

Определение полуплетучих органических соединений в воде

Ключевые слова:

Газовая хроматография - масс-спектрометрия (ГХ-МС); автоматизированная система твердофазной экстракции (ТФЭ); полуплетучие органические соединения (SVOCs)

Введение:

Полуплетучие органические вещества, или SVOC – это соединения, которые находятся в составе твердых или жидких тел и способны при определенных условиях испаряться, переходя в состояние газообразных. В отличие от летучих соединений (ЛОС), испарение не наступает при комнатной температуре. Чтобы SVOC перешли в газообразное состояние, они должны испытать дополнительное воздействие: нагрев, высокая освещенность, прямое воздействие солнечных лучей или другие условия. SVOC могут иметь как безопасный состав, так и токсичный, представляющий угрозу для человеческого организма. Условно безопасные SVOC-вещества не представляют угрозы для рыб или человека. В отличие от них, токсичные полуплетучие органические вещества в обычном состоянии не опасны, но, если такая вода начнет нагреваться или испытывать прямое воздействие солнечных лучей, SVOC перейдут в газообразное состояние. В такой форме они могут легко попадать в дыхательную систему и вызывать головные боли, одышку или раздражение слизистых носа и горла. Если испарение случается регулярно, а контакт с газами не удастся предотвратить, возможно развитие патологий, в том числе астматических заболеваний, сбоев в работе сердечно-сосудистой и выделительной системы, или даже онкологических болезней. Своевременное обнаружение опасных соединений поможет вычислить причину загрязнения и избежать негативных последствий для дыхания и пищеварительной системы.

1. Оборудование и расходные материалы

Оборудование

Fotector Plus Автоматизированная система твердофазной экстракции от Raykol

Raykol Auto EVA-80 Автоматизированная система упаривания в токе азота

Автоматическая рабочая станция для работы с жидкостями Auto Prep 200

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором

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

Газовая хроматографическая колонка: HP-5MS (60 м×0,25 мм×0,25 мкм)

Реактивы

Метанол (ВЭЖХ), дихлорметан (ВЭЖХ), этилацетат (ВЭЖХ), сверхчистая вода.

2. Подготовка проб

Построение калибровочного графика

Используйте автоматическую рабочую станцию для обработки жидкостей Auto Prep 200. Вы можете использовать приобретенный смешанный стандартный раствор (рабочий промежуточный раствор при температуре 10 градусов, 1 мг/л) для получения рабочего раствора с помощью настроек программы для приготовления нужных концентраций. Стандартные рабочие кривые: 1,0 мкг/л, 5,0 мкг/л, 10,0 мкг/л, 50 мкг/л и 100 мкг/л. 0 мг/л) в режиме разбавления рабочей станции, приготовьте концентрированный раствор.



Рис.-1. Процедура дозирования жидкости Auto Prep 200.

Условия твердофазной экстракции

Прибор ТФЭ	Fotector Plus Автоматизированная ТФЭ от Raykol
картридж ТФЭ	C18 (RayCure, 500 мг/6 мл)
кондиционирование	Дихлорметан, этилацетат, метанол, вода
загрузка	вода
Элюирование	Этилацетат, дихлорметан



Автоматизированная система твердофазной экстракции Fotector Plus

Концентрирование и очистка проб

Возьмите 1000 мл пробы воды, доведите рН до <2 с помощью соляной кислоты, добавьте 20 мл метанола, добавьте заменитель, встряхните и перемешайте. Активация: Картридж твердофазной экстракции активировали 5 мл метиленхлорида, 5 мл этилацетата, 10 мл метанола и 10 мл воды со скоростью 5 мл/мин. Загрузка: Загрузите 1000 мл со скоростью 10 мл/мин. Элюирование: Элюируйте колонку 10 мл воды со скоростью 10 мл/мин. Сушка: отрегулируйте давление азота до 25 psi и время до 30 минут, чтобы удалить остаточную влагу в картридже. Элюирование: Элюируйте 5 мл этилацетата и 5 мл метиленхлорида со скоростью 1 мл/мин и собирайте элюент. Подробные инструкции см. на рисунке 2.

стадия	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объем (мл)	время (мин)
кондиционирование	дихлорметан	слив орг.	5	5	1.8
кондиционирование	этилацетат	слив орг.	5	5	1.6
кондиционирование	метанол	слив орг.	5	10	2.6
кондиционирование	вода	слив вода	5	10	2.6
загрузка образца большого объема		слив вода	10	1030	154.8
промывка	вода	слив вода	10	10	1.6
продувка		слив вода	80	10	0.9
сушка					30
промывка шприца	метанол		60	3	0.4
промывка шприца	этилацетат		60	5	0.6
элюирование	этилацетат	сбор	1	5	5.6
пауза					5
элюирование	дихлорметан	сбор	1	5	5.8
пауза					5
продувка		сбор	1	2	2.4
продувка		сбор	80	10	0.9
конец программы					

Рисунок-2 Метод твердофазной экстракции полуволетучих органических соединений в воде с помощью Fotector Plus.

Упаривание

Упарьте элюат примерно до 0,5 мл с помощью высокопроизводительного полностью автоматического параллельного концентратора EVA 80 при 40°C, разбавьте до 1 мл этилацетатом и перенесите во флакон для обнаружения ГХ/МС.

3. Условия обнаружения

Условия газовой хроматографии-масс-спектрометрии

Объем инъекции	1µL
Температура на входе	270 °C, без разделения потока
Скорость потока	1.0 mL/min, без градиента
Градиент температуры	Начальная температура 45°C в течение 1 мин; увеличьте температуру до 160°C со скоростью 20° C/мин и удерживайте в течение 2 минут; затем увеличьте температуру до 190°C со скоростью 5°C/мин и удерживайте в течение 2 минут; затем повысите температуру до 215°C со скоростью 5°C/мин и удерживать 6 мин.мин; затем увеличьте до 250°C со скоростью 5°C/мин и удерживать 5 минут; затем увеличьте до 310°C со скоростью 12 мин. °C/мин и выдерживаем 15 минут.

Температура линии	280 °С
Метод ионизации	EI, 70 eV
Температура источника ионов	280 °С
Температура квадруполя	150 °С
Метод сбора	SIM Сканирование выбранных ионов. См. Таблицу 1 для конкретных параметров
время задержки растворителя	4 min

Таблица-1 Количественные и качественные ионы полуплетучих органических соединений

номер	Соединение	Время (мин)	целевой ион	Вспомогательные ионы
1	Аценафтен-D10 (внутр. стандарт)	16.428	164	162, 160
2	Филиппины-D10 (внутр. стандарт)	24.584	188	80
3	D12 (внутр. стандарт)	45.765	240	236, 241
4	Изофорон	10.505	82	95, 138
5	Дихлофос	11.853	109	185, 79, 145
6	Гексахлорциклопентадиен	13.498	237	239, 130
7	микоплазма	13.641	128	189, 132
8	2,4,6-трихлорфенол	13.865	196	198, 200
9	тетродотоксин	14.682	127	192, 164
10	диклофенак натрия	14.839	146	156, 217
11	дифенакум	15.182	128	146, 03
12	Диметилфталат	15.329	163	77
13	2,6-Динитротолуол	15.595	128	63, 89
14	аценафтен	15.927	152	76
15	Дитиазурон	16.81	156	171, 157
16	2,4-Динитротолуол	17.149	165	89, 63
17	Грамоксон	17.409	126	187, 158
18	Диэтилфталат	18.148	149	177
19	флуорен	18.829	166	163, 82
20	фосфор	19.412	158	200, 242, 168
21	Цикламен	19.597	83	186, 215
22	хлорфенирамин	19.995	127	171, 153
23	alpha-666	21.844	181	183, 221
24	2,3-Дихлорбифенил	21.87	222	152
25	гексахлорбензол (ГХБ)	22.121	184	286, 282
26	Диметоат	22.371	87	143, 229
27	брандмауэр	22.45	225	225, 168
28	Симазин	22.661	201	186, 173
29	атразин	22.872	200	215, 173
30	перметрин	23.03	214	229, 172
31	beta-666	23.254	181	217, 181
32	Пентахлорфенол	23.399	266	184
33	Тербутион	23.662	231	153, 288, 186

35	линдан	23.768	181	219, 254
36	Диазинон	23.82	137	304, 179
37	хлороталонил	24.656	266	264, 268
38	Филиппины	24.727	178	176, 179
39	Ацетат	25.044	88	274, 186
40	антрацен	25.044	178	176, 179
41	Метилпараоксон	24.733	109	247, 200
42	Тетрадин	25.296	161	160, 117
43	delta-666	25.296	181	219, 254
44	2,4,5-Трихлордифенил	26.025	256	258, 260
45	мезотрион	26.806	198	199, 144
46	Метилпаратион	27.169	109	233, 246
47	Алахлор	27.144	160	237, 269
48	Сикаоцзин	27.39	213	170, 198
49	Гептахлор	27.864	272	237, 337
50	атразин	27.578	227	212, 185
51	Прометрин	27.702	241	184, 226
52	Тербутин	28.574	226	241, 185
53	гербицид	28.897	205	207, 231
54	Ди-н-бутилфталат	28.892	149	150, 76
55	Малатион	29.116	173	158, 143
56	2,2',4,4'-Тетрахлордифенил	29.504	292	290, 220, 222
57	метолахлор	29.635	162	238, 240
58	хлорпирифос	29.723	197	258, 286
59	Олдрин	30.329	263	269, 293, 369
60	паратион	30.333	291	186, 235, 263
61	Триадимефон	30.528	208	265, 293, 329
62	Дибензофен	31.55	167	239, 165
63	Синергамин	31.573	164	66
64	Гептахлор эпоксид	33.303	353	355, 351
65	2,2',3',4,6'-Пентахлордифенил	33.451	326	328, 254, 256
66	альфа-хлордан	34.975	373	355, 377
67	пестицид	35.068	329	331, 333
68	бутахлор	35.189	176	160, 188
69	Пирен	35.913	202	200, 201
70	гамма-хлордан	35.854	373	355, 377
71	транс нонахлор	36.01	409	407, 411
72	Дифенфос	35.941	303	154, 288, 217
73	Трициклазол	37.132	189	162, 161
74	p,p'-DDE	37.159	246	318, 316
75	дильдрин	37.624	79	263, 279
76	22'44'56'-Гексахлордифенил	37.556	360	362, 290, 288

77	Хлорпирифос	37.785	143	87、235
78	эндрин	38.917	263	317、345
79	p,p'-DDD	39.737	235	237、165、199
80	o,p'-DDT	39.882	235	237、165、199
81	флюидсульфурон	41.459	145	303、102
82	Бутилбензилфталат	41.667	149	91、206
83	p,p'-DDT	42.164	235	237、246、165
84	циклозинон	42.526	171	252、128
86	2,2'3,3'4,4',6-гептахлорбифенил	45.46	294	396、398
87	Бенз(а)антрацен	45.709	228	226、229
88	ДДТ	45.785	227	228、152、274
89	дуг	45.939	228	226、229
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-октахлордифенил	45.737	430	428
91	(2-этилгексил)фталат	46.545	149	167、57
92	хлорфенадил	48.3	139	219、330
93	перметрин	49.286	183	184、255
94	Трансперметрин	49.286	183	184、255
95	Бензо(б)флуорантен	50.89	252	126、250
96	Бензо(к)флуорантен	50.89	252	126、250
97	Бензо(а)пирен	52.318	252	250、253
98	Индено(123-кд)пирен	57.975	276	138、274
99	Дифенил(а,h)антрацен	58.099	278	139、276
100	Бензо(g,h,i)перилен	59.569	276	138、274

хроматограмма

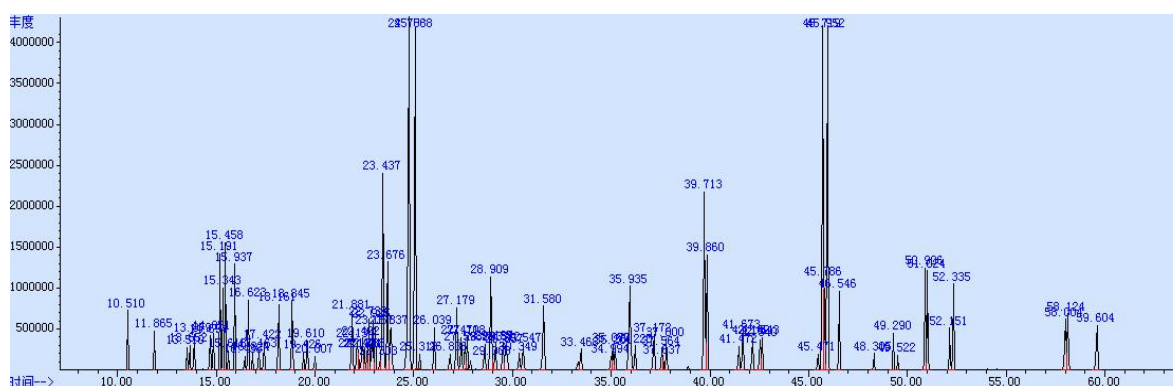


Рис.-3 Общая ионная хроматограмма полуволетучих органических соединений (1 мг/л)

4. Проверка осуществимости метода

Чтобы проверить степень извлечения этого метода, в этом эксперименте стандартную смесь полуволетучих органических соединений (100 мкг/л, 50 мкл) добавляли к водопроводной воде (1000 мл) для проверки извлечения стандартной добавки (n = 3). Результаты эксперимента представлены в Таблице 2. Степень извлечения большинства соединений составляет 70–130%, а значение RSD составляет менее 10%, что соответствует требованиям экспериментального стандарта.

Таблица-2 Степень извлечения и RSD полуплетучих органических соединений (5 мкг/л) в пиках

номер	Соединение	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	изофорон	76.5	75.8	76.3	76.2	0.39
2	дихлорвос C ₄ H ₇ Cl ₂ PO ₄	64.7	63.4	64.8	64.3	0.79
3	Гексахлорциклопентадиен	66.1	54.1	65.5	61.9	6.76
4	микоплазма	111.2	110.5	111.6	111.1	0.56
5	2,4,6-трихлорфенол	121.4	119.9	120.6	120.6	0.75
6	тетродотоксин	86.2	84.1	86.4	85.6	1.27
7	диклофенак натрия	101.6	99.0	99.8	100.1	1.33
8	дифенакум (противогрибковое)	110.6	108.7	110.8	110.0	1.14
9	Диметилфталат	92.5	91.8	92.0	92.1	0.33
10	2,6-Динитротолуол	74.3	51.2	68.5	64.7	12.00
11	аценафтен	104.9	101.8	102.9	103.2	1.59
12	Дитиазурон	119.6	129.0	120.3	123.0	5.19
13	2,4-Динитротолуол	63.9	62.3	64.3	63.5	1.09
14	Грамоксон	114.7	113.9	116.3	115.0	1.20
15	Диэтилфталат	121.5	124.9	125.2	123.9	2.03
16	флуорен	108.3	105.5	107.2	107.0	1.40
17	метаидофос	123.7	120.2	125.9	123.3	2.84
18	Цикламен	114.2	113.2	116.0	114.5	1.40
19	хлорфенирамин	108.8	98.1	93.6	100.2	7.80
20	alpha-666	115.2	114.6	116.0	115.3	0.69
21	2,3-Дихлорбифенил	93.0	92.1	90.2	91.8	1.42
22	гексахлорбензол (ГХБ)	79.2	77.5	75.6	77.4	1.80
23	Диметоат	39.3	39.1	39.6	39.3	0.26
24	брандмауэр	114.8	114.8	117.5	115.7	1.56
25	Симазин	72.3	73.4	73.1	72.9	0.56
26	атразин	113.3	114.4	114.9	114.2	0.79
27	перметрин	114.5	115.3	116.6	115.5	1.08
28	beta-666	114.2	114.5	115.9	114.9	0.91
29	РСР	130.1	132.1	139.5	133.9	4.99
30	Тебутиофос	110.7	106.5	110.9	109.4	2.52
31	линдан	114.7	114.9	116.2	115.3	0.81
32	диазинфос	93.1	93.8	94.7	93.9	0.80
33	хлороталонил	107.8	109.2	111.4	109.5	1.80
34	редис(старый)	104.7	103.9	105.5	104.7	0.79
35	фосфат этидия	101.4	101.2	100.1	100.9	0.69
36	антрацен	100.2	100.1	99.0	99.8	0.65
37	Метилпараоксон	102.6	86.6	104.8	98.0	9.92
38	трикодин	116.6	124.6	119.4	120.2	4.06
39	дельта-666	110.1	111.5	111.1	110.9	0.72
40	2,4,5-Трихлорбифенил	81.0	79.6	78.8	79.8	1.10

41	оксациллин	66.7	69.2	67.9	67.9	1.22
42	Метилпаратион	110.8	106.5	114.0	110.4	3.76
43	алахлор	111.1	111.1	111.4	111.2	0.17
44	сумах (Rhus chinensis), гербицид	81.6	82.0	81.0	81.5	0.54
45	гептахлор	81.8	75.1	78.8	78.6	3.37
46	Setaria viridis	114.8	113.1	116.0	114.6	1.41
47	диметилтриптамин (ДМТ)	111.5	111.4	111.6	111.5	0.12
48	тербутрин	113.2	113.2	114.3	113.6	0.63
49	диметилтриптамин (ДМТ)	143.2	145.2	143.9	144.1	1.05
50	Дибутилфталат	119.1	110.1	119.9	116.4	5.47
51	малатион	115.9	115.4	117.9	116.4	1.33
52	2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил	73.3	71.3	73.7	72.8	1.31
53	Изопропилметаклор	113.0	113.1	114.2	113.4	0.65
54	хлорпирифос	104.5	105.5	107.0	105.7	1.24
55	альдрин	76.5	72.0	74.4	74.3	2.21
56	паратион	103.7	99.6	106.1	103.1	3.30
57	триазолон	119.9	119.7	123.5	121.0	2.11
58	Бисбентиамид	113.0	115.3	113.3	113.9	1.24
59	синергист	106.9	106.1	104.0	105.7	1.47
60	эпоксид гептахлора	104.6	105.1	105.6	105.1	0.50
61	2,2',3',4,6'-Нехлорированные бифенилы	74.5	71.9	76.6	74.3	2.35
62	альфа-хлордан	87.2	86.1	89.4	87.6	1.70
63	пестицид	134.0	134.3	136.7	135.0	1.43
64	бутахлор	116.0	116.5	116.9	116.5	0.48
65	Мальва сильвестрис	99.9	105.2	104.4	103.2	2.87
66	гамма-хлордан	94.4	93.9	98.5	95.6	2.54
67	транс-нин-хлор	80.3	79.2	83.3	80.9	2.12
68	бензилфосфин	71.4	76.3	58.4	68.7	9.23
69	трициклазол	87.6	97.4	93.6	92.9	4.93
70	p,p'-DDE	75.8	75.2	80.9	77.3	3.13
71	дильдрин	104.2	106.7	107.4	106.1	1.67
72	22'44'56'-гексахлорбифенил	64.4	52.7	67.1	61.4	7.63
73	Хлорпирифос (инсектицид)	109.2	116.3	110.0	111.8	3.87
74	эндрин	109.7	112.8	115.7	112.7	2.70
75	p,p'-DDD	64.9	77.1	85.6	75.9	10.07
76	o,p'-DDT	72.5	67.5	79.2	73.1	5.86
77	флюидсульфурон	119.2	129.8	126.7	125.2	5.43
78	Бутилбензилфталат	113.0	118.1	116.5	115.9	2.57
79	p,p'-ДДТ	91.7	88.6	99.2	93.2	5.48
80	циклозинон	115.0	122.6	118.0	118.5	3.84
81	2,2'3,3',4,4',6-гептахлорбифенил	79.1	83.9	91.7	84.9	6.37
82	Бенз(а)антрацен	84.7	97.9	96.6	93.1	7.25

83	Метоксихлор	136.8	124.2	133.1	131.4	6.48
84	ДДТ	102.0	101.8	108.7	104.2	3.93
85	2,2',3,3',4,5',6,6'-октахлордифенил	94.8	86.0	93.1	91.3	4.67
86	(2-этилгексил)фталат	119.6	125.0	139.1	127.9	12.44
87	хлорфенадил	145.0	133.9	135.2	138.0	6.09
88	перметрин	114.3	104.9	119.4	112.9	7.34
89	Трансперметрин	152.0	142.7	157.6	150.8	7.53
90	Бензо(б)флуорантен	93.4	83.8	85.1	87.4	6.00
91	Бензо(к)флуорантен	95.4	83.9	92.6	90.6	6.60
92	Бензо(а)пирен	82.2	90.1	83.5	85.3	4.21
93	Индено(123-кд)пирен	91.9	99.2	98.0	96.4	3.94
94	Дибензо(а,h)антрацен	78.0	86.2	78.6	80.9	5.60
95	Бензо(g,h,i)перилен	98.1	107.9	103.7	103.2	4.96

5. Результаты и обсуждение

Некоторые водорастворимые соединения, такие как Rogaine, имеют низкий уровень извлечения на колонке C18, поскольку они более полярны и обладают слабой удерживающей способностью на колонке C18, поэтому для улучшения результатов рекомендуется использовать колонку HLB. Для обнаружения о-фенильных соединений необходимо обратить внимание на пластиковые изделия, такие как пластиковые пипетки, во время эксперимента. ПАХ, PCBs и большинство хлорорганических пестицидов имеют низкую растворимость в воде, и они легко адсорбируются на стенках бутылки с образцами при проведении экспериментов с высокой концентрацией пикирования. После загрузки проб воды в высокопроизводительной автоматизированной системе твердофазной экстракции Fotector Plus рекомендуется промыть стенки бутылки метилхлоридом или этилацетатом, а затем сконцентрировать объединенный элюент после прохождения через безводный сульфат натрия, чтобы уменьшить эффект адсорбции на стенках бутылки.

В процессе сушки картриджа ТФЭ азотом время сушки варьируется в зависимости от марки колонок, и время сушки может быть соответствующим образом увеличено, если в элюате остается вода.

6. Итоги

Стандартные кривые готовятся с помощью автоматизированной рабочей станции AP 200 для обработки жидких проб, которая может выполнять функции подготовки смешанных стандартов, подготовки стандартных кривых, добавления и дозирования жидких проб, причем весь процесс не требует контроля со стороны персонала.

Процесс очистки осуществляется с помощью высокопроизводительного автоматического твердофазного экстрактора Fotector Plus, и в то же время он совместим (штативы) с высокопроизводительным автоматическим параллельным концентратором Auto EVA 80 для концентрирования, который отвечает экспериментальным требованиям в отношении точности и параллельности.



Автоматическая рабочая станция для подготовки образцов жидких проб



Автоматизированная система твердофазной экстракции серии Fotector



Автоматизированная система упаривания в токе азота серии EVA



Интеллектуальное автоматизированное решение для лабораторий