

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ C_{18} -ГИБРИДНОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ В МЕТОДИКАХ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Твёрдофазное микроконцентрирование хлороорганических пестицидов (альфа-гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ), гамма-гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) и 4,4-дихлордифенилтрихлорэтана (4,4-ДДТ) на поверхности сорбента – C_{18} -гибридного силикагеля, является альтернативой классическому методу подготовки проб воды к газохроматографическому анализу на разделе двух жидких фаз. Необходимость перехода к твердофазной экстракции образцов продиктована тем, что данный современный метод значительно экономит время пробоподготовки, снижает количество расходуемых материалов в несколько раз, а также позволяет избежать вторичного загрязнения проб.

Степень извлечения пестицидов из образцов воды была проанализирована в статическом и динамическом режимах. Условия сорбционного извлечения оптимизировали, варьируя тип растворителя десорбента и время контакта фаз. В результате было показано, что природа десорбента не оказывала существенного влияния на время достижения сорбционного равновесия, однако наблюдался рост значений степени извлечения органических пестицидов с увеличением объемной доли ацетона в n -гексане. Кроме того, оказалось, что степень извлечения 4,4-ДДТ во всех вариантах эксперимента была ниже по сравнению с α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ в аналогичных условиях. Использование динамического режима с применением полуавтоматического микрошприца SGE-Chromatec eVoL^{XR} позволило незначительно повысить степень извлечения всех используемых хлороорганических пестицидов по сравнению с соответствующими опытами в статическом режиме.

В целом, полученные результаты подтверждают возможность перехода к данному методу подготовки проб воды для аналитического контроля за содержанием рассмотренных хлороорганических пестицидов в пробах, а рассчитанные характеристики степеней извлечения позволяют проводить исследования без потери качества анализа.

Ключевые слова: хлороорганические пестициды, гексахлорциклогексан, дихлордифенилтрихлорметилметан, C_{18} -гибридный силикагель, концентрирование, сорбция, десорбция, твердофазная микроэкстракция.

Хлороорганические пестициды (ХОП) – группа синтетических ядов, разработанных для борьбы с насекомыми, в химическом отношении представляющие собой продукты хлорирования углеводородов. В число ХОП входят такие препараты как дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ), гептахлор, хлортен, метоксичлор и др. [1]–[3]. Повсеместное применение ХОП в сельском хозяйстве и других отраслях в 40–60 гг. XX века привело к накоплению данных препаратов в водоемах и почвах, их миграции по пищевым цепям [4], [5], а выявленная впоследствии острая токсичность ХОП по отношению к живым организмам поставила перед обществом необходимость мониторинга остаточных количеств данных препаратов в природных средах [6].

На данный момент контроль содержания ХОП в воде чаще всего ведётся с использованием метода газовой хроматографии, в основе подготовки проб для которого лежит жидкостная экстракция из образца. Концентрирование

в органических жидких растворителях в данном случае является достаточно длительной и ресурсозатратной процедурой, а также связано с неизбежными потерями определяемых компонентов и вторичным загрязнением пробы [7], [8]. Между тем, сложности лабораторного контроля за содержанием ХОП в источниках водоснабжения сочетаются с необходимостью их определения в малых дозах и в сжатые сроки, в связи с чем особой актуальностью отличаются вопросы разработки новых экспресс-методов подготовки проб, содержащих ХОП [9].

Анализ зарубежных практик решения данной проблемы указывает, что одним из наиболее предпочтительных методов извлечения ХОП из образцов воды является метод их концентрирования на поверхности твёрдого сорбента [10]–[12]. При этом особую популярность приобретают методы концентрирования, связанные с использованием миниатюрных картриджей в составе игл аналитических шприцев, заполненных различными кремний-органическими сорбентами и позво-

ляющих многократно дозировать пробу, пропуская через сорбент анализируемый раствор. Пробоподготовка подобным способом может быть проведена в течение нескольких минут и позволяет резко сократить расход используемых реактивов. При этом в качестве сорбентов предложено применение силикагелей с модифицированной углеводородами разной длины поверхностью [13]–[14].

При всех очевидных преимуществах микроэкстракции ХОП, связанных с миниатюризацией, экспрессностью и высоким качеством итоговых показателей результативности, метод пока не нашел широкого применения в отечественной практике лабораторного контроля качества воды, что в первую очередь может быть связано с недостаточной изученностью вопросов подбора условий проведения лабораторных процедур.

Целью данного исследования являлось изучение особенностей концентрирования хлорорганических пестицидов на поверхности С18-гибридного силикагеля для возможного использования твердофазной экстракции на основе данного сорбента в анализе на содержание пестицидов в воде.

В качестве материалов были использованы хлорорганические пестициды: альфа-гексахлорциклогексан (α -ГХЦГ) ГСО 8888-2007, гамма-гексахлорциклогексан (γ -ГХЦГ) ГСО 8890-2007 и 4,4-дихлордифенилтрихлорэтан (4,4-ДДТ) ГСО 8892-2007. В качестве сорбента для концентрирования был использован С18-гибридный силикагель с размером частиц 1,8 мкм и размером пор 10 нм (Kromasil, Гер-

мания), описанные особенности строения и свойства которого являются оптимальными для сорбции пестицидов [15].

Для сорбции ХОП в статическом режиме точную навеску сорбента 0,001 г и 5 см³ раствора пестицидов в воде помещали в пробирки с притертыми пробками и встряхивали на вибросмесителе. После этого сорбент отделяли от раствора фильтрованием и проводили десорбцию. В качестве десорбентов использовали 5 см³ *n*-гексана (ос. ч.) или смеси *n*-гексана с ацетоном (х. ч.) в концентрации последнего 5% и 25%. Время десорбции составляло 5 минут. Для проведения сорбции ХОП в динамическом режиме были использованы иглы с картриджами для твердофазной микроэкстракции с сорбентом С18 (SGE Analytical ScienceCat. № 2900711, США), навинчивающиеся на автоматический дозатор микрошприца SGE-Chromatec eVoLXR (ЗАО «Хроматэк», Россия). Анализируемый водный раствор ХОП в объеме 2 см³ дозировался через картридж с сорбентом со скоростью отбора 1 или 5 усл. ед., после чего просушивался на воздухе для удаления остатков воды. Далее через картридж с аналогичной скоростью дозировалось 2 см³ десорбента. Значения степени извлечения (*R*, %) рассчитывали как отношение разности концентраций ХОП в исходном растворе и растворе после сорбции к концентрации ХОП в исходном растворе в процентах.

ХОП определяли в органической фазе методом газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» с детектором электронного захвата и капиллярной колонкой

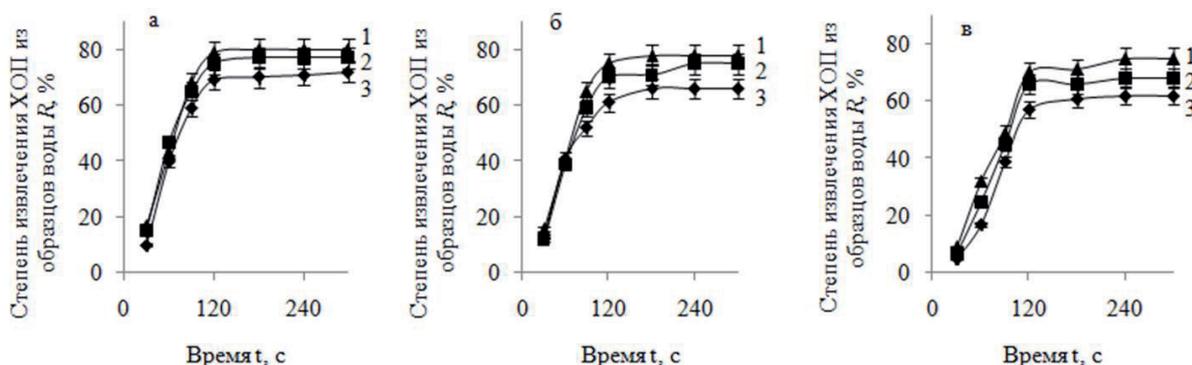


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения хлорорганических пестицидов α -ГХЦГ (а), γ -ГХЦГ (б) и 4,4-ДДТ (в) на С₁₈-гибридном силикагеле от времени контакта фаз при использовании в качестве элюента *n*-гексана (1) и его смеси с ацетоном в концентрации 5% (2) и 25% (3)

SP-Sil 8 CB (Agilent, США). Условия сорбционного извлечения оптимизировали, варьируя тип раствора для десорбции и время контакта фаз. Интерпретацию полученных результатов проводили, сравнивая изотермы сорбции для каждого из исследуемых пестицидов.

Для определения времени, необходимого для достижения сорбционного равновесия, в статическом режиме изучено распределение ХОП между сорбентами и водным раствором в зависимости от продолжительности контакта фаз (рисунок 1).

Показано, что время достижения сорбционного равновесия составляет 2 минуты для случая использования в качестве десорбента особо чистого *n*-гексана. В зависимости от увеличения объёмной доли ацетона, для α -ГХЦГ наблюдался рост значений степеней извлечения от 70% до 79% при использовании ацетона в концентрации 5% и 25% соответственно.

Для γ -ГХЦГ и 4.4-ДДТ тенденция изменения степени извлечения ХОП из растворов была аналогичной и варьировала в пределах от 66% до 75%. При этом показано, что вне зависимости от типа десорбента и времени контакта фаз степень извлечения 4.4-ДДТ ниже по сравнению с изомерами ГХЦГ.

Твердофазную микроэкстракцию проводили в динамическом режиме с использо-

ванием полуавтоматического микрошприца SGE-Chromatec eVoL^{XR}. Оптимальное время экстракции было определено с учётом данных, полученных ранее. Было показано, что степень извлечения всех изученных пестицидов незначительно повысилась по сравнению с предыдущим методом. Так, для α -ГХЦГ она составила 92%, для γ -ГХЦГ – 90% и 84% для 4.4-ДДТ, что может быть связано с улучшением качества контакта фаз в динамических условиях. При этом дозирование того же объёма растворов через картридж со скоростью 5 усл. ед. снижало степень извлечения компонентов в 4 раза, в связи с чем для более полного извлечения ХОП из образцов воды при необходимости увеличения скорости пипетирования рекомендуется повторная экстракция их путем дозирования той же порции раствора через картридж в течение 10–12 раз до достижения полного насыщения сорбента.

В целом, селективность, чувствительность и показатели степени извлечения ХОП из образцов воды при использовании метода твердофазного микроконцентрирования полностью соответствуют требованиям современной аналитической лаборатории, а применение метода концентрирования ХОП для подготовки проб к хроматографическому анализу является альтернативой классическому жидкость-жидкостному методу.

14.09.2017

Список литературы:

1. Ejobi F., Kanja L.W., Kyule M.N., Muller P., Kruger J. Organochlorine pesticide // Residues in Cow's Milk in Uganda. – 1996. – V. 7. – P. 551-557.
2. Nair A., Mandapati R., Dureja P., Pillai M.K.K. DDT and HCH load in mothers and their infants in Delhi, India // Bull Environ Contam Toxicol. – 1996. – V. 56. – P. 58-64.
3. Ганиев, М. М., Недорезков В. Д. Химические средства защиты растений. – М. : Колос, 2006. – 248 с.
4. Abou-Arab A.A.K., Abou-Donia M.A. Pesticide residues in some Egyptian spices and medicinal plants as affected by processing // Food Chem. – 2001. – V. 72. – №4 – P. 439-445.
5. Федоров, Л. А. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. – М. : Наука, 1999. – 461 с.
6. ГН 1.1.546-96. Гигиена, токсикология, санитария. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). – М. : Госкомсанэпидемнадзор России, 1997. – С. 4.
7. ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлороорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. – М. : Стандартформ, 2014.
8. ГОСТ Р 54503-2011. Вода. Методы определения содержания полихлорированных бифенилов. – М. : Стандартформ, 2013.
9. Методы анализа токсикантов в пищевых продуктах. Аналит. обзоры // РАН и др. Новосибирск. Экология. – 1993. – № 27. – С. 116.
10. Laaks J., Jochmann M.A., Schmidt T.C. Solvent-free microextraction techniques in gas chromatography // Anal. Bioanal. Chem. – 2012. – V. 402. – P. 565-571.
11. Abdel-Rehim M. Microextraction by packed sorbent (MEPS): A tutorial // Anal. Chim. Acta. – 2011. – V. 701. – P. 119-128.
12. Mendes B., Goncalves J., Câmara J.S. Effectiveness of high-throughput miniaturized sorbent and solid phase microextraction techniques combined with gas chromatography-mass spectrometry analysis for a rapid screening of volatile and semi-volatile composition of wines-a comparative study // Talanta. – 2012. – V. 88. – P. 79-94.
13. Moreno I.E.D., Fonseca B.M., Magalhães A.R., Geraldes V.S., Queiroz J.A., Barroso M., et al. Rapid determination of piperazine-type stimulants in human urine by microextraction in packed sorbent after method optimization using a multivariate approach // J. Chromatogr. – 2012. – V. 1222. – P. 116-120.

14. Sánchez M.D.N., Sappó C.P., Pavón J.L.P., Cordero B.M. A method based on microextraction by packed sorbent-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry for the determination of aromatic amines in environmental water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2012. – V. 404. – P. 2007-2015.
15. Bagheri H., Ayazi Z., Aghakhani A., Alipour N. Polypyrrole/polyamide electrospun-based sorbent for microextraction in packed syringe of organophosphorous pesticides from aquatic samples // *J. Sep. Sci.* – 2012. – V. 35. – P. 114-120.

Сведения об авторах:

Свиридова Татьяна Геннадьевна, студентка кафедры химии химико-биологического факультета
Оренбургского государственного университета, кандидат биологических наук
E-mail: kobtg@yandex.ru

Сальникова Елена Владимировна, заведующий кафедрой химии химико-биологического факультета
Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, доцент
E-mail: salnikova_ev@mail.ru

Романенко Наталья Александровна, старший преподаватель кафедры биохимии и микробиологии
химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета,
кандидат биологических наук
E-mail: romanenko-na@yandex.ru

Каныгина Ольга Николаевна, профессор кафедры химии химико-биологического факультета
Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор
E-mail: onkan@mail.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13