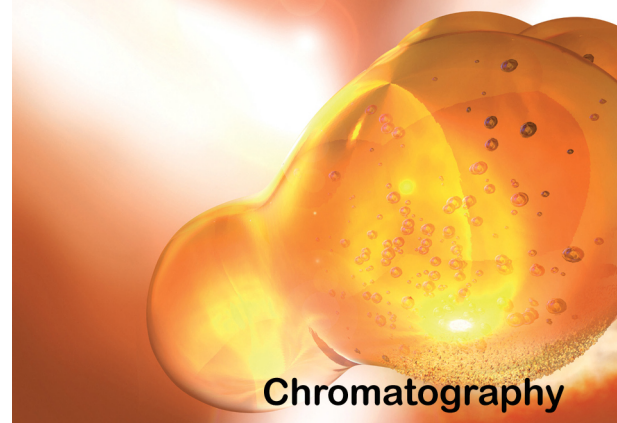


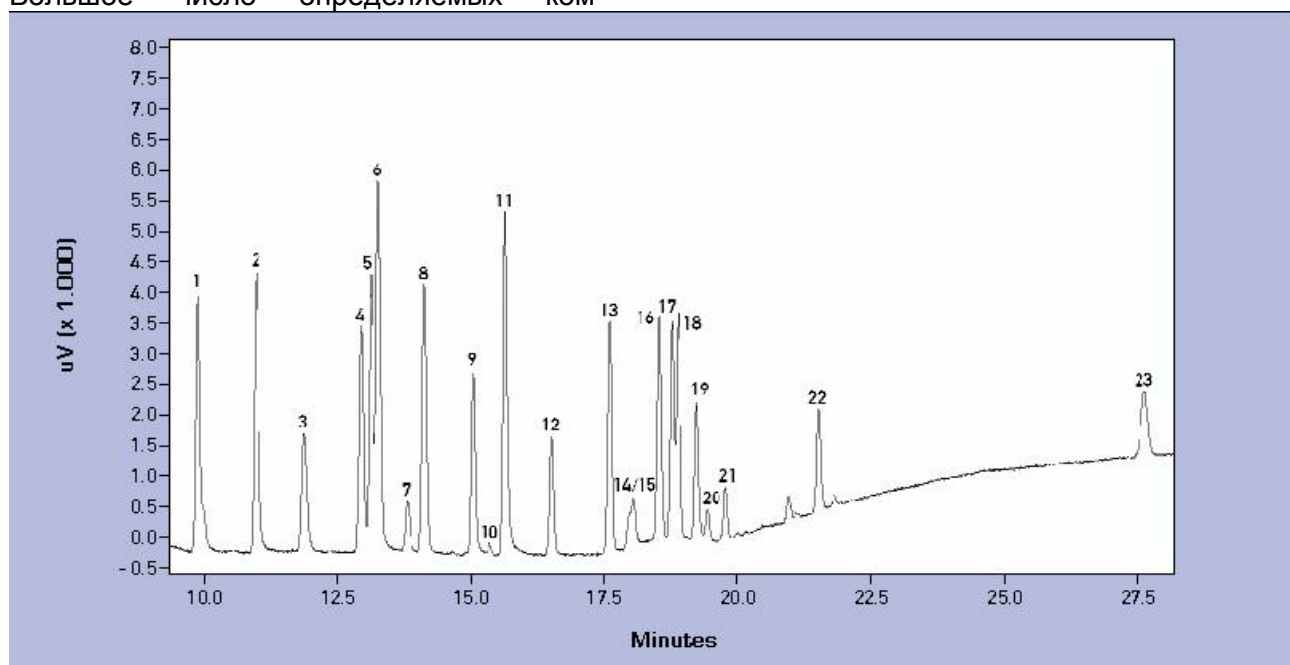
# Application Note

## Быстрый газохроматографический анализ хлорорганических пестицидов с использованием детектора электронного захвата ECD-2010



Определение пестицидов в питьевой воде, объектах окружающей среды и пищевой продукции остается одним из приоритетных направлений прикладной аналитической химии. В настоящее время общеупотребительным методом анализа содержания хлорорганических пестицидов является газовая хроматография (ГХ) с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ) и капиллярной колонки. Большое число определяемых ком-

понентов обуславливает продолжительное время анализа при использовании стандартных капиллярных колонок и традиционных режимов анализа. Так, например, при анализе стандартной смеси из 23 хлорорганических пестицидов с использованием 30-метровой капиллярной колонки с метилсиликоновой неподвижной фазой время анализа составляет порядка 30 минут (рис. 1).



**Рис. 1.** Хроматограмма смеси 23 хлорорганических пестицидов на колонке RTX-5 (30 м \* 0.25 мм ID \* 0.25 мкм). Условия хроматографирования: начальное давление газа носителя (N<sub>2</sub>) на входе в колонку – 77 кПа, соответствует линейной скорости 23 см/с; температурная программа: 100°C, 50°C/мин до 170°C, 5°C/мин до 220°C, 10°C/мин до 260°C, 20°C/мин до 280°C; объем вводимого образца – 1 мкл в режиме работы инжектора без деления потока. Время удерживания для р,р-DDD составляет ~ 21 мин.

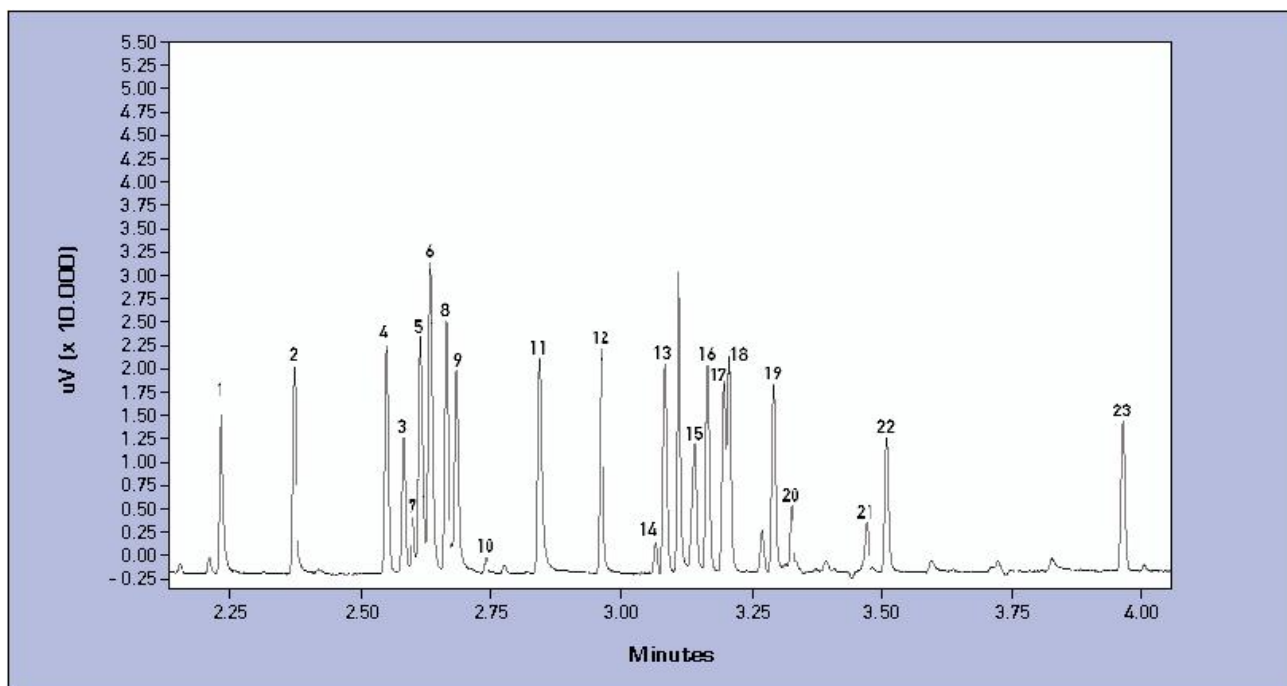
Для сокращения времени анализа при сохранении требуемой эффективности наиболее перспективным представляется использование быстрой газовой хроматографии (БГХ) на узких капиллярных колонках [1]. Поскольку полная ширина на половине высоты хроматографического пика (FWHM) при быстрой хроматографии может составлять порядка 0,5 с [2], это

обуславливает использование детектора с минимально возможным мертвым объемом и постоянной времени [3]. Газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 позволяет варьировать постоянную времени и частоту сбора данных (мин. 4 мс и макс. 250 Hz, соответственно) для всех детекторов. Электронная система контроля потоков газа-носителя и

детекторных газов позволяет проводить анализ при высоких значениях давления газа-носителя на входе в колонку (до 970 кПа). Все это делает GC-2010 идеальным прибором для осуществления быстрой газовой хроматографии. Хотя большинство существующих публикаций описывает быструю ГХ с использованием пламенно-ионизационных или пламенно-фотометрических детекторов, в настоящей публикации рассматривается вариант БГХ с детектором электронного захвата.

Анализ стандартной смеси 23 хлорорганических пестицидов проводился на узкой капиллярной колонке CPSil-8 (Methyl 5% Phenyl Polysiloxane) длиной 9 м с внутренним диаметром 0,1 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,1 мкм при помощи газового

хроматографа Shimadzu GC-2010 с детектором электронного захвата. Постоянная времени детектора составляла 20 мс, а частота сбора данных – 63 Hz. В качестве газа-носителя использовали водород, начальное давление которого на входе в колонку составляло 324 кПа. Температуру термостата поддерживали в течение 1 мин на уровне 80°C, далее температуру повышали со скоростью 60°C до 280°C и выдерживали на этом уровне в течение 3 мин. Средняя линейная скорость газа-носителя составляла 100 см/с в течение всего анализа. Анализ проводили в режиме работы инжектора с делением потока (40 : 1), объем вводимой пробы составлял 1 мкл.



**Рис. 2.** Быстрый газохроматографический анализ смеси 23 хлорорганических пестицидов (ввод 1 мкл образца в режиме с делением потока (40 : 1); газ-носитель – водород (100 см/мин); температурный режим: 60°C, 1 мин, 60°C/мин до 280°C, 3 мин; расход дополнительного (make up) газа детектора электронного захвата – 80 мл/мин; постоянная времени детектора – 20 мс, скорость сбора данных – 16 мс).

Как видно из рис. 2, время анализа в режиме быстрой газовой хроматографии сократилось по сравнению со стандартным режимом в 6-7 раз. Время удерживания для p,p-DDD составило 3,6 мин. При этом разрешение пиков заметно улучшилось по сравнению с

традиционным анализом. Соотношение сигнал/шум также улучшилось и составило для HCH 400 : 1 (200 : 1 для традиционного режима без деления потока). Предел обнаружения для HCH составил ~ 0,1 ppb

№	Пестицид	Время удерживания, с	Концентрация, ppb
1.	Pentachlorbenzol	2,33	21,3
2.	Tecnazen	2,37	22,5
3.	Benfluralin	2,58	52,8
4.	Alpha-HCH	2,548	22,1
5.	HCB	2,613	24,1
6.	Pentachloranisol	2,631	20,6
7.	Beta-HCH	2,598	20,4
8.	Lindan	2,662	28,8
9.	Delta-HCH	2,818	23,2
10.	Epsilon-HCH	2,683	1,0
11.	Pentachloranilin	2,842	26,0
12.	Heptachlor	2,96	30,4
13.	Aldrine	3,109	21,7
14.	Isobenzan	3,065	5,0
15.	Bromophosmethyl	3,139	22,6
16.	Isodrin	3,163	22,04
17.	Cis-Heptachlorepoxyd	3,196	25,0
18.	Trans-Heptachlorepoxyd	3,206	25,0
19.	Bromophosethyl	3,291	50,36
20.	Trans-Chlordan	3,325	5,0
21.	Cis-Chlordan	3,469	5,0
22.	p,p-DDD	3,508	22,4
23.	Mirex	3,961	21,84

**Таб. 1.** Состав и концентрации пестицидов в стандартной смеси.

С целью дальнейшего повышения чувствительности анализа был использован режим ввода пробы при высоком давлении без деления потока. При этом использовали колонку с более толстым слоем неподвижной фазы (10 м \* 0,18 мм \* 0,4 мкм). Начальная температура колонки была увеличена до 100°C, а линейная скорость газа-носителя – до 120 см/с. Остальные параметры остались без изменений. Результаты анализа представлены на рис. 3. Предел обнаружения для HCH, рассчитанный из соотношения сигнал/шум, для этого варианта быстрой газовой хроматографии составил около 0,01 ppb.

Для определения фосфорорганических пестицидов можно использовать режим быстрой газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором FPD-2010.

В заключение следует отметить, что использование газового хроматографа Shimadzu GC-2010 в режиме быстрой хроматографии позволяет существенно сократить время анализа пестицидов, обеспечивая при этом предел обнаружения на уровне 0,1 и 0.01 ppb (при

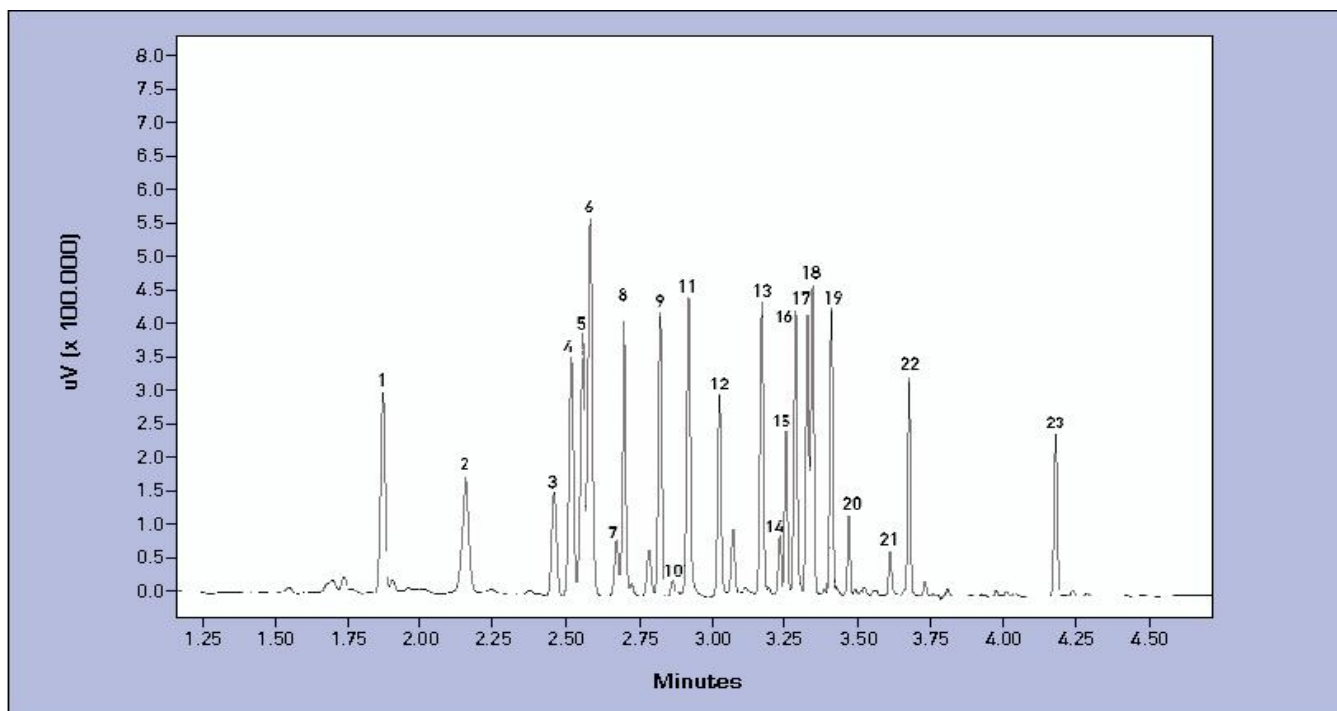
использовании режимов с делением и без деления потока соответственно).

#### Литература:

[1] Van Es, A.: High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography, Hüthig, Heidelberg 1992

[2] Baier, H.-U. and Mondello L.: Die schnelle Gaschromatographie in der Lebensmittelanalytik in Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und deren Rohstoffen Kap. 3.2, Behrs Verlag 2004.

[3] Hinshaw. J.: LCGC (2002) vol 15 p. 152



**Рис. 3.** Быстрый газохроматографический анализ смеси 23 пестицидов. Ввод пробы при высоком давлении (400 кПа) в режиме без деления потока. Капиллярная колонка RTX-5 (10 м \* 0,18 мм \* 0,4 мкм). Температурный режим: 100°C, 1 мин, 60°C/мин до 280°C, 3 мин. Газ-носитель – водород, 120 см/с.