. 2009.

7. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag. Berlin. 1967.

8. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Под ред. Сиггиа С. Пер. с англ. Орловского С.А. под ред. Березкина В.Г. М. 1974.

9. Отто М. Современные методы в аналитической химии (в 2 томах). Том 2. М. 2004.

10. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды. Органические примеси. СПб. 2000.

11. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Болдырева И.В. СПб: ЦОП «Профессия», 2014. 320 с.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Игнатъев Владимир Алексеевич. Старший научный сотрудник отдела, канд. воен. наук, доцент.

Петракова Лидия Васильевна. Научный сотрудник отдела.

Понсов Михаил Александрович. Старший научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, доцент.

Родионов Александр Анатольевич. Старший научный сотрудник отдела, канд. техн. наук, профессор АВН.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru
Контактное лицо: Игнатъев Владимир Алексеевич; 27nc_1@mil.ru

Search for Optimal Parameters for Gas Chromatographic Complex When Determining Sarin in Water Samples by Flame Photometric Detection Method

V.A. Ignatyev, L.V. Petrakova, M.A. Ponsov, A.A. Rodionov

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation

Sarin is considered to be an instrument for chemical terror by the extremist organizations due to the availability of technologies and components for its production. This fact became evident after the use of sarin by several members of the extremist organization «Aum Shinrikyo» for air infection of the capital's subway in 1995 in Japan and by ISIL bands in Syria in 2013. Because of its physical and chemical properties, as well as its ability to be dissolved in water in any ratios, sarin can infect water sources for the long period of time. But the sensitivity of flame photometric detectors (FPD) is not always sufficient for the analysis of water samples for the presence of sarin, its precursors and products of destruction, especially in cases of necessity to detect the concentrations less than 0,03 ppm (3×10^{-5} mg/ml). We have found out that higher sensitivity of the detector can be achieved in case of the increase of the gas carrier (helium) pressure in the injector up to 25 psi, and the temperature – to 250 °C, single-segment temperature rise in the thermostat with a speed of 10 °C/min from 40 °C (1 min) to 280 °C (5 min) at a hydrogen stream in PFD – 75 ml/min, air – 100 ml/min, helium – 60 ml/min. In comparison with the initial method, the offered one is more sensitive in case of sarin concentration in water in the range from 6×10^{-6} to 1×10^{-4} mg/ml to 1,7 times. The approbation of the offered optimal parameters was carried out during the gas chromatographic detection of sarin in water samples during the OPCW Proficiency Tests, during the analysis of arbitration samples, during the scientific research and the obtaining of national accreditation of the Laboratory of Chemical Analytical Control of the 27 Scientific Centre of the Ministry of Defence of the Russian Federation. These parameters can be used successfully during the studies of any organophosphorous chemicals by GC analysis with flame photometric detection.

Keywords: retention time; gas chromatograph; mass concentration measurement technique; single-segment (two segment) temperature rise; flame photometric detection; thermostat; chromatographic peak; sensibility.

For citation: Ignatyev V.A., Petrakova L.V., Ponsov M.A., Rodionov A.A. Search for Optimal Parameters for Gas Chromatographic Complex When Determining Sarin in Water Samples by Flame Photometric Detection Method // *Journal of NBC Protection Corps*. 2019. V. 3. № 3. P. 203–216. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-203-216>

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board.

References

1. Quantitative analysis using chromatographic techniques / Ed. E. Katz. Transl. from Engl. Moscow, 1990 (in Russian). Original: Quantitative analysis using chromatographic techniques, Katz, E., Ed., Chichester: Wiley, 1987.
2. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
3. Barabanov M.S., Vasilyev A.D., Denisentsev S.A. et al. Syrian milestone / Ed. Shapovalenko M.Yu. Moscow, 2016 (in Russian).

4. Kovtun V.A., Golipad A.N., Melnikov A.V. et al. Chemical Terrorism as a Coercive Instrument of Foreign Policy of the US and the West // Journal of NBC Protection Corps. 2017. V. 1, № 2. P. 3–13 (in Russian).
5. Kovtun V.A., Kolesnikov D.P., Supotnitskiy M.V., Shilo N.I. Syrian «Chemical War» // Journal of NBC Protection Corps. 2018. V. 2, № 3. P. 7–37 (in Russian).
6. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Sample preparation in the environmental analysis: manual. 3 ed., enl. and rev. Moscow. 2009 (in Russian).
7. Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Band 1. Deutscher Militärverlag. Berlin. 1967.
8. Instrumental methods of organic functional group analysis / Ed. Siggia S. Transl. from Engl. / Eds. Orlovskiy S.A., Berezkin V.G. Moscow. 1974 (in Russian). Original: Instrumental methods of organic functional group analysis / Ed. Siggia S. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience. 1972.
9. Otto M. Modern methods in analytical chemistry (in 2 vols.). V. 2. Moscow. 2004 (in Russian).
10. Soniassi R., Sandra P., Schlett K. Analysis of water. Organic impurities. SPb. 2000 (in Russian).
11. Prichard E., Barwick V. Quality assurance in analytical chemistry. Transl. from Engl. / Ed. Boldyrev I.V. SPb. 2014 (in Russian). Original: Prichard E., Barwick V. Quality assurance in analytical chemistry. Wiley-Interscience, 2007.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation.

Vladimir Alekseyevich Ingatyev. Senior Researcher of the Department. Candidate of Military Sciences, Associate Professor.

Lidia Vasilyevna Petrakova. Researcher of the Department.

Mikhail Aleksandrovich Ponsov. Senior Researcher of the Department. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Aleksandr Anatolyevich Rodionov. Senior Researcher of the Department. Candidate of Technical Sciences, Professor of the Academy of Military Sciences.

Contact information for all authors: 27nc_1@mil.ru

Contact person: Vladimir Alekseyevich Ingatyev; 27nc_1@mil.ru