



Автоматизированная пробоподготовка для определения содержания пестицидов и их метаболитов в воде

9 октября 2024г.

Руководитель направления
«Пробоподготовка»
Крылова Татьяна Анатольевна
krylova@element-msc.ru
8-800-250-34-64



О компании «ЭЛЕМЕНТ»

Наши компетенции



Подбор оборудования
под задачи пользователя



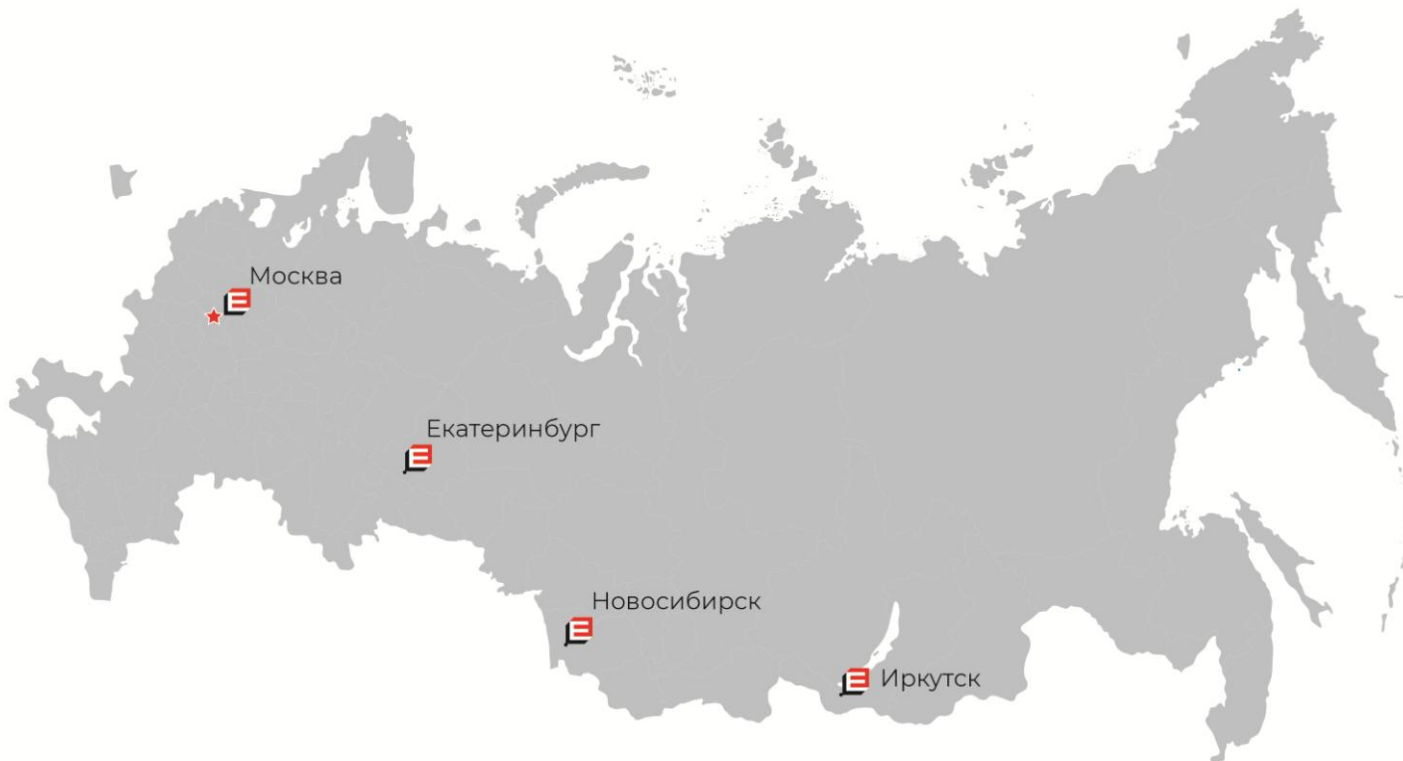
Прямые поставки оборудования
от производителей



Запуск оборудования в эксплуатацию,
обучение пользователей



Гарантийное и постгарантийное
обслуживание, ремонт



Наши возможности и опыт

- **>20** лет на рынке аналитического оборудования
- офисы и представители в 4 городах
- **>1000** организаций – постоянных клиентов
- установлено **>2500** единиц аналитического оборудования
- оборудование и запчасти на собственных складах в РФ



Чем мы можем помочь?

- Самостоятельная проверка поставщиков до выхода на рынок, включая проверки на заводе-производителе;
- Отработанные каналы поставок оборудования с минимально возможным удорожанием и увеличением сроков;
- Прямая работа с производителями, заинтересованными в долгосрочном продвижении своих товаров на российский рынок. Проверка наличия технической поддержки + развитие и обучение собственной сервисной службы
- Сохранение штата сервисных инженеров, имеющих максимальные компетенции в поддержании работоспособности, ремонте и диагностике оборудования; развитые каналы поставок запчастей и расходных материалов для него; возможность диагностики, ремонта, запуска оборудования разных производителей по согласованию
- Сохранение и создание по необходимости программ обучения действующих и новых пользователей работе на оборудовании
- Поиск и продвижение продуктов с уникальными характеристиками; наличие эксклюзивной системы поставок в РФ, либо работа с производителями, имеющими уверенную и четкую систему закрепления проектов.



Наши возможности сегодня: лабораторное и вспомогательное оборудование



HyperPureX

Системы очистки воды

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

Общелабораторное
оборудование
Генераторы газов

MKE

Центрифуги

RayKol

Пробоподготовка проб для
элементного анализа
(микроволновое разложение),
жидкостной и газовой хроматографии
(ТФЭ, упариватели, гомогенизаторы,
экстракторы под давлением и пр.)



ZHONGTAI

ЭПР-спектрометры
X-,W- диапазона

Tongda

Рентгеновские дифрактометры



Наши возможности сегодня:



HyperPureX

Системы очистки воды HyperPureX



X – флагманская серия



E –серия



L –серия



P – серия



S –серия

- ✓Эргономичный дизайн, качество материалов;
- ✓Производительность – 13/20/25/40/60 л;
- ✓Скорость отбора до 2 л/мин;
- ✓Встроенный резервуар 1,8 л;
- ✓Ионообменные картриджи или модуль электро деионизации на выбор;
- ✓Опционально – накопительная емкость, диспенсер для удаленного отбора воды;
- ✓Соответствие требованиям ASTM D1193-06, GB/T 11446.1-2013, GB/T 33087-2016, GB/T 6682-2008, CP, EP, USP, JP, CAP, CLSI, etc.



Штаб-квартира в г. Сямынь



Технический центр



ISP base



Подразделение XTrust



R&D центр



Производственная площадка



Лаборатория



Пробоподготовка неорганических образцов

RayKol



Добавление кислот

Микроволновое
разложение

Нагревательные плитки



Пробоподготовка органических образцов

RayKol

Экстракция

- Гомогенизаторы
- Вертикальный осциллятор (гомогенизатор)
- Жидкостная под давлением (PFE)



Концентрирование

- Упаривание в токе азота
- Упаривание в вакууме



Очистка

- Твердофазная экстракция
- ТФЭ + Концентрирование
- ТФЭ + Упаривание в токе азота



Дозирование жидкостей

- Приготовление стандартных растворов
- Разбавление
- Дозирование





- Кишечные
- Контактные
- Фумигантные

По способу проникновения в организм

- Производные карбаматов
- Производные хлорфенокислот
- Фосфорорганические
- Хлорпроизводные

По химическому составу

- Акарициды
- Альгициды
- Антифидинги
- Бактерициды
- Гербициды
- Десиканты
- Дефлоранты
- Дефолианты
- Зооциды
- Инсектициды
- Моллюскоциды
- Нематоциды
- Фунгициды

По назначению

ПЕСТИЦИДЫ

По скорости разложения в почве

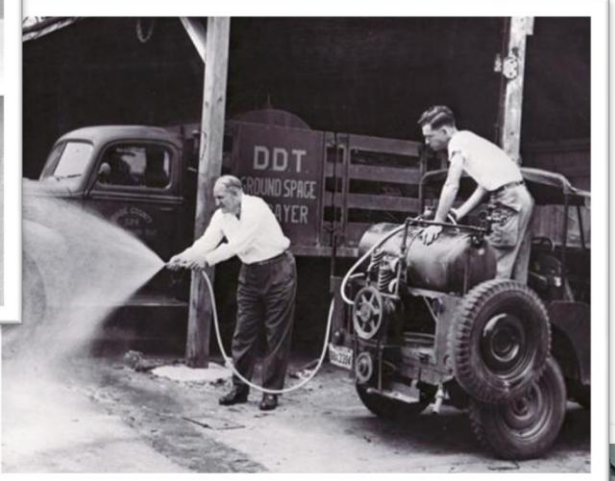
- Более 18 месяцев
- Около 18 месяцев
- Около 12 месяцев
- До 6 месяцев
- До 3 месяцев
- Менее 3 месяцев

По характеру действия

- Избирательные
- Сплошные

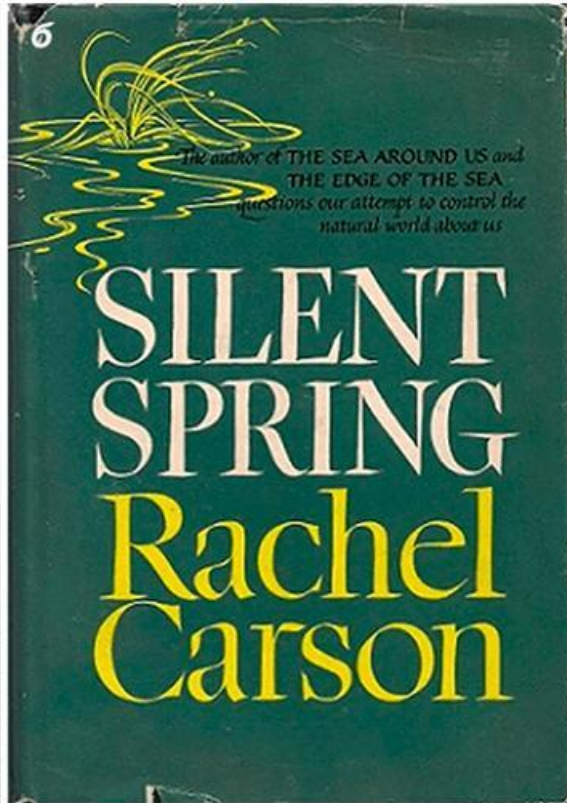
По токсичности

- Высокотоксичные
- Среднетоксичные
- Малотоксичные



"DDT is good for me-e-e!"







МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
31858—
2012

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

(ISO 6468:1996, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014



Определение хлорорганических пестицидов в воде

Ключевые слова:

Автоматизированная система твердофазной экстракции; газовая хроматография; хлорорганические пестициды; хлорбензол; F Plus; ASPE

Введение:

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

Ряд хлорорганических пестицидов (ДДТ, гексахлорциклопексан и гексахлорбензол) были известны задолго до сороковых годов XX века, когда были обнаружены их пестицидные свойства и одновременно началось промышленное производство алдрина, гептахлора, хлордэизодрина, а также полихлорированных бифенилов. ХОС широко применялись:

- для борьбы с вредителями различных сельскохозяйственных культур (зерновых, зернобобовых, овощных, полевых и технических), виноградарств;

- 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 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.



Определение 20 хлорорганических пестицидов и хлорбензолов в воде

Ключевые слова:
хлорорганические пестициды; масс-спектрометрия

Введение:

Хлорорганические пестициды (ХОП) — это фактически первые пестициды, которые начали массово применяться в сельском хозяйстве. Ряд хлорорганических пестицидов (ДДТ, гексахлорциклопексан и гексахлорбензол) были известны задолго до сороковых годов XX века, когда были обнаружены их пестицидные свойства и одновременно началось промышленное производство алдрина, гептахлора, хлордэизодрина, а также полихлорированных бифенилов. ХОС широко применялись:

- для борьбы с вредителями различных сельскохозяйственных культур (зерновых, зернобобовых, овощных, полевых и технических), виноградарств;

- 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 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.



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 ингибируют 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.



Преимущества метода твердофазной экстракции

фактор	ЖЖЭ	ТФЭ
Характеристика метода	сложный	простой
Влияние человеческого фактора	высокое	низкое
Воспроизводимость	низкая	высокая
Расход растворителя	высокий	низкий
Угроза эмульгирования	высокая	низкая
Возможность автоматизации	Крайне сложно	Легко (также возможна пакетная автоматизация)



Модель	Кол-во каналов	Вместимость	Картриджи ТФЭ	Штативы
Fotector-02HT	2	20мл*20, 60мл*12	1/3/6/12мл	20мл*20, 60мл*12
Fotector Plus	6	20мл*60, 60мл*36	1/3/6/12/20мл	20мл*60, 60мл*36
Fotector-08HT	8	20мл*80, 60мл*48	1/3/6/12/20мл	20мл*80, 60мл*48
FS360	6	20мл*36, 60мл*36	3/6/12мл	20мл*36, 60мл*36



Автоматизированная система твёрдофазной экстракции серии Fotector

RayKol

- Параллельная экстракция по всем каналам
- Каждый канал снабжён иглой для отбора пробы, шприцем, клапаном, насосом.



- До 8 видов растворителей



- Непрерывная обработка от 20 до 60/80 образцов

- Модуль слива (4 канала)



➤ Плунжер для картриджа ТФЭ

- ✓ Плотное прилегание плунжера к стенкам картриджа
- ✓ Точная и стабильная скорость потока, максимальная эффективность
- ✓ За счёт плотного прилегания к стенкам картриджа, на стенках не остаются капли, подходит для сушки.

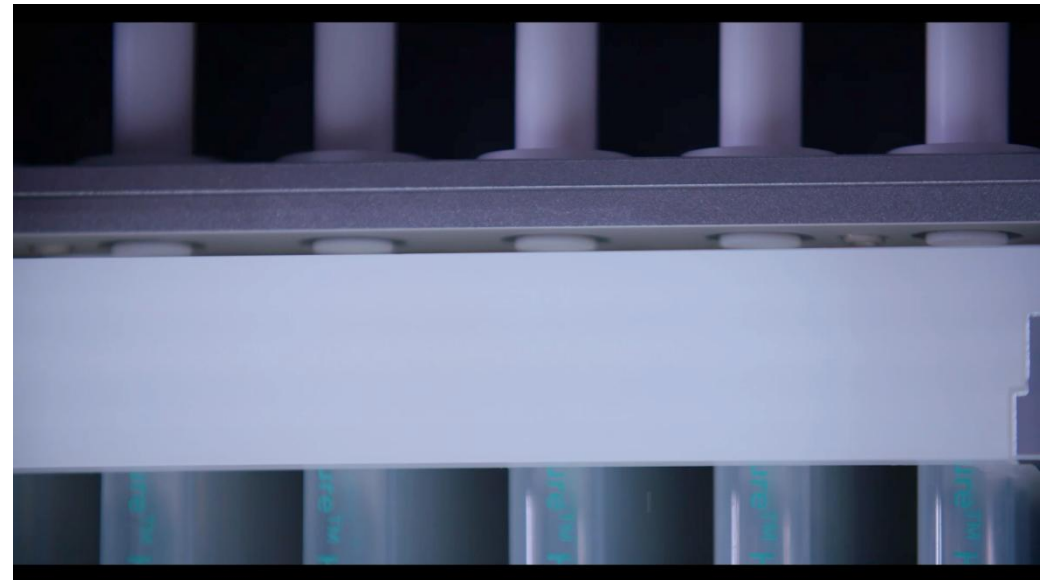
Свободное пространство над сорбентом



VS

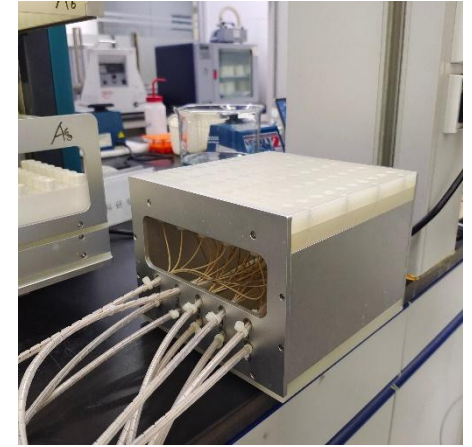


O-ring





- **Возможность работы с образцами объёмом больше 1 л**
- ✓ Непрерывная обработка до 60 образцов больших объёмов
- ✓ Традиционная ТФЭ: 18-24 образца за день
- Система Raykol: 30 образцов за ночь, 48 образцов за 24 часа



Штативы для сбора экстракта:

- 60-позиционный * 15мл пробирки
- 36-позиционный * 60мл пробирки





Автоматизированные системы упаривания в токе азота серии EVA

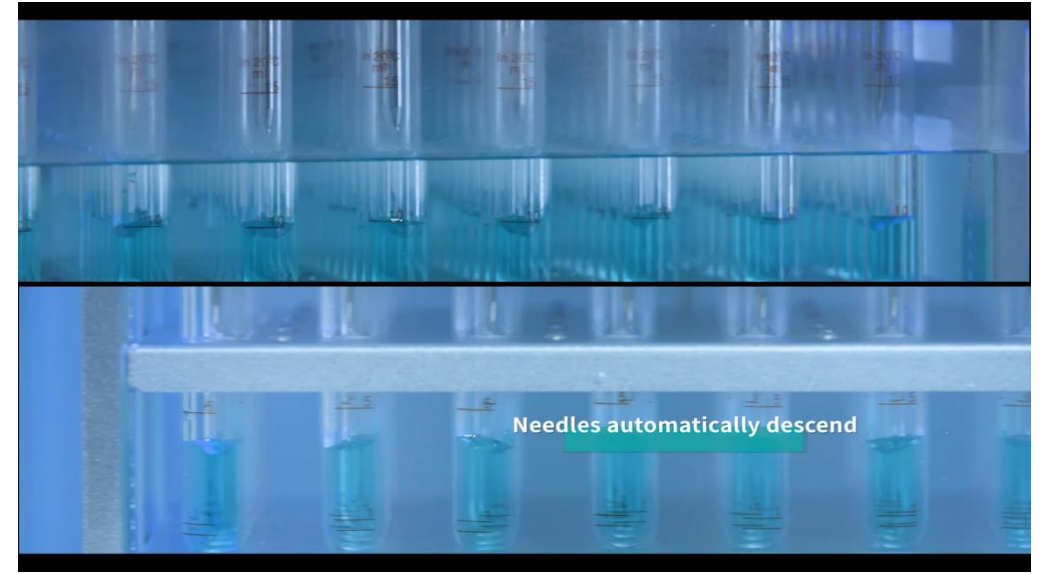


Модель EVA 80

- Мах. 80 образцов
- Продувка азотом/нагрев на водяной бане
- ✓ Опускание игл
- ✓ Быстрая замена игл
- ✓ 3-х сторонний обзор
- ✓ Встроенный сенсорный экран



- Игла для продувки опускается внутрь пробирки, строго по центру, так что азот обдувает поверхность образца, исключая перекрестное загрязнение и загрязнение извне.
- Иглы опускаются вертикально с постоянной скоростью, во время всего процесса упаривания.
- Постоянная скорость опускания задается пользователем в программе.
- Макс. Вертикальный ход игл 150мм(EVA60) или 160мм(EVA80)





Подготовка пробы по ГОСТ 31858-2012

Пробу анализируемой воды объемом 1000 см³ помещают в делительную воронку, добавляют **30 см³ н-гексана** и энергично встряхивают в течение 3 мин. При образовании эмульсии при экстракции к смеси добавляют небольшое количество этилового спирта. После расслоения фаз гексановый слой сливают в коническую колбу, а с водной фракцией повторяют экстракцию с новой порцией **20 см³ н-гексана еще дважды**. Экстракты объединяют.

7.5.2 Экстракт, полученный в соответствии с 7.5.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³ и приливают **10 см³ серной кислоты, насыщенной безводным серноокислым натрием**, и осторожно встряхивают. Отделяют нижний слой и повторяют обработку до тех пор, пока кислота не станет бесцветной. Очищенный гексановый экстракт промывают в делительной воронке несколькими порциями **(около 10 см³) дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод**. Экстракт сливают через воронку с безводным сульфатом натрия, ополаскивают делительную воронку небольшим количеством **н-гексана**, присоединяя его к объединенному экстракту, и удаляют растворитель на ротационном испарителе до объема 0,1—0,2 см³, а затем сушат на воздухе. Сухой остаток растворяют в **1 см³ н-гексана** и используют для ввода в хроматограф.

7.5.3 Для проведения анализа проб воды с содержанием пестицидов более двух ПДК экстракт не упаривают, а измерив его объем для последующего расчета концентрации, используют для ввода в хроматограф.



Условия проведения ТФЭ с помощью системы Fotector Plus

Оборудование	Автоматизированная система ТФЭ Fotector Plus
Картридж ТФЭ	C18 (RayCure, 500мг/6мл) – для хлорорганических HLB (RayCure, 500мг/6мл) – для фосфорорганических
Активация	Этилацетат, метанол, вода
Промывка	Вода
Элюирование	Этилацетат, дихлорметан

Затем упариваем в токе азота до 1мл при 40 градусах, затем + 5 мл н-гексана, снова до 1 мл, затем в виалу и на анализ.

этап	растворитель	слив	Скорость потока (мл/мин)	Объём (мл)	Время (мин)
кондиционирование	Этилацетат	органика	5	5	1,6
кондиционирование	Метанол	органика	5	5	1,4
кондиционирование	Вода	вода	5	10	2,6
Загрузка образца		вода	10	220	33,3
Промывка	Вода	вода	10	10	1,6
Продувка		вода	80	20	1,6
Сушка					30
Очистка насоса	Метанол		40	3	0,5
Очистка насоса	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					



Условия анализа ГХ-МС

- температура на входе 280 °С
- 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 °С
- интерфейс (линия передачи) температура 280°С
- температура масс-анализатора 150°С
- время задержки растворителя 3 минуты

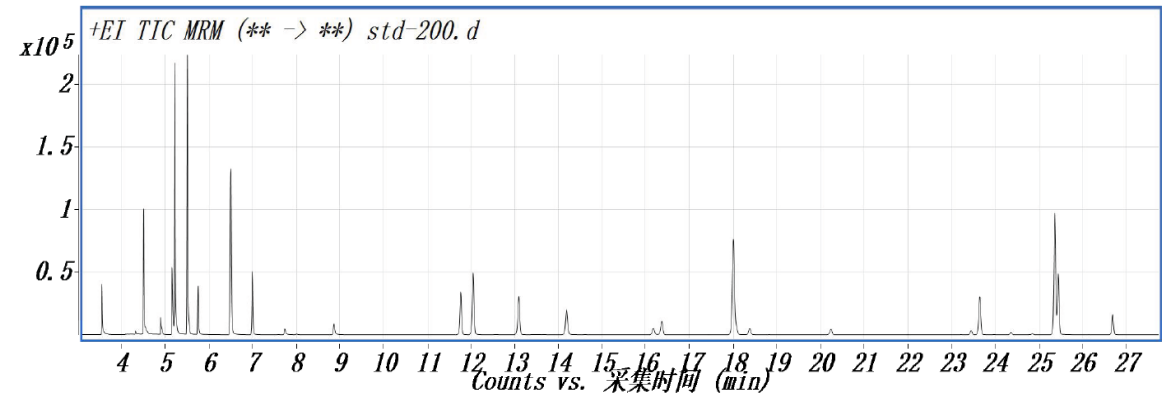


Рисунок-3 Хроматограмма хлорорганических пестицидов и хлорбензольных соединений (200 мкг/л)



Результаты анализа

№	название	R1 (%)	R2(%)	R3(%)	Ср(%)	Ст.откл (%)
1	α-ГХЦГ	83.06	90.40	84.33	85.93	4.57
2	Гексахлорбензол	71.35	73.98	76.37	73.90	3.40
3	β-ГХЦГ	86.52	90.46	89.55	88.84	2.32
4	γ-ГХЦГ	89.46	81.09	90.53	87.03	5.94
5	δ-ГХЦГ	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	Альдрин	50.34	53.87	47.90	50.70	5.92
9	Эпоксид гептахлора	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 I	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 II	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

№	название	R1 (%)	R2(%)	R3(%)	Ср(%)	Ст.откл (%)
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- ГХЦГ	84.16	99.40	91.62	91.73	8.31
7	Гексахлорбензол	48.24	54.10	49.56	50.63	6.07
8	бета- ГХЦГ	85.66	100.11	90.18	91.98	8.04
9	гамма- ГХЦГ	94.43	109.74	101.28	101.81	7.53
10	Гептахлор	67.94	75.64	72.51	72.03	5.37
11	Альдрин	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



Заключение

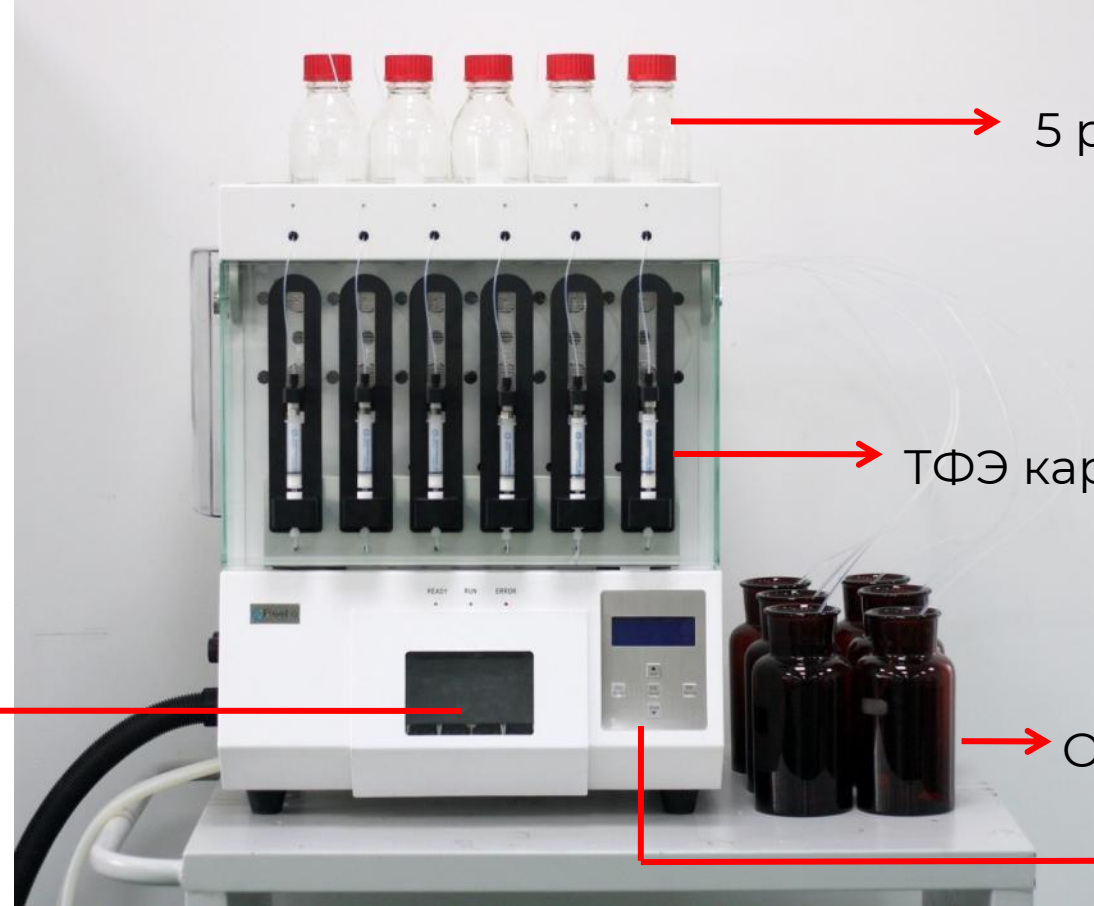
- Для проверки степени извлечения данных методов использовали метод добавок, для чего к пробе чистой воды (200мл) добавили, в первом случае, смешанный стандарт хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола (100 мкг/л, 50 мкл) ($n = 3$), в другом случае, стандартные растворы хлорорганических пестицидов (1 мг/л, 20 мкл) ($n = 3$).
- Степень извлечения большинства хлорорганических пестицидов составила от 70% до 110%, соединений хлорбензола составила от 78 до 107% с относительным стандартным отклонением 2–7%.
- Большинство хлорорганических пестицидов и соединений хлорбензола легко оседают на стенки бутылок с образцами, поэтому рекомендуется ополаскивать стенки бутылок 5 мл метиленхлорида или этилацетата, после чего соединить с элюатом и перед упариванием пропустить через безводный сульфат натрия.
- Соединения хлорбензола легко теряются в процессе упаривания, поэтому следует тщательно контролировать скорость потока азота, кроме того, элюат не следует упаривать до объёма менее 1 мл, в противном случае степень извлечения будет низкой.



Автоматизированная система твердофазной экстракции

AutoSPE-06D

- Для определения следовых количеств органических соединений в водных образцах



5 разных растворителей

ТФЭ картриджи или диски

Модуль упаривания

Образцы (10мл до 20л)

Контрольная панель



Вакуумный испаритель серии MPE

RayKol



- Одновременное упаривание 16 проб из пробирок объёмом 250/300 мл или 36 пробирок 65/70 мл
- 3 прозрачные стенки водяной бани, дно пробирок доступно для наблюдения
- Температурный диапазон: от комнатной до 80°C .
- заполнение и опорожнение водяной бани с помощью ПО
- Регулирование вакуума
- Рекуперация растворителя



Расходные материалы



PHOTRON PTY.LTD.

Лампы для ААС



Лампы с полым катодом

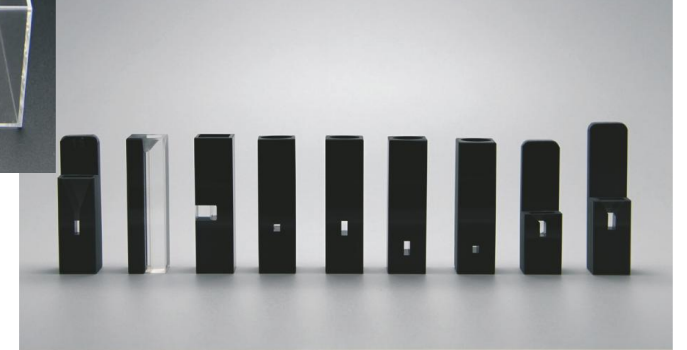


Дейтериевые лампы



Графитовые Кюветы для ААС

Оптические кюветы для УФ-спектроскопии и флуориметрии



Для приборов: SHIMADZU, Agilent, Thermo Fisher, Unicam, Analytic Jena, Varian, GBC и т.д.



Расходные материалы



GLASS EXPANSION
Quality By Design

Запасные части для ICP спектрометров: SHIMADZU, Thermo Fisher, Agilent, PerkinElmer и т.д.

- Горелки
- Циклонные камеры
- Распылители





Расходные материалы

welch

GALAK
CHROMATOGRAPHY

Hawach
Scientific

RayKol

- ВЭЖХ колонки
- ГХ колонки
- Картриджи

- Сорбенты
- Пустые колонки
- Системы для набивки колонок ВЭЖХ

- Виалы и аксессуары для хроматографии

