

## Определение содержания ПХБ в пробах воды

### Ключевые слова:

Качество воды; полихлорированный толуол, полихлорированные бифенилы; ГХМС; твердофазная экстракция; Fotector Plus; Auto EVA

### Введение

В Китае наблюдается серьёзный недостаток водных ресурсов, при этом имеющиеся водоёмы загрязнены. С развитием экономики и социальной сферы всё большее внимание уделяется качеству воды. Широко используемые в промышленности полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к загрязнителям и являются серьёзной угрозой для здоровья человека. В качестве подготовки образцов вод предложен метод твердофазной экстракции (ТФЭ), использующийся для извлечения следов органических веществ из проб воды. Автоматизация данного метода позволяет избежать трудоёмкости традиционных методов, которые к тому же времязатратны и требуют большого расхода растворителей.

В данной статье кратко описывается применение автоматизированной системы твердофазной экстракции с дальнейшим анализом с помощью газовой хроматографии и тандемной масс-спектрометрии для определения содержания ПХБ в воде.

## 1. Оборудование и реагенты

Auto Prep 200 от RayKol  
Полностью автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб

Fotector Plus от RayKol  
Высокопроизводительная автоматизированная система для твердофазной экстракции

Raykol Auto EVA-20Plus Полностью автоматический параллельный концентратор

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором

Картридж твердофазной экстракции C18 (RayCure C18, 500 мг/6 мл, арт. RC-204-16004)

Дихлорметан (хроматографически чистый),  
Этилацетат (хроматографически чистый), Метанол (хроматографически чистый)

Безводный сульфат натрия: перед использованием выдержать в муфельной печи при температуре 400 °C в течение 4 часов.

Стандартный исходный раствор ПХБ:  $\rho = 1000$  мг/л.

Заменяющий стандартный исходный раствор:  $\rho = 10$  мг/л.

(PCB28-2',3',5',6'-d<sub>4</sub>)

PCB114-2',3',5',6'-d<sub>4</sub>)

Стандартный раствор внутреннего стандарта:  $\rho = 100$  мг/л.

## 2. Приготовление стандартных растворов

Используйте полностью автоматическую рабочую станцию для обработки жидких проб Auto Prep 200 для подготовки стандартных растворов для калибровочной кривой. Отмерьте пипеткой 10 мкл, 30 мкл, 50 мкл, 100 мкл и 200 мкл стандартного раствора ПХБ (1 ppm) и раствора-заменителя (1 ppm) соответственно, добавьте внутренний стандарт и доведите объем

до 1 мл с помощью н-гексана. Рабочая кривая при стандартной концентрации 100 мкг/л.

## 3. Подготовка

### 3.1 Пробоподготовка

Возьмите 1 л пробы воды, добавьте стандартный раствор-заменитель, хорошо перемешайте, доведите значение pH пробы воды до 5–9 с помощью раствора соляной кислоты или раствора гидроксида натрия, добавьте 5 мл метанола и хорошо перемешайте.

### 3.2 Очистка

Кондиционирование: Активируйте картридж ТФЭ C18, добавляя по 5 мл этилацетата, дихлорметана, метанола и сверхчистой воды со скоростью 10 мл/мин;

Загрузка образца: Загрузите 1 л образца воды со скоростью потока 10 мл/мин;

Элюирование: Элюируйте картридж ТФЭ 10 мл сверхчистой воды со скоростью 10 мл/мин;

Продувка: удаление воды из системы и картриджа ТФЭ со скоростью нагнетания 50 мл/мин;

Сушка: отрегулируйте давление азота до 20 psi и время до 25 минут, чтобы высушить картридж твердофазной экстракции;

Элюирование: элюируйте картридж последовательно по 4 мл этилацетата и дихлорметана и соберите раствор; подробный процесс твердофазной экстракции показан на рисунке 1.

Собранный раствор упарили до объема менее 1 мл с помощью автоматизированного упаривателя EVA от RayKol, добавили внутренний стандарт и довели объем до 1 мл с помощью н-гексана для дальнейшего анализа.

Этап	Этап	Растворитель	Слив	Скорость потока (мл/мин)	Объем (мл)	Время (мин)
1	Активация	СН <sub>3</sub> СО <sub>2</sub> С <sub>2</sub> СН <sub>5</sub>		3	5	2.2
2	Активация	СН <sub>2</sub> С <sub>12</sub>		3	5	2.5
3	Активация	СН <sub>3</sub> ОН		3	5	2.1
4	Активация	Н <sub>2</sub> О	Орг. отход	3	5	2.1
5	Загрузка		Орг. отход	10	1010	151.8
6	Промывка	Н <sub>2</sub> О	Орг. отход	10	10	1.6
7	Продувка		Орг.отход	50	10	1
8	Очистка насоса	СН <sub>3</sub> ОН		50	2	0.4
9	Очистка насоса	СН <sub>3</sub> СО <sub>2</sub> С <sub>2</sub> СН <sub>5</sub>		10	5	1.1
10	Сушка					25
11	Элюирование	СН <sub>3</sub> СО <sub>2</sub> С <sub>2</sub> СН <sub>5</sub>	Сбор	1	4	4.5
12	Пауза					5
13	Элюирование	СН <sub>2</sub> С <sub>12</sub>	Сбор	1	4	4.7
14	Продувка		Сбор	30	10	1.1
15	Финиш					
16						

Рисунок 1. Схема процесса твердофазной экстракции

#### 4. Пример обработки

Добавьте 20 мкл, 50 мкл и 100 мкл стандартного раствора ПХБ с концентрацией 1 ppm к образцу воды, затем проведите эксперимент в соответствии с методами 2.1–2.2, добавьте внутренний стандарт и, наконец, доведите объем до 1 мл с помощью н-гексана для определения методом добавленного стандарта.

#### 5. Условия анализа ГХМС

Колонка: 30 м\*0,25 мм\*0,25 мкм; температура инжекционного порта: 280 °С; без разделения потока; скорость потока в колонке: 1,0 мл/мин; режим постоянного потока.

Объем инъекции: 1,0 мкл, температура колонки: начальная температура 120°С, выдержка 1 мин, повышение до 180°С со скоростью 20°С/мин, повышение до 280°С со скоростью 5°С/мин, выдержка 20 мин.

Электронный удар (ЭУ); температура квадруполя: 150 °С; температура источника ионов: 230 °С; температура вспомогательного нагрева: 280 °С; режим сканирования: полное сканирование; диапазон сканирования: 45 а.е.м.~450 а.е.м.; время задержки растворителя: 5 минут.

#### 6. Результаты и выводы

##### 6.1 Стандартная схема SIM

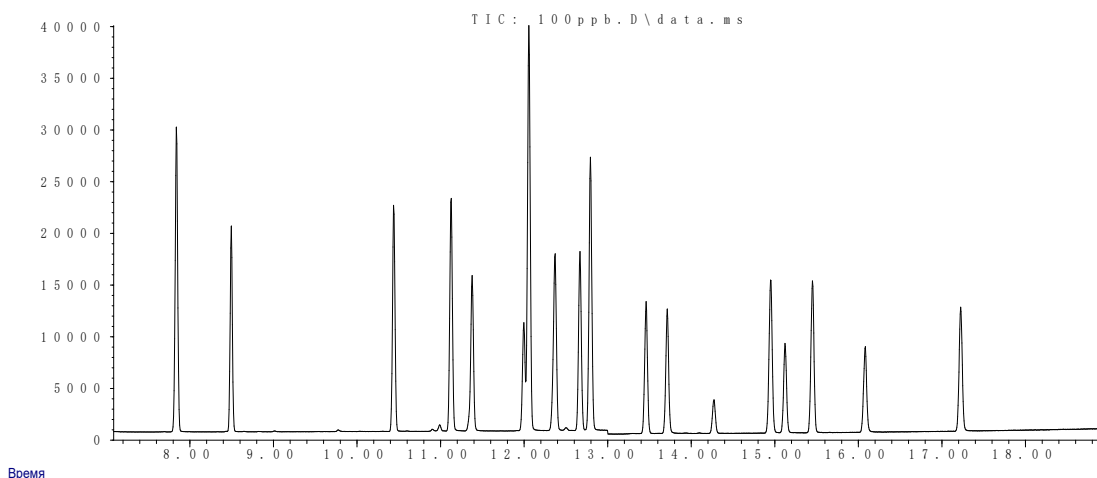


Рисунок 2. Хроматограмма

## 6.2 SIM-диаграмма пустого образца

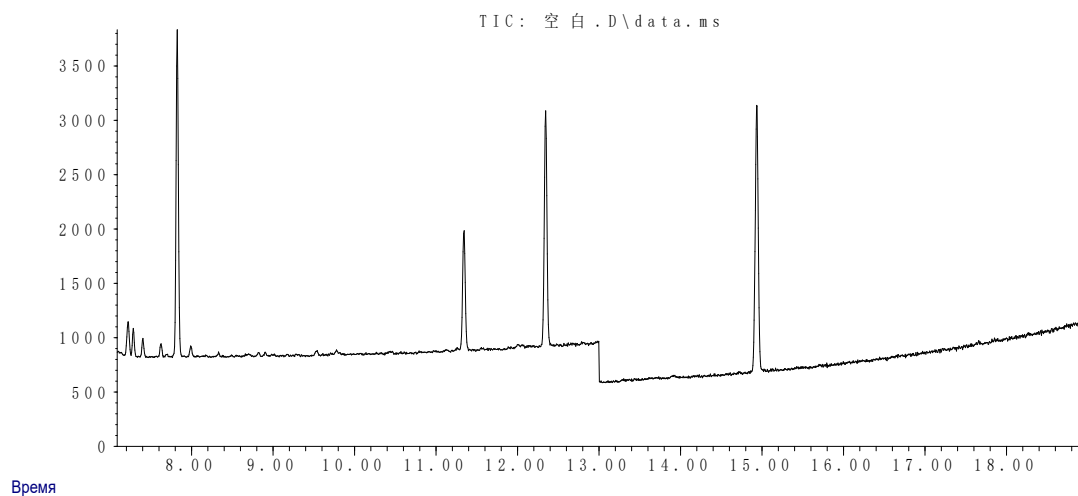


Рисунок 3. SIM-диаграмма пустого образца

## 6.3 Рисунок 4. SIM-диаграмма образца с добавками

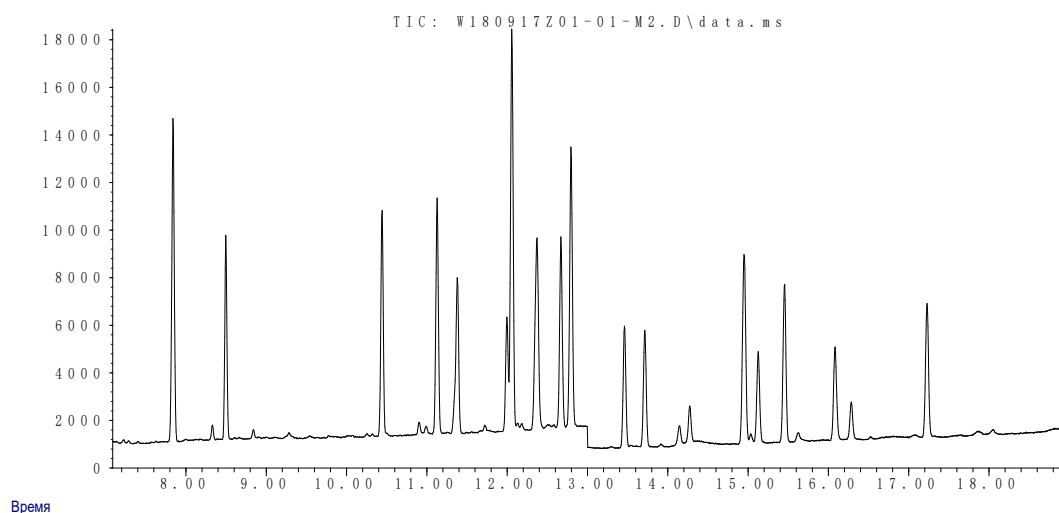


Рисунок 4. SIM-диаграмма образца с добавками

## 6.4 Результаты по степени извлечения

3 параллели, среднее из 3 результатов 71,5% ~ 91,6%,  
RSD 1,0% ~ 2,5%.

Таблица показывает положительные результаты

номер	Название	Степень извлечения (%)				
		1	2	3	Avg.	RSD(%)
1	PCB28	83.3	84.1	82.9	83.4	1.0
2	PCB28-d4	73.6	78.3	78.3	76.7	2.1
3	PCB52	85.5	83.2	87.5	85.4	1.4
4	PCB101	87.8	84.8	80.6	84.4	2.5
5	PCB81	87.0	90.6	86.9	88.2	1.5
6	PCB77	88.7	91.6	93.0	91.1	1.8
7	PCB123	88.0	94.5	92.3	91.6	2.5

8	PCB118	87.3	89.6	86.6	87.8	1.1
9	PCB114-d4	72.6	70.5	71.3	71.5	1.0
10	PCB114	91.9	87.6	90.3	89.9	1.5
11	PCB138	90.8	88.0	88.9	89.2	1.0
12	PCB105	90.7	85.8	86.9	87.8	1.9
13	PCB153	73.6	77.6	71.3	74.3	2.2
14	PCB126	76.6	71.3	75.0	74.3	1.9
15	PCB167	82.0	82.3	87.0	83.4	2.1
16	PCB156	80.1	75.8	77.9	77.9	1.4
17	PCB157	81.3	83.9	84.5	83.2	1.2
18	PCB180	80.9	79.6	83.8	81.4	1.5
19	PCB169	84.8	83.6	81.0	83.1	1.5
20	PCB189	83.1	82.3	79.6	81.7	1.0

## 7. Преимущества

Полностью автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб Auto Prep 200 от RayKol осуществляет полностью автоматизированную подготовку растворов стандартов и помогает оператору лаборатории легко готовить рабочие кривые смешанных стандартов.

Высокопроизводительная автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus может обрабатывать 6 образцов одновременно и 60 образцов за рабочую смену. Все основные этапы от кондиционирования, загрузки, промывки до элюирования полностью

автоматизированы, что значительно повышает эффективность прибора. Точность и надежность обеспечивают высокую степень извлечения.

Автоматизированный упариватель в токе азота серии AutoEVA от RayKol выполняет быстрое параллельное концентрирование образцов небольшого объема.

В данном методе для определения содержания ПХД в воде использовались: автоматическая станция обработки проб Auto Prep 200, автоматизированная система ТФЭ серии Fotector, система упаривания в токе азота серии Auto EVA от RayKol. Анализ проводился с помощью ГХМС. Данный метод эффективен и стабилен, соответствует требованиям и рекомендуется к применению.



**Полностью автоматическая рабочая станция для обработки жидких проб Auto Prep 200**



**Автоматизированная система твердофазной экстракции серии Fotector**



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



**Ведущий поставщик решений для автоматизированной  
подготовки проб**