

Определение хлорорганических пестицидов в воде

Ключевые слова:

Автоматизированная систем атвердофазной экстракции; газовая хроматография; хлорорганические пестициды; хлорбензол; Fotector Plus; ASPE

Введение:

Хлорорганические соединения — это фактически первые пестициды, которые начали массово применяться в сельском хозяйстве.

Ряд хлорорганических пестицидов (ДДТ, гексахлорциклогексан и гексахлорбензол) были известны задолго до сороковых годов XX века, когда были обнаружены их пестицидные свойства и одновременно началось промышленное производство алдрина, гептахлора, хлордена, изоэдрина, а также полихлорированных бифенилов.

ХОС широко применялись:

- для борьбы с вредителями различных сельскохозяйственных культур (зерновых, зернобобовых, овощных, полевых и технических), виноградников;
- в лесном хозяйстве, ветеринарии и в медицинской практике. 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.

1. Оборудование и реагенты

Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus от RayKol;

Автоматизированная система ТФЭ ASPE Ultra 06;

Автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб Raykol Auto Prep 200;

Автоматизированная система упаривания в токе азота серии AutoEVA;

Картридж ТФЭ C18 (RayCure C18, 500 mg/6 mL, RC-204-16004) ;

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором;

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

Метанол (ВЭЖХ), дихлорметан (ВЭЖХ), этилацетат, сверхчистая вода и т. д.

2. Приготовление стандартных растворов

Для приготовления стандартных растворов используйте автоматическую рабочую станцию обработки жидких проб Auto Prep 200. Например, приобретенный единый стандартный раствор (100 мг/л) можно разбавить до концентрации 1 мг/л с помощью дозатора рабочей станции. Затем вы можете использовать настройки программы для получения рабочих растворов с концентрациями 0,01 мг/л, 0,02 мг/л, 0,04 мг/л, 0,10 мг/л, 0,20 мг/л и 0,40 мг/л.



Рисунок 1. Процедура дозирования жидкости для Auto Prep-200

3. Приготовление проб

3.1 Условия проведения ТФЭ

Оборудование	Система ТФЭFotector Plus Система ТФЭ ASPE Ultra 06 для обработки проб воды
Картридж ТФЭ	C18 (RayCure, 500 mg/6 mL)
активация	Метанол
Промывка	вода
Элюирование	Этилацетат, дихлорметан (ВЭЖХ)

3.2 Пробоподготовка

Возьмите 500 мл чистой воды. Добавьте 10 мл метанола и осциллируйте ультразвуком в течение 10 минут (для образцов со слишком высокой концентрацией >50 нг/л степень извлечения можно улучшить, промыв бутыль). Активация: Картридж ТФЭ активировали по 10 мл этилацетата, метанола и сверхчистой воды со скоростью 5 мл/мин. Загрузка:

Загрузите образец объемом 200 мл со скоростью 10 мл/мин. Элюирование: использовали 10 мл воды со скоростью 5 мл/мин. Сушка: отрегулируйте давление азота до 10 psi и время до 26 минут (измените время продувки азотом в соответствии со спецификациями каждой марки картриджа, чтобы высушить оставшуюся влагу в картридже). Элюирование: Элюируйте 10 мл этилацетата в два этапа со скоростью 1 мл/мин. К обоим этапам элюирования добавляется этап паузы и проводится соответствующее замачивание для улучшения эффекта элюирования. Подробные этапы показаны на рисунке 2.

Добавьте 5 мл этилацетата, чтобы промыть стенки бутыли для проб, смешайте промывочный раствор и элюат, добавьте безводный сульфат натрия для сушки, используйте автоматизированную систему упаривания в токе азота серии AutoEVA и упарьте при температуре 35°C и давлении азота 3 psi в до объема менее 1 мл, но не менее 0,5 мл. После добавления внутреннего стандарта доведите объем до 1 мл с помощью этилацетата для дальнейшего анализа методом ГХ/МС.

номер	этап	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объем (мл)	время (мин)
1	очистка системы	СХЭОН		40	2	1.2
2	кондиционирование	этилацетат	слив-2	5	6	1.8
3	кондиционирование	СХЭОН	слив-2	2	6	3.5
4	кондиционирование	H ₂ O	слив-1	2	8	4.5
5	загрузка проб большого объема		слив-1	10	520	78.3
6	продувка		слив-1	20	10	1.3
7	сушка					26
8	очистка шприца	СХЭОН		40	2	0.4
9	очистка шприца	этилацетат		40	2	0.5
10	очистка шприца	этилацетат		40	2	0.5
11	элюирование	этилацетат	сбор	1	5	5.6
12	пауза					20
13	элюирование	этилацетат	сбор	1	5	5.6
14	пауза					20
15	продувка		сбор	20	10	1.3
16	конец программы					
17						

Рисунок 2. Метод твердофазной экстракции хлорорганических соединений в воде с помощью Fotector Plus.

4.

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 °С, без разделения потока, объем инъекции 1,0 мкл; газ-носитель — гелий высокой чистоты, режим постоянного давления; источник ионизации электронным ударом (ЭУ), температура источника ионов 230 °С, интерфейс (трансмиссия) линия) температура составляет 280 °С, температура масс-анализатора 150 °С, время задержки растворителя составляет 3 минуты.

Температурная программа ГХ: начальная температура 70 °С, удерживайте 2 мин; повышение температуры до 150 °С со скоростью 25 °С/мин; повышение температуры до 200 °С со скоростью 3 °С/мин; повышение температуры до 280 °С со скоростью 8 °С/мин и выдерживают 2 мин.

Таблица 1. Количественные и качественные ионы хлорбензола и хлорорганики

номер	название	время удерживания	целевой ион	Вспомогательные ионы
1	1,2,4-Трихлорбензол	5.23	180	145, 74
2	1,2,3-Трихлорбензол	5.51	180	145, 109
3	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	6.51	216	179, 74
4	1,2,3,5-Тетрахлорбензол	6.52	216	179, 74
5	1,2,3,4-Тетрахлорбензол	7.00	216	108
6	альфа-666	11.77	284	142
7	Гексахлорбензол	12.05	181	219, 109
8	бета-666	13.1	181	111
9	гамма-666	14.2	181	109
10	Гептахлор	16.37	100	272, 65, 109
11	Олдрин	18.07	66	91, 79, 220
12	Гептахлор эпоксид	20.26	81	183, 217, 353
13	о,р'-DDE	23.31	246	318
14	р,р'-DDE	23.37	246	318, 176
15	дильдрин	23.46	79	81
16	Эндрин	25.45	81	67
17	р,р'-DDD	25.36	235	165
18	о,р'-DDT	25.44	235	165, 199

19	p,p'-DDT	26.69	235	165
----	----------	-------	-----	-----

4.1 хроматограмма

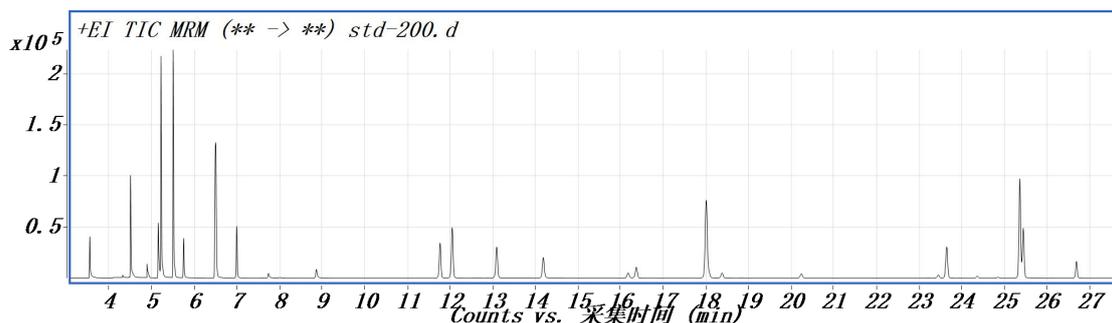


Рисунок 3. Хроматограмма хлорорганических соединений (200 мкг/л)

5. Проверка осуществимости метода

Чтобы проверить степень извлечения этого метода, вышеупомянутые хлорорганические вещества (1 мг/л, 20 мкл) добавлялись к очищенной воде (200 мл) для стандартной проверки методом добавок ($n = 3$). Степень извлечения хлорбензолов составила 78–107%, а относительное стандартное отклонение ($n = 3$) составило 2–7%;

Таблица 2. Количественные и качественные ионы хлорбензола и хлорорганики

номер	название	Степень извлечение (%)				
		R1	R2	R3	Среднее(%)	RSD (%)
1	1,2,4-Трихлорбензол	42.09	49.44	47.61	46.38	8.25
2	1,2,3-Трихлорбензол	50.42	58.07	59.41	55.97	8.67
3	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	47.80	55.89	46.96	50.22	9.82
4	1,2,3,5-Тетрахлорбензол	47.77	55.86	56.94	53.52	9.36
5	1,2,3,4-Тетрахлорбензол	58.18	65.41	59.17	60.92	6.43
6	альфа-666	84.16	99.40	91.62	91.73	8.31
7	Гексахлорбензол	48.24	54.10	49.56	50.63	6.07
8	бета-666	85.66	100.11	90.18	91.98	8.04
9	гамма-666	94.43	109.74	101.28	101.81	7.53
10	Гептахлор	67.94	75.64	72.51	72.03	5.37
11	Олдрин	46.70	55.53	47.86	50.03	9.60
12	Гептахлор эпоксид	88.46	101.23	96.56	95.42	6.77
13	o,p'-DDE	90.40	102.45	99.06	97.30	6.39
14	p,p'-DDE	87.30	86.20	82.09	85.20	3.22
15	дильдрин	88.46	78.35	83.06	83.29	6.08
16	Эндрин	85.28	81.22	84.51	83.67	2.58
17	p,p'-DDD	87.26	80.44	83.04	83.58	4.12
18	o,p'-DDT	81.45	80.92	83.89	82.09	1.93
19	p,p'-DDT	80.83	88.22	87.97	85.67	4.90

6. Результаты и обсуждение

6.1 Вещества хлорбензола легко теряются в процессе упаривания, поэтому следует контролировать поток газа и элюент не следует упаривать до объёма менее 1 мл, в противном случае степень извлечения будет низкой.

6.2 Соединения с содержанием хлора в составе из-за их очень плохой растворимости в воде легко адсорбируются на стенках бутылей для проб во время экспериментов (в концентрациях $c > 50$ нг/л). После сушки для очистки стенок бутылки использовали 5 мл этилацетата. После концентрирования анализировали тот же образец. Величина адсорбции могла варьироваться от 0 до 52,05 %, что указывает на то, что адсорбция на стенках бутылки имеет большое влияние на степень извлечения.

6.3 Если концентрация пробы превышает 100 нг/л, после загрузки пробы воды в автоматизированную систему для твердофазной экстракции ASPE Ultra 06, производится автоматическая промывка бутылок. Объем загрузки должен быть немного больше 1 л, чтобы обеспечить возможность полного пропускания пробы воды. Добавьте необходимое количество органического растворителя в бутылку для пробы, введите его в пробирку для сбора проб через насос для пробы, а затем высушите, сконцентрируйте и отрегулируйте скорость потока и выполните анализ методом ГХ-МС. При использовании системы Fotector Plus требуется ручная промывка бутылочки для увеличения степени извлечения.

7. Преимущества методики

Автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб Auto Prep 200 осуществляет полностью автоматизированную подготовку стандартных растворов и помогает персоналу лаборатории легко готовить рабочие графики.

Высокопроизводительная автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus обрабатывает 6 образцов одновременно и 60 образцов за одну партию. Все основные команды от активации, загрузки, промывки до элюирования полностью автоматизированы, что значительно повышает эффективность прибора. Точность и надежность обеспечивают высокую степень извлечения.

Автоматизированная система упаривания в токе азота серии AutoEVA автоматически выполняет быстрое и параллельное концентрирование образцов небольшого объема.



Автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб



Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus



Автоматизированная система упаривания в токе азота серии Auto EVA



**Ведущий поставщик автоматизированных систем
пробоподготовки**