

Определение 12 фосфорорганических пестицидов в воде

Ключевые слова:

Автоматизированная твердофазная экстракция; газовая хроматография масс-спектрометрия; фосфорорганические пестициды

Введение:

Фосфорорганические пестициды (ФОС) — это сложные эфиры фосфорной кислоты. Они инактивируют фермент ацетилхолинэстеразу, необходимый для работы нервной системы насекомых и других животных, включая людей. Препарат глифосат из этой группы пестицидов уничтожает не животных, а растения, блокируя их шикиматный путь, обеспечивающий синтез множества жизненно важных метаболитов.

Данные вещества, попадая в организм, замещают ферменты, отвечающие за передачу нервного импульса в синапсах, вследствие нарушения передачи сигнала возникает тремор, переходящий в полный паралич (смерть наступает от паралича дыхательных мышц). Также фосфорорганические соединения, воздействуя на центральную нервную систему, способны вызывать конвульсии, потерю чувствительности к свету, потерю равновесия, нарушения сознания, потерю сна, кому. При этом яд может с легкостью проникать в организм через кожу, желудок или дыхательные пути (обладая жирорастворимостью, легко проникают через фосфолипиды билипидного слоя клеточных мембран).

В данной статье описана методика определения содержания остаточных 12 фосфорорганических пестицидов в воде.

1. Оборудование и расходные материалы

Оборудование

Высокопроизводительная автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus от RayKol;
 Вчвысокопроизводительная автоматизированная система упаривания в токе азота EVA 80 от RayKol;

Автоматическая система обработки жидких проб Auto Prep 200;

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором;

Картридж ТФЭ HLB (RayCure, 500mg/6mL, арт: RC-204-36477) ;

Колонка для газовой хроматографии: HP-5MS (30m×0.25mm×0.25µm)

Реактивы

Метанол (ВЭЖХ), Этилацетат (ВЭЖХ), Сверхчистая вода.

2. Подготовка проб

Построение графика

Для автоматизированной подготовки стандартов используйте автоматическую рабочую станцию для обработки жидкостей Auto Prep 200. Из приобретенного смешанного стандартного раствора (100 мг/л) можно приготовить рабочий промежуточный раствор с концентрацией 1 мг/л в режиме разбавления. Установите программу, наберите рабочий раствор и постройте стандартную рабочую кривую с концентрациями 1,0 мкг/л, 5,0 мкг/л, 10,0 мкг/л, 50 мкг/л и 100 мкг/л.

Условия твердофазной экстракции

Система ТФЭ	Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus
картридж ТФЭ	HLB (RayCure, 500mg/6mL)
активация	Этилацетат, метанол, вода
промывка	вода
элюирование	Этилацетат



Высокопроизводительная автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus

Очистка и концентрирование проб

Возьмите 1000 мл пробы воды, доведите pH до <2, добавьте 10 мл метанола для растворения и встряхните, чтобы перемешать. Активация: Картридж твердофазной экстракции активировали 5 мл этилацетата, 5 мл метанола и 10 мл воды со скоростью 5 мл/мин. Загрузка: Загрузите 1000 мл образца со скоростью 10 мл/мин. Элюирование: для элюирования картриджа использовали 10 мл воды со скоростью 10 мл/мин. Сушка: отрегулируйте давление азота до 25 psi и время до 30 минут, чтобы высушить остаточную влагу в картридже. Элюирование: Элюируйте 10 мл этилацетата дважды со скоростью 1 мл/мин и соберите элюент. Подробные инструкции см. на рисунке 1.

этап	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объём (мл)	время (мин)
кондиционирование	этилацетат	слив органика	5	5	1.6
кондиционирование	метанол	слив органика	5	5	1.4
кондиционирование	вода	слив вода	5	10	2.6
загрузка образцов большого объёма		слив вода	10	1020	153.3
промывка	вода	слив вода	10	10	1.6
продувка		слив вода	80	20	1.6
сушка					30
очистка шприца	метанол		40	3	0.5
очистка шприца	этилацетат		40	5	0.7
элюирование	этилацетат	сбор	1	5	5.6
пауза					5
элюирование	этилацетат	сбор	1	5	5.6
продувка		сбор	1	3	3.5
продувка		сбор	60	10	1
конец программы					

Рисунок-1 Схема метода твердофазной экстракции фосфорорганических пестицидов Fotector Plus в воде

Концентрирование

Упарьте элюат примерно до 0,5 мл с помощью высокопроизводительной автоматизированной системы упаривания в токе азота EVA 80 от RayKol при 40°C, после чего доведите объем до 1 мл этилацетатом и перенесите его в вials для проведения анализа.

3. Условия анализа

Условия газовой хроматографии-масс-спектрометрии

Используйте режим полного сканирования SCAN для качественного анализа и режим выбранных ионов SIM для количественного анализа. Выбранные ионы показаны в Таблице 1. Условия детектирования ГХ-МС: Температура на входе 280°C, без разделения потока, объём инъекции 1,0 мкл, газ-носитель – гелий высокой чистоты, режим постоянного давления, источник ионизации электронным ударом (ЭУ), температура источника ионов 230°C, интерфейс (линия передачи) температура 280°C, температура масс-анализатора 150°C, время задержки растворителя 3 минуты.

Программируемая программа температуры ГХ: начальная температура 50°C, удерживание 2 минуты; нагрев до 150°C со скоростью 10°C/мин, выдержка 2 минуты; нагрев до 280°C со скоростью 20°C/мин, выдержка 5 минут.

диметоат
Таблица-1 Количественные и качественные ионы 12 фосфорорганических пестицидов

номер	Название	Время удерживания (мин)	целевой ион	Вспомогательные ионы
1	Дихлофос	7.389	109	185, 220
2	фосфат	10.43	88	170
3	Форат	11.38	75	121, 97
4	диметоат	11.80	87	125

5	Фенпропатрин	13.27	91	204
6	Метилпаратион	14.01	263	125
7	фенитротус	14.80	277	260
8	Малатион	15.11	173	125
9	хлорпирифос	15.45	197	314
10	паратион	15.47	291	109
11	Аминофос	15.65	134	289
12	профенофос	18.35	337	373

Хроматограмма

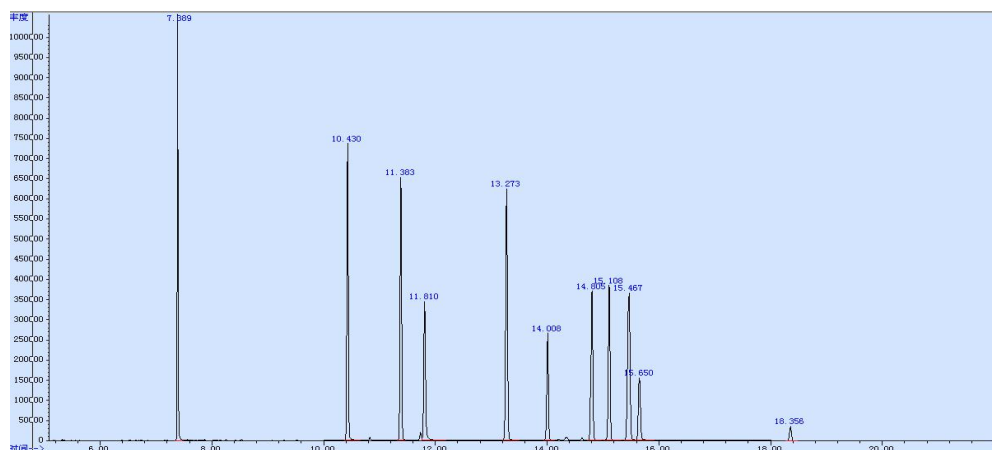


Рисунок-2 Общая ионная хроматограмма 12 фосфорорганических пестицидов (100 мкг/л)

4. Проверка осуществимости метода

Чтобы проверить степень извлечения этого метода, в этом эксперименте смешанные стандарты фосфорорганических пестицидов (100 мкг/л, 10 мкл) добавляли к чистой воде (1000 мл) для проверки извлечения стандартных добавок (n = 3). результаты показаны в Таблице-2. Степень извлечения фосфорорганических пестицидов составляет от 70% до 115%, а относительное стандартное отклонение составляет менее 10%, что соответствует стандартным требованиям.

Таблица-2 Степень извлечения и значение RSD фосфорорганических пестицидов (1,0 мкг/л)

номер	Название	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	Дихлофос	76.70	75.53	70.85	74.36	4.16
2	фосфат	71.32	70.23	72.30	71.28	1.45
3	Форат	72.43	79.34	71.67	74.48	5.67
4	диметоат	71.33	70.66	76.34	72.78	4.27
5	Фенпропатрин	82.54	87.78	84.87	85.06	3.09
6	Метилпаратион	102.84	110.75	96.67	103.42	6.82
7	фенитротус	104.73	98.65	90.45	97.94	7.31
8	Малатион	86.76	80.56	92.67	86.66	6.99
9	хлорпирифос	98.38	87.97	90.45	92.27	5.89
10	паратион	102.25	105.35	109.35	105.65	3.37

11	Аминофос	88.13	94.50	93.67	92.10	3.76
12	профенофос	86.43	84.45	80.45	83.78	3.64

5. Результаты и обсуждение

Остаточные фосфорорганические пестициды, такие как эндофос, фонат, дихлофос и диметоат, относительно нестабильны и их необходимо тестировать сразу после подготовки проб.

Лайнер газового хроматографа адсорбирует дихлофос, фонат и диметоат, поэтому необходимо использовать ультраинертный лайнер без стекловаты.

6. Итоги

Стандартные растворы для построения графика готовятся с использованием автоматической рабочей станции для обработки жидких проб AP 200, которая может выполнять такие функции обработки жидких проб, как разбавление, подготовка стандартной кривой, добавление пробы и разделение жидкости, без необходимости дежурства персонала на протяжении всего процесса.

В этом эксперименте использовалась высокопроизводительная автоматизированная система твердофазной экстракции Fotector Plus для достижения отличных показателей извлечения и результатов RSD. Данная система полностью исключает использование ручного труда. В ней используется прецизионный шприцевой насос для точного дозирования объема для активации. и объема элюирования. После проведения ТФЭ проба концентрировалась с помощью высокопроизводительной автоматизированной системы упаривания в токе азота Auto EVA 80 от RayKol. Точность и параллельность соответствуют требованиям.



**Автоматическая
рабочая станция для
обработки жидких проб**



**Автоматизированная
система ТФЭ серии
Fotector**



**Автоматизированная
система упаривания
в токе азота серии
Auto EVA**



**Ведущий поставщик автоматизированных систем
пробоподготовки**