



УДК 543.062

ГХ-МС/МС определение монобутилолова и монофенилолова в морской воде

© 2021 Абакумова Д.Д., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3770

Предложен способ определения монобутилолова и монофенилолова в морской воде, включающий дериватизацию исследуемых соединений тетраэтилборатом натрия, экстракцию дериватов гексаном и анализ методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Оптимизацию условий получения производных проводили варьированием pH системы, концентрации NaBEt_4 и времени протекания реакции. Установили, что при pH системы 4, 2% концентрации NaBEt_4 и времени протекания реакции 10 мин, обеспечивается полнота образования производных исследуемых оловоорганических соединений. При изучении влияния экстрагента и времени экстракции на степени извлечения аналитов установили, что 2 см³ гексана при времени экстракции 2 мин обеспечивают количественное извлечение аналитов. Определение аналитов проводили методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии в режиме мониторинга выбранных реакций для достижения высокой чувствительности определения, при этом использовали 3 MRM перехода для каждого соединения (один – для количественной оценки, а два других – в качестве подтверждающих), что приводит к увеличению селективности масс-спектрометрического детектирования. В оптимизированных условиях пробоподготовки и инструментального детектирования достигли пределы обнаружения 0.3 нг/дм³ и линейного диапазона в области 1-100 нг/дм³. Учет влияния матричных компонентов на результаты определения целевых аналитов проводили с использованием внутреннего стандарта – тетрабутилолова. Апробацию предложенного способа проводили на предварительно законсервированных уксусной кислотой образцах морской воды Азовского моря (ст. Голубицкая) и Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал). В анализируемых образцах морской воды, имеющих соленость 6 и 18‰, содержания исследуемых оловоорганических соединений оказались ниже предела их обнаружения. Для оценки матричных эффектов в образцы вводили добавки стандартных образцов на трех уровнях концентраций (низкая, средняя, высокая). В результате обработки полученных результатов выяснили, что влияние матричных компонентов на результаты определения незначительны.

Ключевые слова: оловоорганические соединения, морская вода, дериватизация, жидкость-жидкостная экстракция, ГХ-МС/МС.

Введение

Оловоорганические соединения (ООС) широко используются в качестве инсектицидов, фунгицидов, консервантов, противообрастающих покрытий, а также в качестве термостабилизаторов и светостабилизаторов в изделиях из ПВХ, что приводит к их последующему попаданию в почвы, воды, донные отложения и биоту [1, 2].

Способность ООС к депонированию и пагубному воздействию на нервную, эндокринную и репродуктивную системы повлекли за собой введение в ряде стран нормативно-правовых актов, запрещающих или определяющих их применение [3].

Биологические эффекты воздействия ООС на живые организмы зависят как от природы, так и от количества функциональных групп, связанных с катионом олова [4, 5]. Максимальная токсичность

характерна для тризамещенных соединений, меньшее воздействие обуславливает наличие монооловоорганических соединений, а неорганические формы олова считаются малотоксичными [6, 7]. На сегодняшний день большинство исследований посвящено определению наиболее опасных трибутилолова и трифенилолова [5, 8], однако определение монобутилолова (МВТ) и монофенилолова (МРТ) имеет не меньшее значение для оценки распределения ООС.

В морской среде они адсорбируются на взвешенных органических частицах и могут накапливаться в донных отложениях, подвергаясь при этом фотолитической, химической и биологической деградации, скорость которой зависит от pH, общего содержания органических веществ и растворенного кислорода, солености, температуры, размера частиц и других факторов окружающей среды [8].

Большинство методик определения ООС в пробах водных объектов включают стадии экстракции и предварительного концентрирования перед анализом с использованием методов газовой (ГХ) или высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии [9]. ГХ наиболее часто используется благодаря более высокой разрешающей способности и возможности использования различных способов детектирования [10].

Принимая во внимание высокую полярность ООС с одной-тремя функциональными группами и их термолабильность, необходимым этапом пробоподготовки при проведении газохроматографического определения данных соединений, является дериватизация [11]. Среди известных подходов получения летучих производных ООС наибольшее распространение получили применение гидридной генерации тетрагидроборатом натрия (NaBH_4), алкилирование с использованием реактива Гриньяра и этилирование с помощью тетраэтилбората натрия (NaBEt_4) [10].

Наибольшее распространение получило применение в качестве дериватирующего агента тетраэтилбората натрия, обладающего рядом преимуществ, среди которых наиболее значимыми являются возможность протекания реакции в водной среде, простота и высокая эффективность дериватизации [4, 7, 12-14].

Извлечение дериватов ООС проводят с использованием жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) неполярными растворителями, такими как дихлорметан, гексан и толуол, либо с применением твердофазной микроэкстракции [7].

Таким образом, целью настоящей работы является разработка простого и высокочувствительного способа определения монобутилолова и монофенилолова методом газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ГХ-МС/МС) в морской воде.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Для выполнения исследований использовали стандартные образцы монобутилолова трихлорида (95%) (Sigma-Aldrich), монофенилолова трихлорида (98%) (Sigma-Aldrich), тетрабутилолова (ТеВТ, 93%) (Sigma-Aldrich), тетраэтилбората натрия (97%) (Sigma-Aldrich); гелий высокой чистоты (высший сорт), гексан (о.с.ч.) (ЭКОС-1), метанол (о.с.ч.) (Вектон), ледяную уксусную кислоту (х.ч.) (Вектон), гидроксид натрия (х.ч.) (НеваРеактив), натрий серноокислый безводный (х.ч.) (Вектон), натрий хлористый (х.ч.) (Вектон), магний хлористый 6-водный (НеваРеактив), кальций хлористый безводный (х.ч.) (Вектон), калий хлористый (х.ч.) (Вектон), натрий углекислый кислый (ч.д.а.) (Вектон), борную кислоту (х.ч.) (Вектон) Все растворы готовили с использованием деионизованной воды.

Головной модельный раствор морской воды с соленостью 33‰ для учета матричных эффектов готовили путем растворения 22.00 г NaCl ; 9.70 г MgCl_2 6-водного; 3.70 г безводного Na_2SO_4 ; 1.00 г безводного CaCl_2 ; 0.65 г KCl ;

0.20 г NaHCO_3 и 0.023 г H_3BO_3 в 1.0 дм³ деионизованной воды [15]. Модельные растворы с соленостью 6% (вода Азовского моря) и 18% (поверхностная вода Черного моря) готовили путем разбавления деионизованной водой головного раствора модельной морской воды.

Приборы и оборудование. Определение соединений проводили с использованием системы, состоящей из газового хроматографа Thermo Trace 1310 (Thermo Scientific, США) и тройного квадрупольного масс-спектрометра Thermo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific, США) с источником электронной ионизации, оснащенной автоматическим дозатором проб TriPlus RSH (Thermo Scientific, США) и программным обеспечением Thermo Xcalibur 2.2. Для разделения аналитов использовали капиллярную колонку Thermo TraceGOLD TG-1MT (60 м×0.25 мм, 0.25 мкм) со следующей температурной программой: 90°C (2 мин)→290°C (6°C/мин), плато при 290°C (5 мин) и скоростью потока газ-носителя (гелия) 1 см³/мин. Режим ввода пробы – без деления потока, температура источника ионов – 220°C, температура переходной линии – 270°C, температура инжектора – 270°C, ток эмиссии – 50 мкА, диапазон сканирования масс – 50-350 Да.

Приготовление стандартных растворов. Для приготовления головных стандартных растворов аналитов растворяли 0.1 г исследуемых соединений в 10 см³ метанола. Градуировочные растворы готовили последовательным разбавлением головных растворов в диапазоне концентраций 1-100 нг/дм³. Раствор внутреннего стандарта фиксированной концентрации (50 нг/дм³), а также растворы контроля качества готовили отдельно в метаноле.

Исследуемые образцы. Для апробации методики использовали образцы морской воды Азовского моря (ст. Голубицкая) и Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал). Отобранные образцы консервировали уксусной кислотой и хранили до анализа при температуре -18°C.

Подготовка образцов к анализу. Пробоподготовку градуировочных растворов и реальных образцов проводили по оптимизированной процедуре: 100 см³ анализируемого раствора переносили в делительную воронку, устанавливали рН 4 ацетатным буферным раствором, добавляли раствор NaBEt_4 и внутренний стандарт ТеВТ фиксированной концентрации, тщательно перемешивали и выдерживали, затем проводили экстракцию гексаном, полученный экстракт осушали безводным Na_2SO_4 и анализировали.

Обсуждение результатов

Определение исследуемых ООС проводили в режиме мониторинга выбранных реакций. Переходы, использованные для качественного и количественного анализа, приведены в таблице 1.

Процедура получения производных ООС с использованием NaBEt_4 является относительно простой, при этом полнота протекания реакции в основном определяется тремя факторами: кислотностью раствора, концентрацией NaBEt_4 и временем протекания реакции.

При оптимизации условий определения ООС, оценивали влияние рН системы на полноту протекания реакции дериватизации. Согласно литературным данным при определении ООС с применением в качестве дериватирующего агента тетраэтилбората натрия [12-14] наиболее часто используется ацетатный буферный раствор, а рН варьируется от 4 до 5.5 ед. рН.

На рис. 1а представлена зависимость полноты протекания реакции от рН водной фазы в диапазоне 3.8-6.0 в следующих условиях: концентрация NaBEt_4 – 2%, время дериватизации – 10 мин, объем экстрагента – 5 см³.

Из полученных данных видно, что наибольшие площади пиков для исследуемых соединений наблюдаются при рН 4.

Кроме того, была проведена оценка влияния концентрации дериватирующего агента и времени дериватизации на

Таблица 1. Условия ГХ-МС/МС определения исследуемых соединений
 Table 1. Conditions for the GC-MS/MS determination of the studied compounds

Ана-лит	Время удерживания, мин	Ион- предше- ственник, m/z	Ион- про- дукт, m/z	Энергия соударе- ний, эВ	Структурная фор- мула детектируе- мого соединения
МВТ	26.45	303	197	20	
		197	120	20	
		275	197	15	
МРТ	18.60	227	121	20	
		197	120	20	
		255	197	25	
ТеВТ*	22.55	291	235	5	
		291	179	10	
		179	123	5	

*внутренний стандарт

степень протекания реакции. Содержа- ние NaBEt_4 варьировали от 1 до 5% (рис. 1б), а время дериватизации в диапа- зоне 1-20 мин (рис. 1в).

Достаточное время для полной дерива- тизации аналитов составило от 10 мин, а концентрация NaBEt_4 2% и больше обес-

печивала получение максимального сиг- нала, после чего аналитический сигнал выходил на плато.

Помимо оптимизации факторов, влия- ющих на полноту дериватизации, был установлен оптимальный объем экстра- гента, количество и время экстракций, позволяющие достичь максимальные сте-

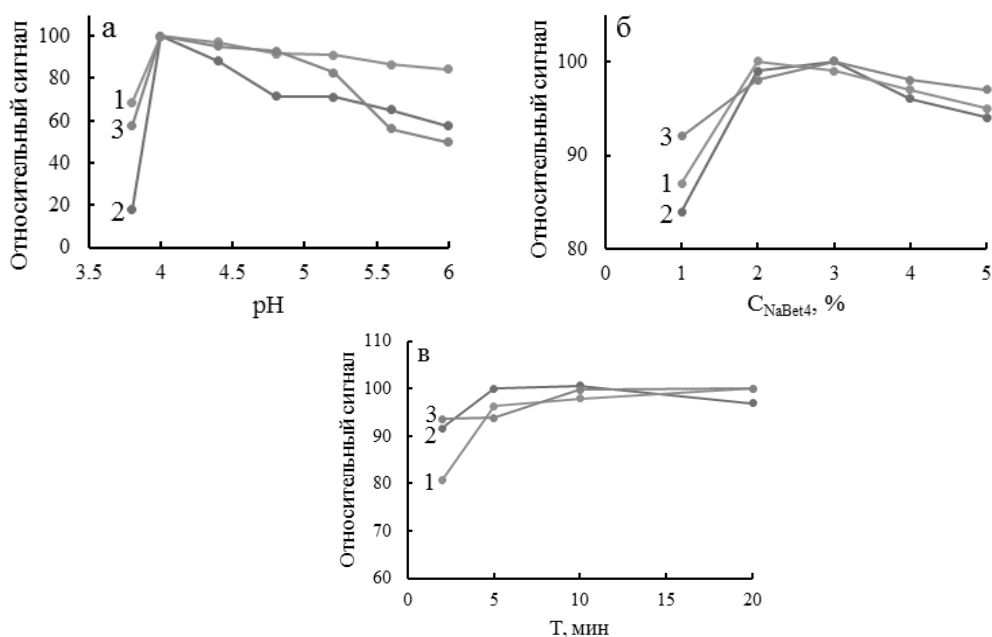


Рис. 1. Влияние (а) pH системы, (б) концентрации NaBEt_4 (в) времени на полноту дериватизации ООС – МВТ (1), ТеВТ (2), МРТ (3)

Fig. 1. Effect of (a) system pH, (b) NaBEt_4 concentration, and (c) time of the complete derivatisation of organotin compounds: MBT (1), TeVT (2), and MPT (3)

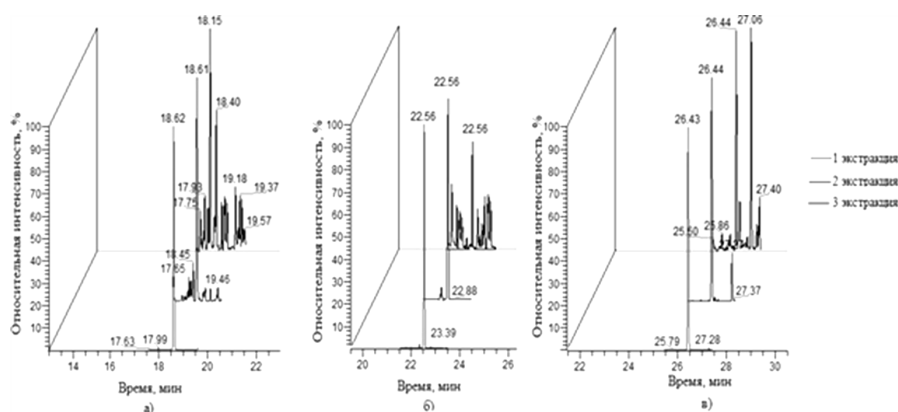


Рис 2. Влияние количества экстракций на извлечение аналитов – МРТ (а), ТеВТ (б), МВТ (в)

Fig. 2. Effect of the number of extractions on the degree of extraction of analytes: MPT (a), TeBT (b), and MBT (c)

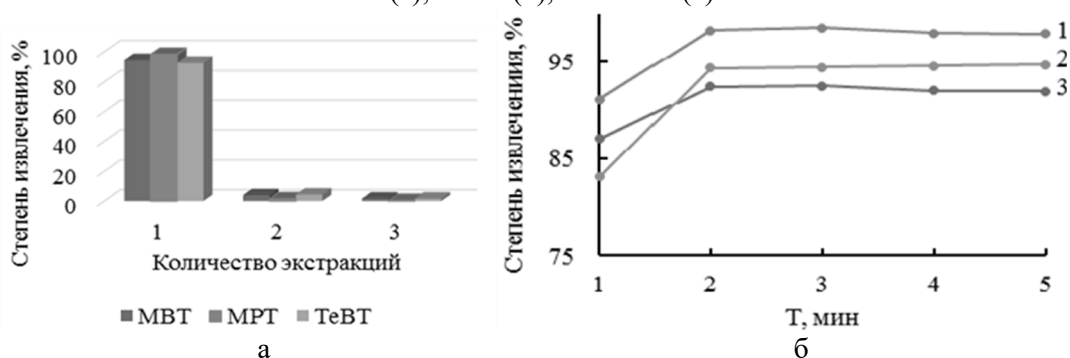


Рис. 3. Влияние (а) объема гексана, (б) времени экстракции на степени извлечения аналитов – МРТ (1), МВТ (2), ТеВТ (3)

Fig. 3. Influence of (a) the volume of hexane and (b) the extraction time on the degree of extraction of analytes: MPT (1), MBT (2), and TeVT (3)

пени извлечения аналитов. В качестве экстрагента выбран гексан, поскольку он обеспечивает более легкое и быстрое разделение фаз по сравнению с дихлорметаном, пентаном и изооктаном [7]. Кроме того, более высокая плотность дихлорметана по сравнению с водой затрудняет извлечение органической фазы в экстракционном сосуде. Из-за того, что гексан относительно летуч, существует вероятность влияния потерь при его испарении на точность результатов. Решением данной проблемы является использование внутреннего стандарта.

Для установления объема растворителя, обеспечивающего достаточные степени извлечения исследуемых аналитов, экстрагировали модельные растворы, содержащие исследуемые соединения на уровне 100 нг/дм^3 , различными количествами гексана (рис. 2 и 3а). После

нахождения оптимального объема экстрагента, устанавливали требуемое время экстракции (рис. 3б).

Как видно из рис. 2 и 3, максимальное извлечение происходит уже при экстракции аналитов 2 см^3 гексана и после 2 мин перемешивания. Извлечение ООС оценивали путем ступенчатой экстракции стандартных растворов и анализа каждой порции экстракта. Степень извлечения для МВТ и МРТ после однократной экстракции составила 94.4 и 98.2%, соответственно, что демонстрирует возможность проведения однократной экстракции образцов 2 см^3 гексана в течение 2 мин.

Построение градуировочных зависимостей проводили в оптимизированных условиях путем анализа модельных образцов, содержащих МВТ и МРТ в диапазоне $1\text{-}100 \text{ нг/дм}^3$. Использование тетра

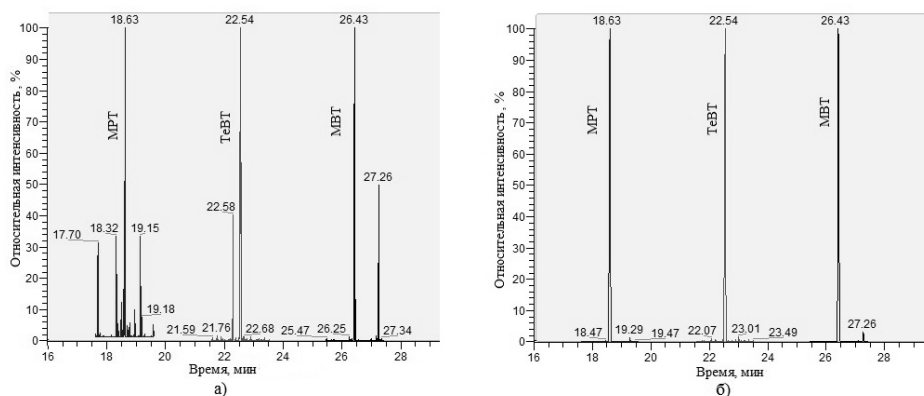


Рис. 4. Масс-хроматограммы исходного образца морской воды Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал) (а) и с добавкой 30 нг/дм³ определяемых ООС (б)
 Fig. 4. Mass chromatograms of the original seawater sample from the Black Sea (Novorossiysk, grain terminal) (a) and with the addition of 30 ng/dm³ of detectable organotin compounds (b)

бутилолова в качестве внутреннего стандарта предполагает отсутствие этого оловоорганического соединения в анализируемых объектах для исключения возможности получения заниженных результатов определения целевых соединений. Полученные коэффициенты аппроксимации превысили 0.99 для обоих соединений. Пределы обнаружения оценивали по соотношению сигнал/шум (S/N)=3, и они составили 0.3 нг/дм³ для

обоих аналитов, в то время как пределы определения (S/N=10) находились на уровне 1.0 нг/дм³.

С учетом полученных данных по оптимизации условий определения ООС проводили анализ модельных растворов морской воды с соленостью 6 и 18%, а также реальных образцов Азовского и Черного морей. Правильность определения подтверждали методом «введено-найдено», для этого в анализируемые образцы вод

Таблица 2. Результаты определения ООС в модельных растворах и реальных образцах Азовского и Черного морей (n=5, P=0.95)

Table 2. Results of the determination of organotin compounds in model solutions and real samples from the Azov Sea and the Black Sea (n=5, P=0.95)

Образец	Введено, нг/дм ³	Найдено, нг/дм ³	
		MBT	MPT
Модельный раствор морской воды с соленостью 6‰	0	<1.0	<1.0
	5	4.6±0.9	4.6±1.0
	30	26±5	27±5
	75	67±14	65±12
Модельный раствор морской воды с соленостью 18‰	0	<1.0	<1.0
	5	4.7±0.9	4.6±0.9
	30	25±5	26±5
	75	67±13	68±14
Азовское море (ст. Голубицкая)	0	<1.0	<1.0
	5	4.5±0.9	4.5±0.9
	30	26±5	27±6
	75	66±13	68±14
Черное море (г. Новороссийск, зерновой терминал)	0	<1.0	<1.0
	5	4.4±0.9	4.5±0.9
	30	26±5	27±5
	75	68±14	67±14

вводили добавки ООС с концентрациями 5, 30 и 75 нг/дм³. На рис. 4 представлены масс-хроматограммы исследуемого образца морской воды Черного моря (г. Новороссийск, зерновой терминал) без добавки и с добавкой 30 нг/дм³ определяемых ООС. Полученные результаты, представленные в табл. 2, позволяют сделать вывод об отсутствии матричного влияния на правильность и точность проведения анализа по подобранной схеме.

Заключение

Разработан способ определения монобутилолова и монофенилолова в образцах морской воды с различной соленостью. Оптимизированы параметры, влияющие на полноту протекания дериватизации и эффективность экстракции оловоорганических соединений в образцах морских вод.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 20-43-235001 р. Наставник Краснодар Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Список литературы/References

1. Wahlen R., Wolff-Briche C., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, Vol. 377, No 1, pp. 140-148.
2. Abraham M., Westphal L., Hand I., Lerz A. et al., *Marine Pollution Bulletin*, 2017, Vol. 121, No 1-2, pp. 404-410.
3. Batista-Andrade J.A., Caldas S.S., Batista R.M., Castro I.B. et al., *Environmental Pollution*, 2017, Vol. 243, pp. 243-252.
4. Cole R.F., Mils G.A., Parker R., Bolam T. et al., *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, Vol. 8, pp. 1-11.
5. Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Gatidou G., Morabito R. et al., *Water Air and Soil Pollution*, 2007, Vol. 181, No 1-4, pp. 201-210.
6. Yu Z.H., Jing M., Wang G., Qiu H.-M. et al., *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, Vol. 36, No 4, pp. 1035-1039.
7. Al-Shatri M.A., Nuhu A.A., Basheer C., Alarfaj A. et al., *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, Vol. 5, No 5, pp. 948-954.
8. Anastasiou T.I., Chatzinikolaou E., Mandalakakis M., Arvanitidis C., *Science of The Total Environment*, 2016, Vol. 569, pp. 1315-1329.
9. Rodríguez-Cea A., Rodríguez-González P., Cardona N.F., Mares J.L.A. et al., *Journal of Chromatography A*, 2015, Vol. 1425, pp. 265-272.
10. Xiao Q., Hu B., He M., *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol. 1211, No 1-2, pp. 135-141.
11. Noventa S., Barbaro J., Formalewicz M., Gion C et al., *Analytica Chimica Acta*, 2015, Vol. 858, pp.66-73.
12. Bishop D.P., Hare D.J., de Grazia A., Fryerd F. et al., *Analytical Methods*, 2015, Vol. 7, No 12, pp. 5012-5018.
13. Kurihara R., Rajendran R.B., Tao H., Yamamoto I. et al., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, Vol. 26, No 4, pp. 647-654.
14. Camino-Sánchez F.J., Zafra-Gómez A., Oliver-Rodríguez B., Ruiz-Naranjo I. et al., *Journal of Chromatography A*, 2012, Vol. 1263, pp. 14-20.
15. GOST 31960–2012 Voda. Metody opredelenija toksichnosti po zamedleniju rosta morskikh odnokletochnykh vodoroslej *Phaeodactylum tricorutum* Bohlin i *Skeletonema costatum* (Greville). Moscow, Standartinform Publ., 2014, 40 p.

GC-MS/MS determination of monobutyltin and monophenyltin in seawater

© 2021 Abakumova D.D., Temerdashev A.Z., Dmitrieva E.V.

Kuban State University, Krasnodar

The article proposes a method for the determination of monobutyltin and monophenyltin in seawater, including derivatisation of the studied compounds with sodium tetraethylborate, extraction of the derivatives with hexane, and analysis by gas chromatography with tandem mass spectrometric detection. The derivatisation conditions were optimised by changing the pH of the system, the NaBEt₄ concentration, and the reaction time. It was found that with a system pH of 4, a NaBEt₄ concentration of 2%, and a reaction time of 10 min, the derivatives of the studied organotin compounds were completely formed. When studying the effect of extractant and extraction time on the analyte extraction rates, we found that 2 cm³ of hexane at an extraction time of 2 min ensured quantitative extraction of the analytes. The analytes were determined by gas chromatography-mass spectrometry, monitoring selected reactions to achieve high detection sensitivity. We used 3 MRM transitions for each compound (one for a quantitative assessment and two others as confirmatory data) to increase the selectivity of mass spectrometric detection. Under optimised conditions of sample preparation and instrumental detection, we reached the detection limit of 0.3 ng/dm³ and a linear range of 1-100 ng/dm³. The influence of matrix components on the results of determining the target analytes was considered using an internal standard, tetrabutyltin. We tested the proposed method on seawater samples from the Azov Sea (the village Golubitskaya) and the Black Sea (Novorossiysk, grain terminal) pre-conserved with acetic acid. In the analysed seawater samples with salinity values of 6 and 18 ‰, the content of the studied organotin compounds was below the detection limit. To assess the matrix effects, additions of standard samples were introduced into the samples at three concentration levels (low, medium, high). The results showed that the influence of the matrix components on the determination results was negligible.

Keywords: organotin compounds, seawater, derivatisation, liquid-liquid extraction, GC-MS/MS.

Абакумова Дарья Дмитриевна – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Темердашев Азамат Зауалевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Дмитриева Екатерина Владимировна – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Abakumova Daria D. – Ph.D. student, analytical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: abakumova.dd@gmail.com

Temerdashev Azamat Z. – Ph. D. (chemistry), associate prof., department of analytical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: temerdashevaz@gmail.com

Dmitrieva Ekaterina V. – Ph.D. student, analytical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: cathe-rine.dmitrieva@outlook.com