

Определение 20 хлорорганических пестицидов и хлорбензолов в воде

Ключевые слова:

хлорорганические пестициды; газовая хроматография; масс-спектрометрия; твердофазная экстракция.

Введение:

Хлорорганические пестициды (ХОП): дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ), Гексахлоран, альдрин, ТХАН - многие из них имеют высокую токсичность, медленный метаболизм в природных объектах, свойство биоаккумуляции. Являются предшественниками диоксинов и диоксиноподобных веществ. При оценке и прогнозировании опасности ХОП определяющим является их персистентность (стабильность) во внешней среде, кумулятивные свойства и отдаленные последствия. В связи с очень медленным разрушением пестициды накапливаются во внешней среде и переносятся на большие расстояния потоками воздуха, воды и организмами. Жирорастворимые ХОП накапливаются в пищевой цепи. В данной статье описан метод определения хлорорганических пестицидов и хлорбензолов в водопроводной, питьевой, поверхностных, подземных и морских пробах воды.

1. Оборудование и расходные материалы

Оборудование

Fotector Plus — высокопроизводительная автоматизированная система ТФЭ;
 EVA 80 - автоматизированная высокопроизводительная система упаривания в токе азота;
 Автоматическая рабочая станция для работы с жидкостями Auto Prep 200;
 Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором;
 Картридж ТФЭ C₁₈ (RayCure, 500mg/6mL, арт.: RC-204-16004) ;
 Газовая хроматографическая колонка HP-5MS (60 м×0,25 мм×0,25 мкм).

Реактивы

Метанол (ВЭЖХ), дихлорметан (ВЭЖХ), этилацетат (ВЭЖХ), н-гексан (ВЭЖХ), сверхчистая вода

2. Подготовка образцов

Построение графика

Для полностью автоматизированной подготовки стандартных растворов 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 разведения. 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.



Рисунок-1. Процедура приготовления растворов с помощью Auto Prep 200.

Твердофазная экстракция

Оборудование	Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus
Картридж ТФЭ	C18 (RayCure, 500mg/6mL)
Активация	Этилацетат, метанол, вода
Промывка	вода
Элюирование	Этилацетат, дихлорметан



Автоматизированная высокопроизводительная система ТФЭ Fotector Plus

Экстракция

Возьмите 200 мл пробы воды, добавьте 10 мл метанола для растворения и встряхните, чтобы перемешать. Активация: Картридж для твердофазной экстракции активировали 5 мл этилацетата, 5 мл метанола и 10 мл воды со скоростью 5 мл/мин. Загрузка: Загрузите 200 мл образца со скоростью 10 мл/мин. Элюирование: для элюирования 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 kfhnhbl;e. Элюирование: Элюируйте 2,5 мл этилацетата и 5 мл дихлорметана со скоростью 2 мл/мин и собирайте элюент. Подробные инструкции см. на рисунке 2.

Рисунок-2 Метод твердофазной экстракции хлорорганических пестицидов и хлорбензолов в воде с помощью Fotector Plus.

этап	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объём (мл)	время (мин)
кондиционирование	этилацетат	слив органич.	5	5	1.6
кондиционирование	метанол	слив органич.	5	5	1.4
кондиционирование	вода	слив воды	5	10	2.6
загрузка образцов большого объема		слив воды	10	220	33.3
промывка	вода	слив воды	10	10	1.6
продувка		слив воды	80	20	1.6
сушка					30
очистка шприца	метанол		40	3	0.5
очистка шприца	этилацетат		40	2	0.5
элюирование	этилацетат	сбор	2	2.5	1.7
пауза					3
элюирование	дихлорметан	сбор	2	5	3.3
продувка		сбор	2	3	2
продувка		сбор	60	10	1
конец программы					

Концентрирование

Сконцентрируйте элюат примерно до 1,0 мл, используя высокопроизводительную систему упаривания в токе азота EVA 80 при 40°C, добавьте 5 мл н-гексана, продолжайте концентрировать до 1 мл, после чего перенесите раствор в вialу.

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 обнаружения 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.

Запрограммированная температурная программа ГХ: начальная температура 70 °C, выдержка 2 мин; нагрев до 150 °C со скоростью 25 °C/мин; нагрев до 200 °C со скоростью 3 °C/мин; нагрев до 280 °C со скоростью 8 °C/мин и выдерживают в течение 2 мин.

Таблица-1 Количественные и качественные ионы хлорорганических пестицидов и хлорбензольных соединений

номер	название	Время уд. (мин)	целевой ион	Вспомогательные ионы
1	α-666	4.51	181	219, 109
2	Гексахлорбензол	4.97	284	142
3	β-666	5.12	181	109
4	γ-666	5.24	181	111
5	δ-666	5.51	220	181, 111
6	хлороталонил	5.86	266	264, 268
7	Гептахлор	6.37	100	272, 65, 109
8	Олдрин	7.07	66	91, 79, 220
9	Эпоксидный гептахлорид	8.86	81	183, 217, 353
10	γ-хлордан	11.73	375	237
11	Эндосульфан 1	12.05	241	195
12	α-хлордан	13.14	375	237
13	o,p'-DDE	16.31	246	318
14	p,p'-DDE	16.37	246	318, 176
15	дильдрин (диоксид)	18.21	79	81
16	Эндосульфан 2	23.76	195	237, 159, 195
17	Эндрин	25.45	81	67
18	p,p'-DDD	25.36	235	165
19	o,p'-DDT	25.44	235	165, 199
20	p,p'-DDT	26.69	235	165

хроматограмма

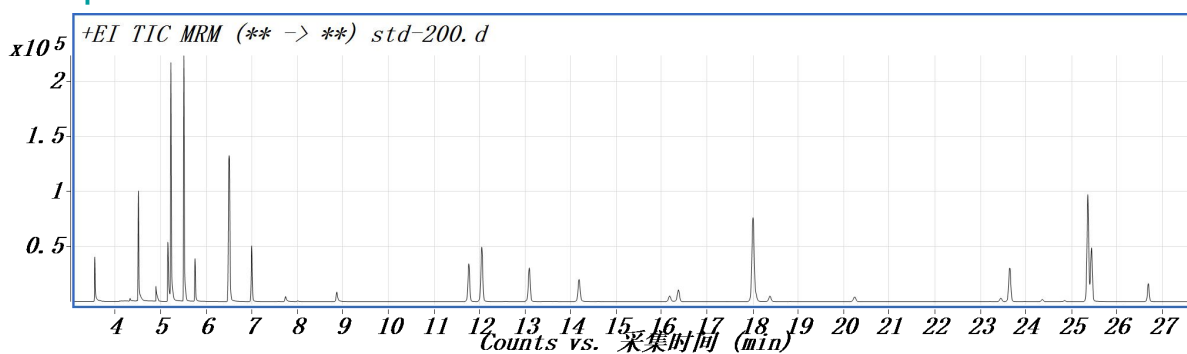


Рисунок-3 Хроматограмма хлорорганических пестицидов и хлорбензольных соединений (200 мкг/л)

4. Проверка осуществимости метода

Чтобы проверить степень извлечения этого метода, смешанный стандарт хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола (100 мкг/л, 50 мкл) добавлялся к чистой воде (200 мл) для проверки извлечения стандартной добавки (n = 3). Результаты эксперимента показаны в Таблице-2. Степень извлечения большинства хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола составляет от 70% до 110%, с относительным стандартным отклонением менее 10%, что соответствует стандартным требованиям.

Таблица-2. Коэффициенты извлечения и значения RSD хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола (0,025 мкг/л)

номер	название	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	α-666	83.06	90.40	84.33	85.93	4.57
2	Гексахлорбензол	71.35	73.98	76.37	73.90	3.40
3	β-666	86.52	90.46	89.55	88.84	2.32
4	γ-666	89.46	81.09	90.53	87.03	5.94
5	δ-666	80.76	87.20	88.47	85.48	4.84
6	хлороталонил	78.65	82.02	77.65	79.44	2.88
7	Гептахлор	68.03	72.32	70.80	70.38	3.09
8	Олдрин	50.34	53.87	47.90	50.70	5.92
9	Эпоксидный гептахлорид	86.64	81.23	80.12	82.66	4.22
10	γ-хлордан	52.45	57.40	53.87	54.57	4.67
11	Эндосульфан 1	81.98	85.09	80.76	82.61	2.70
12	α-хлордан	54.09	51.98	50.38	52.15	3.57
13	o,p'-DDE	86.98	88.04	82.09	85.70	3.70
14	p,p'-DDE	70.54	73.87	72.09	72.17	2.31
15	дильдрин (диоксид)	85.87	78.65	80.23	81.58	4.65
16	Эндосульфан 2	89.65	80.76	83.76	84.72	5.34
17	Эндрин	109.65	112.76	115.73	112.71	2.70
18	p,p'-DDD	75.78	71.42	70.76	72.65	3.75
19	o,p'-DDT	70.65	68.53	72.04	70.41	2.51
20	p,p'-DDT	71.76	76.98	75.23	74.66	3.56

5. Результаты и обсуждение

Поскольку большинство хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола имеют относительно низкую растворимость в воде, они легко адсорбируются на стенках бутылок с образцами во время экспериментов с добавлением высоких концентраций. После того, как проба воды пропущена через картридж системы для твердофазной экстракции, промойте стенки бутылки метиленхлоридом или этилацетатом, соедините с элюатом и перед концентрированием пропустите через безводный сульфат натрия.

В процессе сушки картриджа ТФЭ учитывайте, что время сушки картриджей разных производителей различно. Если в элюенте остается влага, время сушки можно соответствующим образом продлить.

6. Итоги

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 подготовка стандартного смешивания, подготовка стандартной кривой, добавление пробы и разбавление, без необходимости дежурства персонала на протяжении всего процесса.

Для очистки используется высокопроизводительная автоматизированная система твердофазной экстракции Fotector Plus. Несколько каналов осуществляют экстракцию одновременно, а производительность обработки проб высока. Дальнейшее концентрирование пробы производится с помощью автоматизированной системы упаривания в токе азота Auto EVA 80. Точность и параллельность соответствуют экспериментальным требованиям, кроме того, систему можно оставлять для самостоятельной работы на ночь, что значительно повышает эффективность работы.



**Автоматическая
рабочая станция для
обработки жидких проб**



**Автоматизирован
ная система
твердофазной
экстракции
серии Fotector**



**Автоматизирова
нная система
упаривания в
токе азота
серии Auto EVA**



**Ведущий поставщик автоматизированных систем
пробоподготовки**