



Применение твердофазной микроэкстракции для анализа пестицидов в воде методом ГХ/МС

Введение

Пестициды – химические средства борьбы с микроорганизмами, растениями и животными, вредоносными или нежелательными с точки зрения экономики или здравоохранения. На сегодняшний день известно свыше 1500 химических соединений с высокой пестицидной активностью, из которых около 600 используются на практике. В мировом действующем ассортименте свыше 10000 наименований пестицидных препаратов. Свыше 80% пестицидов используют для защиты сельскохозяйственных культур и урожая, причем применение пестицидов строго регламентировано. Для каждого пестицида устанавливаются правила и сроки применения, а также ПДК содержания пестицидов в питьевых и поверхностных водах [1].

На российском рынке находится около 200 пестицидов (индивидуальных соединений). Эти чрезвычайно токсичные приоритетные загрязнители требуют постоянного контроля их содержания в воде [2].

В существующих методиках [3-10] анализ пестицидов проводят после жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) или после пробоподготовки на основе твердофазной экстракции (ТФЭ). Эти методы являются достаточно трудоемкими (4-24 часа для ЖЖЭ, 1-2 часа для ТФЭ). Так как пестициды присутствуют в воде на уровне микроконцентраций (мкг/дм^3 – нг/дм^3), то загрязняющие компоненты с более высокими концентрациями дают посторонние пики на хроматограмме. Кроме этого ЖЖЭ и ТФЭ могут внести дополнительные загрязнители в пробу. ЖЖЭ требует использования больших объемов пробы и растворителей. Картриджи и, особенно, диски для ТФЭ склонны к засорению при работе с пробами, содержащими большое количество осадка.

Напротив, метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) значительно быстрее (15 минут), не требует больших объемов пробы и реализуется без использования органических растворителей. ТФМЭ также обеспечивает меньшее загрязнение пробы.



Описание метода твердофазной микроэкстракции

Устройство для ТФМЭ представляет собой шприц, к плунжеру которого прикрепляется кварцевый стержень, покрытый тонкой пленкой полимера (полиакрилат или полидиметилсилоксан). Для некоторых анализов используют пленку полимера с угольным адсорбентом. Стержень в исходном состоянии располагается внутри иглы шприца (рис. 1).

Процедура извлечения компонентов из водного раствора методом ТФМЭ заключается в погружении волокна в пробу, адсорбции веществ на пленку, а затем их десорбции в испарителе газового хроматографа.

При отборе пробы, находящейся в закрытой виале, иглой шприца с втянутым в нее стержнем прокалывается мембрана виалы (позиция 1 на рис. 2), и при нажатии плунжера стержень выходит из иглы и погружается в анализируемую жидкость (позиция 2). В случае парофазного анализа стержень располагается над поверхностью жидкости. Время экстракции составляет 5-20 мин., в течение которых при встряхивании виалы аналит сорбируется на стержне. Затем плунжером стержень вытягивается в иглу, и шприц вынимается из виалы (позиция 3). Иглой шприца прокалывается мембрана испарителя хроматографа (позиция 4), при нажатии на плунжер стержень выходит из иглы и попадает в горячую зону испарителя, после чего производится десорбция веществ с полимерной пленки (позиция 5). Затем стержень втягивается в иглу и шприц вынимается из испарителя (позиция 6) [11].



Рисунок 1 – Ручной шприц для ТФМЭ, покрытый пленкой 100 мкм полидиметилсилоксана(S



Рисунок 2 – Процедура проведения ТФМЭ

Пробоподготовка

Экстракция пестицидов из воды осуществлялась из закрытой виалы объемом 4 мл путем погружения иглы шприца ТФМЭ, покрытой пленкой 100 мкм полидиметилсилоксана, в анализируемую жидкость (рис. 3). Для более эффективного извлечения компонентов в раствор добавляли хлорид натрия (25 %). Время экстракции составляло 10 мин при постоянном встряхивании виалы. Затем плунжером стержень втягивался в иглу и шприц вынимался из виалы. Иглой шприца прокалывали мембрану испарителя хроматографа, при нажатии на плунжер стержень выходил из иглы и попадал в горячую зону испарителя, после чего происходила десорбция веществ с полимерной пленки (рис. 4). Игла шприца выдерживалась в испарителе хроматографа (250°C) в течение 5 мин.



Рисунок 3 – Отбор пробы из виалы



Рисунок 4 – Ввод пробы в испаритель

Экспериментальная часть

Для анализа хлорсодержащих пестицидов в воде методом ТФМЭ было использовано следующее оборудование:

Газовый хроматограф	Хроматэк "Кристалл 5000"
Капиллярная колонка	Thermo TR-5MS, 30 м x 0.25 мм x 0.25 μm
Газ-носитель	гелий, постоянный расход 1.1 см ³ /мин
Температура колонки	40 °C (5 мин), 30 °C/мин до 160 °C, 10 °C/мин до 280 °C
Температура испарителя	250 °C
Температура переходной линии	250 °C
Сброс	Splitless – 5 мин
Масс-спектрометрический детектор	
Температура ионного источника	200 °C
Диапазон сканирования	50–450 а.е.м.
Число сканов в секунду	5
Задержка выхода растворителя	0 мин
Коэффициент усиления детектора	3·10 ⁵
Шприц ТФМЭ	Supelco
Волокно	100 μm Polydimethylsiloxane

Результаты и обсуждение

На рис. 5 приведена хроматограмма по полному ионному току смеси хлорсодержащих пестицидов (концентрация каждого компонента 1 мг/л). Пестициды экстрагировали из 3 мл воды в течение 10 мин (при перемешивании) на кварцевое волокно шприца, после чего сорбированные на волокне пестициды анализировали на хромато-масс-спектрометре. Как видно из приведенных результатов, пестициды выходят в виде симметричных пиков. Метод ТФМЭ хорошо подходит для анализа на хромато-масс-спектрометре, поскольку отсутствует большой пик растворителя и в детектор не вводится вода.

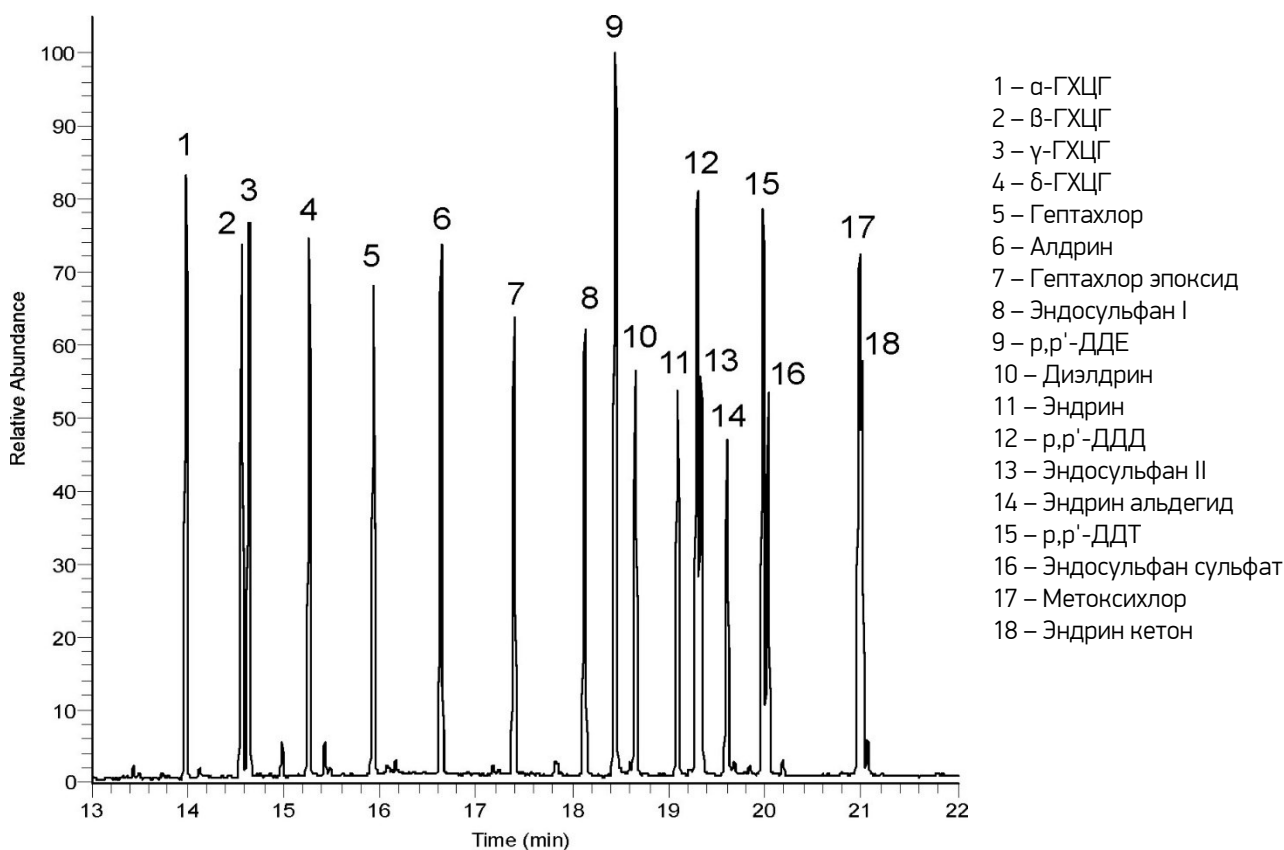


Рисунок 5 – Хроматограмма стандартной смеси пестицидов в воде (1 мг/л)

Поскольку концентрации пестицидов в питьевых водах значительно ниже, чем в проанализированной стандартной смеси, был приготовлен раствор, содержащий пестициды на уровне микроконцентраций. Для этого в питьевую воду были добавлены пестициды на уровне 1 мкг/л. Полученная хроматограмма приготовленного раствора приведена на рис. 6. Как видно из результатов, на хроматограмме выходит частокол пиков.

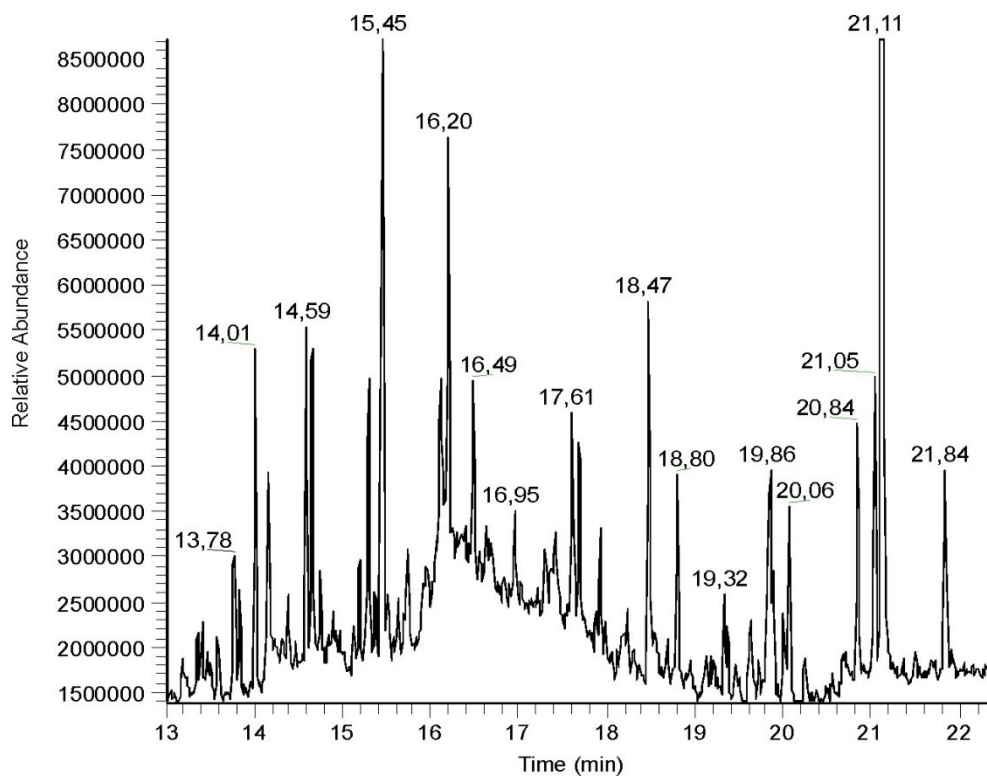


Рисунок 6 – Хроматограмма анализа пестицидов в воде (1 мкг/л)

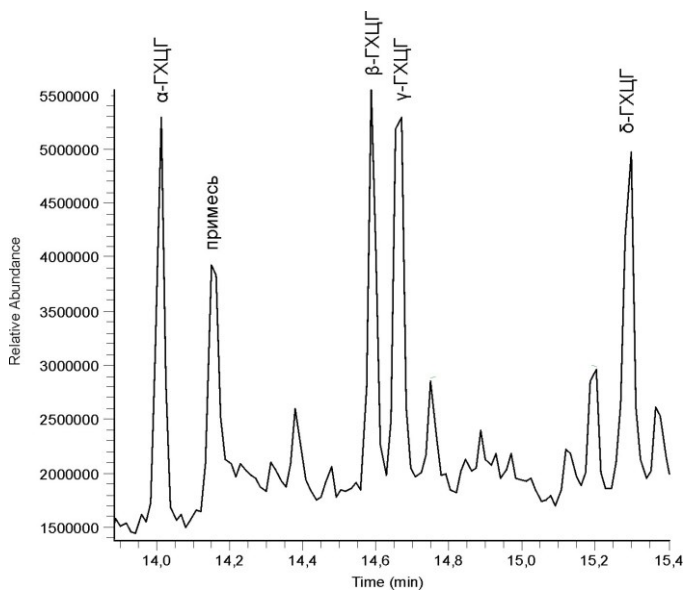


Рисунок 7 – Хроматограмма изомеров ГХЦГ (1 мкг/л).

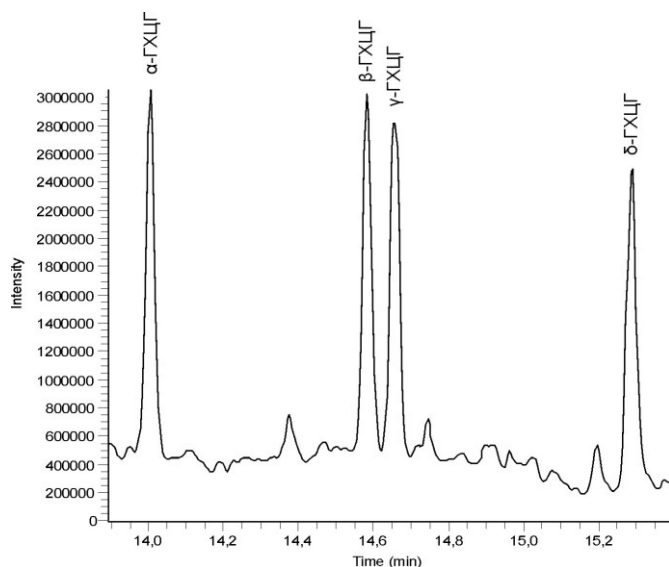


Рисунок 8 – Хроматограмма изомеров ГХЦГ (1 мкг/л) с вырезанным холостым анализом.

На примере изомеров ГХЦГ видно, что высоты пиков в несколько раз превышают уровень шумов (рис. 7), при этом на хроматограмме присутствуют посторонние пики, которые дают примеси, содержащиеся в воде, а также артефакты, связанные с проведением анализа (фаза колонки, мембраны испарителя и виалы и пр.). Для исключения последних был проведен холостой анализ дистиллированной воды и с помощью программного обеспечения Xcalibur из хроматограммы с анализируемыми компонентами была вычтена хроматограмма холостого анализа. На хроматограмме изомеров ГХЦГ с вычтенным холостым анализом присутствуют только пики пестицидов и значительно повышается чувствительность определения компонентов (рис. 8).

Применение различных типов волокон шприца для ТФМЭ позволяет селективно извлекать определяемые компоненты, освобождаясь от мешающих примесей. Так для анализа пестицидов хорошо подходит волокно, покрытое пленкой 100 µm полидиметилсилоксана. Таким образом, с использованием метода ТФМЭ хлорсодержащие пестициды могут быть хорошо извлечены из питьевой воды, а также из сточных вод, содержащих высокие концентрации других загрязнителей.

Заключение

ТФМЭ является экспрессным методом пробоподготовки, значительно увеличивающим производительность лаборатории. Данный метод может быть использован в различных экологических анализах, например, в анализе пестицидов в воде. При этом метод ТФМЭ позволяет достигнуть предела детектирования, соизмеримого с традиционно используемыми методами подготовки пробы (ЖЖЭ и ТФЭ) и проводить измерения в широком диапазоне определяемых концентраций. К достоинствам метода можно отнести отсутствие использования растворителей, минимальный объем исходной пробы (до 10 мл), кроме этого при проведении пробоподготовки не вносятся дополнительные загрязнители.

Список литературы

1. ГН 1.2.1323-03. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды. – М.: Минздрав России, 2003. Дополнения: № 1 – ГН 1.2.1832-04, № 2 – ГН 1.2.1839-04, № 3 – ГН 1.2.1876-06.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических соединений природной среды. – Санкт-Петербург: Анатолия, 2003.
3. Клисенко М.А., Новикова К.Ф. и др. Справочник. Методические указания по определению остаточных количеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. т. I и II. – М.: Колос, 1992.
4. ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
5. МУК 4.1.663-97. Методические указания. Определение массовой концентрации органических веществ в воде методом хромато-масс-спектрометрии.
6. РД 52.24.412-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации гексахлорбензола, альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4' ДДТ, 4,4' ДДЕ 4,4' ДДД трифлуралина в водах газохроматографическим методом.
7. ПНД Ф 14.1:2:4.204-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов и ПХБ в питьевых, природных и сточных водах.
EPA Method 505. Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated Biphenyl (PCB) Products in Water by Microextraction and Gas Chromatography.
8. EPA Method 507. Determination of Nitrogen- and Phosphorus-Containing Pesticides in Water by Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector.
9. EPA Method 508. Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector.
10. EPA Method 525.2. Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
11. Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice. – New York: Wiley-VCH, 1997.

